



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 120 B**

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 9041/87 HU87/00009

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C04B 35/10**

(22) Anmeldetag: 5. 3.1987

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 1.1991

(45) Ausgabetag: 26. 8.1991

(73) Patentinhaber:

OLAJIPARI FÖVALLALKOZO ES TERVEZŐ VALLALAT  
H-1117 BUDAPEST (HU).

(72) Erfinder:

SZTANKOVICS LASZLO DR.  
BUDAPEST (HU).  
LANYI BELA  
BUDAPEST (HU).  
FAZEKAS TIBOR  
VARPALOTA (HU).  
TOPLAK BELA  
VARPALOTA (HU).  
SARKÖZI ISTVAN  
BUDAPEST (HU).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDKERAMIK, DIE EINE ERHÖHTE ABRIEBSFESTIGKEIT HAT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik, mit erhöhter Abriebsfestigkeit, bei welchem vor dem Formen 96 - 99,5 Gew.% Aluminiumoxid ein eutektisches Sinteradditiv, das aus 38,5 - 71,5 Gew.% Calciumfluorid und 28,5-61,5 Gew.% Magnesiumfluorid und mittels einer Wärmebehandlung hergestellt ist, in einer Menge von 0,1 - 4 Gew.% entweder als solches und/oder aufgebracht auf einen Träger zugegeben wird, und, wenn notwendig, 0,1 - 1,0 Gew.% eines das Korngrößenwachstum hemmenden Stoffes und 0,2 - 1,5 Gew.% eines weiteren nützlichen Additives zugegeben wird, die Komponenten gemahlen werden, die Mischung in an sich bekannter Weise geformt wird und das geformte Erzeugnis bei einer Temperatur über 1300 °C, vorzugsweise bei 1450 - 1600 °C gesintert wird.

AT 393 120 B

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik, die eine erhöhte Abriebsfestigkeit hat. Die Keramik ist teilweise nützlich bei der Herstellung von Zylinderlaufbüchsen von Bohrschlamm- und Abraumpumpen.

Es ist bekannt, daß Keramik, die aus Aluminiumoxidpulver mittels Sintern hergestellt wird, sehr widerstandsfähig gegenüber Reibung und Abnutzung im trockenen oder wäßrigen Medium ist. Aus diesem Grund ist die Keramik sehr brauchbar für die Herstellung von Bauelementen mit langer Lebensdauer (z. B. Gleitlager von Schlammumpen, Sandstrahlern, Metallmühlen, etc.). Die Abriebsfestigkeit hängt von einer Anzahl weiterer Faktoren ab, z. B. von den folgenden Bedingungen:

- chemisch reine Grundstoffe, die insbesondere alkalifrei sind und nur nützliche Additive enthalten;
- Bildungsart;
- Sinterbedingungen des geformten Artikels (Zeit, Temperatur, etc.)
- Feinkristalline Struktur des geformten Artikels;
- feste Zwischenverbindung der Kristalle;
- maximale Dichte des Körpers;
- Ausschluß von Fehlern in der Materialkontinuität;
- Spannungsfreiheit
- eine glatte Arbeitsfläche.

In der Praxis können die oben genannten Bedingungen nur unter verschiedenen technologischen Schwierigkeiten erreicht werden, die im einzelnen im Stand der Technik diskutiert wurden.

Es ist allgemein bekannt, daß bei der Herstellung von Keramik auf Basis von Aluminiumoxid, die brauchbar für verschiedene Zwecke sind (z. B. für elektrotechnische, wärmetechnische, optische, mechanische und chemische Anwendungen), verschiedene Grundstoffe verwendet werden (Aluminiumoxide und Ausgangsstoffe von hoher Reinheit), in welche Additive gemischt werden, die die Sintertemperatur erniedrigen.

So kann transparente und gegen Abnutzung widerstandsfähige Keramik mittels eines Verfahrens, das in dem UK-Patent Nr. 1.264.914 offenbart ist, hergestellt werden, indem 1 Gew. %  $MgO + CeO_2$  eingeführt werden und das Sintern bei einer Temperatur von ungefähr 1700 °C in Wasserstoff oder im Vakuum durchgeführt wird. Gemäß des am besten bekannten Verfahrens wird reines Magnesiumoxid zugegeben (HU-Patent Nr. 184.381 und UK-Patent Nr. 1.256.966); jedoch resultiert die Zugabe von Magnesiumoxid für sich alleine nur darin, daß das Korngrößenwachstum gehemmt wird bei einer Temperatur oberhalb 1700 °C, wohingegen die Sintertemperatur nicht unter diesen Wert erniedrigt werden kann. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) für sich alleine zugemischt wird. (Amer. Cer. Bull. 61, (2), 221 (1982)) Bessere Ergebnisse können erzielt werden, wenn diese beiden Metalloxide zusammen verwendet werden (US-Patent Nr. 3.377.176 und UK-Patent Nr. 1.072.536); die Sintertemperatur kann jedoch auch nicht mit einem dieser Verfahren unter 1700 °C gesenkt werden.

Ähnlich dazu wird ein Sintern bei einer hohen Temperatur von über 1750 °C ausgeführt, wie in einem weiteren Artikel berichtet wird (Ceram. Metal. Inst. Vol. 10, Bukarest (1979)), dabei wird zu Aluminiumoxid in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Gew. % Magnesiumoxid, Titanoxid, Nickeloxid und gleichzeitig Manganoxid und Titanoxid hinzugefügt. Jedoch nur die zuletzt genannte Binärverbindung kann eine signifikantere Temperaturniedrigung vollbringen, aber zur selben Zeit wird das Produkt härter und die Größe der Kristalle wächst beträchtlich.

Komplexe Systeme sind erwiesenermaßen vorzuziehen (z. B. die Zugabe von Zirkonoxid stabilisiert durch Yttriumoxid) (J. Am. Ceram. Soc. 67, (3), (1984), 164) oder das binäre System mit der Formel  $13BeO \cdot 7Y_2O_3$ , das in der ungarischen Patentschrift 163.704 offenbart ist. Die Herstellung dieser Systeme ist jedoch kompliziert und umständlich und die Sintertemperatur kann nur leicht unter 1700 °C gesenkt werden. Es ist offensichtlich, daß Sintern bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann, wenn Silikate verwendet werden, aber - analog zur Zugabe von vielen Fremdmetalloxiden - verlagern sich die Eigenschaften von Aluminiumkeramik in Richtung zu den Charakteristika des Additivs und das Erzeugnis wird frei von den außerordentlichen Parametern, die reine Aluminiumkeramik charakterisieren.

So können zum Beispiel Schlagmesser von hoher Qualität aus Aluminiumoxid durch die Zugabe von 30 Gew. % von Titankarbid und Durchführung eines isostatischen Warmpreßvorgangs hergestellt werden (Amer. Ceram. Bull. 62, (12), 1384 (1983)). Ein weiteres Verfahren wird in dem US-Patent Nr. 4.357.427 offenbart, aber dieses Verfahren erfordert die Benützung einer isostatischen Presse. Gemäß einem weiteren Verfahren werden ein Preßvorgang in drei Dimensionen und ein spezielles sogenanntes "reaktives" Aluminiumoxid (Reinolds RC-HP) gleichzeitig verwendet und Schneidwerkzeuge werden durch zweimaliges Sintern bei einer Temperatur von ungefähr 1510 °C hergestellt (Amer. Ceram. Bull. 61, (12), 1211 (1982)).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit Verfahren gemäß dem Stand der Technik Aluminiumoxidkeramik von hoher Qualität nur mittels Sintern in der Anwesenheit von speziellen Additiven bei hohen Temperaturen und/oder durch die Verwendung teurerer Ausgangsmaterialien und kostenintensiver Ausrüstungen hergestellt werden kann.

Durch die Erfindung wird die Aufgabe gelöst, ein einfaches, sofort durchführbares und billiges Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik zu schaffen, die eine erhöhte Abriebsfestigkeit hat.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß zu 96 - 99,5 Gew.% von Aluminiumoxid ein eutektisches Sinteradditiv, das aus 38,5 - 71,5 Gew.% Calciumfluorid und 28,5 - 61,5 Gew.% Magnesiumfluorid und mittels einer Wärmebehandlung hergestellt ist, in einer Menge von 0,1 - 4 Gew.% und, wenn notwendig, 0,1 - 1,0 Gew.% eines das Korngrößenwachstum hemmenden Stoffes und 0,2 - 1,5 Gew.% eines weiteren nützlichen Additivs zugegeben wird, die Komponenten gemahlen werden, die Mischung in an sich bekannter Weise geformt wird und das geformte Erzeugnis bei einer Temperatur über 1300 °C, vorzugsweise bei 1450 bis 1600 °C, gesintert wird.

Die Erfindung gründet auf der Erkenntnis, daß eutektische Mischungen aus Calciumfluorid (Smp.: 1410 °C) gebildet mit Magnesiumfluorid (Smp.: 1252 °C) verschiedener Zusammensetzungen - welche entweder für sich allein oder in Anwesenheit von anderen Additiven verwendet werden - kontinuierlich die Rekristallisation der kristallinen Teilchen aus Aluminiumoxid in einem Temperaturbereich von 980 - 1150 °C fördern, was endgültig in einem Temperaturbereich von 1450 - 1600 °C geschieht.

Die wichtigsten Daten von Eutektika aus Calciumfluorid gebildet mit Magnesiumfluorid und in verschiedenen Zusammensetzungen sind zusammenfassend in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> eutektisches System

ungefähre Formel	CaF <sub>2</sub> .2MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> .MgF <sub>2</sub>	2CaF <sub>2</sub> .MgF <sub>2</sub>
Mol %	33,3 + 66,6	50 + 50	66,6 + 33,3
Gew.-%	38,5 + 61,5	55,6 + 44,4	71,5 + 28,5
Smp. (°C)	1070	980	1150

Der Effekt des eutektischen Sinteradditivs gemäß der Erfindung kann wie folgt in einer vereinfachten Weise erklärt werden: Das Sinteradditiv reagiert mit Aluminiumoxid in der Schmelzphase und sich in der Grenzfläche der Aluminiumoxidkristalle unter Wärmeeinwirkung. Die so aktivierten Aluminiumoxidkristalle - welche einen engen Kontakt haben - lösen sich leicht ineinander auf, verursacht durch eine weitere Wärmeeinwirkung, wobei die Kristallteilchen wachsen, die zwischenkristallinen Poren geschlossen werden und daher das System kontinuierlich sintert. Erfindungsgemäß erfolgt der Sinterprozeß - im Gegensatz zu der sogenannten Festphasenreaktion von Metalloxiden, die einen hohen Schmelzpunkt haben - allmählich und kontinuierlich von 980 bis 1600 °C. Das Fluoridsystem, das die erfindungsgemäße Zusammensetzung hat, nimmt an der Reaktion nicht auf einmal, sondern als eine Funktion der Zustandsänderungen, die von den steigenden Temperaturen abhängen, teil. Deshalb beginnt das Sintern schon bei niedrigen Temperaturen (geringe Wärmeausdehnung), findet kontinuierlich statt und endet bei relativ niedrigen oberen Temperaturen. Zusätzlich zu dem Hauptprozeß finden auch andere Reaktionen statt; zum Beispiel wird unter der Wirkung der erhöhten Temperatur das abgespaltene Hydrat des Magnesiumfluorids in Magnesiumoxid umgewandelt, wobei ungefähr 10 Mol% davon in Magnesiumfluorid gelöst sind und gleichzeitig Fluor das System verläßt. Aus der Sicht des Sinterns sind beide Mechanismen nützlich, weil ein eventuelles Sintern bei höheren Temperaturen oder während des anschließenden Gebrauchs der so gestalteten Artikel (z. B. in der Plasmatechnik) Magnesiumoxid die Ausbildung von groben Teilchen verhindert. Die geringe Menge von naszierendem Fluor fördert die Ausbildung eines stabilen Alpha-Korund bereits bei einer Temperatur unter 1000 °C in einer Weise, die charakteristisch für Halogene ist.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hauptmenge des eutektischen Sinteradditivs in die Aluminiumkeramik eingemischt, teils weil der Siedepunkt der Komponenten weit über 2250 °C liegt und insbesondere deshalb, weil es eine stabile Lösung mit Aluminiumoxid bildet. Ein kleiner Teil dieses Additivs sublimiert aus der Mischung, insbesondere von der Grenzoberfläche des so geformten Erzeugnisses.

Unter Berücksichtigung, daß das eutektische Sinteradditiv die Kristallgröße als eine Funktion der Temperatur stark vergrößert, ist es um diesen Effekt zu verringern zweckmäßig aber nicht notwendig, einen korngrößenwachstumhemmenden Stoff zu verwenden. Von den Additiven, die das Wachstum der Kristalle hemmen, reagiert das Magnesium Spinell bei niedrigeren Temperaturen (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Magnesiumoxid (MgO) und Nickeloxid (NiO) sind erwiesenermaßen die reaktivsten, nämlich in einer Menge von 0,1 - 1,0 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Calcium-Magnesium-Fluorid Sinteradditiv erhöht signifikant die Abriebsfestigkeit von Aluminiumoxidkeramik (dies kann einfach bestimmt werden, entweder durch Zermahlen von Korundpulver mit Aluminiummahlkugeln während eines Zeitraums von 100 Std. und durch Wiegen dieser Mahlkugeln vor und nach dem Test oder durch Vergleich der Betriebsstunden von verschiedenen Schlammumpfen).

Die Abriebsfestigkeit und zu einem beträchtlichen Ausmaß auch die Wärmeschockwiderstandsfähigkeit (d. h. die Lebensdauer) von Aluminiumoxidkeramik kann weiter gesteigert werden, indem Additive zugegeben werden, welche mit Aluminiumoxid entweder schwer oder nur bei hohen Temperaturen reagieren. Diese Additive werden im allgemeinen in einer Menge von 0,2 - 1,5 Gew.% verwendet, was von ihrem Typ abhängt. So können z. B. die folgenden Additive verwendet werden: Chromoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welches eine stabile Lösung mit

Aluminiumoxid bildet und die Abriebsfestigkeit weiter steigert und die Wärmeschockwiderstandsfähigkeit dieser Verbindung weiter verbessert; Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ), das eine hohe Abriebsfestigkeit für sich alleine hat (Mahlmaterial) und in das Kristallgitter des Aluminiumoxids eingebaut wird, wodurch die Abriebsfestigkeit - insbesondere im nassen Medium - und auch die Wärmeschockwiderstandsfähigkeit weiter erhöht wird; Zirkonsilikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) und Kalkfeldspat (Anorthit,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Smp.:  $1555^\circ\text{C}$ ), welche leicht mit Fluoriden reagieren und als solche das Schrumpfen von Aluminiumoxid während des Sinterns fördern, indem sie eine glasartige Phase bilden und das Formen von Erzeugnissen ermöglichen, die eine stärkere Wanddicke ohne Rißrisiko haben und auch die weitere Verarbeitung des geformten Erzeugnisses erleichtern; Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ), welches - z. B. mit Ceroxid stabilisiert - die Wärmeschockwiderstandsfähigkeit der Aluminiumoxidkeramik erhöht; Alundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), das z. B. in einer Menge von 20 Gew.% verwendet, was die Schrumpfrate absenkt und durch Einbettung grober Kristallteilchen die Zubereitung von Keramik mit besonders großen Abmessungen und einer rauhen Oberfläche ermöglicht (in dem letzteren Fall ist Alundum tatsächlich kein Additiv, sondern ein Teil des verwendeten Aluminiumoxids wird in Form von Alundum zugegeben). Es ist offenkundig, daß auch ein Gemisch dieser Additive verwendet werden kann.

Das Additiv Magnesium Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), das als Korngrößenwachstumshemmender Stoff verwendet wird, und das Zirkonsilikat, das wahlweise als Additiv verwendet wird, können mittels bekannter Methoden hergestellt werden, indem eine stöchiometrische Menge eines Metallsalzes oder Metalloxids dieser Verbindungen gebrannt wird und anschließend das gebrannte Produkt zermahlen wird.

Die fakultativen Additive können die Eigenschaften der Aluminiumkeramik modifizieren. So kann die Abriebsfestigkeit im trockenen oder nassen Milieu gesteigert werden oder die Abriebsfestigkeit kombiniert mit thermischen Effekten kann verstärkt werden etc.

Die erfindungsgemäßen eutektischen Sinteradditive können entweder als solche oder auf einen Träger aufgebracht, zugegeben werden. Vorzugsweise wird Aluminiumoxid als Träger benützt. Vorzugsweise wird das eutektische Sinteradditiv auf den Träger aufgebracht, indem Calciumfluorid und Magnesiumfluorid mit dem Aluminiumoxidträger zermahlen werden und die Mischung bei einer Temperatur über  $940^\circ\text{C}$  gebrannt wird.

Durch den Gebrauch von Aluminiumoxid als Träger werden zwei Ziele erreicht: auf der einen Seite wird das eutektische Additiv während seiner Herstellung in geringerem Ausmaß zusammengebacken, während auf der anderen Seite die erforderliche Menge desselben in dieser "verdünnten" Form genauer und exakter zugewogen werden kann.

Das erfindungsgemäße eutektische Sinteradditiv kann insbesondere vorzugsweise mit 55,6 Gew.% Calciumfluorid und 44,4 Gew.% Magnesiumfluorid hergestellt werden. Vorzugsweise werden 0,8 Gew.% des eutektischen Sinteradditivs zu dem Aluminiumoxid-Ausgangsmaterial hinzugefügt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in konventioneller Weise und mit bekannter Ausrüstung, wie sie im allgemeinen bei der Herstellung gesinterter Aluminiumoxidkeramik verwendet werden, ausgeführt werden und es sind keine speziellen Apparaturen notwendig. Alle Ausgangsstoffe, die gebraucht werden, sind leicht verfügbar. Das verwendete feingemahlene Pulver kann mit jeder bekannten Formtechnik verarbeitet werden und das Sinterverfahren kann mittels eines allgemein benützten mit Gas oder elektrischem Strom betriebenen Kammer- oder Tunnelofens in oxidierender Atmosphäre durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei niedrigeren Temperaturen als die bekannten Verfahren durchgeführt werden, während zur selben Zeit die Produkte, die so erhalten werden, eine erhöhte Abriebsfestigkeit zeigen und der Keramik überlegen sind, die eine ähnliche Bestimmung hat und mittels bekannter Verfahren erhalten wird.

Weitere Einzelheiten der Erfindung können in den folgenden Beispielen gefunden werden, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

#### Beispiel 1

556 g Calciumfluorid technischer Güte und 444 g von Magnesiumfluorid technischer Güte werden in eine Zerkleinerungsmühle, die Aluminiumoxidkugeln enthält eingewogen. Das Pulvergemisch wird vorzugsweise einem trockenen homogenisierenden Mahlvorgang unterworfen; die durchschnittliche Korngröße beträgt 1 - 2  $\mu\text{m}$  (90 %). Das gemahlene Pulver wird in als solcher bekannten Weise verdichtet (z. B. durch Granulieren oder Pressen), wonach die erhaltenen geformten Erzeugnisse einer Wärmebehandlung in einer Heizabschirmung (gegen Luft) in einer oxidierenden Atmosphäre zuerst bei  $1150 - 1170^\circ\text{C}$  für eine Stunde und danach für zwei Stunden bei  $940 - 970^\circ\text{C}$  unterzogen werden.

Das gekühlte Produkt - von dem mindestens 90 % durch die Formel  $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$  beschrieben werden - wird pulverisiert und erneut gemahlen; ungefähr 80 - 90 % des Pulvers haben eine Korngröße von unter 10  $\mu\text{m}$ . Das eutektische Sinteradditiv Nr. 1, das so erhaltene, wird benützt wie folgt:

988,5 g Keramikaluminium (Typ "G", totaler Alkaligehalt unter 0,1 Gew.%; Hersteller: Almásfüzitői Timföldgyár) werden eingewogen, wonach 8 g des Sinteradditivs Nr. 1 und 3,5 g Magnesium-Spinell (1 g  $\text{MgO} + 2,5$  g von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) hinzugefügt werden. Das Pulvergemisch wird gemahlen - vorzugsweise in einer Mühle, die wenigstens 99 Gew.% Aluminiumoxidkugeln enthält - in Anwesenheit eines Gewichtsteils eines oberflächenaktiven Elains, so daß 95 % des Pulvers eine durchschnittliche Korngröße unter 5  $\mu\text{m}$  und 50 % unter

1 µm haben.

Aus dem Pulvergemisch werden Kugeln mittels Druckgießen in einer an sich bekannten Technik durch Schmelzen mit 14 Gew.% Paraffin, Einbetten in Aluminiumoxid, Entfernen des Paraffins und Sintern. Dieses Verfahren wird bei einer Aufheizrate von 120 - 150 °C pro Stunde vier Stunden bei 1300 °C durchgeführt, wonach die Temperatur auf 1550 °C erhöht wird und bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer von 8 Stunden in einer oxidierenden (Luft) Atmosphäre weiter geheizt wird.

Der nominelle Aluminiumoxidgehalt der so hergestellten geformten Gegenstände beträgt 99,1 Gew.% (berechnet auf Basis der Einwaage), der Magnesiumoxidgehalt beträgt 0,1 Gew.% (in Spinellform) bei einem maximalen Gehalt von 0,8 Gew.%  $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ .

Füllichte:  $3,90 \text{ g/cm}^3$ ; Wasserabsorptionsvermögen: 0. Fuchstest negativ, Oberflächenrauigkeit  $R_a = 3 \text{ µm}$  (C.L.A.) durchschnittliche Korngröße (gemäß einer elektronenmikroskopischen Aufnahme)  $5,4 \text{ µm}$ ; Anteil der linearen Schrumpfung: 15,5 %.

Anwendungsmöglichkeiten: Herstellung von Ventilen, Wälzlager, Kugellagern etc.

### 15 Beispiel 2

In eine Aluminiumoxidkugeln enthaltende Mühle werden 986,5 g aus Aluminiumoxid hoher Reinheit (gebrannt bei 1500 °C, Aluminiumoxidgehalt 99,9 Gew.%, Hersteller: "Diakor" SZIKTI Budapest), 8 g des Sinteradditivs Nr. 1, 3,5 g Magnesium-Spinell und 2 g Chromoxid von technischer oder analytischer Qualität eingewogen. Die Pulvermischung wird in Anwesenheit einer gleichen Menge destillierten Wassers auf eine durchschnittliche Korngröße von 95 % unter 5 µm, einschließlich 50 % unter 2 µm gemahlen. Die Mahlkugeln werden mittels Filtration in bekannter Weise entfernt und die gemahlene Mischung wird in zylindrische Formen aus Pariser Gipsstein (Gips) gegossen. Die Abgüsse werden herausgenommen, getrocknet und einer Wärmebehandlung bei 1300 °C für vier Stunden und einer Temperatur von 1550 °C für acht Stunden unterworfen, wobei die Aufheizrate 80 - 100 °C Std. beträgt.

Der nominale Aluminiumoxidgehalt des so mittels Gleitgießformung (sogenannte "Rubin"keramik) hergestellten gestalteten Erzeugnisses beträgt 98,9 Gew.%; Magnesiumoxidgehalt: 0,1 Gew.%; Chromoxidgehalt: 0,2 Gew.% bei einem maximalem Gehalt von 0,8 Gew.% an  $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ .

Füllichte:  $3,86 \text{ g/cm}^3$ ; Wasserabsorptionsvermögen: 0,1 Gew.%; Oberflächenrauigkeit  $R_d = 2,2 \text{ µm}$  (C.L.A.); durchschnittliche Korngröße  $3,8 \text{ µm}$ ; lineare Schrumpfung: 16 %.

Anwendungsmöglichkeiten: Zylinderauskleidungen von Bohrschlamm und Abraumpumpen etc.

### Beispiel 3

In eine Kugelmühle werden 385 g Calciumfluorid von technischer oder analytische Qualität und 615 g Magnesiumfluorid von technischer oder analytischer Qualität eingewogen, wonach die Pulvermischung einen homogenisierenden Zermahlungsvorgang unterworfen wird, um eine durchschnittliche Korngröße von 1 bis 2 µm (90 %) zu erzielen. Nachdem die geformten Erzeugnisse verdichtet wurden, werden sie mittels einer Wärmebehandlung geglüht, zuerst bei 1180 - 1200 °C für eine Stunde und anschließend bei 960 - 1000 °C für zwei Stunden.

Das gekühlte Produkt - wenigstens 95 % davon werden von der Formel  $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$  beschrieben - wird pulverisiert und anschließend gemahlen, um eine Partikelgröße unter 10 µm zu erhalten (80 - 90 %). Das Produkt, das so als eutektisches Sinteradditiv Nr. 2 erhalten wird, wird wie folgt benützt.

In einer Aluminiumoxidkugeln enthaltenden Zerkleinerungsmühle werden 991,5 g Aluminiumoxid von hoher Reinheit und bei 1500 °C gebrannt eingewogen, wonach 2 g des Sinteradditivs 2, 3,5 g Magnesium-Spinell und 2 g Ceroxid von analytischer Qualität hinzugefügt werden. Die Pulvermischung wird vorzugsweise in einem trockenen Medium bis zu einer durchschnittlichen Korngröße von 5 µm (95 %), wobei 50 % der Korngröße unter 1 µm liegen, gemahlen. Das Pulver wird in bekannter Weise mittels isostatischem Pressen bei einem bestimmten Druck von mindestens 0,2 MPa geformt, wonach es zu einer kompakten Struktur gesintert wird, indem es in einer oxidierenden Atmosphäre von 1450 °C für vier Stunden und anschließend bei 1600 °C für acht Stunden erhitzt wird; die Aufheizrate beträgt 100 - 120 °C pro Stunde.

Der nominale Aluminiumoxidgehalt des so erhaltenen gestalteten Erzeugnisses mittels "dreidimensionalem" Pressens beträgt 99,4 Gew.%, der Magnesiumgehalt beträgt 0,1 Gew.%, der Ceroxidgehalt beträgt 0,2 Gew. % bei einem maximalen Gehalt von 0,2 Gew.% von  $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2$ .

Füllichte:  $3,92 \text{ g/cm}^3$ ; Wasserabsorptionsvermögen: 0; Fuchstest negativ; Oberflächenrauigkeit  $R_a = 1 - 2 \text{ µm}$  (C.L.A.); durchschnittliche Korngröße:  $3,8 \text{ µm}$ ; lineare Schrumpfung: 16,4 %.

Anwendungsmöglichkeit: Kolben für Maschinen in der Lebensmittel- und der chemischen Industrie, Kernrohr für einen Produktionsschacht in der Erdölindustrie, etc.

### Beispiel 4

715 g Calciumfluorid von technischer Qualität, 285 g Magnesiumfluorid von technischer Qualität und

1000 g Aluminiumoxid, eingebrannt bei einer Temperatur, die 1300 °C nicht übersteigt, (mit einem totalen Alkaligehalt unter 0,1 %, einer spezifischen Oberfläche von mehr als 5 m<sup>2</sup>/g (BET)) werden eingewogen. Die Pulvermischung wird gemahlen, so daß ein Anteil von 90 % der Teilchen eine durchschnittliche Korngröße von 5 µm einschließlich 50 % unter 2 µm hat. Das Pulver des so gestalteten Erzeugnisses wird verdichtet, wobei es einer Wärmebehandlung von zuerst 1200 - 1250 °C für eine Stunde und danach einer Wärmebehandlung von 1050 - 1100 °C für drei Stunden unterworfen wird. Die so erhaltene zusammengebackene Pulvermischung wird schließlich mit einer solchen Rate feingemahlen, daß 80 - 90 % der Teilchen unter 10 µm sind.

Das eutektische Sinteradditiv Nr. 3, das so erhalten wird, kann mit der Formel 2CaF<sub>2</sub>.MgF<sub>2</sub> beschrieben werden und wird auf einen Aluminiumoxidträger aufgebracht mit einem "Verdünnungsgrad" von 1:1. Das Produkt wird wie folgt beschrieben:

In eine Kugelmühle werden 720 g gebranntes Aluminiumoxid von technischer Güte, Typ "TO" (Hersteller: Ajkai Tiimföldgyár), eingewogen, wobei 80 % des Sinteradditivs Nr. 3 und 200 g Alundum eisenfrei gewaschen mit Salzsäure (90 % der Teilchen haben einen Durchmesser von 0,05 - 0,1 mm; Hersteller: Mosonmagyaróvári Tiimföldgyár) hinzugefügt werden.

Das Pulvergemisch wird einem homogenisierenden Rührvorgang unterworfen, wonach es mit 3 Gew.% Polyisobutylen als Preßadditiv gemischt (beschrieben in der ungarischen Patentschrift Nr. 165.357), granuliert und zu geformten Erzeugnissen unter einem Druck von wenigstens 0,1 MPa geformt wird.

Das Sintern wird in Luft bei einer Aufheizungsrate von 130 - 150 °C/Std. für zwei Stunden bei 1300 °C, für acht Stunden bei 1550 °C durchgeführt.

Der nominale totale Aluminiumoxidgehalt der Keramik, die so erhalten wird, beträgt 96 Gew.%, bei einem maximalen 2CaF<sub>2</sub>.MgF<sub>2</sub>-Gehalt von 4 Gew.%. Füllichte: 3,80 g/cm<sup>3</sup>; Wasserabsorptionsvermögen: 0,5 Gew.%; Oberfläche: rau; durchschnittliche Korngröße: ungefähr 60 - 85 µm. Lineare Schrumpfung: 12 %.

Anwendungsmöglichkeiten: Schneidrad mit hoher Abriebsfestigkeit, Polierfeile etc.

#### Beispiel 5

967 g Aluminiumoxid (Typ "G") werden in eine Mühle eingewogen, die Aluminiumoxidkugeln enthält, wobei 20 g des Sinteradditivs Nr. 2, 10 g Zirkoniumsilikat von technischer Güte und 3 g Nickeloxid von technischer Güte zugegeben werden.

Die Pulvermischung wird einem Zerkleinerungsvorgang im wäßrigen Medium in Anwesenheit eines Antischäumungsreagenzes mit einer Rate unterworfen, daß 90 % der Gegenstände eine durchschnittliche Korngröße von unter 5 µm und 50 % davon von 1 - 2 µm hat. Von der Masse, die so erhalten wird, können dickwandige Rohre mittels zentrifugierendem Gleitgießen oder kompakte Träger gegossen werden.

Das Produkt wird getrocknet und gesintert unter oxidierenden Bedingungen. Die Aufheizrate beträgt 80 - 100 °C/Std., 1200 °C eine Stunde lang, bei 1300 °C für vier Stunden und schließlich bei 1550 °C für sechs Stunden. Der nominale Aluminiumoxidgehalt des so erhaltenen geformten Artikels beträgt 76,7 Gew.%, der Zirkonsilikatgehalt beträgt 1 Gew.%, der Nickeloxidgehalt beträgt 0,3 Gew.% bei einem maximalen Gehalt von 2 Gew.% an CaF<sub>2</sub>.2MgF<sub>2</sub>.

Füllichte: 3,88 g/cm<sup>3</sup>; Wasserabsorptionsvermögen: 0; Fuchsintest: negativ; Oberflächenrauigkeit R<sub>a</sub> = 2,7 µm; durchschnittliche Korngröße: 5 µm.

Anwendungsmöglichkeiten: Zylinderhülse von Pumpen, die in der chemischen Industrie verwendet werden, oder Kolben (in Stabform).

#### Beispiel 6

781 g Aluminiumoxid, das nachgebrannt wurde bei 1500 °C, vom Typ "G" (ungarisches Patent Nr. 179.981), werden in eine Zerkleinerungsmühle eingewogen, wobei 200 g von alkalifreiem Gammaaluminiumoxid, gebrannt bei 900 - 1000 °C, 5 g des Sinteradditivs Nr. 2, 10 g Zirkonoxid von technischer Qualität, 3 g Ceroxid von technischer Qualität (für die Stabilisierung der vorangegangenen Komponente) und 1 g Magnesiumoxid hinzugefügt werden.

Die Pulvermischung wird bis zu einer Korngröße, wie bereits dargestellt, gemahlen und in bekannter Weise stranggepreßt, um durchbohrte Röhren herzustellen, wobei ein Polyvinylalkohol und ein Weichmacher benützt werden. Die Rohre werden getrocknet und gesintert - vorzugsweise aufgehängt - in einer oxidierenden Atmosphäre, mit einer Aufheizungsrate von 100 - 120 °C, bei einer Temperatur von 1350 °C für 3 Stunden, bei einer Temperatur von 1400 °C für fünf Stunden und schließlich bei einer Temperatur von 1550 °C für acht Stunden.

Der nominale Aluminiumoxidgehalt der so hergestellten geformten Erzeugnisse beträgt 98,1 Gew.%, der Zirkonoxidgehalt beträgt 1 Gew.%, der Ceroxidgehalt beträgt 0,3 Gew.%, der Magnesiumoxidgehalt beträgt 0,1 Gew.%, mit einem maximalen Gehalt von 0,5 Gew.% an CaF<sub>2</sub>.2MgF<sub>2</sub>.

Lineare Schrumpfung: 17 %. Füllichte: 3,80 g/cm<sup>3</sup>; Wasserabsorptionsvermögen: 0; Fuchsintest: negativ; Oberflächenrauigkeit: R<sub>a</sub> = 3 µm; (C.L.A.); durchschnittliche Korngröße: 5,5 µm.

Anwendungsmöglichkeit: An erster Stelle für pyrotechnische Zwecke, z. B. die Halterung eines Kapillarrohrs eines Thermoelementführungskörpers eines Pyrometers, Leitungsrohre für Säuren, Laugen und Schlamm etc.

#### Beispiel 7

- 5 In eine Kugelmühle werden 963,5 g Aluminiumoxid, nachgebrannt bei 1650 °C (Typ "TO"), von industrieller Qualität eingewogen, wonach 16 g des Sinteradditivs Nr. 3, 2 g Chromoxid, 15 g Kalkfeldspat von industrieller Qualität ( $\text{CaO} = 20,1 \text{ Gew.}\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,6 \text{ Gew.}\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 43,3 \text{ Gew.}\%$ ) und 3,5 g Magnesium-Spinell zugefügt werden. Die Pulvermischung wird zum Druckgießen oder im Falle von einfacher gestalteten Erzeugnissen zum Trockenpressen gemahlen. Die so gestalteten Erzeugnisse werden in einer oxidierenden Atmosphäre gesintert bei einer Aufheizungsrate von 120 - 130 °C/Std. bei einer Temperatur von 130 °C für vier Stunden und dann bei einer Temperatur von 1560 °C für acht Stunden.

Der nominale Aluminiumoxidgehalt der so gesinterten Erzeugnisse beträgt 97,4 Gew.%. Der Chromoxidgehalt beträgt 0,2 Gew.%, der Kalkfeldspatgehalt beträgt 1,5 Gew.% (in der Form einer Glasfaser), der Magnesiumoxidgehalt beträgt 0,1 Gew.%, maximal beträgt der Gehalt 0,8 Gew.% an  $2\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$ .

- 15 Füllichte:  $3,87 \text{ g/cm}^3$ ; Wasserabsorptionsvermögen: 0,8 Gew.%; Oberflächenrauigkeit:  $R_a = 3,3 \mu\text{m}$  (C.L.A.); durchschnittliche Korngröße:  $6,4 \mu\text{m}$ ; lineare Schrumpfung: 15,5 %.

Anwendungsmöglichkeiten: Strukturelemente, die gleichzeitig Wärmeschocks und einer mechanischen Belastung unterworfen werden, z. B. Düsen für die Metallspritzvorrichtungen, Halteplatten für Öfen, etc.

#### Beispiel 8

Aluminiumoxidhydrat (Typ K-33; frei von Alkali hergestellt; Hersteller: Almásfüzitői Timföldgyár), wird bei einer Temperatur von 1500 °C drei Stunden lang gebrannt, wonach 973 g dieses gebrannten Produktes in eine Zerkleinerungsmühle eingewogen werden; sodann werden 1 g Sinteradditiv Nr. 1, 10 g Chromoxid, 6 g Zirkonsilikat und 10 g Magnesium-Spinell hinzugefügt.

- 25 Das Pulvergemisch wird vorzugsweise in einem wäßrigen Medium in analoger Weise gemahlen zu der Korngröße, die in den vorangegangenen Beispielen beschrieben worden ist, wobei es zu dickwandigen Rohren, Ringen und Scheiben mittels Gleitgießens geformt wird.

- Die so geformten Erzeugnisse werden getrocknet und in einer oxidierenden Atmosphäre gesintert, bei einer Aufheizungsrate von 120 - 130 °C/Std., zuerst für sechs Stunden bei einer Temperatur von 1500 °C und dann für acht Stunden bei einer Temperatur von 1600 °C.

Die so gestalteten Erzeugnisse läßt man in dem Ofen in Abhängigkeit von der Größe, der Wanddicke und des Gewichts dieser gestalteten Erzeugnisse abkühlen.

- Der nominale Aluminiumoxidgehalt der gesinterten Aluminiumoxidkeramik beträgt 98 Gew.%, der Chromoxidgehalt 1 Gew.%, der Zirkonsilikatgehalt 0,6 Gew.%, der Magnesiumoxidgehalt 0,3 Gew.% und der maximale Gehalt an  $\text{CaF}_2 \cdot \text{MgF}_2$  beträgt 0,1 Gew.%.  
35

Füllichte:  $3,87 \text{ g/cm}^3$ ; Wasserabsorptionsvermögen: 0; Fuchstest: negativ; Oberflächenrauigkeit:  $R_a = 2,6 \mu\text{m}$ ; (C.L.A.); durchschnittliche Korngröße:  $4,7 \mu\text{m}$ ; lineare Schrumpfung: 15,4 %.

Anwendungsmöglichkeiten: Nach nachfolgender Bearbeitung und Ausrüstung mit einem Metallsockel als Gleitlager, Drahtführungselement in der Drahtindustrie, Ziehspindel, etc.

40

## PATENTANSPRÜCHE

50

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik, mit erhöhter Abriebsfestigkeit, bei welchem vor dem Formen zu 96 bis 99,5 Gew.% Aluminiumoxid ein eutektisches Sinteradditiv, das aus 38,5 bis 71,5 Gew.% an Calciumfluorid und 28,5 bis 61,5 Gew.% Magnesiumfluorid und mittels einer Wärmebehandlung hergestellt ist, in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.% entweder als solches und/oder aufgebracht auf einen Träger zugegeben wird, und, wenn notwendig, 0,1 bis 1,0 Gew.% eines das Korngrößenwachstum hemmenden Stoffes und 0,2 bis 1,5 Gew.% eines weiteren nützlichen Additives zugegeben wird, die Komponenten gemahlen werden, die Mischung in an sich bekannter Weise geformt wird und das geformte Erzeugnis bei einer Temperatur über 1300 °C, vorzugsweise bei 1450 bis 1600 °C, gesintert wird.

60

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, das die Verwendung eines eutektischen Sinteradditives enthält, welches ein Eutektikum ist, das mittels Erwärmen von 55,6 Gew.% Calciumfluorid und 44,4 Gew.% Magnesiumfluorid bei einer Temperatur, die nicht niedriger als 940 °C ist, hergestellt wird.
- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, welches die Verwendung des eutektischen Sinteradditives in einer Form enthält, in der es auf einen Aluminiumoxid-Träger aufgebracht ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, welches die Verwendung des eutektischen Sinteradditives in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise 0,8 Gew.%, enthält.
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 3, welches die Verwendung von Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von wenigstens 5 m<sup>2</sup>/g (BET) als Träger enthält.
6. Aluminiumoxidkeramik, dadurch gekennzeichnet, daß der nominale, totale Aluminiumoxidgehalt der gesinterten Keramik mit polykristalliner Struktur 96 bis 99,5 Gew.% beträgt und der chemisch gebundene Calcium-Magnesium-Gehalt mindestens 0,1 Gew.% und nicht mehr als 4 Gew.% beträgt.
- 15 7. Aluminiumoxidkeramik gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu dem Calcium-Magnesiumfluorid-Gehalt diese Keramik in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.% Magnesiumspinell, Magnesiumoxid und/oder Nickeloxid und als weitere Komponenten in einer Menge von 0,2 bis 1,5% Gew.% Chromoxid, Ceroxid, Zirkonsilikat, Zirkonoxid, Calciumfeldspat und/oder in einer Menge von vorzugsweise 20 Gew.% Alundum oder jede andere brauchbare Mischung als weiteres nützliches Additiv enthält.
- 20