

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden keramischen Verbundkörpers, der einen oder mehrere Kanäle aufweist, die die Geometrie eines konfigurierten flüchtigen Metalls als Negativ wiedergeben, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikkörper durch Oxidation eines Grundmetalls entsteht und ein polykristallines Material gebildet wird, welches im wesentlichen aus (i) dem Oxidationsprodukt von Grundmetall mit einem Oxidationsmittel und (ii) einem oder mehreren metallischen Bestandteilen, einschließlich Bestandteilen des flüchtigen Metalls besteht, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfaßt:

a) das Aufstellen des konfigurierten flüchtigen Metalls neben dem Grundmetall und so zueinander befindlich, daß bei der Bildung von Oxidationsprodukt zumindest ein Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall darin eingeschlossen wird;

b) das Erhitzen des Grundmetalls auf eine Temperatur oberhalb dessen Schmelzpunktes, aber unterhalb von dem Schmelzpunkt des Oxidationsproduktes, so daß eine geschmolzene Grundmetallmasse entsteht, und bei dieser Temperatur (1) das geschmolzene Grundmetall mit dem Oxidationsmittel zum Oxidationsprodukt reagiert, (2) zumindest ein Teil des Oxidationsproduktes in Kontakt mit der geschmolzenen Metallmasse und dem Oxidationsmittel belassen wird, um beständig das geschmolzene Grundmetall durch das Oxidationsprodukt hindurch in Richtung Oxidationsmittel zu ziehen und auch hin zu dem konfigurierten flüchtigen Metall, so daß an der Grenzfläche zwischen dem Oxidationsmittel und dem zuvor entstandenen Oxidationsprodukt die weitere Bildung von Oxidationsprodukt

erfolgt, (3) Fortsetzen des Reagierens für eine ausreichend lange Zeit, um wenigstens einen Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall innerhalb des polykristallinen Materials einzuschließen, wodurch das flüchtige Metall in dem polykristallinen Material dispergiert wird, gleichzeitig entstehen ein oder mehrere Kanäle, die die Geometrie des eingeschlossenen Teils von dem konfigurierten flüchtigen Metall als Negativ wiedergeben und (4) Erhalt des Keramikkörpers.

2. Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden keramischen Verbundkörpers mit einem oder mehreren Kanälen, die die Geometrie eines konfigurierten flüchtigen Metalls als Negativ wiedergeben, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Verbundkörper aus (1) einer keramischen Matrix, durch Oxidation eines Grundmetalls in Form eines polykristallinen Materials entstanden, wobei dies im wesentlichen (i) das Oxidationsprodukt von Grundmetall mit einem Oxidationsmittel und (ii) einen oder mehrere metallische Bestandteile, einschließlich Bestandteile von dem flüchtigen Metall, enthält und (2) einem Füllstoff, der die Matrix infiltriert hat, besteht, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt:

- a) das Aufstellen des konfigurierten flüchtigen Metalls, getragen von einer Füllstoffmasse, neben dem Grundmetall und so zueinander befindlich, daß bei der Entstehung des Oxidationsproduktes der Füllstoff infiltriert wird und zumindest ein Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall darin eingeschlossen wird, wobei der Füllstoff für das Oxidationsmittel permeabel ist, wenn es sich erforderlich macht, das Oxidationsmittel in Kontakt mit dem geschmolzenen Grundmetall zu bringen, und auch für das

hindurchwachsende Oxidationsprodukt durchlässig ist;

b) das Erhitzen des Grundmetalls auf eine Temperatur oberhalb dessen Schmelzpunktes, aber unterhalb vom Schmelzpunkt des Oxidationsproduktes, so daß eine geschmolzene Grundmetallmasse entsteht, und bei dieser Temperatur (1) das geschmolzene Grundmetall mit dem Oxidationsmittel zum Oxidationsprodukt reagiert, (2) zumindest einen Teil des Oxidationsproduktes in Kontakt mit der geschmolzenen Metallmasse und dem Oxidationsmittel zu belassen, um beständig das geschmolzene Grundmetall durch das Oxidationsprodukt hindurch in Richtung Oxidationsmittel und dem konfigurierten flüchtigen Metall zu ziehen, so daß an der Grenzfläche zwischen dem Oxidationsmittel und dem zuvor entstandenen Oxidationsprodukt die weitere Bildung von Oxidationsprodukt erfolgt, (3) das Fortsetzen des Reagierens für eine ausreichend lange Zeit, um wenigstens einen Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall innerhalb des polykristallinen Materials einzuschließen, wodurch das flüchtige Metall in dem polykristallinen Material dispergiert wird, gleichzeitig entstehen ein oder mehrere Kanäle, die die Geometrie des eingeschlossenen Teiles von dem konfigurierten flüchtigen Metalle als Negativ wiedergeben und (4) das Entfernen von überschüssigem Füllstoff, falls dieser vorhanden ist, bei dem erhaltenen keramischen Verbundkörper.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das konfigurierte flüchtige Metall einen Schmelzpunkt hat, der über der der Reaktionstemperatur in Verfahrensstufe (b) liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

daß das Grundmetall Aluminium ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ein Dampfphasen-Oxidationsmittel darstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dampfphasen-Oxidationsmittel aus einem sauerstoffhaltigen Gas besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das konfigurierte flüchtige Metall aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird, die sich aus Eisen, Nickel, Chrom sowie Legierungen und intermetallischen Verbindungen daraus zusammensetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das konfigurierte flüchtige Metall einen oder mehrere gestaltete Drähte umfaßt, die ein Netzwerk an Drähten liefern.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird, die aus Hohlkörpern, dispersen Teilchen, Pulvern, Fasern, Whiskern, Kugeln, Blasen, Wolle, Platten, Haufwerk, Drähten, Stangen, Stäben, Plättchen, Pellets, Röhren, feuerfesten Fasergewebe, Röhrchen oder Gemischen daraus besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 2 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, aus dem der Füllstoff besteht, aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird, die mehr oder

weniger aus Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, Silizium-Aluminium-Oxinitrid, Zirkoniumoxid, Zirkoniumborid, Titanitrid, Bariumtitanat, Bornitrid, Siliziumnitrid und Gemischen daraus bestehen.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall Aluminium ist und die Temperatur zwischen etwa 850 und 1450 °C liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen etwa 900 und 1350 °C liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationemittel Luft ist.
14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall Aluminium ist und weiterhin ein Dotierungemittel einschließt, das im Zusammenhang mit dem Grundmetall benutzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierungemittel eine Quelle an Magnesium oder Zink oder beiden, plus eine Quelle an einem oder mehreren aus Silizium, Blei, Zinn, Germanium, Natrium, Lithium, Calcium, Bor, Phosphor, Yttrium und ein oder mehrere Seltene Erden sowie Gemische davon umfaßt.
16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem konfigurierten flüchtigen Metall ein Oberzug angewandt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß

der Oberzug aus der Gruppe ausgewählt wird, die Chromoxid und Nickeloxid umfaßt.

18. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel aus der Gruppe ausgewählt wird, die mehr oder weniger aus einem sauerstoffhaltigen Gas, einem stickstoffhaltigen Gas, einem Halogen, Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Bor, Selen oder Tellur oder Verbindungen aus einem Halogen oder den vorangegangenen Elementen, einem H_2/H_2O -Gemisch, Methan, Ethan, Propan, Acetylen, Ethylen, Propylen und einem CO/CO_2 -Gemisch besteht.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Luft bei Normaldruck ist.
20. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Verbundkörper geöffnet ist, wobei mindestens einer der Kanäle an einer Außenfläche des Keramikkörpers freiliegt.
21. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem oder mehreren Kanälen und aus einer polykristallinen Matrix, die ein Füllstoffbett enthält, besteht, wobei die Kanäle die Geometrie eines konfigurierten flüchtigen Metalls, das sich an einer bestimmten Ausgangslage innerhalb des Bettes befindet, als Negativ wiedergeben und die keramische Matrix durch die Oxidation einer Grundmetall-Vorstufe und Wachsen eines Oxidationsproduktes aus dem Grundmetall erhalten wird, die einen oder mehrere metallische Bestandteile, einschließlich vom flüchtigen Me-

tall aufweist, wobei die Oxidation des Grundmetalls unter Bedingungen vorgenommen wird, die das Wachsen des Oxidationsproduktes bewirken, um zumindest einen Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall darin einzuschließen und das Dispergieren des konfigurierten flüchtigen Metalls in der keramischen Matrix herbeizuführen, wodurch ein oder mehrere Kanäle in dem Raum zurückgelassen werden, der zuvor von dem eingeschlossenen Teil des konfigurierten flüchtigen Metalls eingenommen wurde.

22. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Hohlkörpern, dispersen Teilchen, Pulvern, Fasern, Whiskern, Kugeln, Blasen, Wolle, Platten, Haufwerk, Drähten, Stangen, Stäben, Plättchen, Pellets, Röhren, feuerfestem Fasergewebe, Röhrchen oder Gemischen daraus besteht.
23. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, aus dem der Füllstoff besteht, aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird, die mehr oder weniger aus Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, Silizium-Aluminium-Oxinitrid, Zirkoniumoxid, Zirkoniumborid, Titanitrid, Bariumtitanat, Borinitrid, Siliziumnitrid und Gemischen daraus bestehen.
24. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle einen Oberzug aufweisen.
25. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach einem der Ansprüche 21; 22; 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet,

net, daß das konfigurierte flüchtige Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem oder mehreren Elementen von Eisen, Nickel, Chrom sowie Legierungen und intermetallischen Verbindungen daraus besteht.

26. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundmetall-Vorstufe Aluminium ist und als Oxidationsprodukt Aluminiumoxid entsteht.
27. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sich darin ein oder mehrere Kanäle befinden, die jeweils für sich oder gemeinsam über einen kontinuierlich verlaufenden Weg mit einem Einlaß und einem Auslaß verfügen, wobei jeder Einlaß und jeder Auslaß von einer Oberfläche des keramischen Verbundkörpers aus zugänglich ist, wodurch einer oder mehrere Kanäle für die Verwendung als kontinuierlicher Fluidströmungsweg geeignet sind.
28. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß er in sich eine Fluidaustragedüse vereinigt.
29. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß er in sich eine Fluiddosierdüse vereinigt.
30. Selbsttragender keramischer Verbundkörper nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß er in sich eine Spinn-
düse vereinigt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden keramischen Verbundkörpers und danach erzeugter selbsttragender keramischer Verbundkörper

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich im weitesten Sinne auf selbsttragende keramische Verbundkörper und Verfahren zu deren Herstellung, einschließlich keramische Verbundkörper, die selbst über einen oder mehrere Kanäle verfügen, die die Geometrie eines konfigurierten, flüchtigen Metalls als Negativ wiedergeben.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der Gegenstand dieser Anmeldung bezieht sich auf mehrere und gleichzeitig anhängige US-Patentanmeldungen Nr. 818.943 vom 15. Januar 1986 als Weiterführung der US-Patentanmeldung Nr. 776.964 vom 17. September 1985, Nr. 705.787 vom 26. Februar 1985 und Nr. 591.392, eingereicht am 16. März 1984, alle mit "Neuartige keramische Materialien und Verfahren zur Herstellung derselben" bezeichnet. Diese US-Patentanmeldungen legen allgemein die Entdeckung eines Verfahrens zur Herstellung von selbsttragenden Keramikkörpern durch Ausnutzung eines bestimmten Oxidationsphänomens offen, um eine Grundmetall-Vorstufe zu oxidieren. Die Oxidationsreaktion kann durch den Einsatz eines Dotierungsmittels, welches in dem Grundmetall als Legierung vorliegt, gesteigert werden, und gewährleistet selbsttragende Keramikkörper von gewünsch-

ter Größe, die als Oxidationsprodukt aus dem Grundmetall entstehen.

Das vorangegangene Oxidationsverfahren wurde durch den Einsatz von außen anwendbaren Dotierungsmitteln, indem sie auf der Oberfläche der Grundmetall-Vorstufe aufgebracht werden, verbessert, wie es in mehreren, gleichzeitig laufenden US-Patentanmeldungen Nr. 822.999 vom 27. Januar 1986 als Weiterführung der US-Patentanmeldung Nr. 776.965 vom 17. September 1985, Nr. 747.788 vom 25. Juni 1985 und Nr. 632.636, eingereicht am 20. Juli 1984, alle mit "Verfahren zur Herstellung von selbsttragenden keramischen Materialien" bezeichnet, offengelegt wurde.

Die Benutzung der vorangegangenen Oxidationsverfahren zur Herstellung von selbsttragenden Keramikkörpern, bei denen eine oder mehrere Füllstoffe eingebettet sind, wird in mehreren, gleichzeitig laufenden US-Patentanmeldungen Nr. 819.397 vom 17. Januar 1986 und mit "Keramische Verbunderzeugnisse und Verfahren zur Herstellung derselben" bezeichnet als Weiterführung der US-Patentanmeldung Nr. 697.878, eingereicht am 4. Februar 1985 und mit dem Titel "Keramische Verbunderzeugnisse und Verfahren zur Herstellung derselben" versehen, offengelegt. Diese US-Patentanmeldungen legen ein neuartiges Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden keramischen Verbundkörpers offen, bei dem das Oxidationsprodukt aus einem Grundmetall in eine permeable Füllstoffmasse hineinwächst. Der anfallende Verbundwerkstoff weist jedoch keine definierte oder vorgegebene Konfiguration auf.

Die Möglichkeit, den Keramikkörper mit einer definierten

oder vorgegebenen Konfiguration bereitzustellen, d. h. das Wachsen eines Keramikkörpers bis zu einer vorher festgelegten Größe und Form, wurde durch das Eindringen des Oxidationsproduktes in eine aus Füllstoff geschaffene Vorform, d. h. das Vordringen bei der aus Füllstoff bestehenden Vorform bis zu deren Oberflächengrenze, erreicht. Diese Technik wird in der US-Patentanmeldung Nr. 861.025, am 8. Mai 1986 mit dem Titel "Geformte keramische Verbundwerkstoffe und Verfahren zur Herstellung derselben" eingereicht, offengelegt.

Eine Weiterentwicklung der vorangegangenen Verfahren ermöglicht die Entstehung von selbsttragenden keramischen Strukturen, die einen oder mehrere Hohlräume enthalten, die die Geometrie einer positiven Preßform von einer geformten Vorstufe aus Grundmetall, das in einem gleichförmigen Füllstoffbett eingebettet ist, das zumindest teilweise unter spezifischen Bedingungen selbstaftend ist, als Negativ kopieren, wie es in der US-Patentanmeldung Nr. 823.542, eingereicht am 27. Januar 1986, mit dem Titel "Umkehrform-Kopierverfahren zur Herstellung von keramischen Verbunderzeugnissen und daraus erhaltene Gegenstände" versehen, offengelegt wurde. Eine andere Entwicklung bei den vorangegangenen Verfahren ermöglicht die Bildung von selbsttragenden Keramikkörpern in Negativausführung durch Umkehrkopieren des Positivs aus einer Grundmetall-Vorstufe, der eine Füllstoffmasse gegenübersteht, wie es in der US-Patentanmeldung Nr. 896.157, eingereicht am 13. August 1986, mit "Verfahren zur Herstellung von keramischen Verbunderzeugnissen mit Abdruck-kopierten Oberflächen und daraus erhaltene Gegenstände" überschrieben, dargelegt wird. Bei beiden dieser US-Patentanmeldungen erfolgt durch den Hohlraum das Umkehr-

kopieren der Geometrie des Grundmetalle.

Für bestimmte Anwendungsfälle gibt es ein Interesse daran, Metalle durch Keramiken zu ersetzen, weil die Keramiken hinsichtlich bestimmter Eigenschaften den Metallen überlegen sind. Hierbei gibt es jedoch mehrere, bekannte Einschränkungen oder Schwierigkeiten, um die Substitution vorzunehmen, wie z. B. Vielseitigkeit bei der Skalierung, Möglichkeit zur Herstellung komplexer Formen, zufriedenstellende Eigenschaften, die bei dem Endeinsatzfall benötigt werden, sowie die Kosten. Die Erfindungen greifen bei den oben beschriebenen und gleichzeitig laufenden US-Patentanmeldungen ein, um viele dieser Einschränkungen oder Schwierigkeiten zu überwinden und neuartige Verfahren zur zuverlässigen Herstellung von keramischen Materialien, einschließlich Verbundwerkstoffe, bereitzustellen.

Die Erfindung, die in der US-Patentanmeldung Nr. 823.542 beschrieben ist (wurde bereits oben ausgewiesen), behebt die Schwierigkeiten bei der Bildung von Keramikkörpern, die Formen mit komplizierten inneren Hohlräumen und besonders Formen mit Serienhohlräumen aufweisen. Konventionelle oder bekannte Verfahren zur Herstellung keramischer Produkte mit derartigen Formen, die das Verdichten und Sintern von pulverförmigen Teilchen benutzen, sind nicht anwendbar, weil das benötigte innere Muster, das in der gewünschten Geometrie hergestellt wird, sich bei dem Teil nicht einfach durch Demontage kontrollieren läßt, nachdem sich ringsherum der fertige Körper ausgebildet hat. Manchmal lassen sich durch das Bearbeiten derartiger Teilstückgeometrien in die gewünschte Form bringen, aber die Methode der Feinbearbeitung von keramischen Rohlingen wird wegen der unerschwinglichen

Kosten selten angewandt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen von Keramikkörpern zu offenbaren, die die Nachteile der bekannten vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden keramischen Verbundkörpers aufzuzeigen mit dem es möglich ist, Keramikkörper mit Kanälen und guter Maßgenauigkeit herzustellen.

Die vorliegende Erfindung bietet ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Keramikkörpern mit einem oder mehreren inneren Kanälen an. Erfindungsgemäß ergibt sich ein Verfahren zur Herstellung von selbsttragenden Keramikkörpern, die über einen oder mehrere Kanäle, Durchgänge, Hohlräume o. ä. verfügen, wodurch sich die Geometrie oder das Muster eines konfigurierten, flüchtigen Metalle als Negativ kopieren läßt. Der Keramikkörper entsteht durch die Oxidation eines Grundmetalle mit einem Oxidationsmittel und liegt in Form eines polykristallinen Materials vor, das hauptsächlich aus dem Oxidationsprodukt und einem oder mehreren metallischen Bestandteilen, einschließlich solcher aus dem flüchtigen Metall besteht, die bei der Ausbildung des Keramikkörpers darin dispergiert werden. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Aufstellung und das Positionieren eines geformten oder konfigurierten flüchtigen Metalle und eines Grundmetalls zueinander so, daß beim Wachstum oder

bei der Ausbreitung des aus dem Grundmetall entstehenden Oxidationsproduktes zumindest ein Teil des konfigurierten flüchtigen Metalls verbraucht wird. Das Grundmetall wird auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes, jedoch unterhalb vom Schmelzpunkt des Oxidationsproduktes erhitzt, so daß eine geschmolzene Masse an Grundmetall entsteht, und bei dieser Temperatur reagiert das geschmolzene Grundmetall mit dem Oxidationsmittel, um das Oxidationsprodukt entstehen zu lassen. Bei dieser Temperatur wird zumindest ein Teil des Oxidationsproduktes in Kontakt mit der geschmolzenen Masse an Grundmetall und dem Oxidationsmittel belassen, um kontinuierlich das geschmolzene Grundmetall durch das Oxidationsprodukt hindurch zu ziehen und eventuell auch etwas von dem konfigurierten flüchtigen Metall, wobei letzteres als Oxidationsprodukt verbraucht wird, welches fortgesetzt an der Grenzfläche zwischen dem Oxidationsmittel und dem zuvor entstandenen Oxidationsprodukt gebildet wird. Die Reaktion wird eine ausreichend lange Zeit fortgesetzt, um zumindest einen Teil von dem konfigurierten flüchtigen Metall innerhalb des polykristallinen Materials unterzubringen, wobei das verbrauchte konfigurierte Metall in dem polykristallinen Material dispergiert wird und einen oder mehrere Kanäle ausbildet, die im wesentlichen die Geometrie des konfigurierten flüchtigen Metalls als Negativ kopieren.

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die obige Verfahrensweise modifiziert, nach der ein selbsttragender keramischer Verbundkörper mit einem oder mehreren Kanälen hergestellt wurde, wobei das Grundmetall in die Nähe einer permeablen Masse eines Füllstoffmaterials gebracht und beide so zueinander orientiert wurden, daß die Entstehung des Oxidationsproduktes in Richtung und innerhalb der

Füllstoffmasse erfolgte. In solch einem Falle dient dem konfigurierten flüchtigen Metall das Füllstoffbett als Auflage. Das Wachsen des Oxidationsproduktes bewirkt, daß es in den Füllstoff eindringt und gleichzeitig dabei das konfigurierter flüchtige Metall aufnimmt, was dadurch in dem keramischen Verbundkörper dispergiert wird. Wo es gewünscht wird, kann das konfigurierte Metall mit einem Überzug versehen werden, um es vor vorzeitiger Auflösung oder Ausbreitung infolge von Schmelzen zu schützen, wodurch das vorgegebene Muster oder Konfiguration verlorengelht. Außerdem kann der Überzug so ausgewählt werden, daß er nach der Dispersion des flüchtigen Metalls bei den Kanalwänden einen Belag ausbildet, wodurch die Eigenschaften des Keramikkörpers verstärkt werden.

Nach einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ergibt sich ein selbstragender Keramikkörper oder ein keramischer Verbundkörper mit einem oder mehreren Kanälen, die die Geometrie eines konfigurierten flüchtigen Metalls als Negativ kopieren, was, wie oben beschrieben, durch ein Oxidationsphänomen bei einem Grundmetall erreicht wurde.

Ein anderer, spezieller Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines Metalls als flüchtiges Metall, welches aus Eisen, Nickel und Chrom sowie deren Legierungen und daraus hergestellten intermetallischen Verbindungen ausgewählt wird.

Ganz allgemein werden bei der vorliegenden Erfindung die Prozesse aus mehreren, gleichzeitig laufenden US-Patentmeldungen mit weiteren, neuartigen Konzepten verknüpft, um für die Entstehung von Keramikkörpern mit einem oder mehre-

ren Kanälen, einschließlich komplexer Durchgänge, die untereinander in Verbindung stehen, Richtungsänderungen, scharfe Krümmungen und komplexe Konfigurationen besitzen, durch eine Technik zu sorgen, die das exakte Umkehrkopieren von den ungefähren Abmaßen und der Konfiguration eines flüchtigen Metallmusters ermöglicht, d. h. eine vorgeformte Struktur einer gewünschten Konfiguration wird von einem Metall geschaffen, welches in dem Oxidationsprodukt des Grundmetalle, das als polykristallines Material entsteht, dispergiert ist. Bei der Dispersion in dem polykristallinen Material hinterläßt das flüchtige Metall einen oder mehrere Kanäle, deren vorherige Gestalt als Negativ vorliegen. Die gewünschten Geometrien von den Öffnungen und Durchgängen im Inneren eines Keramikkörpers lassen sich durch die Techniken der vorliegenden Erfindung sehr viel einfacher erreichen als durch konventionelle Methoden oder durch Bohren, Schleifen und Ähnliches, um bei einem hergestellten keramischen Rohling die gewünschte Form zu erzielen.

Die in diesem Patent und den beigefügten Ansprüchen verwendeten Begriffe werden unten wie folgt definiert:

"Keramik" wird nicht zu eng ausgelegt, indem er auf einen Keramikkörper im klassischen Sinne begrenzt wird, d. h. in dem Sinne, daß er vollkommen aus nichtmetallischen und anorganischen Materialien besteht, sondern dies bezieht sich vielmehr auf einen Körper, bei dem hinsichtlich der Zusammensetzung oder der dominierenden Eigenschaften die Keramik überwiegt, obwohl der Körper kleinere oder wesentliche Mengen an einer oder mehreren metallischen Bestandteilen enthalten kann, die aus dem Grundmetall herrühren oder durch das Oxidationsmittel oder einer Dotierungsmittel reduziert wurden, deren typischer Bereich etwa 1 - 40 Vol.-% ausmacht,

aber manchmal kann er noch mehr an Metall umfassen.

"Oxidationsprodukt:" bedeutet ganz allgemein, daß ein oder mehrere Metalle sich in einem oxidierten Zustand befinden, wobei das Metall an ein anderes Element, Verbindung oder eine Kombination davon Elektronen abgegeben hat oder diese mit ihnen gemeinsam benutzt. Demzufolge umfaßt nach dieser Definition für ein "Oxidationsprodukt" auch das Reaktionsprodukt von einem oder mehreren Metallen mit einem Oxidationsmittel, welches in dieser Patentanmeldung beschrieben wird.

"Oxidationsmittel" bedeutet, daß es sich um einen oder mehrere Elektronenakzeptoren oder Elektronenpaarbildner handelt, die unter Prozeßbedingungen ein Feststoff, eine Flüssigkeit, ein Gas (Dampf) oder eine Kombination davon sein können (z. B. ein Feststoff und ein Gas).

"Grundmetall" bedeutet, daß das Metall, z. B. Aluminium, das Ausgangsmaterial für das polykristalline Oxidationsprodukt ist und solche Metalle umfaßt, die relativ rein sind, mit Verunreinigungen und/oder Legierungsbestandteilen kommerziell erhalten werden oder bei dem es sich um eine Legierung handelt, in der das Ausgangsmetall den Hauptbestandteil ausmacht; und wenn ein bestimmtes Metall als Grundmetall, z. B. Aluminium, genannt wird, ist das ausgewiesene Metall immer im Zusammenhang mit dieser Definition zu betrachten, sofern im Text selbst nichts anderes ausgesagt wird.

"Flüchtiges Metall" bedeutet ein Metall, eine intermetallische Verbindung oder eine Legierung, das, indem es von dem

wachsenden polykristallinen Oxidationsprodukt aufgenommen wird, innerhalb des polykristallinen Material dispergiert wird, um nachfolgend einen Kanal zurückzulassen, der in Größe und Form im wesentlichen mit dem Raum übereinstimmt, den zuvor das flüchtige Metall einnahm. Es besteht weiterhin Einverständnis darüber, daß das flüchtige Metall jede gewünschte oder nutzbringende Konfiguration, Gestalt oder Form besitzen kann, wie z. B. Hohlkörper, disperse Teilchen, Pulver, Fasern, Drähte, Kugeln, Blasen, Metallwolle, Tafeln, Aggregate, Stäbchen, Stränge, Plättchen, Pellets, Röhren, Drahtgewebe, Schwamm, Röhrchen und Schichten.

"Kanal" oder "Kanäle" wird im weitesten Sinne als ein unausgefüllter Raum, Hohlraum, Durchgang o. ä., von nicht notwendigerweise gleichmäßiger Abmessung und auch nicht auf eine röhrenförmige Struktur eingegrenzt, benutzt, was man innerhalb einer Masse oder eines Körpers von geeigneter oder gewünschter Konfiguration vorfindet.

Bei der praktischen Nutzung der vorliegenden Erfindung wird das Grundmetall als Teil einer Vorrichtung bereitgestellt, die eine Grundmetall-Vorstufe und ein konfiguriertes flüchtiges Metall aufweist. Das flüchtige Metall ist geformt oder gemustert, um die Konfiguration zu ergeben, die als ein oder mehrere Kanäle innerhalb des Keramikkörpers, vorzugsweise in einem keramischen Verbundkörper, als im wesentlichen deren Negativ angefertigt werden. Die praktische Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt bei komplexen Formen, wie ein Netz an Durchgängen, die sich innerhalb des Keramikkörpers während der Entstehung oder des Wachstums des keramischen Materials umkehrkopieren lassen. Der Begriff "umkehrkopieren" wird verwendet, um zu kennzeichnen,

daß die Kanäle in dem Keramikkörper, die durch Anwendung der vorliegenden Erfindung erhalten werden, durch die inneren Oberflächen des Keramikkörpers definiert sind und im wesentlichen mit der Gestalt des bei dem Prozeß verwendeten konfigurierten flüchtigen Metalle übereinstimmen. Das konfigurierte flüchtige Metall kann durch entsprechende Verfahren oder Hilfsmittel in geeigneter Weise geformt werden, z. B. lassen sich geeignete Metalldrähte in ein Netzwerk aus Drähten bringen, die der gewünschten Form, Größe und Lage eines Netzes an Durchgängen entspricht. Dementsprechend lassen sich auch Metallstücke, wie Stangen, Folien, Stäbe oder Platten, in geeigneter Weise bearbeiten oder in die gewünschte Konfiguration ausziehen oder aber das konfigurierte flüchtige Metall wird gegossen, gewalzt, extrudiert oder anderweitig geformt, um es mit der Geometrie bereitzustellen, die mit den in dem Keramikkörper entstehenden Kanälen deckungsgleich ist. Charakteristisch ist, daß die entsprechenden Längenmaße bei den Elementen aus dem konfigurierten flüchtigen Metall deren jeweiligen Dicken im Querschnitt übersteigen. Somit ist es möglich, Keramikkörper herzustellen, die extrem enge oder feine Öffnungen besitzen, indem z. B. Draht als konfiguriertes flüchtiges Metall verwendet wird. Das konfigurierte flüchtige Metall kann aus einem oder mehreren Metallstücken bestehen, die durch ein oder mehrere Verfahren oder Hilfsmittel entsprechend geformt wurden, so daß, wenn sie in ein Füllstoffbett eingebracht oder anderweitig in der Nähe zur Grundmetall-Vorstufe positioniert werden, das Wachsen des bei der Oxidation des Grundmetalls entstehenden polykristallinen Materials das konfigurierte flüchtige Metall einhüllt und falls vorhanden, in den Füllstoff oder zumindest in einen Teil davon eindringt.

Die Materialien und die Reaktionsbedingungen werden so ausgewählt, daß das polykristalline Material nicht in den Raum hineinwächst oder diesen ganz ausfüllt, der von dem konfigurierten flüchtigen Metall beansprucht wird, es dafür aber einhüllt, so daß es dann in dem umgebenden polykristallinen Material dispergiert vorliegt. Ob das flüchtige Metall sich in dem polykristallinen Material oder dessen Bestandteilen auflöst, sich mit ihnen legiert, in sie hineindiffundiert oder anderweitig mit ihnen reagiert, die Folge ist, daß das konfigurierte flüchtige Metall letztendlich aus dem ursprünglichen Raum oder Volumen, den es in der umhüllenden Masse aus polykristallinen Material einnahm, hinausmigriert ist. Dies hinterläßt einen geformten Kanal, der im wesentlichen das Negativ von der Geometrie des konfigurierten flüchtigen Metalls darstellt. Die vorliegende Erfindung liefert somit den großen Vorteil, die Geometrie von Kanälen in der Keramik entstehen zu lassen, die durch die Formung oder das Arbeiten des konfigurierten flüchtigen Metalls geschaffen werden und nicht das Bohren oder sonstiges Bearbeiten bei dem Keramikkörper erfordern.

Die Grundmetall-Vorstufe kann in jede geeignete oder passende Form, wie Barren, Platten, Stangen o. ä., gebracht werden, um die Quelle für das Grundmetall abzugeben. Bezüglich der Formung der gewünschten Kanäle ist es notwendig, das Grundmetall in einer bestimmten Form oder Konfiguration so lange bereitzuhalten, wie genügend davon bezüglich des konfigurierten flüchtigen Metalls positioniert wurde, um letzteres oder einen gewünschten Anteil davon in dem bei der Oxidation des Grundmetalls erhaltenen und wachsenden Körper aus polykristallinen Material einzuschließen. Das Grundmetall wird aus Aluminium, Zirkonium, Titanium, Zinn

und Silizium ausgewählt.

Bei Anwendung der Erfindung lassen sich als Füllstoff wahlweise ein oder mehrere, für diesen Zweck geeignete Materialien aus einer großen Palette auswählen. Zum Beispiel kann der Füllstoff aus partikulärem Material bestehen, z. B. feine Körnchen eines feuerfesten Metalloxids wie Aluminiumoxid, oder aber es hat die Gestalt von Fasern oder Whiskern bzw. es liegt in der Form eines faserförmigen, wolleähnlichen Materials, z. B. als keramischen Fasern, vor. Der Füllstoff kann aus einer Kombination von zwei oder mehreren derartigen Konfigurationen bestehen und sich z. B. aus kleinen partikulären Körnchen und aus Fasern zusammensetzen. Es ist lediglich erforderlich, daß die physikalische Konfiguration bei dem Füllstoff so ausfällt, daß das Auf- bzw. Einbringen des konfigurierten flüchtigen Metalls auf oder in ein Füllstoffbett oder einer Füllstoffmasse möglich ist und daß der Füllstoff unter den Oxidationsbedingungen, wie sie weiter unten beschrieben werden, sowohl für das Oxidationemittel, sofern sich dessen Durchtritt als notwendig erweist, um in Kontakt mit dem Grundmetall zu gelangen, als auch für das Durchdringen des Oxidationsproduktes bei dessen Wachstum permeabel ist. Der Füllstoff muß für das Oxidationemittel, wenn es als Dampfphasen-Oxidationemittel zum Einsatz gelangt, durchlässig sein, um letzterem zu ermöglichen, innerhalb der Füllstoffmasse mit dem geschmolzenen Grundmetall in Kontakt zu gelangen und es zu oxidieren.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Aufbau des konfigurierten flüchtigen Metalls und der Grundmetall-Vorstufe so vorbereitet, daß sich beide in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Diese Komponenten können

sich erforderlichenfalls eines geeigneten Hilfsmittels in Form eines Trägermittels bedienen, wonach z. B. das konfigurierte flüchtige Metall sich auf einem Füllstoffbett befindet oder es teilweise oder vollständig darin enthalten ist. Das Füllstoffbett kann auch in Kontakt mit der Grundmetallmasse stehen oder diese zum Teil oder ganz einschließen. Der Füllstoff ist eine Wahlmöglichkeit, das konfigurierte flüchtige Metall und das Grundmetall werden ohne Verwendung des Füllstoffs nebeneinanderliegend aufgebaut. In jedem Falle wird die Vorrichtung auf eine Temperatur erhitzt, die sich auf einen Bereich erstreckt, der von oberhalb des Schmelzpunktes des Grundmetalls bis unterhalb des Schmelzpunktes vom Oxidationsprodukt reicht. Dieses Erhitzen führt zur Bildung einer Masse oder eines Bades an geschmolzenem Grundmetall, das bei dem zuvor genannten Temperaturbereich einer oxidierend wirkenden Atmosphäre ausgesetzt wird. Das geschmolzene Grundmetall reagiert mit dem Oxidationsmittel zu einem polykristallinen Material und stellt das Oxidationsprodukt dar, womit die Einbettung des konfigurierten flüchtigen Metalls in dem wachsenden polykristallinen Material einsetzt. Zumindest ein Teil von dem Oxidationsprodukt wird in Kontakt mit dem geschmolzenen Grundmetall und dem Oxidationsmittel belassen, so daß das geschmolzene Grundmetall, welches kontinuierlich in und durch das mit dem Oxidationsmittel in Verbindung stehende Oxidationsprodukt gezogen wird, ständig dem Oxidationsmittel ausgesetzt ist und somit das laufende Wachsen von polykristallinen Material an der Grenzfläche zwischen dem zuvor entstandenen Oxidationsprodukt und dem Oxidationsmittel bewirkt. Sowie das Oxidationsprodukt ständig wächst, dringt es auch in den Füllstoff ein, sofern dieser vorhanden ist, und umhüllt das konfigurierte flüchtige Metall. Der Prozeß

dauert solange an, bis das wachsende polykristalline Material das konfigurierte flüchtige Metall oder einen Teil davon eingeschlossen hat, welches dann in dem polykristallinen Material dispergiert wird.

Das polykristalline Material eines Keramikkörpers, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, und außerdem wahlweise einen darin eingebetteten Füllstoff enthalten kann, kann einen oder mehrere metallische Bestandteile, wie nichtoxidierte Komponenten des Grundmetalle, oder Hohlräume bzw. beides enthalten, was von den Bedingungen abhängt, unter der die Oxidationsreaktion geführt wird. Das polykristalline Material weist auch, zumindest in unmittelbarer Nähe oder als Zone bei dem Raum, der ursprünglich von konfigurierten flüchtigen Metall eingenommen wurde, die dispergierten Bestandteile von dem flüchtigen Metall auf. In charakteristischer Weise enthalten die polykristallinen Materialien im Oxidationsprodukt zusammenhängende Kristallite, vorzugsweise in den drei Raumrichtungen. Die metallischen Bestandteile oder Inklusionen oder auch die Hohlräume können, zumindest teilweise, miteinander zusammenhängen.

Das flüchtige Metall kann ein solches sein, dessen Schmelzpunkt in etwa der gleiche ist wie die das Wachstum hervorrufoende Temperatur oder darunter liegt, obwohl in einigen Fällen darunter die Wiedergabetreue des Abdrucks von dem flüchtigen Metall wegen Deformation infolge vorzeitigen Schmelzens oder Erweichens von dem konfigurierten flüchtigen Metall unter den Oxidationsbedingungen leiden kann. Die nachteiligen Effekte bei der exakten Umkehrkopierung bei dem konfigurierten flüchtigen Metall durch solches vorzeitige Schmelzen oder Erweichen läßt sich jedoch vermeiden

oder beheben, wo das Metallmuster durch ein Bett oder durch Überziehen des konfigurierten flüchtigen Metalle mit einem feuerfesten Belag unterstützt wird. Zum Beispiel kann das konfigurierte flüchtige Metall mit einem Überzug aus feinen Teilchen eines selbsthaftenden oder sinterfähigen Materials versehen werden, so daß bei Erreichen einer erhöhten Temperatur der Überzug sich zu einer harten Schale vereinigt oder sintert, wobei das konfigurierte flüchtige Metall eingeschlossen wird. Der Überzug oder die Scheibe darf nicht undurchlässig sein und damit die Dispersion des flüchtigen Metalle in das Oxidationsprodukt verhindern. Der Überzug kann mit dem polykristallinen Material reagieren oder darin dispergiert werden bzw. sich von diesem nicht unterscheiden.

Jedes Problem der vorzeitigen Erweichung oder des Schmelzens von dem konfigurierten flüchtigen Metall mit entsprechendem Verlust an Wiedergabetreue bei der Umkehrkopierung des konfigurierten flüchtigen Metalle läßt sich durch die Verwendung von einem Metall oder einer Legierung als flüchtiges Metall vermindern, deren Schmelzpunkt über der Temperatur liegt, bei der die Oxidationsreaktion effektiv abläuft. Wenn Aluminium als Grundmetall verwendet wird, können geeignete flüchtige Metalle, deren Schmelzpunkt oberhalb davon liegt, bei der das Oxidationsprodukt entsteht, z. B. Eisen-Chromium-Aluminium-Legierungen sein.

In einigen Fällen kann es erwünscht sein, die Kanalwände mit einem Belag zu versehen, um die Eigenschaften der Wände zu modifizieren oder zu verbessern. Dieser Belag läßt sich durch das Überziehen von dem konfigurierten flüchtigen Metall mit einem geeigneten Material erreichen, welches dann von der bei den entstandenen Kanälen angrenzenden Zone des

Keramikkörper aufgenommen und integraler Bestandteil wird. Dementsprechend kann auch ein Oberzug ausgewählt werden, der mit dem geschmolzenen Grundmetall reagiert und eine Verbindung, z. B. ein Oxid, entstehen läßt, die dann als Belag für die Kanäle dient. Unter den Bedingungen, nach denen die Oxidationereaktion abläuft, wird das mit dem Oberzug ausgestattete flüchtige Metall in dem polykristallinen Material dispergiert und in der den Kanälen angrenzenden Zone aus dem Oberzugematerial ein Belag hervorgebracht. Das Oberzugematerial wird danach ausgewählt, daß es einen Belag mit den gewünschten Eigenschaften, z. B. Korrosionsbeständigkeit, liefert. Das konfigurierte flüchtige Metall kann z. B. mit nichtreaktiven Teilchen, wie Siliziumcarbid, Aluminiumoxid o. ä., beschichtet werden. Das wachsende polykristalline Material dringt in die Teilchen ein und umhüllt das flüchtige Metall, und folglich entsteht für den Kanal ein Belag mit einer Matrix an polykristallinen Material, in der die Teilchen eingebettet sind. Andererseits kann das konfigurierte flüchtige Metall mit einer reaktiven Verbindung, z. B. einem Oxid, beschichtet werden, die durch das Grundmetall reduziert werden kann. Der Oberzug läßt sich aufbringen, indem die Oxidteilchen mit einem geeigneten Bindemittel zu einer Paste verarbeitet werden, geeignet ist hierbei z. B. ein organischer Kleber, und ein oder mehrere Oberzüge von der gewünschten Stärke lassen sich bei dem konfigurierten flüchtigen Metall aufbringen. Zum Beispiel wird bei einem polykristallinen Material aus alpha-Aluminiumoxid, das bei der Oxidation des Grundmetalls Aluminium in Luft erhalten wird, ein Oxid wie Chromiumoxid, welches durch das geschmolzene Aluminium als Grundmetall reduzierbar ist, als Oberzug bei dem flüchtigen Metall, z. B. der Kanthal-Legierung (eine Eisen-Chromium-Aluminium-Legierung),

angewandt. Das Chromiumoxid wird offensichtlich zum metallischen Chromium reduziert, welches in dem Keramikkörper dispergiert ist, und zwar wahrscheinlich durch das Reagieren mit einem oder mehreren Metallen in dem Grundmetall Aluminium. Die Oxidation mit der gleichzeitig ablaufenden Reduktion des Chromiumoxids ergibt Aluminiumoxid, was zur Folge hat, daß die Kanalwände in dem Keramikkörper im wesentlichen mit Aluminiumoxid ausgekleidet sind. Eine derartige Technik läßt sich auch in Verbindung mit einem oder mehreren Inerten, dispersen Bestandteilen ausnutzen; so wie z. B. oben das Zumischen von Chromiumoxid- und Aluminiumoxid-Teilchen und deren Auftragen bei dem flüchtigen Metall als Oberzug diskutiert wurde. Daraus ist ersichtlich, daß der bei dem konfigurierten flüchtigen Metall angewandte Oberzug nicht nur eine Auskleidung bei den Kanalwänden liefert, sondern auch eine oder mehrere Komponenten davon als solche oder als Bestandteil eines Reaktionsproduktes in den Keramikkörper einzuführen, die in diesem dispergiert werden und nicht bloß auf die ausgekleideten Kanalwandzonen beschränkt bleibt.

In einem Feuerfestbehälter, z. B. ein Gefäß aus Aluminiumoxid, der ein Füllstoffbett enthält, in dem ein konfiguriertes flüchtiges Metall eingebettet ist. Unterhalb einer Ebene befindet sich ein Auflagebett aus einem partikulären Inertmaterial, welches durch das Grundmetall nicht benetzbar und unter den Prozeßbedingungen für das wachsende Reaktionsprodukt nicht durchlässig ist. Zum Beispiel besteht im Falle von Aluminium als Grundmetall und bei mäßigen Reaktionstemperaturen das Auflagebett aus 'El Alundum'-Teilchen. Innerhalb des Füllstoffbettes eingebettet und von dem Auflagebett getragen, befindet sich eine Grundmetallmasse. Das

Grundmetall kann jede geeignete Form aufweisen, und hat im allgemeinen eine rechteckige, flache Konfiguration mit der Oberseite, einer gegenüberliegenden Unterseite und Seitenflächen.

Das konfigurierte flüchtige Metall besteht aus einer Ansammlung von flüchtigen Metalldrähten mit kreisförmigen Querschnitt. Der Draht besitzt eine Ringscheibe, die unmittelbar an ihrem freien Ende befestigt ist, und der 1. Draht hat einen größeren Durchmesser als der 2. Draht, der wiederum einen größeren Durchmesser als einer von den weiteren Drähten, die alle den gleichen Durchmesser aufweisen, hat. Der 2. Draht ist im wesentlichen parallel zu sehenden Oberseite von dem Grundmetall verlegt, genauso wie jeder von den anderen Drähten. Der 1. Draht liegt nicht parallel zur Oberseite, sondern ist, relativ dazu, nach unten geneigt angebracht, wie man aus der Richtung von dem freien Ende des 1. Drahtes in Richtung zu der Stelle, wo er auf den 2. Draht trifft. Ein Ende von jedem anderen Draht hat mit dem Draht Kontakt. Die einzelnen Drähte können miteinander durch einen geeigneten Kleber, durch ein mechanisches Verbindungselement oder durch eine geeignete Metallverbindungstechnik, wie z. B. Löten, Hartlöten oder Verschweißen, verbunden werden. Andererseits kann das konfigurierte flüchtige Metall oder Segmente davon gegossen werden oder anderweitig als eine integrale Einheit hergestellt werden. Es wird eingeschätzt, daß sich das konfigurierte flüchtige Metall in jeder geeigneten Wunschform herstellen läßt. Zum Beispiel können ein oder mehrere Drähte gekrümmt sein und das konfigurierte flüchtige Metall kann geformte Stücke, wie Scheiben, Würfel, Zylinder mit kreisförmigen, ovalen oder polygonalen Querschnitten oder aber schraubenförmig

gewundene, geriffelte oder gezackte Teile usw., eingeschlossen oder daraus bestehen. Zum Beispiel kann aus einem geeigneten flüchtigen Metall eine Spiralfeder gefertigt werden, was dazu benutzt wird, innerhalb des Keramikkörpers einen wendelförmigen Durchgang zu schaffen. Geformte Stücke sowie sich windende, Schleifen führende, gerade oder gekrümmte Drähte können miteinander wie gewünscht kombiniert werden, um einen oder mehrere Kanäle von gewünschter Konfiguration zu liefern.

Der Aufbau wird auf einen ausreichend hohen Temperaturbereich erhitzt, um das Grundmetall aufzuschmelzen (und es zu oxidieren), jedoch nicht das flüchtige Metall aus dem konfigurierten flüchtigen Metall oder das aus dem Grundmetall entstandene Oxidationsprodukt zum Schmelzen zu bringen. Ein Dampfphasen-Oxidationsmittel permeiert das Füllstoffbett und kommt innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches mit dem geschmolzenen Grundmetall in Kontakt, um es zu oxidieren und daraus baut sich das Oxidationsprodukt auf. Wenn z. B. das Grundmetall Aluminium ist, kann die Reaktionstemperatur von etwa 800°C - 1450°C , vorzugeweise von 900°C bis 1350°C angewandt werden, wobei Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas als Oxidationsmittel dient, was als Oxidationsprodukt alpha-Aluminiumoxid ergibt. Das geschmolzene Grundmetall wird durch das entstandene Oxidationsprodukt hindurch gezogen, um einen Keramikkörper auszubilden, der durch das Ausdehnen wächst. Da die Reaktion weitergeht, wird das konfigurierte flüchtige Metall von dem polykristallinen Material umschlossen. Die Reaktion wird solange weitergeführt, bis das wachsende polykristalline Material zumindest bei einem Teil von dem umgebenden Füllstoffbett eingedrungen ist und alles oder nahezu alles von dem konfi-

gurierten flüchtigen Metall umhüllt hat. Es dürfte sich als günstig erweisen, die vorderen Endstücke der Drähte über die Ausdehnung des bei der Oxidation des Grundmetalls erhaltenen Keramikkörpers hinaus zu führen, um die Lage der Drähte in dem Keramikkörper sichtbar zu machen. Das flüchtige Metall wird innerhalb des es umschließenden polykristallinen Materials dispergiert, so daß es von dem zuvor von dem konfigurierten flüchtigen Metall eingenommenen Raum aus migriert und ihn als Hohlraum oder Kanal hinterläßt. Ohne dabei an irgendeine Theorie oder Spekulation gebunden zu sein, ist es offensichtlich, daß das konfigurierte flüchtige Metall unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion lange genug existiert, so daß das wachsende polykristalline Material gezwungen ist, um es herum zu wachsen, so daß bei einer eventuellen Lageverschiebung des flüchtigen Metalls es doch in dem Keramikkörper verbleibt und Kanäle entstehen lassen, die im wesentlichen die Gestalt des konfigurierten flüchtigen Metalls als Negativ wiedergeben oder präziser ausgedrückt, die die frühere Gestalt von dem jetzt dispergierten konfigurierten flüchtigen Metall als Negativ wiedergeben. Die Abmessungen von jedem Element oder Teil des konfigurierten flüchtigen Metalls sind zumindest in etwa mit den Abmaßen der in dem Keramikkörper entstandenen Kanälen deckungsgleich.

Nach Beendigung der Reaktion, bei der es wünschenswert ist, daß die Oxidation bei der Grundmetallmasse im wesentlichen abgeschlossen ist, um ein Blockieren der gebildeten Kanäle (des gebildeten Kanals) durch Grundmetall zu vermeiden, und Umhüllung des konfigurierten flüchtigen Metalls (und etwas vom Füllstoff) durch das polykristalline Material läßt man die Vorrichtung abkühlen und der anfallende keramische Ver-

bundkörper wird aus dem restlichen Füllstoff herausgelöst, sofern noch welcher in dem Feuerfestbehälter verblieben ist. Dieser überschüssige Füllstoff oder ein Teil davon kann eine zusammenhaftende Masse ergeben, weil bei der Reaktions-temperatur dies zusammenbacken kann. Doch selbst, wenn der überschüssige Füllstoff teilweise gesintert ist, läßt er sich leicht von dem keramischen Verbundkörper durch Sandstrahlen, Abschleifen o. ä., entfernen. Eine ökonomische Technik ist der Einsatz des Sandstrahlens mit Strahlgriesteilchen eines Materials, welches auch als Füllstoff oder als Bestandteil des Füllstoffs geeignet ist, so daß sich der entfernte Füllstoff und der Strahlgries bei einem nachfolgenden Arbeitsprozeß wieder als Füllstoff einsetzen läßt. Auf jeden Fall wird der mit einem oder mehreren Kanälen erhaltene keramische Verbundkörper bearbeitet, geschliffen oder anderweitig auf eine gewünschte äußere Form gebracht. Innerhalb des keramischen Verbundkörpers sind Kanäle entstanden, bestehend aus dem kreisförmigen Durchgang mit der Aussparung, der mit einem sich verzweigenden Durchgang verbunden ist, der wiederum mit einer Reihe von abführenden Durchgängen verknüpft wurde. Das eine Ende von den abführenden Durchgängen ist an der Vorderseite offen, genauso wie das eine Ende von dem Durchgang an der Rückseite des Verbundkörpers offen ist. Es wird eingeschätzt, daß die Durchgänge mit den verschiedenen Gestalten die Form des konfigurierten flüchtigen Metalle als Negativ wiedergeben. Der Keramikkörper ergibt somit ein Erzeugnis, was gut dafür geeignet ist, als Mundstück oder Verteiler eines Fluids zu dienen, was über den Durchgang aufgegeben und über die Durchgänge verteilt wird. Die Durchgänge sind so exakt positioniert und dimensioniert, daß ein Bohren bei dem Verbundkörper nicht erforderlich ist. Anstatt den Keramik-

körper auf eine ungefähre Form anwachsen zu lassen und ihn dann bis zu einer fertigen äußeren Gestalt zu bearbeiten, läßt man ihn durch geeignete Techniken, wie z. B. die Verwendung einer gestalteten Füllstoff-Vorform, die in der oben ausgewiesenen US-Patentanmeldung Nr. 861.025 ausführlich beschrieben wird, auf eine gewünschte Größe und Gestalt wachsen. Mit solchen Techniken vermeidet man notwendig werdendes intensives Schleifen oder maschinelles Bearbeiten an dem Keramikkörper.

Wenn gewünscht, läßt man den Keramikkörper soweit wachsen, daß er das Muster von dem flüchtigen Metall vollständig eingeschlossen hat und folglich auch an keiner Außenfläche ein geformter Kanal sichtbar wird. Das keramische Produkt kann anschließend geöffnet werden, indem man es z. B. zerschneidet, schleift, bricht, maschinell bearbeitet usw., so daß sich zumindest einer von den Kanälen anschließen läßt oder an der Oberfläche zum Vorschein kommt.

Der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte selbsttragende keramische Verbundkörper ist für die Verwendung als Fluidaustrage-, Spinn-, Dosierdüse oder ähnliche Erzeugnisse, die das Fließen oder den Durchgang eines Fluids, wie z. B. eines Gases, einer Flüssigkeit, eines geschmolzenen Metalls, Polymere, Harzes o. ä., regulieren oder erleichtern, geeignet. Der hierin und bei den Patentansprüchen verwendete Begriff "Fluidaustragsdüse" bezieht sich im weitesten Sinne auf jeden Düsentyp, mit dem sich z. B. eine Flüssigkeit versprühen läßt oder es handelt sich um Austragsdüsen, Extrusionsdüsen oder Düsen, wie sie beim Schmelzblasformen oder Schmelzspinnen von synthetischen Fasern, Filamenten usw. zur Anwendung kommen. "Spinnndüse" bedeutet

eine spezielle Düse, die üblicherweise beim Schmelzspinnen von Glasfasern oder synthetischen Fasern aus einem organischen Polymer benutzt werden. Das flüchtige Metall wird geformt und in den Füllstoff entsprechend der Konfiguration und Abmessungen eingebracht, die bei dem oder den Kanälen verlangt werden und die später den Strömungsweg für das Fluid abgeben, Der oder die in dem Keramikkörper enthaltenen Kanäle sind so gestaltet, daß sie einen Einlaß und einen Auslaß aufweisen, die von dem flüchtigen Metall vorgegeben werden, so daß der/die Kanäle von einer oder mehreren Oberflächen des keramischen Verbundkörpers aus zugänglich sind oder aber durch nachfolgendes Öffnen des Verbundkörpers mit den darin ausgebildeten und gewünschten Kanälen der Zugriff auf einen oder mehrere Kanäle gegeben ist. Durch "Öffnen" des keramischen Verbundkörpers heißt jegliches maschinelles Bearbeiten, Schneiden, Schleifen, Bohren, Brechen o. ä. bei dem Keramikkörper, um den Zugang zu einem oder mehreren Kanälen zu schaffen. Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Herstellung von keramischen Verbunderzeugnissen mit einem komplizierten Weg für das Fluid. Zum Beispiel kann in Übereinstimmung hiervon ein Erzeugnis hergestellt werden, bei dem eine bestimmte Anzahl von Einlaßkanälen zu weniger oder nur einem einzigen Auslaßkanal kombiniert werden oder umgekehrt, der eintretende Strom wird von einem einzelnen Einlaßkanal aus auf eine bestimmte Anzahl von Auslaßkanälen verteilt, wie dies z. B. bei einer Brennstoff-Einspritzdüse in einem Verbrennungsmotor oder bei einer Spinddüse zum Extrudieren von Polymerfasern vorkommt. Gleichfalls läßt sich durch spezielles Gestalten der Abmessungen bei dem flüchtigen Metall ein komplizierter Strömungsweg zwischen Einlaß und Auslaßkanälen schaffen, indem z. B. einem Kanal über eine Vielzahl von Einlaßkanälen die Fluide getrennt zugeführt und in einer Mischkammer vermischt werden.

Obwohl sich bestimmte Ausführungsformen der Erfindung, die auch detailliert beschrieben wurden, speziell auf Aluminium als Grundmetall beziehen, lassen sich jedoch auch andere geeignete Grundmetalle, die die Kriterien der vorliegenden Erfindung erfüllen, einbeziehen, die sich aber nicht nur auf Silizium, Titan, Zinn, Zirkonium oder Hafnium beschränken. Zum Beispiel schließen bestimmte Ausführungsformen der Erfindung, bei denen Aluminium als Grundmetall dient, alpha-Aluminiumoxid oder Aluminiumnitrid als Oxidationsprodukt ein; beim Titan als Grundmetall ist es das Titannitrid als Oxidationsprodukt; beim Silizium als Grundmetall trifft man auf Siliziumcarbid als Oxidationsprodukt.

Es kann ein festes, flüssiges oder Dampfphasen-Oxidationsmittel oder eine Kombination derartiger Oxidationsmittel eingesetzt werden. Typische Oxidationsmittel sind z. B. ohne Einschränkung Sauerstoff, Stickstoff, ein Halogen, Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Bor, Selen, Tellur und Verbindungen und Kombinationen davon, wie z. B. Siliziumdioxid (als eine Sauerstoffquelle), Methan, Ethan, Propan, Acetylen, Ethylen und Propylen (als Kohlenstoffquellen) und Gemische wie Luft, H_2/H_2O und CO/CO_2 , wobei die letzteren zwei (d. h. H_2/H_2O und CO/CO_2) bei der Herabsetzung der Sauerstoffaktivität in der Umgebung nützlich sein können. Dementsprechend kann die erfindungsgemäße keramische Struktur ein Oxidationsprodukt enthalten, das aus einem oder mehreren Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden und Oxinitriden neben anderen Verbindungen besteht. Um genauer zu sein, kann es sich bei dem Oxidationsprodukt mehr oder weniger um ein Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumborid, Titannitrid, Zirkoniumnitrid, Titanborid, Zirkoniumborid, Zirkoniumcarbid, Siliziumnitrid,

Molybdänsilizid, Titancarbid, Hafniumcarbid, Hafniumborid und Zinnoxid handeln.

Obwohl bestimmte Ausführungsformen der Erfindung mit der Bezugnahme auf die Benutzung von Dampfphasen-Oxidationsmitteln beschrieben wurden, lassen sich alle geeigneten Oxidationsmittel anwenden. Falls ein gas- oder dampfförmiges Oxidationsmittel, d. h. ein Dampfphasen-Oxidationsmittel, eingesetzt wird, um einen Keramikkörper mit einem eingebetteten Füllstoff herzustellen, so ist der verwendete Füllstoff ein solcher, der für das Dampfphasen-Oxidationsmittel durchlässig ist, so daß, wenn das Füllstoffbett dem Oxidationsmittel ausgesetzt wird, das Dampfphasen-Oxidationsmittel in das Füllstoffbett eindringt, um hierin mit dem geschmolzenen Grundmetall in Kontakt zu kommen. Der Begriff "Dampfphasen-Oxidationsmittel" bedeutet ein verdampftes oder normales gasförmiges Material, welches eine oxidierend wirkende Atmosphäre schafft, vorzugeweise bei Normaldruck. Zum Beispiel sind Sauerstoff oder Gasgemische, die Sauerstoff enthalten (einschließlich Luft), bevorzugte Dampfphasen-Oxidationsmittel, so im Falle von Aluminium als Grundmetall und Aluminiumoxid als gewünschtes Reaktionsprodukt ist es Luft, die gewöhnlich bevorzugt wird, offensichtlich aus ökonomischen Gründen. Wenn ein Oxidationsmittel ausgewiesen wird, daß es ein bestimmtes Gas oder einen bestimmten Dampf enthält oder daraus besteht, bedeutet dies ein Oxidationsmittel, bei dem das ausgewiesene Gas oder Dampf das einzige, vorherrschende oder zumindest ein wesentliches Oxidationsagens für das Grundmetall unter den Bedingungen darstellt, das, um die oxidierend wirkende Umgebung zu erhalten, verwendet wird. Obwohl z. B. der Hauptbestandteil der Luft Stickstoff ist, ist der Sauerstoff in der Luft für das

Grundmetall das einzige Oxidationsagens, weil Sauerstoff ein bedeutend stärkeres Oxidationsmittel als Stickstoff ist. Luft fällt daher in die Definition eines "sauerstoffhaltigen, gasförmigen" Oxidationsmittels und nicht unter die Kategorie eines "stickstoffhaltigen, gasförmigen" Oxidationsmittels. Ein Beispiel für ein "stickstoffhaltiges, gasförmiges" Oxidationsmittel ist Formiergas, welches in charakteristischer Weise 96 Vol-% Stickstoff und 4 Vol-% Wasserstoff enthält.

Wenn ein festes Oxidationsmittel eingesetzt wird, wird es gewöhnlich im gesamten Füllstoffbett oder bei einem Teil von dem neben dem Grundmetall befindlichen Bett dispergiert, indem partikuläre Teilchen dem Füllstoff zugemischt oder vielleicht sogar die Füllstoffteilchen damit beschichtet werden. Jedes geeignete feste Oxidationsmittel, einschließlich Elemente, wie Bor oder Kohlenstoff, oder reduzierbare Verbindungen, wie Siliziumdioxid oder bestimmte Boride von geringer thermodynamischer Stabilität, verglichen mit dem aus Borid und Grundmetall entstehenden Reaktionsprodukt, läßt sich verwenden. Wenn z. B. Siliziumdioxid als festes Oxidationsmittel bei Aluminium als Grundmetall benutzt wird, so ist das anfallende Oxidationsprodukt Aluminiumoxid.

In einigen Fällen kann bei einem festen Oxidationsmittel die Oxidationsreaktion so rasch ablaufen, daß das Oxidationsprodukt infolge der exothermen Natur des Prozesses zum Schmelzen tendiert. Diese Erscheinung kann die mikrostrukturelle Einheitlichkeit des Keramikkörpers zerstören. Diese rasch exotherm verlaufende Reaktion kann durch das Vermischen der Zusammensetzung mit einem relativ inerten Füllstoff gebremst oder vermieden werden, da solche Füllstoffe

eine niedrige Reaktivität zeigen. Ein Beispiel von solch einem geeigneten inerten Füllstoff ist gegeben, wenn der Füllstoff mit dem sich ausweitenden Oxidationsprodukt identisch ist.

Wenn ein flüssiges Oxidationsmittel angewandt wird, so wird das gesamte Füllstoffbett oder ein Teil von dem neben dem geschmolzenen Metall befindlichen Bett damit imprägniert. Bezugnahme auf ein flüssiges Oxidationsmittel bedeutet, daß es sich um eine Flüssigkeit handelt, die unter den Reaktionsbedingungen vorliegt, wobei ein solches flüssiges Oxidationsmittel über eine feste Vorstufe, z. B. ein Salz, verfügt, die unter den Reaktionsbedingungen schmilzt. Andererseits kann das flüssige Oxidationsmittel auch eine flüssige Vorstufe, z. B. ein Material, das sich in einer Lösung befindet, haben, die verwendet wird, um einen Teil oder den gesamten Füllstoff durch Tauchen zu imprägnieren und die unter den Reaktionsbedingungen schmilzt oder sich zersetzt, um einen geeigneten Anteil an Oxidationsmittel zu liefern. Beispiele für flüssige Oxidationsmittel, wie sie hierin definiert wurden, sind niedrigschmelzende Gläser.

Wenn der Füllstoff eingesetzt wird, kann er sowohl aus nur einem einzigen Material als auch aus Gemischen von zwei oder mehreren Materialien bestehen, außerdem wird er nicht in dem polykristallinen Material dispergiert. Eine geeignete Klasse von Füllstoffen sind jene chemischen Spezies, die bei dem Prozeß unter der herrschenden Temperatur und den oxidierend wirkenden Bedingungen nichtflüchtig und thermodynamisch stabil sind sowie nicht übermäßig mit dem geschmolzenen Grundmetall reagieren oder sich darin auflösen. Jene, die mit der Materie vertraut sind, sind zahlreiche

Materialien bekannt, die z. B. derartige Kriterien erfüllen, wie wir sie im Falle von Aluminium als Grundmetall und Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel anwenden. Solche Materialien sind die einzelnen Metalloxide von Aluminium, Al_2O_3 ; Calcium, CaO ; Cerium, CeO_2 ; Hafnium, HfO_2 ; Lanthan, La_2O_3 ; Lithium, Li_2O ; Magnesium, MgO ; Neodym, verschiedene Oxide; Samarium, Sm_2O_3 ; Scandium, Sc_2O_3 ; Thorium, ThO_2 ; Uranium, UO_2 ; Yttrium, Y_2O_3 und Zirkonium, ZrO_2 . Außerdem sind in dieser Klasse an stabilen feuerfesten Verbindungen eine große Anzahl von binären, ternären und metallischen Verbindungen höherer Ordnung, z. B. das Magnesiumaluminat-Spinell $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, enthalten.

Eine zweite Klasse von geeigneten Füllstoffen oder Füllstoffkomponenten sind solche, die bei den oxidierend wirkenden und Hochtemperatur-Umgebungen bei der bevorzugten Ausführungsform nicht besonders stabil sind, die aber infolge der relativ langsamen Kinetik bei den Zersetzungsreaktionen als Füllstoffphase in den wachsenden Keramikkörper einbezogen werden kann. Ein Beispiel dafür ist Siliziumcarbid. Dieses Material würde unter den Bedingungen vollständig oxidiert werden, wie sie bei der Oxidation von Aluminium mit Luft oder Sauerstoff und in Übereinstimmung mit der Erfindung notwendig sind, käme es nicht zur Ausbildung einer Schutzschicht aus Siliziumoxid und zur Abdeckung der Siliziumcarbid-Teilchen, um die weitere Oxidation von Siliziumcarbid zu begrenzen. Die Schutzschicht aus Siliziumoxid ermöglicht es den Siliziumcarbid-Teilchen auch zu sintern oder untereinander zu verkleben und sich mit anderen Komponenten des Füllstoffs zu verbinden.

Eine dritte Klasse von geeigneten Füllstoffmaterialien sind

solche, wie Kohlenstoff-Fasern, bei denen aus thermodynamischen oder kinetischen Gründen nicht zu erwarten ist, daß sie die oxidierend wirkende Umgebung überstehen, die bei der Anwendung der Erfindung oder dem Aussetzen des geschmolzenen Metalls, das bei der bevorzugten Ausführungsform vorliegt, notwendig ist, aber sie kann mit dem Prozeß bei der vorliegenden Erfindung kompatibel gemacht werden, wenn

- 1) die Umgebung weniger aktiv ist, z. B. durch den Einsatz von H_2/H_2O oder CO/CO_2 als oxidierend wirkende Gase, oder
- 2) durch die Anwendung eines Oberzuges bei ihnen, z. B. Aluminiumoxid, esd frn Füllstoff in der oxidierend wirkenden Umgebung kinetisch nicht reaktiv macht oder auch bei Kontakt mit dem geschmolzenen Metall keine Reaktion beginnt.

Wie in mehreren, gleichzeitig laufenden Patentanmeldungen eines Besitzers erläutert, werden im Zusammenhang mit dem Grundmetall Dotierungsmaterialien verwendet, die in bestimmten Fällen in vorteilhafter Weise den Oxidationsprozeß beeinflussen können, insbesondere bei Systemen, die Aluminium als Grundmetall verwenden. Die Funktion(en) eines Dotierungsmaterials kann von einer Anzahl von Faktoren, außer dem Dotierungsmaterial selbst, abhängen. Solche Faktoren sind z. B. eine bestimmte Kombination von Dotierungsmitteln, wenn zwei oder mehrere davon benutzt werden, der Einsatz von einem äußerlich aufgebrachtem Dotierungsmittels in Verbindung mit einem Dotierungsmittel, was mit dem Grundmetall legiert wurde, die Konzentration des Dotierungsmittels, die oxidierend wirkende Umgebung und die Prozeßbedingungen.

Das oder die Dotierungsmittel, die in Verbindung mit dem Grundmetall benutzt werden, können (1) als Legierungsbestandteile des Grundmetalls bereitgestellt werden, (2) zu-

mindest bei einem Teil von der Grundmetall-Oberfläche aufgebracht werden oder (3) teilweise oder vollständig in das Füllstoffmaterial oder die Vorform eingearbeitet oder bei diesen aufgebracht werden, jedoch lassen sich aber auch jegliche Kombinationen zweier oder mehrerer Techniken nach (1), (2) und (3) anwenden. Zum Beispiel kann ein legiertes Dotierungsmittel als das alleinige oder in Kombination mit einem zweiten, von außen her aufgebrauchten Dotierungsmittel benutzt werden. Im Falle der Technik (3), wo ein oder mehrere zusätzliche Dotierungsmittel bei dem Füllstoffmaterial zur Anwendung gelangen, kann dies in jeder geeigneten Art und Weise geschehen, wie es in mehreren, gleichzeitig laufenden Patentanmeldungen eines Besitzers ausgeführt wird.

Dotierungsmittel, die beim Aluminium als Grundmetall, insbesondere bei Luft als Oxidationsmittel, nützlich sind, umfassen Magnesium, Zink und Silizium, und zwar entweder allein oder in Kombination miteinander bzw. in Kombination mit anderen Dotierungsmitteln, wie es weiter unten beschrieben wird. Diese Metalle oder eine geeignete Quelle für die Metalle lassen sich in dem Grundmetall auf Aluminiumbasis in Konzentrationen zwischen etwa 0,1 und 10 Ma.-% für jedes Metall, basierend auf dem Gesamtgewicht des sich ergebenden dotierten Metalls, legieren. Diese Dotierungsmaterialien oder eine geeignete Quelle dafür, z. B. MgO, ZnO oder SiO₂, können von außen her bei dem Grundmetall eingesetzt werden. Folglich ist eine keramische Struktur aus Aluminiumoxid aus einer Aluminium-Silizium-Legierung als Grundmetall unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel erhältlich, indem MgO als Oberflächen-Dotierungsmittel in einer Menge von mehr als ca. 0,0008 Gramm pro Gramm an zu oxidierendem Grundmetall bzw. mehr als ca. 0,003 Gramm pro Quadratzentimeter

an Grundmetall-Oberfläche angewandt wird.

Weitere Beispiele an Dotierungsmaterialien, die bei dem mit Luft zu oxidierenden Grundmetall Aluminium effektiv sind, umfassen Natrium, Germanium, Zinn, Blei, Lithium, Calcium, Bor, Phosphor und Yttrium, die sich individuell oder in Kombination mit einem oder mehreren Dotierungsmitteln anwenden lassen, was von dem Oxidationsmittel und den Prozeßbedingungen abhängt. Seltene Erden, wie Cerium, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium erweisen sich auch als nützliche Dotierungsmittel und hierbei wiederum besonders dann, wenn sie in Verbindung mit anderen Dotierungsmitteln benutzt werden. Alle Dotierungsmaterialien, wie sie in mehreren, gleichzeitig laufenden US-Patentanmeldungen ausgewiesen werden, sind bei der Förderung des wachsenden polykristallinen Oxidationsproduktes für Grundmetall-Systeme auf Aluminiumbasis effektiv.

Die durch Anwendung der vorliegenden Erfindung erhaltene keramische Verbundstruktur wird gewöhnlich eine kompakte, zusammenhängende Masse darstellen, in der zwischen ca. 5 Vol.-% und etwa 98 Vol.-% von dem Gesamtvolumen der Verbundstruktur, davon ausgenommen die Kanäle, eine oder mehrere Füllstoffkomponenten enthalten sind, die in einer polykristallinen Matrix eingebettet wurden. Das Material der polykristallinen Matrix besteht im allgemeinen, wenn Aluminium das Grundmetall ist, aus etwa 60 bis hin zu 98 Ma.-% (des Gewichtes an polykristallinem Material) aus zusammenhängendem alpha-Aluminiumoxid und (auf der gleichen Basis) etwa 1 bis 40 Ma.-% an nichtoxidierten Bestandteilen des Grundmetalle und des flüchtigen Metalls.

Die folgenden Beispiele belegen die Anwendung von bestimmten Aspekten der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Lösung soll nachfolgend in mehreren Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigen:

- Fig. 1: eine schematische Querprofildarstellung von der Vorderansicht, die einen Aufbau von einer Grundmetall-Vorstufe und eines konfigurierten flüchtigen Metalle zeigt, bei dem in einem Bett aus partikulärem Füllstoff beide nebeneinander befindlich angeordnet sind, wobei sich der Aufbau in einem Feuerfestbehälter befindet;
- Fig. 2: eine Draufsicht von geringfügiger Maßstabsvergrößerung von dem Aufbau der geformten Grundmetall-Vorstufe und dem konfigurierten flüchtigen Metall, welche in der Vorrichtung von Fig. 1 mit dem Füllstoff eingesetzt werden, der der besseren Verständlichkeit bei der Darstellung weggelassen wurde;
- Fig. 3: die Ansicht entlang der Linie 3 - 3 aus Fig. 1;
- Fig. 4: eine perspektivische Darstellung von einer weiteren Maßstabsvergrößerung bei einem selbsttragenden keramischen Verbundwerkstoff, die von dem Aufbau aus Fig. 1 vorgenommen wurde und den Phantomumriß der im Inneren befindlichen Öffnungen zeigt, die aus einem Netz von Durchgängen bestehen, die hierin ausgebildet werden;

Fig. 5; 6 und 7: photographische Mikroaufnahmen der Profile von keramischen Verbundmaterialien der entsprechenden Beispiele 1; 2 bzw. 3.

Fig. 8: eine photographische Aufnahme einem keramischen Verbundkörper mit darin enthaltenen Kanälen, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung angefertigt wurden, wobei einer der Kanäle von hinten beleuchtet wurde, um die Kontinuität bei diesem Kanal aufzuzeigen.

Nehmen wir nun Bezug auf die Zeichnungen. Die Fig. 1 zeigt einen Feuerfestbehälter 2, z. B. ein Gefäß aus Aluminiumoxid, der ein Füllstoffbett 4 enthält, in dem ein konfiguriertes flüchtiges Metall 6 eingebettet ist. Unterhalb der Ebene X - X befindet sich ein Auflagebett 8 aus einem partikulären Inertmaterial, welches durch das Grundmetall nicht benetzbar und unter den Prozeßbedingungen für das wachsende Reaktionsprodukt nicht durchlässig ist. Zum Beispiel besteht im Falle von Aluminium als Grundmetall und bei mäßigen Reaktionstemperaturen das Auflagebett 8 aus 'El Alundum'-Teilchen. Innerhalb des Füllstoffbettes 4 eingebettet und von dem Auflagebett 8 getragen, befindet sich eine Grundmetallmasse. Das Grundmetall 10 kann jede geeignete Form aufweisen, und wie bei der illustrierten Ausführungsform in den Fig. 1; 2 und 3 gezeigt, hat es im allgemeinen eine rechteckige, flache Konfiguration mit der Oberseite 11, einer gegenüberliegenden Unterseite 13 und nicht nummerierten Seitenflächen.

Das konfigurierende flüchtige Metall 6 besteht in der illustrierten Ausführungsform aus einer Ansammlung von flüchti-

gen Metalldrähten mit kreisförmigen Querschnitt. Bezugnehmend auf die Fig. 1; 2 und 3 besitzt der Draht 12 eine Ringscheibe 15, die unmittelbar an ihrem freien Ende befestigt ist, und der Draht 12 hat einen größeren Durchmesser als der Draht 14, der wiederum einen größeren Durchmesser als einer von den Drähten 16a; 16b; 16c; 16d und 16e, die alle den gleichen Durchmesser aufweisen, hat. Wie bei der Fig. 3 gezeigt, ist der Draht 14 im wesentlichen parallel zu sehenden Oberseite 11 von dem Grundmetall 10 verlegt, genauso wie jeder von den Drähten 16a bis 16e, obwohl in der Fig. 3 nur der Draht 16a sichtbar ist. Der Draht 12 liegt nicht parallel zur Oberseite 11, sondern ist, relativ dazu, nach unten geneigt angebracht, wie man aus der Richtung von dem freien Ende des Drahtes 12 in Richtung zu der Stelle, wo er auf den Draht 14 trifft. Ein Ende von jedem Draht 16a bis 16e hat mit dem Draht 14 Kontakt. Die einzelnen Drähte können miteinander durch einen geeigneten Kleber, durch ein mechanisches Verbindungselement oder durch eine geeignete Metallverbindungstechnik, wie z. B. Löten, Hartlöten oder Verschweißen, verbunden werden. Andererseits kann das konfigurierte flüchtige Metall 6 oder Segmente davon gegossen werden oder anderweitig als eine integrale Einheit hergestellt werden. Es wird eingeschätzt, daß sich das konfigurierte flüchtige Metall 6 in jeder geeigneten Wunschform herstellen läßt. Zum Beispiel können ein oder mehrere Drähte gekrümmt sein und das konfigurierte flüchtige Metall kann geformte Stücke, wie Scheiben, Würfel, Zylinder mit kreisförmigen, ovalen oder polygonalen Querschnitten oder aber schraubenförmig gewundene, geriffelte oder gezackte Teile usw., einschließen oder daraus bestehen. Zum Beispiel kann aus einem geeigneten flüchtigen Metall eine Spiralfeder gefertigt werden, was dazu benutzt wird, innerhalb des Kera-

mikkörper einen wendelförmigen Durchgang zu schaffen. Geformte Stücke sowie sich windende, Schleifen führende, gerade oder gekrümmte Drähte können miteinander wie gewünscht kombiniert werden, um einen oder mehrere Kanäle von gewünschter Konfiguration zu liefern.

Der Aufbau in Fig. 1 wird auf einen ausreichenden hohen Temperaturbereich erhitzt, um das Grundmetall 10 aufzuschmelzen (und es zu oxidieren), jedoch nicht das flüchtige Metall aus dem konfigurierten flüchtigen Metall 6 oder das aus dem Grundmetall entstandene Oxidationsprodukt zum Schmelzen zu bringen. Ein Dampfphasen-Oxidationsmittel permeiert das Füllstoffbett 4 und kommt innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches mit dem geschmolzenen Grundmetall in Kontakt, um es zu oxidieren und daraus baut sich das Oxidationsprodukt auf. Wenn z. B. das Grundmetall Aluminium ist, kann die Reaktionstemperatur von etwa 800°C - 1450°C , vorzugsweise von 900°C bis 1350°C angewandt werden, wobei Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas als Oxidationsmittel dient, was als Oxidationsprodukt alpha-Aluminiumoxid ergibt. Das geschmolzene Grundmetall wird durch das entstandene Oxidationsprodukt hindurch gezogen, um einen Keramikkörper auszubilden, der durch das Ausdehnen soweit wächst, wie es durch die gestrichelte Linie 5 in der Fig. 1 angezeigt wird. Da die Reaktion weitergeht, wird das konfigurierte flüchtige Metall 6 von dem polykristallinen Material umschlossen. Die Reaktion wird solange weitergeführt, bis das wachsende polykristalline Material zumindest bei einem Teil von dem umgebenden Füllstoffbett 4 eingedrungen ist und alles oder nahezu alles von dem konfigurierten flüchtigen Metall 6 umhüllt hat. Es dürfte sich als günstig erweisen, die vorderen Endstücke der Drähte 12 und 16a bis 16e über die Aus-

dehnung des bei der Oxidation des Grundmetalls erhaltenen
Keramikkörpers hinaus zu führen, um die Lage der Drähte in
dem Keramikkörper sichtbar zu machen. Das flüchtige Metall
wird innerhalb des es umschließenden polykristallinen Ma-
terials dispergiert, so daß es von dem zuvor von dem konfi-
gurierten flüchtigen Metall 6 eingenommenen Raum aus mi-
griert und ihn als Hohlraum oder Kanal hinterläßt. Ohne da-
bei an irgendeine Theorie oder Spekulation gebunden zu sein,
ist es offensichtlich, daß das konfigurierter flüchtige Me-
tall 6 unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion lange
genug existiert, so daß das wachsende polykristalline Mate-
rial gezwungen ist, um es herum zu wachsen, so daß bei einer
eventuellen Lageverschiebung des flüchtigen Metalls es doch
in dem Keramikkörper verbleibt und Kanäle entstehen lassen,
die im wesentlichen die Gestalt des konfigurierter flüchtigen
Metalls 6 als Negativ wiedergeben oder präziser ausge-
drückt, die die frühere Gestalt von dem jetzt dispergierten
konfigurierter flüchtigen Metall 6 als Negativ wiedergeben.
Die Abmessungen von jedem Element oder Teil des konfigurier-
ten flüchtigen Metalls 6 sind zumindest in etwa mit den Ab-
maßen der in dem Keramikkörper entstandenen Kanälen deckungs-
gleich.

Nach Beendigung der Reaktion, bei der es wünschenswert ist,
daß die Oxidation bei der Grundmetallmasse im wesentlichen
abgeschlossen ist, um ein Blockieren der gebildeten Kanäle
(des gebildeten Kanals) durch Grundmetall zu vermeiden, und
Umhüllung des konfigurierter flüchtigen Metalls 6 (und etwas
vom Füllstoff 4) durch das polykristalline Material läßt
man die Vorrichtung abkühlen und der anfallende keramische
Verbundkörper, dessen Abmaße durch die gestrichelte Linie 5
in der Fig. 1 angezeigt werden, wird aus dem restlichen

Füllstoff herausgelöst, sofern noch welcher in dem Feuerfestbehälter 2 verblieben ist. Dieser überschüssige Füllstoff oder ein Teil davon kann eine zusammenhaftende Masse ergeben, weil bei der Reaktionstemperatur dies zusammenbacken kann. Doch selbst, wenn der überschüssige Füllstoff teilweise gesintert ist, läßt er sich leicht von dem keramischen Verbundkörper durch Sandstrahlen, Abschleifen o. ä. entfernen. Eine ökonomische Technik ist der Einsatz des Sandstrahlens mit Strahlgriesteilchen eines Materials, welches auch als Füllstoff oder als Bestandteil des Füllstoffs geeignet ist, so daß sich der entfernte Füllstoff und der Strahlgriese bei einem nachfolgenden Arbeitsprozeß wieder als Füllstoff einsetzen läßt. Auf jeden Fall wird der mit einem oder mehreren Kanälen erhaltene keramische Verbundkörper bearbeitet, geschliffen oder anderweitig auf eine gewünschte äußere Form gebracht. Wie z. B. in der Fig. 4 aufgezeigt, wurde der keramische Verbundkörper 18 zu einer Gestalt eines flachen, rechteckigen Blocks verarbeitet, der die Oberseite 20, eine Vorderseite 22 und eine Rückseite 24 besitzt. Innerhalb des keramischen Verbundkörpers 18 sind Kanäle entstanden, bestehend aus dem kreisförmigen Durchgang 12' mit der Aussparung 15', der mit einem sich verzweigenden Durchgang 14' verbunden ist, der wiederum mit einer Reihe von abführenden Durchgängen 16a'; 16b'; 16c'; 16d'; 16e' verknüpft wurde. Das eine Ende von den abführenden Durchgängen ist an der Vorderseite 22 offen, genauso wie das eine Ende von dem Durchgang 12' an der Rückseite 24 des Verbundkörpers 18 offen ist. Es wird eingeschätzt, daß die Durchgänge mit den verschiedenen Gestalten die Form des konfigurierten flüchtigen Metalls 6 als Negativ wiedergeben. Die Durchgänge werden völlig gleich nummeriert bei den einzelnen Drähten, deren Form sie umgekehrt kopieren, ausge-

nommen der hochgestellte Strich. Der Keramikkörper ergibt somit ein Erzeugnis, was gut dafür geeignet ist, als Mundstück oder Verteiler eines Fluids zu dienen, was über den Durchgang 12' aufgegeben und über die Durchgänge 16a' - 16e' verteilt wird. Die Durchgänge sind so exakt positioniert und dimensioniert, daß ein Bohren bei dem Verbundkörper 18 nicht erforderlich ist. Anstatt den Keramikkörper auf eine ungefähre Form anwachsen zu lassen und ihn dann bis zu einer fertigen äußeren Gestalt zu bearbeiten, läßt man ihn durch geeignete Techniken, wie z. B. die Verwendung einer gestalteten Füllstoff-Vorform, die in der oben ausgewiesenen US-Patentanmeldung Nr. 861.025 ausführlich beschrieben wird, auf eine gewünschte Größe und Gestalt wachsen. Mit solchen Techniken vermeidet man notwendig werdendes intensives Schleifen oder maschinelles Bearbeiten an dem Keramikkörper.

Beispiel 1

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde ein keramischer Verbundkörper hergestellt, innerhalb dessen Gefüges sich ein schraubenförmiger Kanal befindet. Als flüchtiges Metall wurde ein kommerziell erhältlicher Metalldraht eingesetzt (Kanthal A mit einer Legierungszusammensetzung von 5 Ma.-% Al, 22 Ma.-% Cr, 0,5 Ma.-% Co, der Rest ist Fe, der Schmelzpunkt beträgt etwa 1510 °C, der Draht mißt im Durchmesser 0,032 Zoll). Eine Litze von dem oben beschriebenen Draht wurde zu einer Wendel, etwa 2,54 cm lang und 2,22 cm im Durchmesser, gewunden. Die Wendel wurde bei 1200 °C 36 Stunden lang in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, um an ihrer Oberfläche eine Oxidhaut entstehen zu lassen. Die gewickelte Litze wurde herausgenommen und um einen zylindrischen Barran einer Aluminiumlegierung der Sorte 380.1 (nominellen Zusammensetzung 8-8,5 Ma.-% Si, 2-3 Ma.-% Zn und 0,1 Ma.-% Mg

als aktives Dotierungsmittel sowie 3,5 Ma.-% Cu und auch Fe, Mn und Ni, der Rest ist Al). Der Mg-Gehalt wurde mit 0,17 - 0,18 Ma.-% etwas höher als angegeben vorgefunden, gelegt. Der Barren maß 2,54 cm in der Länge und 2,22 cm im Durchmesser, so daß die Windungen der Wendel bei dem Barren an dem einen Ende begannen und an dem anderen Ende aufhörten. Der von der Wendel umhüllte Barren wurde in ein Füllstoffbett aus Aluminiumoxid (Sorte '38 Alundum', Teilchengröße 90 mesh) gegeben, das sich in einem feuerfesten Behälter befand, wobei eine kreisförmige Fläche von dem Barren geringfügig aus dem Füllstoffbett herausragte. Eine Schicht an Aluminiumoxid-Teilchen (Sorte 'El Alundum', Größe 90 mesh), die bei der Prozeßtemperatur hinsichtlich der Einbettung durch das aus Aluminiumoxid bestehendem Oxidationsprodukt im wesentlichen feuerfest waren, wurden auf das Füllstoffbett gegeben, so daß die exponierte Barrenoberfläche abgedeckt war. Diese Vorrichtung wurde in einen Ofen gestellt und über 5 Stunden auf 1050 °C erhitzt. Die Ofentemperatur wurde 48 Stunden lang bei 1050 °C gehalten und dann in einer weiteren 5 Stunden-Periode wieder abgekühlt. Die Vorrichtung wurde aus dem Ofen herausgenommen und der keramische Verbundkörper, bestehend aus dem Reaktionsprodukt bei der Aluminiumoxidation, in dem Bestandteile von dem aus Aluminiumoxid bestehendem Füllstoffbett eingebettet waren, erhalten. Der Überschuß an nichteingebettetem Füllstoffmaterial wurde von der Oberfläche des Verbundwerkstoffes entfernt. Der keramische Verbundkörper wurde längegeschnitten, um die Ausbildung des schraubenförmigen Kanals mit der Geometrie von der flüchtigen Metallwendel sichtbar werden zu lassen. Die Fig. 5 ist eine photographische Mikroaufnahme von 100-facher Vergrößerung bei dem Querprofil des keramischen Verbundwerkstoffes. Wie in der Fig. gezeigt, wurde das flüchtige

Metall von seiner ursprünglichen Lage aus dispergiert, wodurch der Kanal entstand. Der Durchmesser von dem sich ergebenden Kanal wurde mit 0,0889 cm vermessen. Der geringe Unterschied bei den ermittelten Durchmessern des flüchtigen Metalls und des gebildeten Kanals wird dem Unterschied zwischen der thermischen Ausdehnung des Metalldrahtes beim Erhitzen und der thermischen Kontraktion beim Abkühlen des Verbundkörpers zugeschrieben.

Beispiel 2

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde ein keramischer Verbundkörper hergestellt, der innerhalb seiner Struktur über vier, im wesentlichen parallel verlaufende Kanäle verfügt. Das eingesetzte flüchtige Metall bestand aus vier Litzen von einem Nickeldraht (Reinheit 99,9975 % mit einem Schmelzpunkt von 1453 °C), die ungefähr 10,16 cm lang waren und einen Durchmesser von 1 mm hatten. Ein Stab der gleichen, im Beispiel 1 verwendeten Aluminiumlegierung 380.1 von 11,43 cm Länge, 5,08 cm Breite und 1,27 cm Dicke wurde in ein Bett der gleichen feuerfesten Teilchen aus Aluminiumoxid ('El Alundum', 90 mesh) des Beispiels 1 eingebracht, so daß eine Fläche von 10,16 x 5,08 cm der Atmosphäre ausgesetzt war, die im wesentlichen mit dem Feuerfestbett glatt abschloß. Eine Schicht an Füllstoffmaterial aus Aluminiumoxid ('38 Alundum', 90 mesh) wurde von ungefähr 0,63 cm in der Höhe auf der exponierten Fläche der Aluminiumlegierung aufgetragen. Die vier, im wesentlichen parallel zueinander befindlichen Nickeldrähte wurden oben auf die Füllschicht gelegt, so daß sie in etwa parallel zueinander und gleichweit von der 10,16 x 5,08 cm großen Fläche des darunterliegenden Stabes aus der Aluminiumlegierung entfernt waren. Die Drähte wurden dann mit einer Schicht des gleichen Füll-

stoffmaterials aus Aluminiumoxid ('38 Alundum') abgedeckt. Diese Vorrichtung wurde in einen Ofen gegeben und über 5 Stunden lang in Luft auf 1080 °C aufgeheizt. Die Ofentemperatur wurde 48 Stunden lang bei 1080 °C gehalten und dann innerhalb einer 5 Stunden-Periode abgekühlt. Die Vorrichtung wurde dem Ofen entnommen und der anfallende keramische Verbundkörper, bestehend aus dem Oxidationsprodukt Aluminiumoxid, in dem das Füllstoffmaterial aus Aluminiumoxid eingebettet war, erhalten. Von dem erhaltenen keramischen Verbundwerkstoff wurde ein Querprofil angefertigt, um die darin enthaltenen Kanäle, die die Nickeldrähte ersetzen, aufzuzeigen. Die Fig. 6 ist eine Photographie von dem Querprofil des Verbundkörpers, die die vier parallelen Kanäle innerhalb dessen Struktur sichtbar macht. Der Durchmesser von einem Kanal wurde mit 1,06 mm ermittelt.

Beispiel 3

Die in Beispiel 2 beschriebene Vorrichtung und Verfahrensweise wurde wiederholt, davon ausgenommen bestanden die flüchtigen Metalldrähte, so wie im Beispiel 1, aus dem Material Kanthal A, deren Oberflächen mit einer Schicht aus Cr_2O_3 (und mit Polyvinylalkohol, der bei Anwendung als Bindemittel dient, und als Schicht aufgetragen) überzogen wurden, anschließend wurde noch ein Gemisch aus kolloidalen Siliziumdioxid- und Aluminiumoxid-Teilchen ('38 Alundum', Körnung 500) aufgetragen. Die Vorrichtung wurde über den gleichen, wie im Beispiel 2 beschriebenen Zyklus hinweg erhitzt und der erhaltene Verbundwerkstoff entnommen. Bei dem erhaltenen Verbundwerkstoff wurde zur Sichtbarmachung der entstandenen Kanäle ein Querprofil angefertigt. Die Fig. 7 ist eine photographische Mikroaufnahme von 50-facher Vergrößerung, die einen der Kanäle zeigt, die im wesentlichen

durch das Freimachen der ursprünglichen Position von dem flüchtigen Metall entstanden. Weiterhin zeigt die photographische Mikroaufnahme den ringförmigen Belag, der im wesentlichen konzentrisch bei dem Kanal auftritt und aus dem Überzug stammt. Bei der Analyse des Belags mittels Rasterelektronenmikroskop erwies sich dieser hauptsächlich als Aluminiumoxid. Der Durchmesser des in der Fig. 7 gezeigten Kanals betrug 0,0889 cm.

Beispiel 4

Es wurde wiederum die Vorrichtung aus Beispiel 2 verwendet, davon ausgenommen bestanden die verwendeten vier Drähte des flüchtigen Metalls aus einer Superlegierung von Nickel-Chromium-Aluminium ('Cabot 214' mit der Legierungszusammensetzung 16 Ma.-% Cr, 4,5 Ma.-% Al, 2 Ma.-% Co, 2,5 Ma.-% Fe, 0,5 Ma.-% Mo, 0,5 Ma.-% W, 0,05 Ma.-% C, 0,02 Ma.-% Y, 0,01 Ma.-% B, der Rest ist Ni, der Schmelzpunkt betrug in etwa 1345 °C). Die Vorrichtung wurde in einen Ofen gegeben und über 5 Stunden auf 1050 °C erhitzt. Die Ofentemperatur wurde 72 Stunden lang gehalten und dann innerhalb von 5 Stunden abgekühlt. Der keramische Verbundwerkstoff wurde entnommen und ein Querprofil angefertigt, um die Kanäle zu zeigen, die im wesentlichen durch das Freimachen der ursprünglichen Positionen von den flüchtigen Metalldrähten entstanden und die innerhalb der Verbundstruktur dispergiert wurden. Die Fig. 8 ist eine Photographie von dem bei der keramischen Verbundstruktur vorgenommenen Querprofil, wobei die Lichtquelle unterhalb eines von den entstandenen Kanälen angebracht wurde, um ihn auszuleuchten und so die Kontinuität bei dem beleuchteten Kanal aufzuzeigen.

Obwohl nur einige wenige exemplarische Ausführungsformen

285776

- 52 -

der Erfindung oben detailliert beschrieben wurden, werden die mit der Materie vertrauten Personen leicht in der Lage sein, daß die vorliegende Erfindung noch viele weitere Kombinationen und Variationen zuläßt als nur die durch Beispiel belegten.

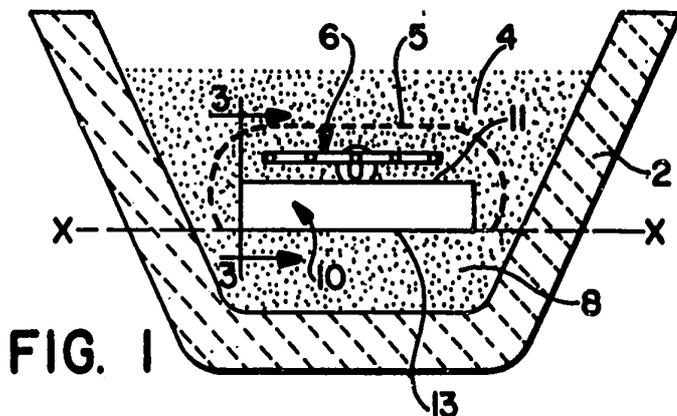


FIG. 1

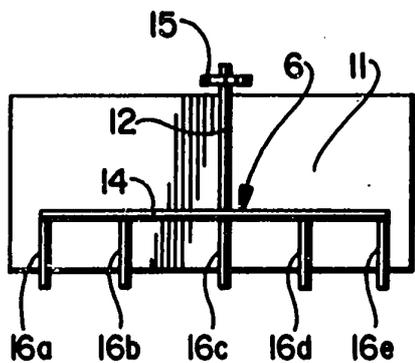


FIG. 2

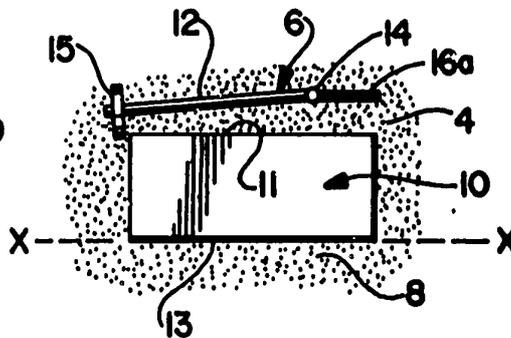


FIG. 3

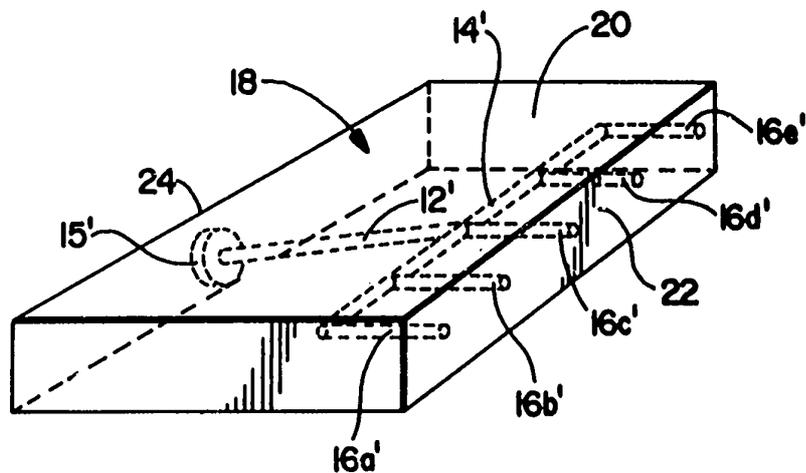


FIG. 4

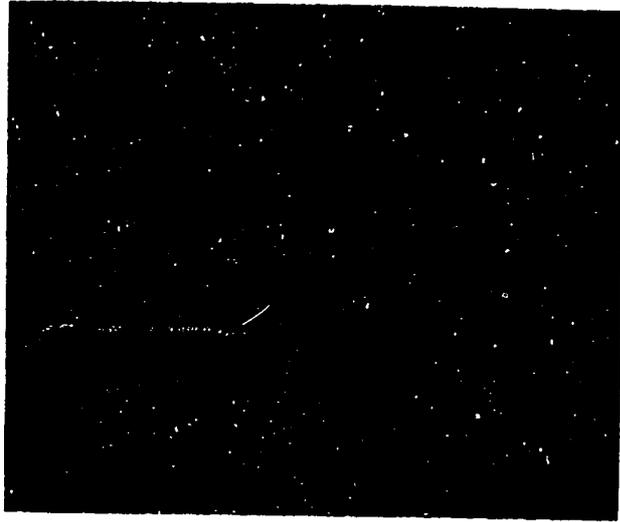


FIG. 5



FIG. 6

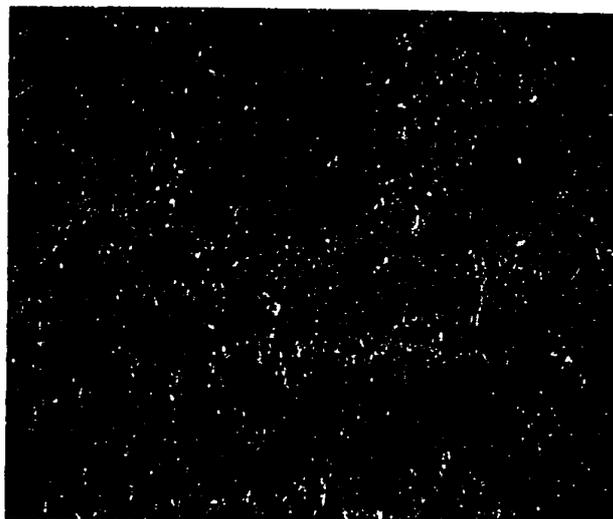


FIG. 7

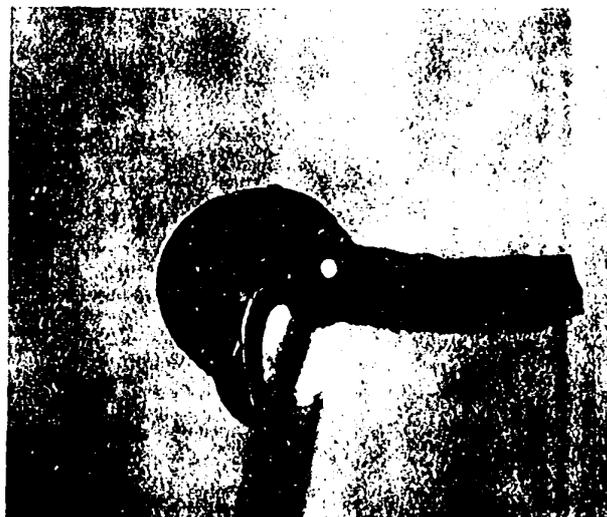


FIG. 8