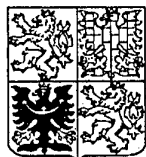


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **6568-87**

(22) Přihlášeno: 10. 09. 87

(30) Právo přednosti:
16. 09. 86 US 86/907934

(40) Zveřejněno: 17. 02. 93

(47) Uděleno: 30. 09. 94

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15. 12. 94

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

C 04 B 35/10

C 04 B 35/60

C 04 B 35/71

C 01 F 7/42

(73) Majitel patentu:

LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY LP,
Newark, DW, US;

(72) Původce vynálezu:

Newkirk Marc S., Newark, DW, US;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby materiálu, tvořeného
převážně oxidem hlinitým**

(57) Anotace:

Způsob výroby alumíny o vysoké čistotě, který zahrnuje vytvoření produktu oxidační reakcí hliníku jako základního kovu a kyslík obsahujícího plynného oxidačního činidla a vymývání veškerých nealuminových materiálů z tohoto produktu. Produkt nalézá upotřebení například při výrobě slinutých keramických materiálů, nebo jako brusná či lešticí přísada.

Způsob výroby materiálu, tvořeného převážně oxidem hlinitým

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby v podstatě čistého oxidu hlinitého, odvozeného z rozemletého a vyčištěného produktu oxidační reakce, při které se používá hliníku jako základního kovu a plynu, obsahujícího kyslík, jako okysličovadla. Vynález se rovněž týká zušlechťování oxidu hlinitého s menší čistotou, přičemž výsledkem je produkt velmi vysoké čistoty.

Dosavadní stav techniky

V patentové literatuře byl popsán způsob výroby polykrystalických keramických materiálů a polykrystalických kompozitních materiálů, získatelných reakcí základního kovu s oxidačním činidlem v plynné fázi, tedy za normálních podmínek plynným nebo odpařeným materiálem, tvořícím oxidační plynné prostředí. Obecně se základní kov, například hliník, zahřívá na teplotu, ležící nad teplotou jeho tavení, avšak pod teplotou tavení produktu oxidační reakce, čímž vznikne roztavené těleso základního kovu, které reaguje s oxidačním činidlem v plynné fázi na produkt oxidační reakce. V tomto teplotním rozmezí se produkt oxidační reakce, nebo alespoň jeho část, udržuje ve styku s tělesem, tvořeným roztaveným základním kovem, a s oxidačním činidlem, přičemž se nalézá stále mezi nimi. Rztavený základní kov je protlačován nebo dopravován skrz vzniklý produkt směrem k oxidačnímu činidlu. Dopravovaný roztavený základní kov vytváří stykem s oxidačním činidlem další produkt oxidační reakce na povrchu produktu, který vznikl před tím. Při postupujícím průběhu reakce se neustále další kov protlačuje vznikajícím polykrystalickým produktem oxidační reakce, čímž postupně roste keramická struktura s propojenými krystaly. Vzniklé keramické těleso může obsahovat kovové složky, například nezoxidované složky ze základního kovu a/nebo dutinky. V případě oxidu jako produktu oxidační reakce je vhodným okysličovadlem kyslík nebo plynná směs, obsahující kyslík, včetně vzduchu, přičemž vzduchu se dává zpravidla přednost z evidentních ekonomických důvodů. Pojmu "oxidace" je však třeba rozumět v jeho širokém smyslu a znamená, že kov odevzdal elektrony nebo sdílí elektrony s okysličovadlem, kterým může být jeden nebo několik prvků a/nebo sloučenin.

V určitých případech může základní kov vyžadovat přítomnost jedné nebo několika příměsí, které příznivě ovlivňují nebo usnadňují růst produktu oxidační reakce. Příměsi mohou tvořit legovací složky základního kovu. Například v případě hliníku jako základního kovu a vzduchu jako okysličovadla se příměsí, jako je hořčík a křemík, legují do hliníku a tvoří tedy s ním základní kov. Vznikající produkt oxidační reakce obsahuje oxid hlinitý, typicky modifikací α .

Bylo zjištěno, že vhodné podmínky růstu produktu oxidační reakce lze indukovat tím, že se jedna nebo několik příměsí uloží na část povrchu nebo celý povrch základního kovu, takže se základní kov nemusí legovat dotující příměsí, například kovy, jako je hořčík, zinek a křemík v případě hliníku jako základního kovu a vzduchu jako okysličovadla. Při této obměně způsobu lze

používat kovy a slitiny, které jsou běžně k dispozici a které by jinak neobsahovaly vhodné dotovací příměsi. Uvedený poznatek je výhodný také tím, že keramický růst může probíhat na jedné nebo několika zvolených plochách povrchu základního kovu, místo aby byl neuspořádaný, takže způsobu lze velice dobře použít například tak, že se dotuje pouze jedna plocha nebo část jedné plochy základního kovu.

V literatuře je tedy popsána výroba oxidu hlinitého jako produktu oxidační reakce, který snadno roste do velkých rozměrů a může tedy být užitečným zdrojem pro výrobky z oxidu hlinitého. Předmětem vynálezu je způsob výroby v podstatě čistého oxidu hlinitého, který je odvozen z oxidu hlinitého, vyrobeného uvedeným procesem oxidační reakce, při kterém například hliník jako základní kov reaguje s plynným okysličovadlem, obsahujícím kyslík.

V patentové literatuře jsou popsány keramické kompozitní struktury a způsoby jejich výroby, při kterých se používá oxidační reakce k vytvoření keramických kompozitních struktur, které sestávají z netečné výplně, infiltrované polykrystalickou keramickou maticí. Základní kov, umístěný vedle tělesa propustné výplně, se zahřívá na roztavený základní kov, který reaguje popsáním způsobem s plynným okysličovadlem a vytváří produkt oxidační reakce. Když produkt oxidační reakce roste a prorůstá sousední výplň, je roztavený základní kov protlačován dříve vzniklým produktem oxidační reakce do hmoty výplně a reaguje s okysličovadlem na další produkt oxidační reakce na povrchu dříve vytvořené vrstvy. Rostoucí produkt oxidační reakce infiltruje nebo uzavře v sobě výplň, což má za následek vznik keramické kompozitní struktury, sestávající z polykrystalické keramické matrice s uzavřenou výplní. Když se například použije jako základního kovu dotovaného hliníku, vzduchu jako okysličovadla a částic nebo prášku oxidu hlinitého jako propustné výplně, vznikne kompozit, který sestává převážně z částic oxidu hlinitého v matici z oxidu hlinitého, v němž je dispergováno několik různých kovových složek.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že při prorůstání produktu oxidační reakce jako matrice z oxidu hlinitého do výplně z oxidu hlinitého, poměrně nečisté formy výplňového materiálu oxidu hlinitého, zejména takové, které obsahují křemičitany, reagují se základním hliníkovým kovem během postupu podle vynálezu na čistší oxid hlinitý a vznikají přitom redukované kovové složky, například křemík. Způsob podle vynálezu tedy umožňuje vyrobit velmi čistý oxid hlinitý z méně čistého zdroje oxidu hlinitého.

Podle vynálezu se hliník jako základní kov zahřívá v přítomnosti okysličovadla v plynné fázi, obsahujícího kyslík, na těleso z roztaveného hliníkového kovu. Při styku roztaveného kovového hliníku s okysličovadlem vzniká jako produkt oxidační reakce oxid hlinitý. Provozní podmínky se udržují tak, aby se postupně protlačoval roztavený kov vzniklým produktem oxidační reakce směrem k okysličovadlu, takže na styčné ploše mezi plynným okysličovadlem s obsahem kyslíku a dříve vytvořeným reakčním produktem z oxidu hlinitého vzniká neustále další oxid hlinitý jako produkt oxidační reakce. Zahřívání se provádí na teploty nad teplotou tavení hliníku jako základního kovu, avšak pod teplotou

tavení oxidu hlinitého jako produktu oxidační reakce. Zahřívání pokračuje tak dlouho, až vznikne polykrystalické keramické těleso z oxidu hlinitého. Toto těleso může obsahovat jeden nebo několik nealuminových, což znamená oxid hlinitý neobsahujících materiálů, například nezoxidovaný základní kov a/nebo příměsi.

Vynález je založen na poznatku, že v podstatě všechny nealuminový materiál, vzniklý v polykrystalickém keramickém produktu, je přístupný z povrchů tělesa rozmělněním keramického produktu a že je převážně metalický spíše než keramický. Nealuminové materiály se tedy extrahují, rozpustí nebo dispergují z keramického tělesa pomocí jednoho nebo několika vyluhovadel, a to buď plyných nebo kapalných. Může být nezbytné použít několika vyluhovacích stupňů, mezi nimiž je vždy zařazeno proprání vodou.

Podle vynálezu se tedy získává materiál, tvořený převážně oxidem hlinitým, tím způsobem, že se nejprve připraví těleso kompozitní struktury působením oxidačního činidla na roztavený hliník, obsahující kovové složky, popřípadě za přítomnosti výplně na bázi oxidu hlinitého, a takto získané těleso se rozmělní, načež se na získané částice působí alespoň jedním vyluhovacím činidlem po dobu dostatečnou k odstranění nebo rozpuštění nealuminových materiálů do koncentrace alespoň 99,9 % hmotnostních oxidu hlinitého v produktu, který se na konec izoluje.

Výplň na bázi oxidu hlinitého je podle vynálezu výhodně produkt, vznikající při aluminotermické redukci.

K vyluhování lze podle vynálezu použít jedno nebo několik vyluhovacích činidel, výhodně vybraných ze skupiny zahrnující: HF, HBr, H_2SO_4 , NH_3 , H_3PO_4 , NaOH, KOH, NH_4OH .

Rozmělněný materiál se výhodně uvádí postupně do styku s jednotlivými činidly, přičemž mezi jednotlivé extrakce lze vložit promytí vodou.

Produkt, vyrobený podle vynálezu, má velice čisté hranice zrn, na kterých jiné fáze, což má za následek výhodný intragranulární lom, výhodný pro brusné materiály.

Podle dalšího význaku vynálezu lze velice čistý oxid hlinitý vyrábět nejen uvedeným způsobem, tedy oxidační reakcí hliníku jako základního kovu, nýbrž i zušlechtním méně čistých zrn oxidu hlinitého, a to současnou aluminotermickou redukcí jiných oxidových nečistot v takovém produktu, a to během růstu oxidačního produktu. V tomto případě se hliník jako základní kov orientuje vzhledem k propustné hmotě výplňového materiálu na bázi oxidu hlinitého v přítomnosti okysličovadla, zpravidla vzduchu tak, aby produkt oxidační reakce rostl ve směru k výplni a do ní. Růst produktu oxidační reakce pak tedy probíhá směrem do výplně. Rostoucí produkt proniká a uzavírá hmotu výplně, čímž vzniká kompozitní keramická struktura z oxidu hlinitého a kovu. Výplň na bázi oxidu hlinitého může být tvořena volnou nebo spojenou soustavou zrn, která je charakterizována mezerami, otvůrky nebo mezilehlými prostory, přičemž lože výplně je propustné pro plyné okysličovadlo a pro růst produktu oxidační reakce. Pod pojmem "výplň" se rozumí buď homogenní nebo nehomogenní směs na bázi oxidu hlinitého, sestávající ze dvou nebo většího počtu materiálů.

Produkt oxidační reakce vrůstá do výplně, aniž by přerušoval nebo přemísťoval složky výplně, vytvářející alumino-kovový kompozit. Oxidické nečistoty ve výplni na bázi oxidu hlinitého se redukuje aluminotermickou reakcí na čistší aluminové složky a kovové složky. Vzniklý aluminokovový kompozit se pak rozdrtí nebo jinak rozmělní a jeho kovové nečistoty se odstraní loužením vyluhovadly, takže vznikne zrnitý produkt z oxidu hlinitého s vysokou čistotou.

V rámci vynálezu je třeba vyjasnit následující pojmy:

"Keramika" neznamena pouze keramické těleso v klasickém smyslu, to znamená těleso, sestávající výlučně z nekovových a anorganických materiálů, nýbrž znamená těleso, které je převážně keramické co do složení nebo hlavních vlastností, třebaže toto těleso může obsahovat menší i značná množství jedné nebo několika kovových složek, odvozených z hliníku jako základního kovu, nebo vyredukovaných z příměsí nebo z výplně, typicky v rozmezí od 1 do 40 % objemu, případně i větší množství.

"Produkt oxidační reakce" znamená jeden nebo několik kovů v oxidované formě, které odevzdaly elektrony nebo sdílejí elektrony s jiným prvkem, sloučeninou nebo jejich kombinací. Produkt oxidační reakce podle této definice zahrnuje tedy reakční produkt hliníku jako základního kovu s kyslíkem.

"Okysličovadlo" nebo "plynné okysličovadlo" nebo pod., tedy okysličovadlo, jež obsahuje nebo sestává z určitého plynu nebo par, znamená okysličovadlo, v němž je tento plyn nebo pára za použitých reakčních podmínek jediným, hlavním nebo alespoň důležitým oxidačním činidlem pro základní kov. Třebaže tedy hlavní součástí vzduchu je dusík, je kyslík obsažený ve vzduchu jediným okysličovadlem základního kovu, protože kyslík je podstatně silnějším oxidačním činidlem než dusík. Vzduch tedy spadá mezi oxidační činidla, tvořená plynem s obsahem kyslíku.

"Základní kov" znamená ten kov, například hliník, který je prekursorem polykrystalického produktu oxidační reakce a zahrnuje tento kov jako poměrně čistý kov, jako komerční kov s nečistotami a/nebo legovacími složkami, nebo jako slitinu, v níž je tento kovový precursor hlavní složkou. Když se tedy uvádí jako základní kov kovový hliník, je třeba tuto definici brát v úvahu v uvedeném smyslu, pokud není z kontextu patrný jiný význam.

Podle výhodného provedení vynálezu se hliník jako základní kov, dotovaný typicky a tvořící precursor oxidačního produktu, tvořeného oxidem hlinitým, vytvaruje do ingotu, bramy, tyče, desky apod. a vloží se do netečného lože, kelímku nebo jiné žárovzdorné nádoby. Nádoba se vloží do pece, do které se zavádí plyné okysličovadlo, obsahující kyslík. Soustava se zahřívá na teplotu pod teplotou tavení oxidu hlinitého jako produktu oxidační reakce, avšak nad teplotu tavení hliníku jako základního kovu. Tyto teploty leží obecně v rozmezí 850 až 1450 °C a s výhodou mezi 900 až 1350 °C. V tomto teplotním rozmezí vznikne těleso nebo lázeň roztaveného kovu, který ve styku s plyným okysličovadlem, obsahujícím kyslík, reaguje na oxidační produkt tvořený oxidem hlinitým, který vzniká ve vrstvě. V jistých případech však, když se použije hořčíku jako dotovací příměsí pro hliník

jako základní kov, může tvorbu oxidu hlinitého jako produktu oxidační reakce předcházet tvorbou tenké spinelové vrstvy, tvořené hlinitanem hořečnatým. Při neustálém působení oxidačního prostředí je roztavený kov postupně protlačován nebo dopravován dříve vzniklým produktem oxidační reakce ve směru plynného okysličovadla. Při styku s okysličovadlem reaguje roztavený hliník a vytváří neustále další oxid hlinitý jako produkt oxidační reakce. Tím vzniká postupně silnější těleso z oxidu hlinitého, přičemž ve vznikajícím polykrystalickém materiálu jsou dispergovány kovové složky. Reakce hliníku jako základního kovu a plynného okysličovadla s obsahem kyslíku se nechá probíhat tak dlouho, až oxid hlinitý jako produkt oxidační reakce naroste do požadované tloušťky k mezní ploše. S výhodou se nechá reakce probíhat tak dlouhou dobu, aby zreagoval veškerý nebo v podstatě veškerý hliník jako základní kov. Vzniklé keramické těleso z oxidu hlinitého se rozmělní na požadovanou zrnitost jakoukoliv běžnou technikou, například v nárazovém mlýně, válcovém mlýně, kuželovém drtiči apod.

Jak bylo uvedeno, může vzniklý keramický produkt obsahovat kovové složky, například neoxidovaný hliník jako základní kov, legovací složky základního kovu nebo příměsi. Množství kovu může kolísat v širokém rozmezí od jedna do čtyřicet procent objemu a někdy bývá ještě vyšší, což závisí především na stupni přeměny hliníku jako základního kovu a na povaze a množství příměsi nebo příměsí. Zpravidla je žádoucí, aby zreagoval veškerý hliník s okysličovadlem v plynné fázi, aby se zmenšilo množství hliníku, které se musí odstraňovat z hotového produktu extrakcí rozpouštědlem. Mimoto se produkt oxidační reakce snadněji drtí než kovové složky, které tedy mohou zůstávat ve formě větších částic. Zmenšení množství kovu v keramickém produktu snižuje tedy potřebné operace, nezbytné při rozmělnování keramického tělesa a při extrakci rozpouštědlem. V některých případech může být vhodné nejprve oddělit fyzikálně větší částice kovu od produktu oxidační reakce, například prosátím před extrakcí, aby se extrakce urychlila a usnadnila.

Rozmělněný produkt oxidační reakce se pak uvede do styku s jedním nebo několika vyluhovadly, nebo se soustavou vyluhovadel, aby se odstranily, rozpustily nebo dispergovaly nealuminové látky, vzniklé při růstu keramického tělesa. Vyluhovadlo může obsahovat kyselinu, směs kyselin, zásadu nebo alkálie, směs zásad nebo jiné rozpouštědlo, které je schopné rozpouštět a odstraňovat určitý nealuminový materiál, například kovový hliník nebo kovovou dotující příměs, aniž by zhoršilo kvalitu oxidu hlinitého jako produktu. Vyluhovadlo může být tvořeno kapalinou, například roztokem kyseliny, plynem nebo parami, například plynným chlorem, nebo jiným médiem, například nadkritickým systémem rozpouštědel. Mimoto lze použít postupně za sebou několika vyluhovadel, aby se odstranily různé nealuminové materiály, které lze snadněji a/nebo účinněji odstranit určitým vyluhovadlem, jež není vhodné nebo tak vhodné k odstranění jiných přítomných nealuminových látek. Například rozemletý polykrystalický keramický produkt, který obsahuje nezreagovaný hliník a křemík jako příměs pro oxidační reakci, se může nejprve uvést do styku s kyselinovým vyluhovadlem, aby se odstranily určité kovy, například hliník, pak se může proprat vodou, potom uvést do styku s žíravým vyluhovadlem k odstranění jiných kovů, například křemíku a znovu

proprát, čímž vznikne poměrně čistý oxid hlinitý. Mimoto lze podle vynálezu rozemílání a vyluhování několikrát opakovat, čímž vznikne aluminový materiál s vysokou čistotou.

Vyluhovadlo nebo soustava vyluhovadel se volí především pro svou schopnost rozpouštět nebo odstraňovat jeden nebo několik určitých nealuminových materiálů, které jsou přítomné v rozemletém polykrystalickém keramickém produktu. Tyto nealuminové materiály obsahují především kovy, odvozené z nezoxidovaného hliníku jako základního kovu, z legovacích příměsí základního kovu, z dotovacích kovů nebo z kovů, vznikajících redukcí dotovacích příměsí, například Si z SiO_2 . Vyluhovadlo nebo soustavu vyluhovadel je tedy třeba volit s ohledem na tyto nealuminové materiály. Nezreagovaný hliník, přítomný v produktu oxidační reakce, lze například účinně odstranit kyselinou, například 50% kyselinou chlorovodíkovou. Ke zrychlení postupu nebo ke zlepšení jeho účinnosti lze polykrystalický keramický produkt, rozemletý na částice a smíchaný s určitým vyluhovadlem, promíchávat a/nebo zahřívat. Kromě nezoxidovaného hliníku obsahuje rozmělněný produkt oxidační reakce typicky jeden nebo několik kovů, které vznikají rozkladem dotovacích příměsí. Když se například použije jako příměsí křemíku nebo látky obsahující křemík, nelze nealuminový kov, to znamená křemík, účinně odstranit kyselým médiem. V důsledku toho je k odstranění těchto materiálů nezbytné druhé vyluhovadlo, například alkalické, jako je roztok žíravé soli. Je však třeba dbát na to, aby při použití několika oddělených vyluhovadel nevznikla taková směs nebo kombinace, která by byla nebezpečná, nebo naopak zhoršila účinnost vyluhování. Tomu lze zabránit například vhodným propráním v rozpouštědle, například v deionizované vodě. Vyluhování jedním nebo několika vyluhovadly trvá tak dlouho, až se rozpustí nebo odstraní v podstatě veškerý nealuminový materiál. Tím vznikne oxid hlinitý, jehož čistota neklesne pod 99,9 % hmotnosti a s výhodu pod 99,99 % hmotnosti.

Je známo, že přidáváním dotovacích příměsí ve spojení s hliníkem jako základním kovem se může příznivě ovlivnit oxidační reakce. Funkce dotovacích příměsí závisí na řadě faktorů, odlišných od samotného dotovacího materiálu. Mezi tyto faktory patří například požadovaný konečný produkt, kombinace příměsí, použití vnější příměsí v kombinaci s legující příměsí, koncentrace příměsí, oxidační prostředí a pracovní podmínky.

Příměs, používaná ve spojení s hliníkem jako základním kovem, může být přidávána jako legovací složka do hliníku, může se nanášet alespoň na část povrchu hliníku jako základního kovu, nebo lze použít kombinace těchto opatření. Rovněž lze použít legující příměsí v kombinaci s vnější příměsí. Zdroj příměsí lze například vytvořit tak, že pevné těleso z příměsí se umístí do styku s alespoň částí povrchu hliníku jako základního kovu. Na povrch hliníku lze například položit tenkou tabulku křemenného skla. Když se hliník jako základní kov, který může být vnitřně dotován hořčíkem, překryje materiálem, obsahujícím křemík, a taví v oxidační atmosféře, to znamená v případě hliníku ve vzduchu při teplotě 850 až 1450 °C, s výhodou mezi 900 až 1350 °C, dochází k růstu polykrystalického keramického materiálu. V případě, kdy se příměs nanáší z vnějšku alespoň na část povrchu hliníku jako základního kovu, roste polykrystalická struktura z oxidu hlinité-

ho obecně za vrstvu příměsí, to znamená do větší hloubky, než je příměs. Ve všech případech lze nanést na povrch základního kovu jednu nebo několik příměsí. Mimoto lze nedostatečnou koncentraci příměsí, legující základní kov, vyrovnat příslušnou příměsí, uloženou z vnějšku na hliník jako základní kov.

Vhodné příměsi pro základní kov tvořený hliníkem, zejména ve spojení se vzduchem jako okysličovadlem, zahrnují například kovový hořčík a kovový zinek, a to ve vzájemné kombinaci nebo ve spojení s jinými, dále uvedenými příměsemi. Tyto kovy nebo jejich vhodné zdroje lze přidávat jako legující příměsi do základního kovu na bázi hliníku v jednotlivé koncentraci 0,1 až 10 % hmotnosti, vztaženo k celkové hmotnosti dotovaného kovu. Koncentrace v tomto rozmezí podněcují začátek keramického růstu, podporují dopravu kovu a příznivě ovlivňují morfologii růstu vznikajícího produktu oxidační reakce. Rozmezí koncentrace jakékoliv příměsí závisí na kombinaci příměsí a na reakční teplotě.

Mezi příměsí, které účinně podporují růst produktu oxidační reakce z oxidu hlinitého při oxidaci hliníku jako základního kovu patří dále křemík, germanium, cín a olovo, zejména v kombinaci s hořčíkem. Jedna nebo několik těchto příměsí, nebo jejich vhodný zdroj se leguje do hliníku jako základního kovu při jednotlivé koncentraci 0,5 až 15 % hmotnosti celkové slitiny. Výhodnější kinetiky růstu a morfologie růstu produktu lze však dosáhnout při koncentraci příměsí v rozmezí 1 až 10 % hmotnosti, vztaženo ke hmotnosti dotované slitiny. Olovo jako příměs se zpravidla přidává jako legovací složka do základního kovu na bázi hliníku při teplotách alespoň 1000 °C, protože se špatně rozpouští v hliníku. Když se však přidávají i jiné legovací příměsi, například cín, zlepší se rozpustnost olova, takže lze legovat při nižších teplotách.

Ve spojení se základním kovem lze použít jedné nebo několika příměsí. Například v případě hliníku jako základního kovu a vzduchu jako okysličovadla tvoří obzvláště výhodnou kombinaci příměsí hořčík a křemík, nebo hořčík, zinek a křemík. V těchto případech je výhodné rozmezí koncentrace hořčíku 0,1 až 3 % hmotnosti, zinku 1 až 6 % hmotnosti a křemíku 1 až 10 % hmotnosti.

Mezi příměsí vhodné pro hliník jako základní kov patří dále sodík a lithium, kterých lze použít jednotlivě nebo v kombinaci s jednou nebo několika jinými příměsemi, což závisí na provozních podmínkách. Sodíku a lithia se používá v nepatrných množstvích řádu ppm, například 100 až 200 ppm, a lze jich používat samotných, společně nebo v kombinaci s jinými příměsemi. Dalšími vhodnými příměsemi je vápník, bor, fosfor, yttrium a prvky vzácných zemin, jako je cer, lanthan, praseodym, neodým a samarium, i v tomto případě zejména v kombinaci s jinými příměsemi.

Příměsové materiály, které se nanášejí z vnějšku, se obvykle ukládají na část povrchu základního kovu jako stejnoměrný povlak. Množství příměsí je účinné v širokém rozmezí, vztaženo k množství základního kovu, na který je příměs nanášena: v případě hliníku neukázaly pokusy ani horní ani dolní mez. Když se například použije pro základní kov na bázi hliníku a vzduch nebo kyslík jako okysličovadlo křemíku ve formě oxidu křemičitého, nanášeného z vnějšku, nepatrná množství asi 0,00003 g křemíku na 1 g základ-

ního kovu, nebo asi 0,0001 g křemíku na 1 cm² obnaženého povrchu základního kovu, spolu s druhou příměsí, obsahující zdroj hořčíku a/nebo zinku, dochází k růstu polykrystalického keramického produktu. Rovněž bylo zjištěno, že keramickou strukturu lze vyrobit ze základního kovu na bázi hliníku při použití vzduchu nebo kyslíku jako okysličovadla, použije-li se jako příměsí oxidu hořečnatého v množství větším než asi 0,0008 g hořčíku na 1 g základního kovu a v množství větším než asi 0,003 g hořčíku na 1 cm² plochy základního kovu, na kterou byl oxid hořečnatý nanesen. Zdá se, že zvětšení množství příměsového materiálu do jisté míry zkracuje reakční dobu, nezbytnou ke vzniku keramického kompozitu, ovšem tato doba závisí také na typu příměsí, na základním kovu a na reakčních podmínkách. Zvýšení množství příměsového materiálu má ovšem za následek, že déle trvá vyluhovací operace, při které se odstraňuje příměsový materiál, obsažený v kompozitu.

Když je základním kovem hliník, vnitřně dotovaný hořčíkem, a oxidačním médiem vzduch nebo kyslík, bylo pozorováno, že hořčík alespoň částečně oxiduje ze slitiny při teplotách asi 820 až 950 °C. V takových případech soustavy dotované hořčíkem tvoří hořčík oxid hořečnatý a/nebo spinel, tedy hlinitan hořečnatý, na povrchu roztavené hliníkové slitiny, a během růstu keramického tělesa zůstávají tyto hořečnaté sloučeniny převážně na počáteční oxidové ploše slitiny základního kovu, to znamená na "iniciační ploše" rostoucí keramické struktury. V takových soustavách dotovaných hořčíkem vzniká tedy kromě struktury na bázi hliníku ještě tenká vrstva hlinitanu hořečnatého na iniciační ploše. Kde je to žádoucí, lze tuto iniciační plochu snadno odstranit broušením, obráběním, leštěním nebo otryskáváním dřív, než se polykrystalický keramický produkt rozemílá.

Keramický produkt lze například vyrobit z hliníkové slitiny, která obsahuje 10 % křemíku a 3 % hořčíku a zahřívá se ve vzduchu na 1200 °C. Vzniklé keramické těleso se rozmělní na zrnitost asi 197 ok/cm. Rozemletý produkt oxidační reakce se uvede do styku s 50% roztokem kyseliny chlorovodíkové v deionizované vodě na dobu 24 hodin a neustále se promíchává. Materiál se pak propere deionizovanou vodou a potom uvede do styku s 50% roztokem hydroxidu sodného v deionizované vodě znovu na dobu 24 hodin. Poté se materiál několikrát promývá deionizovanou vodou během 24 hodin a odebere se vzniklý materiál s velice čistým oxidem hlinitým.

Dalším způsobem podle vynálezu se těleso z výplně na bázi oxidu hlinitého umístí do prostředí, obsahujícího kyslík, do sousedství zdroje hliníku jako základního kovu, který obsahuje některou nebo některé z uvedených příměsí. Uspořádání se provede tak, aby výplň ležela v cestě růstu produktu oxidační reakce. Soustava může sestávat například z tyček z hliníkové slitiny, ponořené v žárovzdorném kelímku, v němž jsou umístěna zrna nebo prášek, například směs mullitu a oxidu hlinitého. Celá soustava se zahřívá, například na 1150 °C, čímž vznikne kompozit, který obsahuje velice čistý oxid hlinitý, dále hliník, křemík a jiné stopové kovy. Vzniklý kompozit se rozemele, vyluhuje kyselinou, promývá vodou, potom vyluhuje alkalickými roztoky a znova promyje vodou, čímž vzniknou zrna nebo prášek z oxidu hlinitého s vysokou čistotou.

Podle dalšího příkladu provedení byl obdélníkový ingot o rozměrech 228 x 101 x 38 mm z hliníkové slitiny, která měla jmenovité hmotnostní složení 2,4 % Mg a nejvýše 0,5 % Si a Fe, vložen do žárovzdorné nádoby, obsahující lože žárovzdorných částic oxidu hlinitého tak, že plocha ingotu o rozměrech 228 x 101 mm zůstala volná pro působení oxidačního činidla. Na tuto volnou plochu ingotu byla disperzně nanесena tenká vrstva zrn z oxidu křemičitého s velikostí - 55 ok/cm jako příměs. Soustava byla vložena do pece, opatřené otvorem, kudy proudil neustále čerstvý vzduch, a zahřívána během 10 hodin na 1125 °C. Pec byla udržována na teplotě 1250 °C po dobu 165 hodin a potom zchlazena během 10 hodin. Vzniklé keramické těleso bylo rozmělněno rozdrčením mezi ocelovými deskami přibližně na velikost částic - 79 ok/cm. Přibližně 250 g rozmělněného materiálu bylo vloženo do litrové kádinky, která obsahovala 500 ml 50% roztoku kyseliny chlorovodíkové, což je vhodné vyluhovací pro nezoxidovaný hliník a železné kovy. Roztok byl zahřát přibližně na teplotu 85 °C a promícháván po dobu 48 hodin. Roztok kyseliny byl odlit a materiál byl proprán deionizovanou vodou. Potom se popsaná extrakce opakovala, avšak s použitím 500 ml 50% roztoku hydroxidu sodného, což je vhodné vyluhovací pro křemík. Materiál pak byl důkladně promyt deionizovanou vodou a vzniklý oxid hlinitý odebrán.

Produkt z oxidu hlinitého, vyrobený způsobem podle vynálezu, může být užitečný při výrobě slinovaných keramických předmětů nebo jako lešticí prostředek. V takových předmětech má oxid hlinitý účelně rozměr asi 197 ok/cm, nebo je jemnější, s výhodou 1 μm nebo ještě menší.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby materiálu, tvořeného převážně oxidem hlinitým, při kterém se připraví těleso kompozitní struktury působením oxidačního činidla na roztavený hliník, obsahující kovové složky, popřípadě za přítomnosti výplně na bázi oxidu hlinitého, a toto těleso se rozmělní, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na získané částice působí alespoň jedním vyluhovacím činidlem po dobu dostatečnou k odstranění nebo rozpuštění nealuminových materiálů do koncentrace alespoň 99,9 % hmotnostních oxidu hlinitého v produktu, který se nakonec izoluje.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že výplní je produkt, vznikající při aluminotermické redukci.
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se působí alespoň jedním činidlem, vybraným ze skupiny, zahrnující HF, HBr, H_2SO_4 , NH_3 , H_3PO_4 , NaOH, KOH, NH_4OH .
4. Způsob podle nároků 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se rozmělněný materiál uvádí postupně do styku s jednotlivými činidly.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rozmělnění a vyluhování se nejméně jednou opakuje s vloženým promytím vodou.

Konec dokumentu
