

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 462 A5**5(51) **C 04 B 35/10****C 04 B 35/60****C 04 B 35/70****PATENTAMT der DDR**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 04 B / 306 635 6
(31) 907,934(22) 03.09.87
(32) 16.09.86(44) 06.06.90
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Newkirk, Marc S., US

(73) Lanxide Technology COMP. LP, Newark, Delaware 19711, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen reinem Tonerde-Material

(55) Aluminiumoxid; Reinheit; Oxydationsreaktionsprodukt; Grundmetall; Oxydationsmittel; Dampfphase; Auslaugung; Säure; Base; Aluminium

(57) Ein Verfahren für die Erzeugung eines Aluminiumoxids mit hoher Reinheit, welches umfaßt die Bildung eines Oxydationsreaktionsproduktes aus einem Aluminiumausgangsmetall und einem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel, die Zerkleinerung des entstehenden Keramikkörpers und das Auslaugen jeglicher Nichtaluminiumoxidmaterialien daraus, und die Gewinnung des besagten im wesentlichen reinen Aluminiumoxidmaterials.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumoxidmaterials, das im wesentlichen besteht aus dem Oxydationsreaktionsprodukt eines Aluminiumausgangsmetalls und eines sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittels, wobei das Aluminiumoxidmaterial gekennzeichnet ist durch eine Reinheit von nicht weniger als 99,9 Masseanteil Aluminiumoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - a) die Erhitzung des Aluminiumausgangsmaterials auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumausgangsmetalls, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Oxydationsreaktionsproduktes zwecks Bildung eines Körpers aus geschmolzenem Aluminiumausgangsmetall, und bei der Temperatur reagiert der Körper des geschmolzenen Aluminiumausgangsmetalls mit dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel zur Bildung von Aluminiumoxid aus dem Oxydationsreaktionsprodukt; das Halten zumindest eines Teiles des Oxydationsreaktionsproduktes in Kontakt mit und zwischen dem Körper des geschmolzenen Aluminiumausgangsmetalls und dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel, um geschmolzenes Aluminiumausgangsmetall durch das Oxydationsreaktionsprodukt zum sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel hinzuziehen, so daß sich weiterhin Oxydationsreaktionsprodukt bildet an der Grenzfläche zwischen dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel und dem vorher gebildeten Oxydationsreaktionsprodukt, und das Fortsetzen der Reaktion über einen Zeitraum hinweg, der ausreicht, um einen Keramikkörper zu erzeugen, der aus Aluminiumoxid und metallischen Bestandteilen besteht und
 - b) die Zerkleinerung des Keramikkörpers, und
 - c) die Zuführung eines oder mehrerer Laugungsmittel und das in Kontaktbringen des zerkleinerten Materials mit den Laugungsmitteln über einen Zeitraum hinweg, der ausreicht, um Nichtaluminiumoxidmaterialien aus dem Aluminiumoxid zu entfernen oder durch Auflösen zu eliminieren, und
 - d) die Gewinnung des im wesentlichen reinen Aluminiumoxidmaterials.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laugungsmittel eine oder mehrere Säuren umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Laugungsmittel eine oder mehrere Basen umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Laugungsmittel eine oder mehrere Säuren und eine oder mehrere Basen umfaßt und bei dem zusätzlich das Laugungsmittel der Reihe nach mit dem zerkleinerten Material in Kontakt gebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der Gewinnung des Aluminiumoxids in Schritt (D) weiterhin umfaßt die Zerkleinerung des gewonnenen Aluminiumoxids zu einer kleineren Teilchengröße und nachfolgendes in Kontaktbringen des zerkleinerten Aluminiumoxids mit den Laugungsmitteln, um weiterhin die Nichtaluminiumoxidmaterialien zu entfernen, und die Gewinnung des sich ergebenden Aluminiumoxids.
6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säuren ausgewählt werden von der Gruppe, die besteht aus HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃ und H₃PO₄.
7. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Basen ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus NaOH, KOH und NH₄OH.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säuren Aqua regia (Königswasser) umfassen.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure eine Mischung aus HNO₃ und HF umfaßt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Initiierungsschicht auf einer Oberfläche des Keramikkörpers erzeugt wird und diese Schicht dann vor dem Schritt (B) entfernt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Initiierungsschicht einen Spinell umfaßt.

12. Verfahren für die Erzeugung eines Aluminiumoxidmaterials, das im wesentlichen aus (a) dem Oxydationsreaktionsprodukt eines Aluminiumausgangsmetalls und eines sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittels besteht, (b) Aluminiumoxid, das erzeugt wurde durch die aluminothermische Reduktion eines oder mehrerer Bestandteile eines Füllstoffs und, wahlweise, (c) Aluminiumoxid, aus dem zumindest ein Teil des besagten Füllstoffs direkt besteht, welches Aluminiumoxidmaterial, **dadurch gekennzeichnet** ist, daß es eine Reinheit von nicht weniger als 99,9 Massenanteil Aluminiumoxid besitzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:
 - a) Das Positionieren des Aluminiumausgangsmetalls neben einer durchlässigen Masse aus Oxidfüllstoff, der ausgewählt wurde aus der Gruppe, die aus einem aluminothermischen Reduktionsfüllstoff besteht, wobei Aluminiumoxid zumindest einen Teil des Füllstoffs ausmacht und einen Teil von den Mischungen aus ihm, und die Orientierung des Ausgangsmetalls und des Oxidfüllstoffs in bezug aufeinander so, daß die Bildung des Oxydationsreaktionsproduktes in einer Richtung vor sich geht auf die Masse des Oxidfüllstoffs zu und in diese hinein;
 - b) Das Erhitzen des Ausgangsmetalls auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Oxydationsreaktionsproduktes zur Bildung eines Körpers aus geschmolzenem Ausgangsmetall, und das Reagieren des geschmolzenen Ausgangsmetalls mit dem Oxydiermittel bei der Temperatur zwecks Bildung des Oxydationsreaktionsproduktes, und bei der Temperatur das Halten zumindestens eines Teils des Oxydationsreaktionsproduktes in Kontakt mit und Erstrecken zwischen dem Körper des geschmolzenen Metalls und dem Oxydiermittel, um geschmolzenes Metall durch das Oxydationsreaktionsprodukt zu ziehen in Richtung auf das Oxydiermittel und hin zur benachbarten Masse des Oxidfüllstoffs und in diese hinein, so daß sich weiterhin ein Oxydationsreaktionsprodukt bildet innerhalb der Masse des Oxidfüllstoffs an der Grenzfläche zwischen dem Oxydiermittel und dem vorher gebildeten Oxydationsreaktionsprodukt, und das Fortsetzen der Reaktion über einen Zeitraum hinweg, der ausreicht, um zumindest einen Teil des besagten Oxidfüllstoffs innerhalb des Oxydationsreaktionsproduktes einzuschließen, um einen Keramikkörper zu erzeugen, der aus Aluminiumoxid und metallischen Bestandteilen besteht;
 - c) Das Zerkleinern des Keramikkörpers;
 - d) Die Zuführung eines oder mehrerer Laugungsmittel und das in Kontaktbringen des zerkleinerten Materials mit den Laugungsmitteln über einen Zeitraum hinweg, der ausreicht, um Nichtaluminiumoxidmaterialien aus dem Aluminiumoxid zu entfernen oder durch Auflösen zu eliminieren;
 - e) Die Gewinnung des im wesentlichen reinen Aluminiumoxidmaterials.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Initiierungsschicht auf einer Oberfläche des Keramikkörpers erzeugt wird und diese Schicht dann vor dem Schritt (c) entfernt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Initiierungsschicht einen Spinell umfaßt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1; 10; 11; 12; 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sauerstoffhaltige Dampfphasenoxydiermittel Luft umfaßt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1; 10; 11; 12; 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Dopemittel verwendet wird im Zusammenhang mit Aluminiumausgangsmetall.
17. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Laugungsmittel eine oder mehrere Säuren umfaßt.
18. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Laugungsmittel eine oder mehrere Basen umfaßt.
19. Aluminiumoxidmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, daß es erzeugt wird durch das Verfahren eines der Ansprüche 1; 10; 11; 12; 13 oder 14, wobei das Aluminiumoxidmaterial keine andere Phase an seinen Korngrenzen besitzt.
20. Aluminiumoxidmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, daß es erzeugt wird durch das Verfahren eines der Ansprüche 1; 10; 11; 12; 13 oder 14, wobei das Aluminiumoxidmaterial die Eigenschaft des intragranularen Bruchs aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Erzeugung eines weitestgehend reinen Aluminiumoxids. Insbesondere bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren für die Herstellung eines weitestgehend reinen Aluminiumoxids, das gewonnen wird aus dem zerkleinerten und gereinigten Produkt eines ungewöhnlichen Oxydationsreaktionsprozesses unter Verwendung eines Aluminiumausgangsmetalls und eines sauerstoffhaltigen Gases. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren für die Verbesserung der Qualität eines Aluminiumoxids mit geringer Reinheit zur Erzielung eines Aluminiumoxidproduktes mit größerer Reinheit.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die nachstehend aufgeführten US-Patentanmeldungen beschreiben neue Verfahren für die Herstellung eines selbsttragenden Keramikkörpers durch Oxydation eines Grundmetalls zur Bildung eines polykristallinen Materials eines Oxydationsreaktionsproduktes und wahlweise metallischen Bestandteilen:

- A) US-Patentanmeldung Nr. 818943, eingereicht am 15. 1. 1986, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 776964, eingereicht am 17. 9. 1985, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 705787, eingereicht am 26. 2. 1985, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 591392, eingereicht am 16. 3. 1984, alle unter dem Titel „Neue keramische Materialien und Verfahren für die Herstellung derselben“, und
- B) US-Patentanmeldung Nr. 822999, eingereicht am 27. 1. 1986, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 776965, eingereicht am 17. 9. 1985, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 747788, eingereicht am 25. 6. 1985, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 632636, eingereicht am 20. 7. 1984, alle unter dem Titel „Verfahren für die Herstellung selbsttragender Keramikmaterialien“, und
- C) US-Patentanmeldung Nr. 819397, eingereicht am 17. 1. 1986, die eine teilweise Fortsetzung ist der US-Patentanmeldung Nr. 697876, eingereicht am 4. 2. 1985, beide unter dem Titel „Verbundkeramikartikel und Verfahren für die Herstellung derselben“.

Sämtliche Offenbarungen aller vorstehend genannten US-Patentanmeldungen sind durch Bezugnahme herein enthalten. Wie in diesen US-Patentanmeldungen ausgeführt wird, werden neuartige polykristalline Keramikmaterialien oder polykristalline keramische Verbundwerkstoffe hergestellt durch die Oxydationsreaktion zwischen einem Ausgangsmetall und einem Dampfphasenoxydan, das heißt einem verdampften oder normalerweise gasförmigen Material, als oxydierende Atmosphäre. Das Verfahren wird generell offenbart in den vorstehend genannten US-Patentanmeldungen (A). Gemäß diesem generellen Prozeß wird ein Ausgangsmetall, zum Beispiel Aluminium, auf eine erhöhte Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Oxydationsreaktionsproduktes, erhitzt, um einen Körper aus geschmolzenem Ausgangsmetall zu bilden, der nach Kontakt mit einem Dampfphasenoxydan reagiert, um das Oxydationsreaktionsprodukt zu bilden. Bei dieser Temperatur befindet sich das Oxydationsreaktionsprodukt oder zumindest ein Teil davon in Kontakt mit dem Oxydan und erstreckt sich zwischen ihnen, und geschmolzenes Metall wird durch das gebildete Oxydationsreaktionsprodukt zum Oxydan hingezogen oder transportiert. Das transportierte geschmolzene Metall bildet durch den Kontakt mit dem Oxydan an der Oberfläche des vorher gebildeten Oxydationsreaktionsproduktes ein zusätzliches Oxydationsreaktionsprodukt. Im weiteren Verlauf des Prozesses wird weiteres Metall transportiert durch diese Bildung eines polykristallinen Oxydationsreaktionsproduktes, wodurch es kontinuierlich zum „Wachstum“ einer keramischen Struktur miteinander verbundener Kristalliten kommt. Der sich ergebende Keramikkörper kann metallische Bestandteile enthalten, wie beispielsweise nichtoxydierte Bestandteile des Ausgangsmetalls und/oder Poren. In dem Falle, in dem ein Oxid als Oxydationsreaktionsprodukt erzielt wird, sind Sauerstoff oder Gasmischungen, die Sauerstoff enthalten (einschließlich Luft), geeignete Oxydiermittel, wobei Luft aus offensichtlichen wirtschaftlichen Gründen gewöhnlich vorzugsweise benutzt wird. Die Oxydation wird aber in ihrem breitestem Sinne in allen im gemeinschaftlichen Besitz befindlichen Patentanmeldungen und in dieser Anmeldung angewendet und bezieht sich darauf, daß ein Metall an ein Oxydan Elektronen abgibt oder mit einem Oxydan Elektronen teilt, das aus einem oder mehreren Elementen und/oder Verbundstoffen bestehen kann.

In bestimmten Fällen kann ein Ausgangsmetall die Anwesenheit eines oder mehrerer Dopemittel erfordern, um das Wachstum des Oxydationsreaktionsproduktes günstig zu beeinflussen oder zu erleichtern, und die Dopemittel werden beigelegt als Legierungsbestandteile des Ausgangsmetalls. Zum Beispiel werden im Falle von Aluminium als Ausgangsmetall und Luft als Oxydiermittel Dopemittel, wie beispielsweise Magnesium und Silizium, um nur zwei aus einer größeren Gruppe von Dope-Werkstoffen zu nennen, mit Aluminium legiert und als Ausgangsmetall verwendet. Das daraus entstehende Oxydationsreaktionsprodukt umfaßt Aluminiumoxid, und zwar typischerweise Alpha-Aluminiumoxid.

Die vorstehend aufgeführten US-Patentanmeldungen (B) enthüllen eine Weiterentwicklung, die auf der Entdeckung basiert, daß geeignete Wachstumsbedingungen, wie sie oben beschrieben worden sind, für Ausgangsmetalle, die den Einsatz von Dopemitteln erfordern, bewirkt werden können durch das Aufbringen von einem oder mehreren Dope-Werkstoffen auf die Oberfläche oder Oberflächen des Ausgangsmetalls, wodurch die Notwendigkeit vermieden wird, das Ausgangsmetall mit Dope-Werkstoffen zu legieren, beispielsweise Metallen, wie Magnesium, Zink und Silizium in dem Falle, in dem Aluminium das Ausgangsmetall ist und Luft das Oxydiermittel. Mit dieser Weiterentwicklung ist es möglich, handelsübliche Metalle und Legierungen zu verwenden, die ansonsten die ordnungsgemäß gedopten Zusammensetzungen nicht enthalten oder besitzen würden. Diese Entdeckung ist auch in der Hinsicht von Vorteil, daß das keramische Wachstum erzielt werden kann auf einer oder mehreren ausgewählten Flächen der Oberfläche des Ausgangsmetalls anstatt auf unterschiedslose Art und Weise, so daß das Verfahren wirkungsvoller angewendet werden kann, indem man zum Beispiel nur eine Oberfläche oder nur einen Abschnitt (Abschnitte) einer Oberfläche eines Ausgangsmetalls dopt. Somit beschreiben die vorstehend aufgeführten US-Patentanmeldungen die Produktion von Aluminiumoxid als ein Oxydationsreaktionsprodukt, das leicht „gezüchtet“ werden kann bis zu relativ großen Größen, die dann als nützliche Quelle für Aluminiumoxidprodukte dienen können. Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren für die Erzielung eines weitgehend reinen Aluminiumoxids, das gewonnen wird aus einem Aluminiumoxid, das durch den vorstehend genannten Oxydationsreaktionsprozeß erzeugt werden kann, bei dem ein Aluminiumausgangsmetall mit einem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel reagiert.

Neuartige keramische Verbundstrukturen und Verfahren für ihre Herstellung werden offenbart und beansprucht in den vorstehend aufgeführten US-Patentanmeldungen (C), in denen die Oxydationsreaktion benutzt wird, um keramische Verbundstrukturen zu erzeugen, die einen im wesentlichen inaktiven Füllstoff umfassen, der durch die polykristalline keramische Grundmasse infiltriert wird. Ein Ausgangsmetall, das neben eine Masse durchlässigen Füllstoffs positioniert wird, wird erhitzt, um einen Körper aus geschmolzenem Ausgangsmetall zu bilden, das auf die oben beschriebene Weise mit einem Dampfphasenoxydan reagiert, um ein Oxydationsreaktionsprodukt zu bilden. Während das Oxydationsreaktionsprodukt wächst und in das benachbarte Füllstoffmaterial eindringt, wird geschmolzenes Ausgangsmetall durch das vorher gebildete Oxydationsreaktionsprodukt in die Masse des Füllstoffs hineingezogen und reagiert mit dem Oxydan, um ein zusätzliches Oxydationsreaktionsprodukt an der Oberfläche des vorher gebildeten Produktes zu bilden, wie dies vorstehend beschrieben worden ist. Das im Ergebnis dessen anwachsende Oxydationsreaktionsprodukt dringt in den Füllstoff ein oder umschließt ihn und führt zur Bildung einer keramischen Verbundstruktur aus einer polykristallinen keramischen Matrix, die den Füllstoff umschließt. So bildet sich zum Beispiel im Falle der Verwendung von gedoptem Aluminium als Ausgangsmetall, Luft als Oxydiermittel und Aluminiumoxidteilchen oder -pulver als durchlässiger Füllstoff auf die oben beschriebene Art und Weise ein Verbundstoff, der typischerweise im wesentlichen aus Aluminiumoxidteilchen in einer Aluminiumoxidmatrix besteht, in der verschiedene metallische Bestandteile verstreut angeordnet sind.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wurde entdeckt, daß in dem Verfahren der Züchtung eines Aluminiumoxidoxydationsreaktionsproduktes als einer Matrix durch ein Aluminiumoxidfüllstoffmaterial in dem Falle, in dem relativ unreine Formen von Aluminiumoxidfüllstoffen verwendet werden, insbesondere solche, die Silikate enthalten, diese während des Prozesses mit dem Ausgangsaluminiummetall reagieren, wobei sich reineres Aluminiumoxid und verringerte Mengen metallischer Bestandteile, wie beispielsweise Silizium, ergeben. Demzufolge kann das Verfahren Aluminiumoxid hoher Reinheit aus einer Aluminiumoxidquelle niedriger Reinheit erzeugen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung eines Aluminiumoxids hoher Reinheit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung hochreinen Aluminiumoxids darzulegen und ein Aluminiumoxidmaterial auf einfache Weise verfahrensgemäß herzustellen.

In einer Verkörperung dieser Erfindung wird ein Aluminiumausgangsmetall erhitzt in Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittels, um einen Körper aus geschmolzenem Aluminiummetall zu bilden. Wenn das geschmolzene Aluminiummetall mit dem Oxydiermittel in Kontakt kommt, entsteht Aluminiumoxid als Oxydationsreaktionsprodukt. Die Prozeßbedingungen werden weiterhin aufrechterhalten, um fortlaufend geschmolzenes Metall durch das gebildete Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt zum Oxydiermittel zu ziehen, um damit kontinuierlich Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt an der Grenzfläche zwischen dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel und dem vorher gebildeten Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt zu bilden. Das Heizen erfolgt bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumausgangsmetalls, aber unterhalb der Temperatur des Aluminiumoxidoxydationsreaktionsproduktes. Das Heizen wird so lange fortgesetzt, wie erforderlich ist, um einen polykristallinen Aluminiumoxidkeramikkörper zu erzeugen. Der Körper kann ein oder mehrere aluminiumoxidfreie metallische Materialien, wie beispielsweise nichtoxydiertes Ausgangsmetall oder Dopemittel oder auch beide enthalten. Diese Erfindung basiert auf der Entdeckung, daß im wesentlichen sämtliche Nichtaluminiumoxid-Materialien, die sich in dem polykristallinen keramischen Produkt ergeben, das auf die oben erörterte Weise erzeugt wird, a) von den Oberflächen her zugänglich sind, indem zuerst das keramische Produkt zerkleinert wird, und b) hauptsächlich metallisch sind und nicht keramisch. Die Nichtaluminiumoxid-Materialien werden dann aus dem keramischen Körper extrahiert, aufgelöst oder dispergiert durch ein oder mehrere Laugungsmittel, sei es Gas oder eine Flüssigkeit, die nachstehend bezeichnet werden als „Laugungsmittel“ und „Laugung“.

Eine Reihe von Laugungsstufen können wünschenswert sein, wobei typischerweise zwischen jedem Laugungsvorgang eine Waschung mit Wasser erfolgt.

Das dadurch erhaltene polykristalline Material wird durch Zermahlen, Pulverisieren oder dergleichen auf eine geeignete Partikelgröße oder einen Bereich von Partikelgrößen zerkleinert. Das resultierende Material wird dann in Kontakt gebracht mit einem oder mehreren Laugungsmitteln oder einer Reihe von Laugungsmitteln, wie beispielsweise Säuren, Basen oder anderen geeigneten Lösungsmitteln, je nach der Verunreinigung, wodurch Nichtaluminiumoxidmaterialien, wie beispielsweise nichtoxydiertes Aluminiummetall, Legierungsbestandteile des Ausgangsmetalls, von Dopemitteln stammende Metalle oder Kombinationen aller vorstehenden Stoffe aus dem Aluminiumoxidmaterial entfernt werden. Dieser Laugungsprozeß wird so lange fortgesetzt, wie erforderlich ist, um die vorstehend genannten Nichtaluminiumoxidmaterialien aus dem zerkleinerten polykristallinen Produkt zu entfernen, so daß ein Aluminiumoxidmaterial mit einer Reinheit von nicht weniger als 99,9 Ma.-% Aluminiumoxid und vorzugsweise von 99,99 oder noch reiner gewonnen werden kann.

Ein Merkmal, das bezüglich der Aluminiumoxide entdeckt worden ist, die mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugt werden, besteht darin, daß diese Aluminiumoxide extrem saubere Korngrenzen haben, in denen keine andere Phase vorhanden ist. Dieser Faktor bringt mit sich die Eigenschaft eines intragranularen Bruchs in den Materialien, eine Eigenschaft, die oftmals in vielen auf die herkömmliche Weise erzeugten Aluminiumoxiden nicht anzutreffen ist. Eine solche Eigenschaft bei Aluminiumoxiden ist in Zusammenhang gebracht worden mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften in bestimmten Anwendungsfällen, wie beispielsweise Schleifmitteln und Poliermitteln.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Mittel für die Bildung hochreinen Aluminiumoxids geliefert nicht nur durch die Oxydationsreaktion des Ausgangsaluminiummetalls, sondern durch die Qualitätsverbesserung eines Aluminiumoxidpartikelproduktes niedriger Qualität durch die gleichzeitige aluminothermische Reduktion anderer Oxidverunreinigungen in einem solchen Produkt während des Oxydationswachstumsprozesses. In diesem Fall wird ein Aluminiumausgangsmetall positioniert und orientiert bezüglich einer durchlässigen Masse eines auf Aluminiumoxid basierenden Füllstoffmaterials bei Anwesenheit eines Oxydiermittels (typischerweise Luft), so daß die Bildung des Oxydationsreaktionsproduktes erfolgt in Richtung auf die Masse des Füllstoffs und in diese hinein. Das Wachstum des Oxydationsreaktionsproduktes erfolgt in eine Richtung auf die Masse des Füllstoffs zu und in diese hinein. Das wachsende Oxydationsreaktionsprodukt dringt in die Masse des Füllstoffes ein oder umschließt sie, wodurch eine Aluminiumoxid/metallische Verbundstoffkeramikstruktur gebildet wird. Der auf Aluminiumoxid basierende Füllstoff kann locker oder gebunden sein und charakterisiert sein durch Poren, Öffnungen oder trennende Räume, und das Bett oder die Masse ist durchlässig für das Dampfphasenoxydan und das Wachstum des Oxydationsreaktionsproduktes. So wie es hier und in den nachfolgenden Ansprüchen benutzt wird, bedeutet der Begriff „Füllstoff“ oder „Füllstoffmaterial“ entweder eine homogene auf Aluminiumoxid basierende Zusammensetzung oder eine heterogene auf Aluminiumoxid basierende Zusammensetzung aus zwei oder mehreren Materialien.

Das Oxydationsreaktionsprodukt wächst hinein in den Füllstoff ohne Unterbrechung oder Verdrängung der Füllstoffbestandteile, die einen Aluminiumoxid/Metall-Verbundstoff bilden. Oxid-Verunreinigungen in dem auf Aluminiumoxid basierenden Füllstoff werden reduziert durch aluminothermische Reduktion, um reinere Aluminiumoxidbestandteile und Metallbestandteile zu erzielen. Der entstehende Aluminiumoxid/Metall-Verbundstoff wird dann zermahlen oder anderweitig zerkleinert, und seine metallischen Verunreinigungen werden durch Laugen mit Laugungsmitteln entfernt, so daß sich ein äußerst reines Aluminiumoxidpartikelprodukt ergibt. In dieser Spezifikation und in den im Anhang aufgeführten Ansprüchen haben die folgenden Begriffe die folgende Bedeutung:

„Keramik“ darf nicht unzulässigerweise so verstanden werden, daß es sich nur um einen keramischen Körper im klassischen Sinne handelt, daß heißt in dem Sinne, daß er vollständig aus nichtmetallischen und anorganischen Werkstoffen besteht, vielmehr bezieht sich der Begriff auf einen Körper, der vorwiegend keramisch ist, entweder in bezug auf seine Zusammensetzung oder auf die vorherrschenden Eigenschaften, obgleich der Körper geringere oder auch wesentliche Mengen eines oder mehrerer metallischer Bestandteile enthalten kann, die von dem Aluminiumausgangsmetall stammen oder vom Dopemittel oder dem Füllstoff reduziert worden sind, meistens typischerweise innerhalb des Bereiches von ungefähr 1 bis 40 Vol.-%, er kann aber auch noch mehr Metall enthalten.

„Oxydationsreaktionsprodukt“ bedeutet ein oder mehrere Metalle in irgendeinem oxydierten Stadium, bei dem das Metall (die Metalle) Elektronen an ein anderes Element, einen Verbundstoff oder eine Kombination davon abgegeben hat oder mit diesen geteilt hat. Dementsprechend umfaßt ein „Oxydationsreaktionsprodukt“ gemäß dieser Definition auch das Produkt der Reaktion des Aluminiumausgangsmetalls mit Sauerstoff.

„Oxydiermittel“, „Dampfphasenoxydiermittel“ oder dergleichen, welcher Begriff beinhaltet, daß das Oxydan ein spezielles Gas oder Dampf enthält oder darstellt, bedeutet ein Oxydan, bei dem das identifizierte Gas oder der Dampf das einzige oder vorherrschende oder zumindest das wesentliche Oxydationsmittel des Ausgangsmetalls unter den Bedingungen ist, die in der benutzten oxydierenden Umgebung erzielt werden. So ist zum Beispiel, obgleich Stickstoff der Hauptbestandteil von Luft ist, der Sauerstoffgehalt der Luft das einzige Oxydationsmittel für das Ausgangsmetall, weil Sauerstoff ein wesentlich stärkeres Oxydationsmittel ist als Stickstoff. Aus diesem Grunde gehört die Luft zur Definition eines „sauerstoffhaltigen Gas-“ Oxydiermittels.

„Ausgangsmetall“ bezieht sich auf das Metall, das heißt Aluminium, das der Vorläufer für das polykristalline Oxydationsreaktionsprodukt ist, und es umfaßt dieses Metall als ein relativ reines Metall, ein handelsübliches Metall mit Verunreinigungen und/oder Legierungsbestandteilen oder eine Legierung, bei der dieser Metallvorläufer der wichtigste Bestandteil ist; und wenn Aluminiummetall als Ausgangsmetall genannt wird, so muß man sich beim Lesen diese Definition vor Augen halten, sofern der Kontakt nichts anderes besagt.

In Übereinstimmung mit einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das Aluminiumausgangsmetall (das typischerweise gedopt ist, wie nachstehend noch ausführlicher dargelegt wird) als Vorläufer des Aluminiumoxidoxydationsreaktionsproduktes zu einem Block, Barren, Stab, einer Platte oder dergleichen geformt und in ein inertes Bett, einen Tiegel oder einen anderen feuerfesten Behälter getan. Dieser Behälter mit seinem Inhalt wird in einen Ofen gestellt, dem ein sauerstoffhaltiges Dampfphasenoxydiermittel zugeführt wird. Diese Anordnung wird erhitzt auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumoxidoxydationsreaktionsproduktes, aber oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumausgangsmetalls, wobei die Temperaturen im allgemeinen ungefähr liegen zwischen 850 bis 1450°C, was noch besser ist, zwischen ungefähr 900 und 1350°C. Innerhalb dieses verwendbaren Temperaturbereiches bildet sich ein Körper oder ein Schmelzbad aus geschmolzenem Metall, und bei Kontakt mit dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel reagiert das geschmolzene Aluminiummetall und bildet eine Schicht, die aus einem Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt besteht. Jedoch in bestimmten Fällen, in denen ein Dopemittelmaterial, wie beispielsweise Magnesium, benutzt wird im Zusammenhang mit dem Aluminiumausgangsmetall, kann der Bildung des Aluminiumoxidoxydationsreaktionsproduktes vorausgehen die Bildung einer dünnen Spinellschicht, wie beispielsweise Magnesiumaluminatspinell (wie dies nachstehend noch ausführlicher dargelegt werden wird). Wenn es weiterhin der oxydierenden Umgebung ausgesetzt wird, so wird das geschmolzene Metall fortlaufend in das vorher gebildete Oxydationsreaktionsprodukt hineingezogen und durch dieses hindurchgezogen in die Richtung des Dampfphasenoxydiermittels. Bei Kontakt mit dem Oxydiermittel reagiert das geschmolzene Aluminiummetall und bildet zusätzliches Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt, und bildet somit einen ständig dicker werdenden Körper aus Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt, während metallische Bestandteile im polykristallinen Aluminiumoxidmaterial verteilt bleiben. Die Reaktion des geschmolzenen Aluminiummetalls mit dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel wird fortgesetzt, bis das Aluminiumoxidoxydationsreaktionsprodukt bis zu einer gewünschten Grenze gewachsen ist, und sie wird wünschenswerterweise so lange fortgesetzt, wie erforderlich ist, damit das gesamte oder fast das gesamte Aluminiumausgangsmetall mit dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel reagiert. Der entstehende keramische Aluminiumoxidgekörper wird auf eine gewünschte Teilchengröße zerkleinert mit Hilfe herkömmlicher Verfahren, wie beispielsweise Zermahlen in einer Prallmühle, einer Walzenmühle, Zerkleinern durch Walzenbrecher oder dergleichen.

Wie oben ausgeführt worden ist, kann das entstehende keramische Produkt metallische Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel nichtoxydiertes Aluminiumausgangsmetall, Legierungsbestandteile des Ausgangsmetalls oder Dopemittelmaterialien. Die Metallmenge kann in einem weiten Bereich von 1 bis 40 Vol.-% und manchmal darüber hinaus variieren, was weitestgehend abhängt von dem Grad der Umwandlung des Aluminiumausgangsmetalls, das in dem Prozeß verwendet wird und/oder der Art und Menge des Dopemittels oder der Dopemittel, die verwendet werden.

Typischerweise ist es wünschenswert, daß im wesentlichen das gesamte Aluminiumausgangsmetall mit dem sauerstoffhaltigen Dampfphasenoxydiermittel reagiert, um die Menge des Aluminiumausgangsmetalls, die nachfolgend im Solventextraktionsverfahren entfernt werden muß, möglichst gering zu halten. Darüber hinaus läßt sich das Oxydationsreaktionsprodukt gewöhnlich leichter brechen, als die Metallbestandteile, die demzufolge als größere Teilchen zurückbleiben können. Demzufolge minimiert oder verringert eine Begrenzung der Metallmenge, die in dem keramischen Körper vorhanden ist, die Arbeit, die erforderlich ist, um den Keramikkörper zu zerkleinern und den Aufwand, der mit dem Solventextraktionsverfahren verbunden ist. In manchen Fällen kann es wünschenswert sein, als erstes die größeren Partikel aus Metall von dem Oxydationsreaktionsprodukt physisch zu trennen, wie beispielsweise durch Sieben vor dem Extraktionsschritt, um den Verarbeitungsaufwand, der bei diesem Verfahren erforderlich ist, zu vermindern.

Das zerkleinerte Oxydationsreaktionsprodukt wird dann mit einem oder mehreren Laugungsmitteln oder einer Reihe von Laugungsmitteln in Kontakt gebracht, um die Nichtaluminiumoxidmaterialien, die bei der Bildung des Keramikkörpers entstehen, aus dem Aluminiumoxid zu entfernen, aufzulösen, zu verteilen oder dergleichen.

Ein Laugungsmittel kann eine Säure umfassen, eine Säuremischung, Base oder Alkali, eine Basenmischung oder ein anderes Lösungsmittel, das dazu geneigt ist, das jeweilige Nichtaluminiumoxidmaterial aufzulösen oder zu eliminieren, beispielsweise Aluminiummetall oder Dopemittelmetall, ohne daß dadurch die Qualität des Aluminiumoxidproduktes ernsthaft beeinträchtigt wird. Ein Laugungsmittel kann aus einer Flüssigkeit bestehen, beispielsweise einer Säurelösung, einem Gas oder Dampf, beispielsweise Chlorgas, oder aus anderen gestaltlosen Medien, so zum Beispiel überkritischen Solventsysteinen. Darüber hinaus können mehr als ein Laugungsmittel nacheinander benutzt werden, um verschiedene Nichtaluminiumoxidmaterialien zu entfernen, die jeweils leichter und/oder wirksamer mit einem speziellen Laugungsmittel entfernt werden können, das nicht geeignet ist, andere vorhandene Nichtaluminiumoxidmaterialien zu entfernen. So kann zum Beispiel das zerkleinerte polykristalline Keramikprodukt, das reaktionsloses Aluminium und Silizium als Dopemittel im Oxydationsreaktionsprozeß enthält, als erstes mit einem Säure-Laugungsmittel in Kontakt gebracht werden, um bestimmte Metalle (wie zum Beispiel Aluminium) zu entfernen, mit Wasser gewaschen werden, dann mit einem kautischen Laugungsmittel in Kontakt gebracht werden, um andere Metalle zu entfernen (zum Beispiel Silizium), wiederum mit Wasser gewaschen werden, und man erhält schließlich ein relativ reines Aluminiumoxid. Darüber hinaus kann gemäß der vorliegenden Erfindung die Zerkleinerungs- und Laugungsoperation einmal oder mehrere Male mit dem gleichen polykristallinen Produkt wiederholt werden, um ein Aluminiumoxidmaterial mit einer größeren Reinheit zu erzielen.

Ein Laugungsmittel oder eine Reihe von Laugungsmitteln wird hauptsächlich im Hinblick auf seine Fähigkeit gewählt, eines oder mehrere der jeweiligen Nichtaluminiumoxidmaterialien aufzulösen oder zu entfernen, die in dem zerkleinerten polykristallinen Keramikprodukt vorhanden sind. Am typischsten ist es, daß diese Nichtaluminiumoxidmaterialien Metalle umfassen, die vom nichtoxydierten Aluminiumausgangsmetall stammen, Legierungsverunreinigungen von dem Ausgangsmetall, Dopemittelmetall oder Metalle, die aus der Reduktion der Dopemittelmaterialien stammen (zum Beispiel Si aus SiO_2). Aus diesem Grunde muß man bei der Auswahl eines Laugungsmittels oder einer Reihe von Laugungsmitteln die jeweiligen Nichtaluminiumoxidmaterialien berücksichtigen. So kann zum Beispiel reaktionsfreies Aluminiummetall, das in dem Oxydationsreaktionsprodukt vorhanden ist, wirksam mit einer Säure entfernt werden, wie etwa 50%iger HCl. Um den Prozeß zu beschleunigen oder die Wirksamkeit des Prozesses zu erhöhen, kann der Laugungsansatz, der aus dem zerkleinerten polykristallinen Keramikprodukt und aus dem damit in Kontakt gebrachten jeweiligen Laugungsmittel besteht, umgerührt und/oder erhitzt werden. Zusätzlich zum nichtoxydierten Aluminium erhält das zerkleinerte Oxydationsreaktionsprodukt typischerweise ein oder mehrere Metalle, die von den Dopemittelmaterialien stammen. In manchen Fällen kann es vorkommen, zum Beispiel bei Verwendung von Silizium oder eines Dopemittel, das Silizium enthält, daß ein Säuremedium das Nichtaluminiumoxidmetall (zum Beispiel Silizium) auf zufriedenstellende Weise entfernt. Aus diesem Grunde ist ein zweites Laugungsmittel, wie beispielsweise ein Alkali (zum Beispiel Natronlauge), erforderlich, um diese Materialien zu entfernen. Es ist aber notwendig, vorsichtig vorzugehen, wenn man eine Reihe verschiedener Laugungsmittel verwendet, um eine Mischung oder Kombination aus Laugungsmitteln zu vermeiden, die gefährlich sein kann oder die gewünschte Wirksamkeit des Laugungsprozesses zunichte macht, eine Sachlage, die zum Beispiel verhindert werden kann durch eine geeignete Reinigung, beispielsweise eine Solventwaschung (beispielsweise entionisiertes Wasser). Das polykristalline Keramikprodukt wird mit dem Laugungsmittel oder einer Reihe von Laugungsmitteln so lange in Kontakt gebracht, bis im wesentlichen sämtliche Nichtaluminiumoxidmaterialien durch Auflösung oder anderweitig entfernt worden sind. Auf diese Weise erhält man das Aluminiumoxidmaterial, das eine Reinheit aufweist, die typischerweise nicht niedriger ist als 99,9 Ma.-% Aluminiumoxid und vorzugsweise nicht niedriger als 99,99 Ma.-%.

Wie in den US-Patentanmeldungen dargelegt worden ist, kann die Hinzufügung von Dopemittelmaterialien im Zusammenhang mit dem Aluminiumausgangsmetall den Oxydationsreaktionsprozeß günstig beeinflussen. Die Funktion oder Funktionen des Dopemittelmaterials können von einer Reihe von Faktoren abhängen, die mit dem Dopemittelmaterial selbst nichts zu tun haben. Zu diesen Faktoren gehören zum Beispiel das gewünschte Endprodukt, die jeweilige Dopemittelkombination in Fällen, in denen zwei oder mehr Dopemittel verwendet werden, die Verwendung eines äußerlich angewendeten Dopemittels in Kombination mit einem legierten Dopemittel, die Konzentration des Dopemittels, die oxydierende Umgebung und die Prozeßbedingungen. Das Dopemittel oder die Dopemittel, die zusammen mit dem Aluminiumausgangsmetall (1) verwendet werden, können benutzt werden als Legierungsbestandteile des Aluminiumausgangsmetalls, oder (2) sie können zumindest an einem Abschnitt der Oberfläche des Aluminiumausgangsmetalls angewendet werden, oder eine beliebige Kombination der Verfahren (1) und (2) kann verwendet werden. Zum Beispiel kann ein legiertes Dopemittel verwendet werden in Kombination mit einem äußerlich angewandten Dopemittel. Eine Dopemittelquelle kann hergestellt werden, indem ein starrer Dopemittelkörper in Kontakt gebracht wird mit mindestens einem Teil der Oberfläche des Aluminiumausgangsmetalls. So kann beispielsweise eine dünne Folie aus siliziumhaltigem Glas auf eine Oberfläche des Aluminiumausgangsmetalls gelegt werden. Wenn das

Aluminiumausgangsmetall (das innen mit Mg gedopt sein kann), auf das das siliziumhaltige Material plaziert worden ist, in einer oxydierenden Umgebung geschmolzen wird (zum Beispiel im Falle von Aluminium in Luft, zwischen ungefähr 850°C und ungefähr 1450°C, vorzugsweise im Bereich von ungefähr 900°C bis ungefähr 1350°C), so findet ein Wachstum des polykristallinen keramischen Materials statt. Im Falle, in dem das Dopemittel äußerlich angewendet wird an mindestens einem Teil der Oberfläche des Aluminiumausgangsmetalls, wächst die polykristalline Aluminiumoxidstruktur im allgemeinen wesentlich über die Dopemittelschicht hinaus (das heißt über die Tiefe der angewandten Dopemittelschicht hinaus). In jedem Falle können ein oder mehrere Dopemittel äußerlich an der Oberfläche des Ausgangsmetalls angewendet werden. Darüber hinaus können jegliche Konzentrationsmängel der innerhalb des Ausgangsmetalls legierten Dopemittel erhöht werden durch zusätzliche Konzentration des jeweiligen Dopemittels (der jeweiligen Dopemittel), das äußerlich an dem Aluminiumausgangsmetall angewendet wird.

Zu den brauchbaren Dopemitteln für ein Aluminiumausgangsmetall, insbesondere in Fällen, wo Luft als Oxydiermittel dient, gehören beispielsweise Magnesiummetall und Zinkmetall, in Kombination miteinander oder in Kombination mit anderen nachstehend beschriebenen Dopemitteln. Diese Metalle oder eine geeignete Quelle dieser Metalle können Legierungsbestandteile des auf Aluminium basierenden Ausgangsmetalls sein in Konzentrationen, die jeweils zwischen ungefähr 0,1 bis 10Ma.-% schwanken, bezogen auf die Gesamtmasse des sich ergebenden gedopten Metalls. Es scheint, daß Konzentrationen innerhalb dieses Bereiches das keramische Wachstum auslösen, den Metalltransport steigern und die Wachstumsmorphologie des entstehenden Oxydationsreaktionsproduktes günstig beeinflussen. Der Konzentrationsbereich eines jeden Dopemittels hängt von solchen Faktoren ab, wie der Dopemittelkombination und der Prozeßtemperatur.

Weitere Dopemittel, die wirksam eingesetzt werden können für das Wachstum des polykristallinen Aluminiumoxydationsreaktionsproduktes aus Aluminiumausgangsmetallsystemen, sind beispielsweise Silizium, Germanium, Zinn und Blei, besonders wenn sie in Kombination mit Magnesium verwendet werden. Eines oder mehrere dieser anderen Dopemittel, oder eine geeignete Quelle dieser Dopemittel wird mit dem Aluminiumausgangsmetallsystem legiert in Konzentrationen, die jeweils zwischen ungefähr 0,5 und ungefähr 15Ma.-% der gesamten Legierung betragen; es lassen sich aber eine wünschenswertere Wachstumskinetik und Wachstumsmorphologie erzielen mit Dopemittelkonzentrationen im Bereich von ungefähr 1 bis 10Ma.-% der gesamten Ausgangsmetallegierung. Blei als Dopemittel wird im allgemeinen als Legierungsbestandteil mit dem auf Aluminium basierenden Ausgangsmetall bei einer Temperatur von mindestens 1000°C verschmolzen, um seine geringe Löslichkeit in Aluminium auszugleichen, aber die Hinzufügung von anderen Legierungsbestandteilen, wie beispielsweise Zinn, erhöht im allgemeinen die Löslichkeit von Blei und macht es möglich, daß die Legierungsmaterialien bei einer niedrigeren Temperatur hinzugefügt werden.

Ein oder mehrere Dopemittel können zusammen mit dem Ausgangsmetall verwendet werden. So gehören beispielsweise im Falle eines Aluminiumausgangsmetalls mit Luft als Oxydiermittel zu den besonders brauchbaren Dopemittelkombinationen (a) Magnesium und Silizium oder (b) Magnesium, Zink und Silizium. In derartigen Beispielen liegt eine empfehlenswerte Magnesiumkonzentration in dem Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 3Ma.-%, für Zink in dem Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 6Ma.-% und bei Silizium in dem Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 10Ma.-%.

Weitere Beispiele für Dopemittelmaterien, die geeignet sind für ein Aluminiumausgangsmetall umfassen Natrium und Lithium, die einzeln verwendet werden können oder in einer Kombination mit einem oder mehreren anderen Dopemitteln, je nach den Prozeßbedingungen. Natrium und Lithium können in sehr kleinen Mengen im ppm-Bereich eingesetzt werden, typischerweise in Mengen von ungefähr 100 bis 200 Teilchen pro Million, und beide können jeweils allein oder zusammen oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Dopemitteln eingesetzt werden. Kalzium, Bor, Phosphor, Yttrium und Seltenerdmetalle, wie Zr, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium sind ebenfalls brauchbare Dopemittel, und dies wiederum besonders in den Fällen, in denen sie in Kombination mit anderen Dopemitteln angewendet werden. Wenn sie äußerlich angewendet werden, so werden die Dopemittelmaterien gewöhnlich an einem Abschnitt einer Oberfläche des Ausgangsmetalls angewendet, indem sie darauf gleichmäßig aufgetragen werden. Die Menge des Dopemittels ist wirksam in einem weiteren Bereich bezüglich der Menge des Ausgangsmetalls, auf dem sie angewendet wird, und im Falle von Aluminium war es in Experimenten nicht möglich, entweder eine obere oder eine untere Wirksamkeitsgrenze festzustellen. Wenn zum Beispiel Silizium verwendet wird in Form von Siliziumdioxid, das äußerlich angewendet wird als Dopemittel für ein auf Aluminium basierendes Ausgangsmetall, wobei Luft oder Sauerstoff als Oxydiermittel verwendet wird, so führen so geringe Mengen, wie 0,00003g Silizium pro Gramm Ausgangsmetall oder ungefähr 0,0001g Silizium pro Quadratzentimeter Einwirkungsfläche des Ausgangsmetalls zusammen mit einem zweiten Dopemittel, das eine Magnesium- und/oder Zinkquelle besitzt, zu einem Wachstum der polykristallinen Keramik. Man hat ebenfalls herausgefunden, daß eine keramische Struktur erzielt werden kann aus einem auf Aluminium basierenden Ausgangsmetall mit Luft oder Sauerstoff als Oxydiermittel unter Verwendung von MgO als Dopemittel in einer Menge, die größer ist als ungefähr 0,0008g Mg pro Gramm zu oxydierendes Ausgangsmetall und größer als 0,003g Mg pro Quadratzentimeter der Ausgangsmetalloberfläche, an der das MgO angewendet wird.

Es scheint, daß zu einem gewissen Grad eine Erhöhung der Menge des Dopemittelmaterials zu einer Verminderung der Reaktionszeit führt, die erforderlich ist, um den Keramikverbundstoff zu erzeugen, aber dies hängt von solchen Faktoren ab, wie dem Dopemitteltyp, dem Ausgangsmetall und den Reaktionsbedingungen. Eine Erhöhung der Menge des Dopemittelmaterials, das verwendet wird, führt aber typischerweise zu einer verlängerten Verarbeitungszeit beim Laugen, wenn es um das Entfernen des verwendeten Dopemittelmaterials geht.

In Fällen, in denen das Ausgangsmetall Aluminium ist, das innerlich mit Magnesium gedopt ist, und in denen das oxydierende Medium Luft oder Sauerstoff ist, ist beobachtet worden, daß das Magnesium zumindest teilweise aus der Legierung herausoxydiert worden ist bei Temperaturen, die ungefähr zwischen 820 und 950°C lagen. In diesen Fällen, bei mit Magnesium gedopten Systemen, bildet das Magnesium ein Magnesiumoxid und/oder eine Magnesiumaluminiumspinelphase an der Oberfläche der geschmolzenen Aluminiumlegierung, und während des Wachstumsprozesses verbleiben derartige Magnesiumverbindungen hauptsächlich an der anfänglichen Oxidoberfläche der Ausgangsmetallegierung (das heißt der „Initiierungsoberfläche“) in der wachsenden Keramikstruktur. Demzufolge wird bei solchen mit Magnesium gedopten Systemen eine auf Aluminiumoxid basierende Struktur erzeugt zusätzlich zu der relativ dünnen Schicht Magnesiumaluminatspinel an der Initiierungsoberfläche. In Fällen, in denen dies gewünscht wird, kann diese Initiierungsoberfläche leicht entfernt werden durch Schleifen, Zerspanen, Polieren oder Sanden, bevor das polykristalline Keramikprodukt zerkleinert wird.

Ausführungsbeispiel

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Keramikkörper hergestellt mit Hilfe des Verfahrens, das mitgeteilt wird in der US-Patentanmeldung (A), auf die vorstehend bereits hingewiesen worden ist, und bei dem eine Aluminiumlegierung mit 10% Silizium und 3% Magnesium in Anwesenheit von Luft bei 1200°C erhitzt wird. Der entstehende Keramikkörper wird zerkleinert auf eine Teilchengröße von ungefähr minus 500 Korngröße. Das zerkleinerte Oxydationsreaktionsprodukt wird in Kontakt gebracht mit einer 50%igen Chlorwasserstoffsäure-/entionisierten Wasserlösung für einen Zeitraum von 24 Stunden, in dem fortlaufend umgerührt wird. Das Material wird mit entionisiertem Wasser ausgewaschen und danach 24 Stunden lang mit einer 50%igen Natriumhydroxid-/entionisierten Wasserlösung in Kontakt gebracht. Das Material wird danach mehrere Male 24 Stunden lang mit entionisiertem Wasser ausgewaschen, und das entstehende Aluminiumoxidmaterial hoher Reinheit wird entnommen.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Körper oder eine Masse auf Aluminiumoxid basierenden Füllstoffmaterials in eine sauerstoffhaltige Umgebung gebracht neben irgendeine Aluminiumausgangsmetallquelle mit geeigneten Dopemitteln, wie oben beschrieben, so daß sie im Wege des daraufhin entstehenden Oxydationsreaktionsproduktwachstums liegt. Die Kombination könnte zum Beispiel bestehen aus einem Stab aus einer 5052-Aluminiumlegierung submers in einem feuerfesten Schiffchen, das eine Umgebung aus Partikelpulver oder -körnern enthält, wie etwa eine Mullit-/Aluminiumoxidmischung. Die Kombination wird erhitzt, wie zum Beispiel auf 1150°C, und es entsteht ein Verbundstoff, der hochreines Aluminiumoxid, Aluminium, Silizium und andere Spurenelemente enthält. Der entstehende Verbundstoff wird zerkleinert, mit Säure angelaut, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkali gelaugt, und wiederum mit Wasser gewaschen, um danach ein Aluminiumoxidentkörner oder -pulver mit hoher Reinheit zu ergeben.

In einem weiteren Beispiel wird ein rechteckiger Block einer Aluminiumlegierung 5052 (mit einer nominellen Zusammensetzung von 2,4 Ma.-% Mg und nicht mehr als 0,5 Ma.-% Si und Fe) in den Abmessungen $9 \times 4 \times 1 - \frac{1}{2}$ Zoll in ein feuerfestes Gefäß getan, das ein Bett aus feuerfesten Aluminiumoxidteilchen (El Alundum, von Norton Co, 90 Korngröße) enthält, so daß eine $22,86 \text{ cm} \times 10,16 \text{ cm}$ messende rechteckige Fläche der Atmosphäre ausgesetzt wird. Eine dünne Schicht Siliziumdioxidteilchen (~ 140 Korngröße), die als Dopemittel dient, wird über die freiliegende Fläche des Blocks verteilt. Diese Anordnung wird in einen Ofen getan, der eine Öffnung besitzt, durch die ein kontinuierlicher Luftstrom fließen kann und wird 10 Stunden lang bis auf 1125°C erhitzt. Der Ofen wird 165 Stunden lang auf einer Temperatur von 1250°C gehalten und dann 10 Stunden lang abgekühlt. Der entstehende Keramikkörper wird entnommen und zerkleinert durch Zermahlen zwischen Stahlplatten, bis eine ungefähre Teilchengröße im Bereich von ~ 200 Korngröße erzielt worden ist. Dann werden ungefähr 250 g des zerkleinerten Materials in einen 1-l-Becher getan, der 500 ml einer 50%igen HCl-Lösung enthält, die ein geeignetes Laugungsmittel für das nichtoxydierte Aluminium und Eisenmetall darstellt. Diese Lösung wird erhitzt auf ungefähr 85°C und in Bewegung gehalten, indem sie 48 Stunden lang umgerührt wird. Die Säurelösung wird dekantiert, und das Material wird mit entionisiertem Wasser gespült. Als nächstes wird die oben beschriebene Extraktionsprozedur wiederholt, aber mit 500 ml 50%iger NaOH, einem geeigneten Laugungsmittel für das Silizium. Das Material wird gründlich mit entionisiertem Wasser gespült, und das Aluminiumoxid wird entnommen.

Das Aluminiumoxidprodukt der vorliegenden Erfindung kann nutzbringend verwendet werden bei der Produktion gesinterter Keramikartikel oder als Poliermittel. Für derartige Artikel hat das Aluminiumoxid wünschenswerterweise eine Korngröße von ungefähr 500 oder feiner, und noch mehr vorzuziehen ist eine Korngröße von ungefähr einem Mikrometer oder weniger.