(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 900197 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 900197

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C04B 35/65
C04B 35/52
C04B 35/58

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.01.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.01.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.07.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.01.1989 US 296773

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Lanxide Technology Company LP,** Tralee Industrial Park, Newark, Del. 19711, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Newkirk, Marc S.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tuotettuja tuotteita
Förfarande för tillverkning av frittstående kroppar samt produkter gjorda därmed

Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tuotettuja tuotteita

Tämä keksintö liittyy yleisesti uuteen menetelmään vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi ja sillä tehtyihin uusiin tuotteisiin. Tarkemmin määrätyssä muodossaan tämä keksintö liittyy menetelmään vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi, jotka käsittävät yhtä tai useampaa booripitoista yhdistettä, esim. boridia tai boridia ja karbidia, saattamalla sula perusmetalli reaktiivisesti tunkeutumaan boorikarbidia ja ainakin yhtä booria luovuttavaa ainetta (ts. booripitoista ainetta) sekä hiiltä luovuttavaa ainetta (ts. hiilipitoista ainetta) ja valinnaisesti yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta sisältävään petiin tai massaan kappaleen muodostamiseksi.

Viime vuosina on esiintynyt yhä kasvavaa kiinnostusta keraamien käyttämiseksi rakenteissa, jotka historiallisesti on toteutettu metalleilla. Painoa tälle kiinnostukselle on tuonut keraamien ylivoimaisuus verrattuna metalleihin, määrättyjen ominaisuuksien, kuten korroosion kestävyyden, kovuuden, kulutuskestävyyden, kimmomodulin ja tulenkestävyyden osalta.

Pääasiallisena rajoituksena keraamien käytössä sellaisiin tarkoituksiin ovat kuitenkin haluttujen keraamisten rakenteiden toteutettavuus ja tuotantokustannukset. Keraamisten boridikappaleiden tuottaminen esimerkiksi kuumapuristuksella, reaktiosintrauksella ja reaktio-kuumapuristuksella tunnetaan hyvin. Kuumapuristuksen osalta tiivistetään halutun boridin hienoja jauhehiukkasia suuressa lämpötilassa ja paineessa. Reaktiokuumapuristus sisältää esimerkiksi boorin tai metalliboridin tiivistämisen yhdessä sopivan metallia sisältävän jauheen kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa. US-patentissa 3,937,619 kuva-

taan boridikappaleen valmistamista kuumapuristamalla jauhemaisen metallin ja jauhetun diboridin sekoitusta, ja US-patentissa 4,512,946 kuvataan keraamijauheen ja boorin sekä metallihydridin kuumapuristamista boridikomposiitin muodostamiseksi.

Nämä kuumapuristusmenetelmät vaativat kuitenkin erityiskäsittelyä ja kallista laitteistoa, ne ovat rajoitettuja tuotetun keraamikappaleen koon ja muodon osalta, ja niihin liittyy tyypillisesti alhaisia prosessin tuottavuuksia ja suuria valmistuskustannuksia.

Keraamien käyttämisessä rakennesovellutuksiin on toisena pääasiallisena rajoituksena lisäksi se, että keraameilta yleensä puuttuu sitkeys (ts. vaurioiden sietokyky, tai säröilynkestävyys). Tämä ominaisuus johtaa yleensä keraamien äkilliseen, helposti aiheutettavaan täydelliseen murtumiseen sovellutuksissa, joihin sisältyy hyvin kohtuullisia vetojännityksiä. Tällainen puuttuva sitkeys on erityisen yleinen monoliittisilla keraamisilla boridikappaleilla.

Edellä mainitun ongelman voittamiseksi eräänä lähestymistapana on ollut yritys keraamien käyttöön yhdessä metallien kanssa, esimerkiksi kermeteinä tai metallimatriisikomposiitteina. Tämän tunnetun lähestymistavan tarkoituksena on aikaansaada keraamin (esim. kovuus ja/tai jäykkyys) ja metallin (esim. muovattavuus) parhaiden ominaisuuksien yhdistelmä. US-patentissa 4,585,618 selitetään menetelmää kermetin valmistamiseksi, jolloin hiukkasmaisten reagoivien aineiden reaktioseoksen massa, joka reagoi tuottaen sintratun vapaasti seisovan kappaleen, saatetaan reagoimaan ollessaan kosketuksessa sulaan metalliin. Sula metalli tunkeutuu ainakin tuloksena olevan keraamikappaleen osaan. Sellaisista reaktiosekoituksista on esimerkkinä eräs, joka sisältää titaania, alumiinia ja boorioksidia (kaikki hiukkasmuodossa), jota kuumennetaan sen ollessa kosketuk-

sessa sulan alumiinin varastoon. Reaktiosekoitus reagoi muodostaen titaanidiboridia ja alumiinioksidia keraamifaasina, johon sula alumiini tunkeutuu. Siten tässä menetelmässä reaktiosekoituksessa käytetään alumiinia pääasiassa pelkistävänä aineena. Lisäksi sulan alumiinin ulkopuolista varastoa ei käytetä edeltäjämetallin lähteenä boridia muodostavaa reaktiota varten, vaan sitä käytetään sen sijaan välineenä tuloksena olevan keraamirakenteen huokosten täyttämiseksi. Tästä on tuloksena kermetejä, joita voidaan kostuttaa ja jotka kestävät sulaa alumiinia. Nämä kermetit ovat erityisen käyttökepoisia alumiinin tuotantokennoissa osina, jotka ovat kosketuksessa tuotettuun sulaan alumiiniin, mutta jotka mieluimmin eivät kosketa sulaa kryoliittia. Lisäksi tässä menetelmässä ei lainkaan käytetä boorikarbidia.

Patenttihakemuksessa EP 0 113 249 selitetään menetelmää kermetin valmistamiseksi muodostamalla ensin paikan päällä sulaan metallifaasiin jakaantuneita keraamisen faasin hiukkasia ja ylläpitämällä sitten tätä sulaa olotilaa niin kauan, että aikaansaadaan sisäisesti kasvaneen keraamisen verkoston muodostuminen. Keraamifaasin muodostumista havainnollistetaan saattamalla titaanisuola reagoimaan boorisuolan kanssa sulassa metallissa, kuten alumiinissa. Keraaminen boridi kehittyy paikan päällä ja siitä kehittyy yhteenkasvanut verkko. Tässä ei kuitenkaan ole mitään tunkeutumista, ja lisäksi boridi muodostuu saostumana sulassa metallissa. Hakemuksen molemmat esimerkit ilmaisevat selvästi, ettei muodostunut mitään $TiAl_3$, AlB_2 tai AlB_{12} -jyviä, vaan ennemminkin muodostettiin TiB_2, jolla osoitettiin se tosiasia, ettei alumiini ole boridin edeltäjänä. Lisäksi siinä ei ole mitään ehdotusta boorikarbidin käyttämiseksi edeltäjäaineena prosessissa.

US-patentissa 3,864,154 kuvataan keraami-metalli-järjestelmää, joka on aikaansaatu tunkeutumisella. AlB_{12} -kiintokappale kyllästettiin tyhjössä sulalla alumiinilla näi-

den aineosien järjestelmän tuottamiseksi. Muita käsiteltyjä aineita olivat mm. SiB_6-Al, B-Al; B_4C-Al/Si; ja AlB_{12}-B-Al. Siinä ei kuitenkaan ole mitaan ehdotusta reaktiosta, eikä mitään ehdotusta komposiittien valmistamiseksi käyttäen reaktiota tunkeutuvan metallin kanssa tai minkaan reaktiotuotteen kanssa, joka ympäröi inerttiä täyteainetta tai joka on osana komposiittia.

US-patentissa 4.605,440 selitetään, että B_4C-Al-komposiittien saamiseksi saatetaan B_4C-Al-kiintokappale (joka on muodostettu kylmäpuristamalla B_4C- ja Al-jauheiden homogeenista sekoitusta) sintrautumaan joko tyhjössä tai argon-atmosfäärissä. Siinä ei ole sulan metallin tunkeutumista edeltäjämetallin varastosta tai määrästä esimuottiin. Lisäksi siinä ei mainita mitään reaktiotuotetta, joka ympäröi inerttiä täyteainetta sellaisten komposiittien aikaansaamiseksi, joissa käytetään hyväksi täyteaineen edullisia ominaisuuksia.

Vaikka nämä suunnitelmat kermet-aineiden tuottamiseksi joissakin tapauksissa ovat tuottaneet lupaavia tuloksia, on olemassa tehokkaampien ja taloudellisempien menetelmien yleinen tarve boridipitoisten aineiden valmistamiseksi.

Monet edellä selitetyt ongelmat, jotka liittyvät boridia sisältävien aineiden tuotantoon, on käsitelty rinnakkaisessa US-patenttihakemuksessa 073,533 nimityksellä "Process for preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby" (Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tehtyjä tuotteita).

US-patenttihakemuksen 073,533 selitystä tiivistäen vapaasti seisovia keraamikappaleita tuotetaan käyttäen hyväksi perusmetallin tunkeutumista ja reaktioprosessia (esim. reaktiivista tunkeutumista) boorikarbidin läsnäollessa. Erityisesti saatetaan sula perusmetalli tunkeutumaan boorikarbidia olevaan petiin tai massaan jossa se reagoi,

jolloin peti voi muodostua kokonaan boorikarbidista, jolloin tuloksena on vapaasti seisova kappale, joka käsittää yhtä tai useampaa perusmetallin booripitoista yhdistettä, jotka yhdisteet sisältävät perusmetallin boridia tai perusmetallin boorikarbidia, tai molempia, ja jotka tyypillisesti myös voivat sisältää perusmetallin karbidia. Selitetyksessä esitetään myös, että boorikarbidimassa, johon tunkeutumisen tulee tapahtua, voi myös sisältää yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta boorikarbidiin sekoitettuna. Vastaavasti, yhdistämällä inerttiä täyteainetta on tuloksena keraamikappale, jossa oleva perusmetallin reaktiivisen tunkeutumisen tuottama matriisi käsittää ainakin yhtä booripitoista yhdistettä, ja matriisi voi myös sisältää perusmetallin karbidia, jolloin matriisi ympäröi inerttiä täyteainetta. Havaitaan myös, että lopullinen komposiittikappaletuote molemmissa edellä selitetyissä suoritusmuodoissa (ts. täyteaineella tai ilman täyteainetta) voi sisältää alkuperäisen perusmetallin jäännösmetallia ainakin eräänä metallia olevana aineosana.

Yleisesti ottaen US-patenttihakemuksen 073,533 menetelmässä asetetaan boorikarbidia käsittävä massa sulan metallin tai metalliseoksen ainemäärän lähelle tai kosketukseen siihen, joka ainemäärä sulatetaan oleellisesti inertissä ympäristössä määrätyllä lämpötila-alueella. Sula metalli tunkeutuu boorikarbidimassaan ja reagoi boorikarbidin kanssa muodostaen ainakin yhtä reaktiotuotetta. Sula perusmetalli pystyy pelkistämään boorikarbidin ainakin osittain, muodostaen siten perusmetallin booripitoista yhdistettä (esim. perusmetallin boridia ja/tai booriyhdistettä menetelmän lämpötilaoloissa). Tyypillisesti syntyy myös perusmetallin karbidia, ja määrätyissä tapauksissa syntyy perusmetallin boorikarbidia. Ainakin osa reaktiotuotetta pidetään kosketuksessa metalliin, ja sula metalli imeytyy tai kuljetetaan kohti reagoimatonta boorikarbidia imeytymis- eli kapillaarivaikutuksella. Tämä kulkeutunut metalli muodostaa lisää perusmetallia, bori-

dia, karbidia, ja/tai boorikarbidia, ja keraamikappaleen muodostuminen jatkuu, kunnes joko perusmetalli tai boorikarbidi on kulunut loppuun, tai kunnes reaktiolämpötilaa muutetaan reaktion lämpötila-alueen ulkopuolelle. Tuloksena oleva rakenne käsittää yhtä tai useampaa seuraavista: perusmetallin boridia, perusmetallin booriyhdistettä, perusmetallin karbidia, metallia (joka on tarkoitettu käsittämään hakemuksessa 073,533 selitetyllä tavalla seokset ja metallien väliset yhdisteet), tai onteloita; tai mitä tahansa näiden yhdistelmiä. Lisäksi nämä monet faasit voivat olla yhteenliittyneitä yhdessä tai useammassa suunnassa koko kappaleessa. Booripitoisten yhdisteiden (ts. boridin ja booriyhdisteiden), hiilipitoisten yhdisteiden, ja metallifaasien lopullisia tilavuusosuuksia sekä yhteenliittymisen astetta voidaan säätää muuttamalla yhtä tai useampaa edellytystä, kuten boorikarbidikappaleen alkutiheyttä, boorikarbidin ja perusmetallin määrien suhdetta, perusmetallin seoksia, boorikarbidin laimennusta täyteaineella, lämpötilaa ja aikaa. Edullisesti boorikarbidi muuttuu perusmetallin boridiksi, perusmetallin booriyhdisteeksi (-yhdisteiksi) ja perusmetallin karbidiksi ainakin noin 50 %:sti, ja edullisimmin noin 90 %:sti.

Hakemuksessa 073,533 käytetty tyypillinen ympäristö eli atmosfääri oli sellaista, joka on suhteellisen inerttiä tai joka ei reagoi prosessin olosuhteissa. Erityisesti havaittiin, että esimerkiksi argonkaasu tai tyhjö olisivat sopivia prosessiatmosfäärejä. Lisäksi havaittiin, että kun perusmetallina käytettiin zirkoniumia, niin tuloksena oleva komposiitti käsitti zirkoniumdiboridia, zirkoniumkarbidia ja jäännöksenä zirkonium-metallia. Havaittiin myös, että käytettäessä prosessin perusmetallina alumiinia, tuloksena oli alumiiniboorikarbidi, kuten $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{12}C_2$ ja/tai $AlB_{24}C_4$, jolloin jäljelle jää alumiini-perusmetallia ja perusmetallin muita reagoimattomia ja hapettumattomia aineosia. Muut perusmetallit, joiden havaittiin soveltuvan käytettäviksi prosessioloissa, olivat

mm. pii, titaani, hafnium, lantaani, rauta, kalsium, vanadiini, niobi, magnesium ja beryllium.

Rinnakkainen US-patenttihakemus 137,044 nimityksellä "Process for Preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby" (Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tehtyjä tuotteita) on jatkohakemus hakemukselle 073,533. Hakemuksessa 137,044 selitetään, että eräissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa lisätä hiiltä luovuttavaa ainetta (ts. hiiltä luovuttavaa yhdistettä) boorikarbidipetiin tai -massaan, johon sulan perusmetallin tunkeutumisen tulee tapahtua. Erityisesti havaittiin, että hiiltä luovuttava aine voi reagoida perusmetallin kanssa muodostaen perusmetallin karbidi-faasin, joka voi muuntaa komposiittikappaleen tuloksena olevia mekaanisia ominaisuuksia verrattuna komposiittikappaleeseen, joka on tuotettu käyttämättä hiiltä luovuttavaa ainetta. Vastaavasti havaittiin, että reagoivien aineiden väkevyyksiä ja prosessioloja voitiin muuttaa tai säätää niin, että tuotetussa kappaleessa oli vaihtelevat tilavuusosuudet keraamista yhdistettä, metallia ja/tai huokoisuutta. Esimerkiksi hiiltä luovuttavaa ainetta (esim. grafiittijauhetta tai hiilimustaa) boorikarbidimassaan lisäämällä voitiin säätää perusmetalliboridin/perusmetallikarbidin suhdetta. Erityisesti, jos perusmetallina käytettiin zirkoniumia, voitiin pienentää suhdetta ZrB_2/ZrC (ts. voitiin tuottaa enemmän ZrC:tä, johtuen hiiltä luovuttavan aineen lisäämisestä boorikarbidimassaan).

Hakemuksessa 137,044 selitetään myös grafiittimuotin käyttämistä, joka sisältää sopivan määrän määrättyä kokoa ja muotoa olevia ja määrätyissä paikoissa sijaitsevia läpimeneviä reikiä, jotka toimivat tuuletusvälineenä, sallien esimerkiksi mahdollisesti esimuottiin tai täyteaineeseen jääneen kaasun poistamisen, perusmetallin reagoivan tunkeutumisrintaman tunkeutuessa esimuottiin.

Toisessa läheisessä patenttihakemuksessa, tarkemmin sanoen rinnakkaisessa US-patenttihakemuksessa 137,382 nimityksellä "A Method of Modifying Ceramic Composite Bodies By a Carburization Process and Articles Made Thereby" (Menetelmä keraamikomposiittikappaleiden ominaisuuksien muuttamiseksi hiiletysprosessissa sekä sillä tehtyjä esineitä) selitetään muita muuntamismenetelmiä. Erityisesti esitetään hakemuksessa 137,382, että patenttihakemuksen 073,533 mukaisesti valmistettua keraamikomposiittikappaletta voidaan muuttaa kohdistamalla komposiittiin kaasumuodossa olevaa hiiletysainetta. Sellaista kaasumaista hiiletysainetta voidaan tuottaa esimerkiksi upottamalla komposiittikappale grafiittiseen petiin ja saattamalla ainakin osa grafiittipedistä reagoimaan kosteuden tai hapen kanssa säädetyn atmosfäärin uunissa. Uunin atmosfäärin tulisi kuitenkin ensi sijassa käsittää tyypillisesti ei-reagoivaa kaasua, kuten argonia. Ei ole selvää, tuottaako argon-kaasussa olevat epäpuhtaudet hiiletysainetta varten välttämättömän hapen, vai toimiiko argon-kaasu pelkästään kantoaineena, joka sisältää grafiittipedissä tai komposiittikappaleessa olevien aineosien haihtumisen aiheuttamia epäpuhtauksia. Lisäksi voitaisiin kaasumaista hiiletysainetta syöttää suoraan säädetyn atmosfäärin uuniin komposiittikappaletta kuumennettaessa.

Kun kaasumaista hiiletysainetta on syötetty säädetyn atmosfäärin uuniin, tulisi järjestely suunnitella siten, että se sallii hiiletysaineen kosketuksen ainakin komposiittikappaleen pinnan osan kanssa, joka on upotettu kevyesti tiivistettyyn grafiittijauheeseen. Uskotaan, että hiiletysaineessa oleva hiili tai grafiittipedistä peräisin oleva hiili liukenee yhteenliittyneeseen zirkoniumkarbidifaasiin, joka sen jälkeen haluttaessa voi kuljettaa liuenneen hiilen oleellisesti koko komposiittikappaleeseen vakanssidiffuusioprosessilla. Hakemuksessa 137,382 selitetään lisäksi, että säätämällä aikaa, komposiittikappaleen paljastamista hiiletysaineelle ja/tai lämpötilaa,

jossa hiiletysprosessi tapahtuu, voidaan komposiittikappaleen pinnalle muodostaa hiilettynyt vyöhyke tai kerros. Sellainen prosessi voisi tuottaa kovan, kulutusta kestävän pinnan, joka ympäröi komposiittiainetta olevaa sydäntä, jolla puolestaan on suurempi metallipitoisuus ja suurempi murtolujuus.

Jos siten muodostettaisiin komposiittikappale, jossa olisi jäännöksenä perusmetallifaasia noin 5 - 30 tilavuusprosenttia, sellainen komposiittikappale voitaisiin muuntaa jälkikäteen tapahtuvalla hiiletyskäsittelyllä, niin että tuloksena olisi noin 0 - 2 tilavuusprosenttia, tyypillisesti noin 0,5 - 2 tilavuusprosenttia komposiittikappaleeseen jäävää perusmetallia.

Edellä mainittujen US-patenttihakemustemme selitykset liitetään tähän nimenomaisina viitteinä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuotetaan vapaasti seisovia kappaleita käyttäen perusmetallin tunkeutumista ja reaktioprosessia (ts. reaktiivista tunkeutumista) booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen läsnäollessa. Sula perusmetalli tunkeutuu booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen petiin tai massaan, johtaen vapaasti seisovaan kappaleeseen, joka käsittää yhtä tai useampaa perusmetallin booria sisältävää yhdistettä, jotka sisältävät perusmetallin boridia tai perusmetallin boorikarbidia tai molempia, ja tyypillisesti se myös voi sisältää perusmetallin karbidia. Vaihtoehtoisesti massa, johon tunkeutuminen tapahtuu, voi sisältää yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta sekoittuneena boorikarbidiin komposiitin tuottamiseksi reaktiivisella tunkeutumisella, joka komposiitti käsittää yhden tai useamman booripitoisen yhdisteen matriisin ja joka myös voi sisältää perusmetallin karbidia. Molemmissa suoritusmuodoissa lopullinen tuote voi sisältää metallia perusmetallin yhtenä tai useampana metalli-aineosana.

Reagoivien aineiden väkevyyksiä ja prosessin olosuhteita voidaan muuttaa tai säätää sellaisen kappaleen aikaansaamiseksi, joka sisältää vaihtelevia tilavuusprosentteja keraamista yhdistettä, metallia ja/tai huokoisuutta. Erityisesti säädetään perusmetallikarbidin määrää suhteessa perusmetallin boridin määrään, jota muodostuu reaktiivisen tunkeutumisen aikana, valitsemalla määrätyt lähtömäärät hiiltä luovuttavaa ainetta ja booria luovuttavaa ainetta. Eräissä tapauksissa saattaa lisäksi booria luovuttavan aineen (ts. booripitoisen yhdisteen) lisääminen olla toivottavaa sellaisena määrä, joka ylittää B_4C:n stökiometrisen suhteen (ts. on suurempi kuin moolisuhde 4 moolia booria suhteessa 1 mooliin hiiltä), jolloin booria luovuttava aine pystyy reagoimaan perusmetallin kanssa muodostaen perusmetallin boridifaasin, muuntaen siten komposiittikappaleen tuloksena olevia mekaanisia ominaisuuksia verrattuna kappaleeseen, joka sisältää booria ja hiiltä moolisuhteella 4:1. Samaten saattaa eräissä tapauksissa olla toivottavaa syöttää hiiltä luovuttavaa ainetta (ts. hiiltä sisältävää yhdistettä) määränä, joka ylittää B_4C:n stökiometrisen suhteen (ts. on suurempi kuin moolisuhde 1 mooli hiiltä suhteessa 4 mooliin booria), jolloin sellainen hiiltä luovuttava aine pystyy reagoimaan perusmetallin kanssa muodostaen perusmetallin karbidifaasin, muuntaen siten komposiittikappaleen tuloksena olevia mekaanisia ominaisuuksia. Reagoivien aineiden väkevyyksiä voidaan vaihdella lähes puhtaasta booria luovuttavast aineesta lähes puhtaaseen hiiltä luovuttavaan aineeseen, riippuen lopullisen kappaleen aiotusta käytöstä. Lisäksi voidaan myös prosessin olosuhteita muunnella tai säätää sellaisen kappaleen aikaansaamiseksi, joka sisältää muuttuvia tilavuusprosentteja keraamiyhdisteitä, metallia ja huokoisuutta. Siten on ilmeistä, että perusmetallin boridin määrää suhteessa perusmetallin karbidin määrään voidaan säätää useiden erilaisten aineiden tuottamiseksi moniin eri sovellutuksiin.

Lisäksi on havaittu, sen lisäksi mitä edellä on sanottu perusmetalleista, että joissakin tapauksissa saattaa erityisten perusmetalliseosten käyttäminen olla toivottavaa määrättyjen toivottavien tulosten saavuttamiseksi. On esimerkiksi havaittu, että titaani/zirkonium-seos tuottaa erittäin toivottavia vapaasti seisovia keraamikappaleita edellä kuvatulla reaktiivisella tunkeutumisprosessilla. Erityisesti, samalla tavalla kuin edellä on selitetty, saatetaan sula titaani/zirkonium-seos tunkeutumaan booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta käsittävään petiin tai massaan. Titaani/zirkonium-seoksen käyttämisestä saavutettavat erityiset edut ovat siinä, että tuloksena olevalla vapaasti seisovalla kappaleella voi olla jopa paremmat korkean lämpötilan mekaaniset ominaisuudet verrattuna sellaiseen vapaasti seisovaan kappaleeseen, joka on tehty pääasiassa zirkoniumia olevalla perusmetallilla. Vastaavasti, vaikka jompaakumpaa perusmetallia eli titaania tai zirkoniumia voitaisiin käyttää yksinään, saatetaan saavuttaa eräitä etuja kun titaani seostetaan zirkoniumiin tai kun zirkonium seostetaan titaaniin alueella, joka vaihtelee oleellisesti puhtaasta titaanista oleellisesti puhtaaseen zirkoniumiin. Kun sellainen titaani/zirkonium-seos reagoiden tunkeutuu booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta käsittävään petiin tai massaan, sisältävät tuotetut reaktiotuotteet titaaniborideja (esim. TiB_2), zirkoniumborideja (esim. ZrB_2), titaaniboorikarbideja ja zirkoniumboorikarbideja, tai näiden yhdisteiden yhdistelmiä, ja tyypillisesti ne voivat myös sisältää titaanikarbidia ja zirkoniumkarbidia. Lisäksi, kuten edellä mainittiin voi massa, johon tunkeutuminen tapahtuu, lisäksi sisältää yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta sekoitettuna booria luovuttavaan aineeseen ja hiiltä luovuttavaan aineeseen. Kaikissa näissä suoritusmuodoissa lopullinen tuote voi myös sisältää yhtä tai useampaa metallia titaani/zirkonium-seoksen yhtenä tai useampana metalli-aineosana.

Yleisesti ottaen tämän keksinnön menetelmässä asetetaan booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta käsittävä massa, joita on sekoitettu toivotussa moolisuhteessa (esim. edullisesti B:C-suhteessa noin 1:1 - noin 10:1, mutta seos voi joissakin tapauksissa lähestyä oleellisesti puhdasta booria luovuttavaa ainetta tai oleellisesti puhdasta hiiltä luovuttavaa ainetta), lähelle sulan metallin tai metalliseoksen massaa tai koskettamaan sitä, joka massa sulatetaan oleellisesti inertissä ympäristössä määrätyllä lämpötila-alueella. Sula metalli tunkeutuu massaan ja reagoi booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen kanssa muodostaen yhtä tai useampaa reaktiotuotetta. Sula perusmetalli pystyy pelkistämään booria luovuttavan aineen ainakin osittain muodostaen perusmetallin booripitoista yhdistettä, esim. perusmetallin boridia ja/tai booriyhdistettä, prosessin lämpötilaoloissa. Samaten sula perusmetalli pystyy pelkistämään hiiltä luovuttavavan aineen ainakin osittain muodostaen ainakin yhtä perusmetallin karbidifaasia. Määrätyissä tapauksissa voi myös syntyä perusmetallin boorikarbidia. Ainakin osa reaktiotuotetta pysyy kosketuksessa metalliin, ja sula metalli imeytyy tai kulkeutuu kohti reagoimatonta booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavaan aineen sekoitukseen imeytymis- eli kapillaari-ilmiön johdosta. Tämä kuljetettu metalli muodostaa lisää perusmetallin boridia, karbidia, ja/tai boorikarbidia, ja keraamikappaleen muodostuminen jatkuu, kunnes perusmetalli tai booria luovuttava aine ja/tai hiiltä luovuttava aine on käytetty loppuun, tai kunnes reaktiolämpötilaa muutetaan reaktion lämpötila-alueen ulkopuolelle. Tuloksena oleva rakenne käsittää yhtä tai useampaa seuraavista: perusmetallin boridia, perusmetallin booriyhdistettä, perusmetallin karbidia, metallia (joka tässä käytettynä on tarkoitettu sisältämään seokset ja metallien väliset yhdisteet), tai onteloita, tai näiden yhdistelmiä; ja nämä useammat faasit voivat olla yhteenliittyneitä tai yhteenliittymättä yhdessä tai useammassa dimensiossa. Booripitoisten yhdis-

teiden (ts. boridin ja booriyhdisteiden), hiilipitoisten yhdisteiden, ja metallifaasien lopullisia tilavuusosuuksia sekä yhteenliittymisen astetta voidaan säätää muuttamalla yhtä tai useampaa edellytystä, kuten boorikarbidikappaleen alkutiheyttä, boorikarbidin ja perusmetallin määrien suhdetta, perusmetallin seoksia, boorikarbidin laimennusta täyteaineella, lämpötilaa ja aikaa. Edelleen voidaan edellä mainittuja parametreja säätää niin, että tuotetaan monia erilaisia morfologisia muutoksia.

Tyypillisesti booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen massa on ainakin jonkin verran huokoista sallien perusmetallin imeytymisen reaktiotuotteen läpi. Imeytymistä esiintyy ilmeisesti joko siksi, ettei mahdollinen tilavuuden muutos reaktiossa täydellisesti sulje huokosia, joiden kautta perusmetalli jatkaa imeytymistään, tai siksi että reaktiotuote pysyy sulaa metallia läpäisevänä sellaisten tekijöiden johdosta, kuten pintaenergia, jotka tekevät ainakin osan sen raerajapinnoista perusmetallia läpäiseväksi.

Toisessa suoritusmuodossa tuotetaan komposiitti sulan perusmetallin kulkeutuessa petiin, jossa on booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen seosta, ja johon on sekoitettu yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta. Tässä suoritusmuodossa booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen sekoitus sisältyy sopivaan täyteaineeseen, joka sitten asetetaan sulan perusmetallin vierelle tai sitä koskettamaan. Tämä järjestely voidaan asettaa pedin päälle tai erilliselle pedille, jota sula metalli prosessioloissa ei oleellisesti pysty kostuttamaan, tai jonka kanssa se ei pysty oleellisesti reagoimaan. Sula perusmetalli tunkeutuu booria luovuttavan aineen - hiiltä luovuttavan aineen - täyteaineen sekoitukseen ja reagoi boorikarbidin kanssa muodostaen yhtä tai useampaa booripitoista yhdistettä. Tuloksena oleva vapaasti seisova keraami-metalli-komposiitti on tyypillisesti tiivistä mik-

rorakennetta, joka käsittää matriisin ympäröimää täyteainetta, jolloin matriisi käsittää booripitoista yhdistettä (yhdisteitä), ja se voi myös sisältää karbidia ja metallia. Vaaditaan vain pieni määrä booria luovuttavaa ainetta/hiiltä luovuttavaa ainetta edistämään reaktiivista tunkeutumisprosessia. Tuloksena olevan matriisin sisältö voi siten vaihdella sellaisesta, joka käsittää etupäässä metalli-aineosia ja jolla tällöin on määrättyjä perusmetallille tunnusomaisia ominaisuuksia, sellaisiin tapauksiin, joissa prosessissa käytetään suurta booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen väkevyyksiä, jolloin syntyy merkittävästi booria sisältävää yhdistettä (yhdisteitä) eli faasia, joka yhdessä mahdollisten hiilipitoisten yhdisteiden eli faasin kanssa voi määrätä kappaleen ominaisuudet. Täyteaine voi toimia korostaen komposiitin ominaisuuksia, pienentäen komposiitin raaka-ainekustannuksia, tai muuntaen booripitoisen yhdisteen (yhdisteiden) ja/tai hiilipitoisen yhdisteen (yhdisteiden) muodostumisreaktioiden kinetiikkaa sekä siihen liittyvää lämmön kehittymistä. Lisäksi muodostuneiden yhdisteiden tyyppiin vaikuttavat lähtöaineena olevan booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen moolisuhteet.

Toisessa suoritusmuodossa aine, johon tunkeutuminen tapahtuu, muotoillaan lopullisen komposiitin haluttua geometriaa vastaavaksi esimuotiksi. Sen jälkeen sulan perusmetallin reaktiivinen tunkeutuminen esimuottiin johtaa komposiittiin, jolla on esimuotin puhdas muoto tai lähes puhdas muoto, jolloin minimoidaan kallista lopputyöstöä ja viimeistelytoimenpiteitä. Lisäksi estoaine voi ympäröidä esimuottia lopputyöstön ja viimeistelytoimenpiteiden vähentämiseksi. Grafiittimuotin käyttäminen estoaineena on erityisen käyttökelpoista sellaisille perusmetalleille, kuten zirkonium, titaani tai hafnium, käytettäessä sitä yhdessä esimerkiksi boorikarbidia, boorinitridiä, booria ja hiiltä olevien esimuottien kanssa. Edelleen, sijoittamalla sopiva määrä määrätyn kokoisia ja muotoisia läpi-

meneviä reikiä edellä mainittuun grafiittimuottiin, vähennetään huokoisuuden määrää, jota tyypillisesti esiintyy esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistetussa komposiittikappaleessa. Tyypillisesti voidaan sijoittaa joukko reikiä muotin alaosaan, tai siihen muotin osaan, jota kohti reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuu. Reiät toimivat tuuletusvälineenä, joka sallii esimerkiksi argonkaasun poistamisen, jota on jäänyt sulkeutuneeksi esimuottiin perusmetallin reaktiivisen tunkeutumisrintaman tunkeutuessa esimuottiin.

Määritelmiä:

Tässä selityksessä ja oheisissa patenttivaatimuksissa käytettynä alla oleva termit määritellään seuraavasti:

"Perusmetalli" viittaa siihen metalliin, esim. zirkoniumiin, joka on monikiteisen hapetusreaktiotuotteen edeltäjänä, ts. perusmetallin boridin tai perusmetallin muun booriyhdisteen edeltäjänä, ja siihen sisältyy tämä metalli puhtaana tai suhteellisen puhtaana metallina, kaupallisesti saatavana metallina jossa on epäpuhtauksia ja/tai seosaineita, sekä seokseen, jossa tämä perusmetalli-edeltäjä on pääasiallisena aineosana; ja kun määrätty metalli, esim. zirkonium mainitaan perusmetallina niin osoitettu metalli pitäisi käsittää tämän määritelmän mielessä, ellei asiayhteydestä toisin ilmene.

"Perusmetallin boridi" ja "perusmetallin booriyhdisteet" merkitsevät booripitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut booria luovuttavan aineen ja perusmetallin reaktiossa, ja siihen sisältyy boorin ja perusmetallin muodostama kahta ainetta sisältävä yhdiste samoin kuin kolme tai useampaa ainetta sisältävät yhdisteet.

"Perusmetallin karbidi" tarkoittaa hiilipitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut hiiltä luovuttavan aineen ja perusmetallin reaktiossa.

Kuvio 1 on kaaviollinen sivukuvanto poikkileikkauksena, joka esittää perusmetallivalanteen upotettuna tulenkestävässä upokkaassa olevaan booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen hiukkasmassaan , keksinnön mukaista käsittelyä varten.

Kuvio 2 on kaaviollinen poikkileikkaus kokoonpanosta, jota käytettiin esimerkin 1 mukaisesti.

Kuvio 3 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkissä 1 mukaisesti muodostetusta kappaleesta.

Keksinnön mukaisesti vapaasti seisova kappale tuotetaan sulan perusmetallin reaktiivisella tunkeutumisella booria luovuttavaan aineeseen ja hiiltä luovuttavaan aineeseen, jolloin muodostuu monikiteinen keraamia sisältävä kappale, joka käsittää perusmetallin ja booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen reaktiotuotetta (-tuotteita), ja joka myös voi sisältää yhtä tai useampaa perusmetallin aineosaa. Prosessin oloissa tyypillisesti kiinteässä olomuodossa oleva booria luovuttava aine ja hiiltä luovuttava aine ovat edullisesti hienossa hiukkas- tai jauhemuodossa. Prosessin ympäristö eli atmosfääri valitaan suhteellisen inertiksi eli ei-reagoivaksi prosessin oloissa. Argon tai tyhjö esimerkiksi olisivat sopivia prosessiatmosfäärejä. Tuloksena oleva tuote käsittää yhtä tai useampaa seuraavista: a) perusmetallin boridia, b) booriyhdistettä, c) tavallisesti perusmetallin karbidia, ja d) metallia. Aineosat ja niiden suhteet tuotteessa riippuvat pääasiassa perusmetallin valinnasta ja koostumuksesta, booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen koostumuksista ja moolisuhteista, sekä reaktion olosuhteista. Tuotetussa

vapaasti seisovassa kappaleessa voi myös olla huokoisuutta tai onteloita.

Esillä olevan keksinnön edullisissa suoritusmuodoissa perusmetalli sekä booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta käsittävä massa tai peti sijoitetaan lähekkäin, niin että reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuu kohti petiä ja sen sisälle. Mahdollisesti esimuotoiltu peti voi sisältää täyteainetta, kuten vahvistavaa täyteainetta, joka on oleellisesti inerttiä prosessin olosuhteissa. Reaktiotuote voi kasvaa petiin sekoittamatta tai siirtämättä sitä. Siten ei tarvita mitään ulkopuolisia voimia, jotka saattaisivat häiritä petijärjestelyä, eikä mitään hankalaa tai kallista korkean lämpötilan tai korkean paineen prosessia ja laitteistoa vaadita reaktiotuotteen luomiseksi. Perusmetallin reaktiivinen tunkeutuminen booria luovuttavaan aineeseen ja hiiltä luovuttavaan aineeseen, joka edullisesti on hiukkasmaisessa tai jauhemaisessa muodossa, muodostaa yhdisteen, joka tyypillisesti käsittää perusmetallin boridia ja perusmetallin booriyhdistettä. Perusmetallin ollessa alumiinia voi tuote käsittää alumiiniboorikarbidia (esim $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{12}C_2$, $AlB_{24}C_4$), ja se voi myös sisältää metallia, esim. alumiinia, ja mahdollisesti perusmetallin muita reagoimattomia tai hapettumattomia aineosia. Jos perusmetallina on zirkonium, käsittää tuloksena oleva komposiitti zirkoniumboridia ja zirkoniumkarbidia. Komposiitissa voi myös olla zirkonium-metallia. Vaihtoehtoisesti, jos perusmetallina käytetään titaani/zirkonium-seosta, käsittää tuloksena oleva komposiitti titaaniboridia, titaanikarbidia, zirkoniumboridia ja zirkoniumkarbidia. Lisäksi komposiitissa voi olla läsnä jonkin verran titaani/zirkonium-seosta aineosan jäännöksenä tai reagoimattomana osana.

Vaikka esillä olevaa keksintöä jälempänä selitetään määrättyihin edullisiin suoritusmuotoihin viitaten, joissa perusmetalli käsittää zirkoniumia tai alumiinia, se on

ainoastaan asian havainnollistamiseksi. Voidaan myös käyttää muita perusmetalleja, kuten piitä, titaania, hafniumia, lantaania, rautaa, kalsiumia, vanadiinia, niobia, magnesiumia, kromia, berylliumia, ja titaani/zirkonium-seoksia.

Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesti aikaansaadaan vapaasti seisova kappale, mukaanlukien komposiittikappaleet, joka käsittää reaktiotuotteen ja valinnaisesti myös metalli-aineosien matriisin, joka ympäröi oleellisesti inerttiä täyteainetta. Matriisi muodostuu perusmetallin reaktiivisesti tunkeutuessa täyteaineen petiin tai massaan, johon huolellisesti on sekoitettu booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta. Täyteaineella voi olla mikä tahansa koko tai muoto, ja sillä voi olla perusmetallin suhteen mikä suuntaus tahansa, kunhan reaktiotuotteen kehittymisen suunta on kohti täyteainetta ja kunhan se ympäröi ainakin osan täyteaineesta oleellisesti häirtsematta tai siirtämättä sitä. Täyteaine voidaan muodostaa sopivista aineista tai se voi käsittää mitä tahansa sopivaa ainetta, kuten keraamisia ja/tai metallikuituja, kuitukiteitä, hiukkasia, jauheita, sauvoja, lankoja, vanunkia, tulenkestävää kangasta, levyjä, hiutaleita, verkkomaista vaahtorakennetta, kiinteitä tai onttoja kuulia, jne. Alumiinioksidi on erityisen käyttökelpoinen täyteaineena, mutta muita oksideja ja keraamisia täyteaineita voidaan käyttää, riippuen lähtökohtana olevista aineista ja halutuista loppuominaisuuksista. Täyteaineen tilavuus voi myös olla irtonaista tai sidottu järjestely tai ryhmitys, jossa on välitiloja, aukkoja, väliin ulottuvia tiloja tai vastaavia, niin että täyteaineesta tulee sulan perusmetallin tunkeutumista läpäisevää. Lisäksi täyteaine voi olla homogeenista tai heterogeenista. Haluttaessa nämä aineet voidaan sitoa millä tahansa sopivalla sidosaineella (esim. Avicil PH 105, FMC Co:lta), joka ei vaikuta tämän keksinnön reaktioihin tai jätä mitään ei-toivottua jäännöstuotetta lopulliseen komposiittituot-

teeseen. Sellainen täyteaine, joka liiaksi pyrkisi reagoimaan booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen kanssa tai sulan perusmetallin kanssa prosessin aikana, voidaan päällystää niin että täyteaineesta tulee inertti prosessin olosuhteissa. Jos esimerkiksi käytettäisiin hiilikuitua täyteaineena perusmetallina olevan alumiinin yhteydessätäyteaineena perusmetallina olevan alumiinin yhteydessä, se pyrkii reagoimaan sulan alumiinin kanssa, mutta tämä reaktio voidaan välttää, jos kuitu ensin päällystetään, esim. alumiinioksidilla.

Sopiva tulenkestävä astia, joka sisältää perusmetallin ja täyteaineen sekä siihen sekoitetun boorikarbidin pedin tai tilavuuden sopivasti suunnattuna sallimaan perusmetallin tunkeutuminen täyteainepetiin ja komposiitin oikean muodostumisen, asetetaan uuniin, ja tämä järjestely kuumennetaan lämpötilaan, joka on perusmetallin sulamispisteen yläpuolella. Näissä korkeissa lämpötiloissa sula perusmetalli tunkeutuu läpäisevään täyteaineeseen imeytymismenetelmällä ja reagoi booria luovuttavan aineen kanssa, tuottaen siten halutun keraami- tai keraami-metalli-komposiittikappaleen. Estoaine voi lisäksi ympäröidä esimuottia, niin että vähennetään lopputyöstön ja viimeistelytoimenpiteiden määrää. Grafiittimuotin käyttäminen estoaineena on erityisen käyttökelpoista sellaisilla perusmetalleilla, kuten zirkoniumilla, titaanilla, tai hafniumilla, kun sitä käytetään yhdessä esimerkiksi boorikarbidista, boorinitridistä, boorista ja hiilestä tehtyjen esimuottien kanssa. Edelleen, kun sijoitetaan sopiva määrä määrätyn kokoisia ja muotoisia läpimeneviä reikiä edellä mainittuun grafiittimuottiin, vähennetään huokoisuuden määrää, jota tyypillisesti esiintyy esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistetussa komposiittikappaleessa. Tyypillisesti sijoitetaan useampia reikiä muotin pohjaan, tai siihen muotin osaan, jota kohti reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuu. Reiät toimivat tuuletusvälineenä, jotka sallivat esimerkiksi argon-kaasun poistamisen, jota on jäänyt

esimuottiin, kun perusmetallin reaktiivinen tunkeutumisrintama tunkeutuu esimuottiin.

Kuviossa 1 esitetään kaavio tämän keksinnön mukaisen komposiitin valmistamiseksi. Booria luovuttava aine ja hiiltä luovuttava aine, mahdollisten toivottujen inerttien täyteaineiden kanssa valmistetaan esimuotiksi, jolla on lopullisen komposiitin toivottu muoto. Esimuotin 20 päälle asetetaan perusmetallin edeltäjä 10 ja kokoonpano ympäröidään inertillä aineella 14, joka on upokkaassa 16. Perusmetallin yläpinta 18 voi olla paljaana tai peitettynä. Esimuotti 20 voidaan valmistaa millä tahansa tavanomaisella valmistusmenetelmällä laajasta valikoimasta (kuten yksisuuntaisella puristuksella, isostaattisella puristuksella, lietevalulla, sedimenttivalulla, nauhavalulla, muottiruiskutuksella, langaksi kiertämällä kuituaineilla, jne.) riippuen täyteaineen ominaisuuksista. Täyteainehiukkasten, kuitukiteiden, kuitujen tai vastaavien sitominen ennen reaktiivista tunkeutumista voidaan aikaansaada kevyellä sintrauksella tai käyttämällä erilaisia orgaanisia tai epäorgaanisia sidosaineita, jotka eivät vaikuta prosessiin tai jotka eivät tuota ei-toivottuja sivutuotteita lopulliseen aineeseen. Esimuotti 20 valmistetaan niin, että sillä on riittävä muotoeheys ja tuorelujuus, ja sen tulisi olla sulan metallin etenemistä läpäisevää, edullisesti niin että siinä on huokoisuutta välillä 5 - 90 tilavuusprosenttia, edullisesti välillä 25 - 75 tilavuusprosenttia. Siinä tapauksessa että perusmetallina on alumiini, ovat sopivia täyteaineita esimerkiksi piikarbidi, titaanidiboridi, alumiinioksidi, ja alumiini-dodekaboridi (muiden muassa), ja hiukkasmuodossa, jonka raekoko tyypillisesti on välillä noin 14 - 1000 mesh (mesh = aukkojen lukumäärä tuumaa kohden), mutta voidaan käyttää mitä tahansa täyteaineiden ja mesh-mittojen sekoitusta. Esimuotti 20 saatetaan sitten kosketukseen sulan perusmetallin kanssa sen yhdellä tai useammalla pinnalla riittävän pitkän ajan, niin että saatetaan loppuun matriisin tunkeutuminen esimuotin raja-

pinnoille. Tämän esimuotti-menetelmän tuloksena on keraami-metalli-komposiittikappale, jonka muoto lähes tai tarkasti edustaa lopulliselta tuotteelta toivottua muotoa, minimoiden tai eliminoiden siten kalliit loppukoneistus- tai hiomistoimenpiteet.

Huom. kohta 18

On havaittu, että perusmetallin tunkeutumista läpäisevään täyteaineeseen edistetään booria luovuttavan aineen läsnäololla. Pinen booria luovuttavan aineen määrän on osoitettu vaikuttavan, mutta minimimäärä voi riippua useammasta tekijästä, kuten booria luovuttavan aineen tyypistä ja hiukkaskoosta, metallin tyypistä, täyteaineen tyypistä, ja prosessin olosuhteista. Siten voidaan järjestää booria luovuttavan aineen väkevyyksien laajoja vaihteluja täyteaineeseen, mutta mitä pienempi booria luovuttavan aineen väkevyys on, sitä suurempi on metallin tilavuusprosentti matriisissa. Käytetäessä hyvin alhaisia booria luovuttavan aineen määriä, voi tuloksen oleva matriisi käsittää yhteenliittynyttä metallia ja rajoitetun määrän perusmetallin boridia ja perusmetallin karbidia jakaantuneena metalliin. Booria luovuttavan aineen puuttuessa saattaa olla, että reaktiivinen tunkeutuminen täyteaineeseen on epäedullisen hidasta, tai että sitä ei tapahdu lainkaan, eikä tunkeutuminen ehkä ole mahdollista ilman erityistoimenpiteitä, kuten ulkoisen paineen soveltamista metallin pakottamiseksi täyteaineeseen.

Johtuen siitä laajasta booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen väkevyyksien alueesta täyteaineessa, jota voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmässä, voidaan valmiin tuotteen ominaisuuksia säätää tai muunnella muuttamalla booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen väkevyyttä ja/tai pedin koostumusta ja/tai booria luovuttavan aineen suhdetta hiiltä luovuttavaan aineeseen. Kun läsnä on vain pieni määrä booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta suhteessa perusmetallin määrään, niin että massa käsittää pienen booria luovuttavan

aineen ja hiiltä luovuttavan aineen tiheyden, ovat perusmetallin ominaisuudet, kuten tyypillisimmin muovattavuus ja lujuus, määrääviä komposiittikappaleen tai matriisin ominaisuuksissa, koska matriisi on suurimmaksi osaksi metallia. Sellainen tuote voi olla edullinen alhaisen tai keskialueen lämpötilan sovellutuksiin. Käytettäessä suurta määrää booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta, kuten esimerkiksi kun hiukkasia tiiviisti pakataan täyteaineen ympärille tai kun se täyttää suuren osan täyteaineen aineosien välillä olevasta tilasta, pyrkivät tuloksena olevan kappaleen tai matriisin ominaisuuksissa olemaan määrävässä asemassa perusmetallin boridi ja mahdollinen perusmetallin karbidi, niin että kappale tai matriisi on kovempi tai vähemmän muovattavaa tai vähemmän lujaa. Mikäli stökiometriaa valvotaan tarkasti, niin että aikaansaadaan oleellisesti täydellinen perusmetallin muuttuminen, tuloksena oleva tuote sisältää vähän tai ei lainkaan metallia, mikä saattaa olla edullista korkean lämpötilan sovellutuksissa. Samaten voisi perusmetallin oleellisesti täydellinen muunnos voisi olla merkittävää erityisesti eräissä korkean lämpötilan sovellutuksissa, koska boridireaktiotuote on pysyvämpää kuin boorikarbidi, kun boorikarbidi pyrkii reagoimaan tuotteessa läsnä olevan jäännösmetallin tai hapettumattoman metallin, esim. alumiinin kanssa.

Komposiitin ominaisuuksien muita muunnelmia voidaan muodostaa säätämällä tunkeutumisolosuhteita. Muutettavat muuttujat sisältävät booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen hiukkasten koon ja luonteen, sekä tunkeutumisen ajan ja lämpötilan. Reaktiivinen tunkeutuminen, johon liittyy suuria booria luovuttavan aineen hiukkasia ja hiiltä luovuttavan aineen hiukkasia ja minimialtistumisaika pienessä lämpötilassa, tuottaa booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen osittaisen muuttumisen perusmetallin boorikarbidiksi ja perusmetallin hiiliyhdisteeksi (-yhdisteiksi). Tämän seurauksena mikro-

struktuuriin jää reagoimatonta booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta, joka saattaa antaa lopulliselle aineelle eräitä tarkoituksia varten toivottavia ominaisuuksia. Tunkeutuminen, johon liittyy booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen hiukkasia, korkeita lämpötiloja ja pitkiä altistusaikoja (mahdollisesti jopa lämpötilan ylläpitämisen sen jälkeen kun tunkeutuminen on täydellinen) pyrkii suosimaan perusmetallin oleellisesti täydellistä muuttumista perusmetallin boridiksi ja hiiliyhdisteeksi (-yhdisteiksi). Edullisesti booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen muuttuminen perusmetallin boridiksi, perusmetallin booriyhdisteeksi (-yhdisteiksi) ja perusmetallin karbidiksi on ainakin 50 %, ja edullisimmin ainakin 90 %. Tunkeutuminen korkeissa lämpötiloissa (tai sitä seuraava korkean lämpötilan käsittely) saattaa myös johtaa komposiitin joidenkin aineosien tiivistymiseen sintrausprosessissa. Sen lisäksi, kuten edellä mainittiin, saattaa käytettävissä olevan perusmetallin määrän vähentäminen alle sen määrän, joka on välttämätön boori- ja hiiliyhdisteen (-yhdisteiden) muodostamiseksi ja tuloksena olevien aineen välitilojen täyttämiseksi, johtaa huokoiseen kappaleeseen, jolla myös voi olla käyttökelpoisia sovellutuksia. Sellaisessa komposiitissa huokoisuus voi vaihdella noin 1 %:sta noin 25 %:iin ja joskus korkeammallekin, riippuen useista edellä luetelluista tekijöistä ja olosuhteista.

Seuraava esimerkki havainnollistaa tämän keksinnön uusia reaktiotuotteita ja menetelmää, jolla ne valmistetaan; tämä esimerkki on kuitenkin ainoastaan havainnollistava, eikä sitä ole tarkoitettu rajoittamaan patenttivaatimuksissa esitettyä keksintöä.

Esimerkki 1

Kuten kuviossa 2 esitetään, valmistettiin esimuotti (1), joka käsitti booria ja hiiltä moolisuhteessa noin 4:1,

sekoittamalla Consolidated Astronautics:in toimittamaa booria ja Union Carbide:n Carbon Black:ia, jota myydän tuotenimellä UP-991, ja noin 5 painoprosenttia Acrawax-C, Lonza, Inc:lta. Boori, hiilinoki ja Acrawax jauhettiin yhdessä. Tämä sekoitus kuivapuristettiin paineessa noin 1,4 MPa. Esimuotti 1, mitoiltaan noin 51 mm x 51 mm ja noin 7 mm paksu, painoi noin 26,77 g ja sen tiheys oli noin 1,48 g/cm^3.

Grafiittiupokas 2, mitoiltaan noin 51 mm x 51 mm ja käsittäen laatua 2020 olevaa grafiittia (Graphite Engineering:ltä) valmistettiin karhentamalla hiekkapaperilla ja muodostamalla 16 halkaisijaltaan noin 2 mm olevaa reikää 3, jotka sijaitsivat upokkaan pohjassa. Edellä selitetty esimuotti 1 asetettiin grafiittiupokkaaseen.

Grafiittiupokkaan 2 sisältämä esimuotti 1 sijoitettiin retorttiuuniin, johon muodostettiin tyhjö ja joka uudelleen täytettiin argonilla kolme kertaa peräkkäin. Uuni kuumennettiin huoneenlämpötilasta noin 250 °C:een noin 30 minuutissa. Kuumennuksen aikana retorttiuunin läpi johdettiin argon-kaasua virtauksella 0,5 l/minuutti. Lämpötila nostettiin noin 250 °C:sta noin 550 °C:een nopeudella noin 50 °C/h. Tämä lämpötila pidettiin noin 2 tuntia. Uuni jäähdytettiin huoneenlämpötilaan.

Laatua 702 oleva zirkoniumseos 4, kooltaan noin 51 mm x 51 mm x 13 mm ja painoltaan noin 223 g, asetettiin välittömästi grafiittiupokkaassa 2 olevan esimuotin päälle. Esimuotin 1 päällä olevan zirkoniumseoksen 3 sisältävä grafiittiesimuotti 2 asetettiin AVS-uuniin.

AVS-uuniin muodostettiin tyhjö ja siihen palautettiin argonia kaksi kertaa peräkkäin uunin puhtaan argon-atmosfäärin varmistamiseksi. Seuraavissa kuumennusvaiheissa johdettiin uunin läpi argonia nopeudella noin 0,5 l/minuutti, josta johtui noin 700 kPa paine AVS-uunissa.

Lämpötila nostettiin huoneenlämpötilasta noin 950 °C:een noin kuudessa tunnissa. Tämä lämpötila pidettiin noin 2 tuntia, sitten uunin annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

Grafiittiastia 2 poistettiin AVS-uunista ja tarkastettiin. Havaittiin, että zirkoniumseos 4 oli reaktiivisesti tunkeutunut esimuottiin 1, joka käsitti hiiltä ja booria, muodostaen zirkoniumboridia, ja zirkoniumkarbidia, ja zirkonium-metallia käsittävän kappaleen.

Kuvio 3 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkin 1 mukaisesti muodostetun komposiitin poikkileikkauksesta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä itsekantavan kappaleen tuottamiseksi, **tunnettu** siitä, että siinä:
valitaan perusmetalli;
kuumennetaan perusmetalli oleellisesti inertissä atmosfäärissä sen sulamispisteen yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan perusmetallierän muodostamiseksi;
saatetaan sula perusmetallierä koskettamaan läpäisevää massaa, joka sisältää booria luovuttavaa ainetta, joka on muu kuin boorikarbidi, ja hiiltä luovuttavaa ainetta, joka on muu kuin boorikarbidi, sekä mahdollisesti oleellisesti inerttiä täyteainetta;
ylläpidetään mainittua lämpötilaa riittävän pitkän ajan, jotta sallitaan sulan perusmetallin tunkeutuminen mainittuun läpäisevään massaan ja sulan perusmetallin reaktio sekä mainitun booria luovuttavan aineen kanssa että mainitun hiiltä luovuttavan aineen kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi ja ainakin yhden hiiltä sisältävän yhdisten muodostamiseksi; ja
annetaan tunkeutumisen ja reaktion jatkua niin kauan, että saadaan itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhtä perusmetallin booria sisältävää yhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perusmetalli käsittää aineen, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat titaani, zirkonium, hafnium, vanadiini, kromi, alumiini, niobi, pii, lantaani, rauta, kalsium, magnesium ja beryllium.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perusmetalli käsittää zirkoniumia ja että ZrB_2/ZrC-suhde saatavassa itsekantavassa kappaleessa on noin 1.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perusmetalli käsittää titaani/zirkonium-seosta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu booria luovuttava aine ja mainittu hiiltä luovuttava aine muodostuvat alkuaineboorista ja alkuainehiilestä ja että ne ovat läsnä boorin ja hiilen moolisuhteessa noin 4:1.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiiltä luovuttava aine on hiilimustaa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että boorin ja hiilen moolisuhde on yli 4:1.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiilen ja boorin suhde on suurempi kuin 1:4.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saatava itsekantava kappale käsittää perusmetallin boridiyhdisteen ja perusmetallin karbidiyhdisteen, jotka ovat muodostuneet mainittujen boorin ja hiilen lähteiden ja perusmetallin reaktiossa.

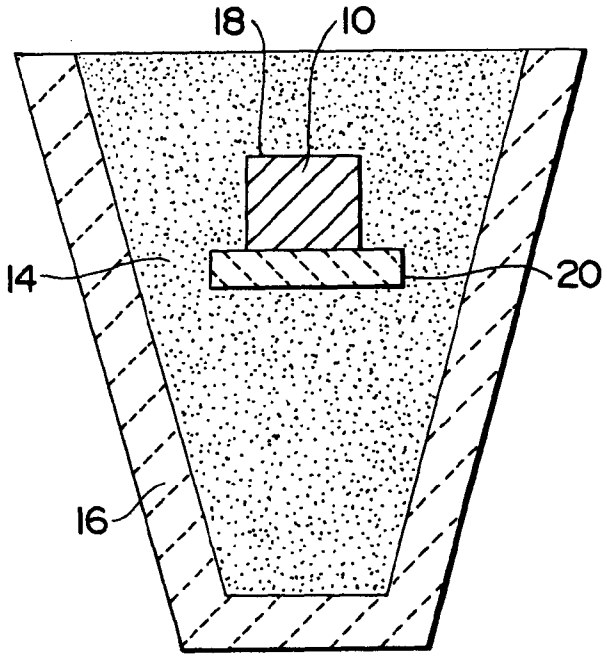


Fig. 1

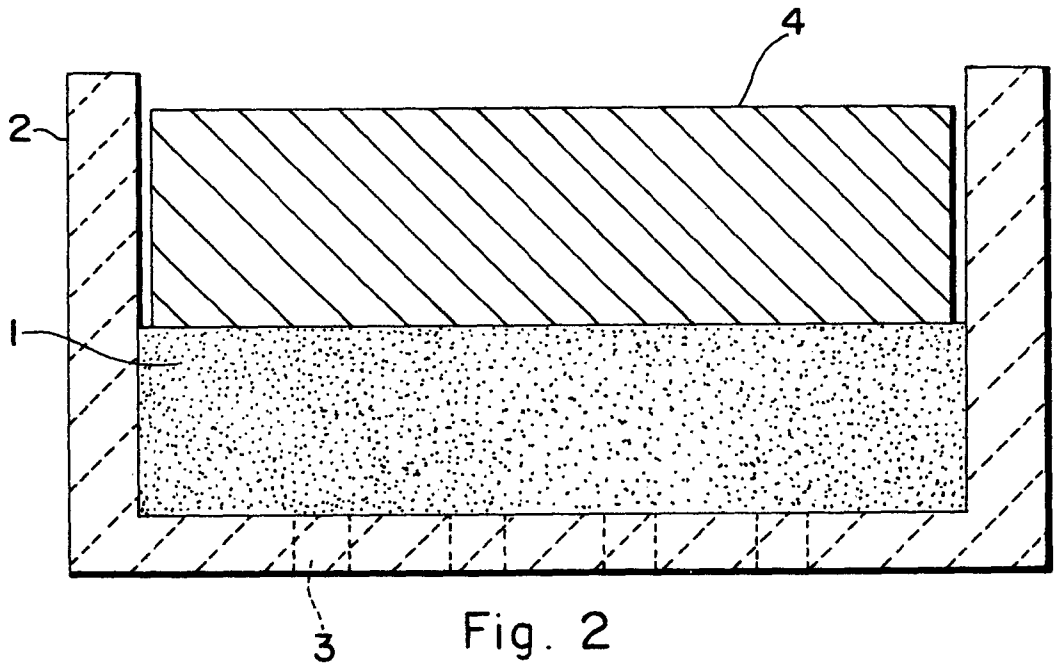


Fig. 2

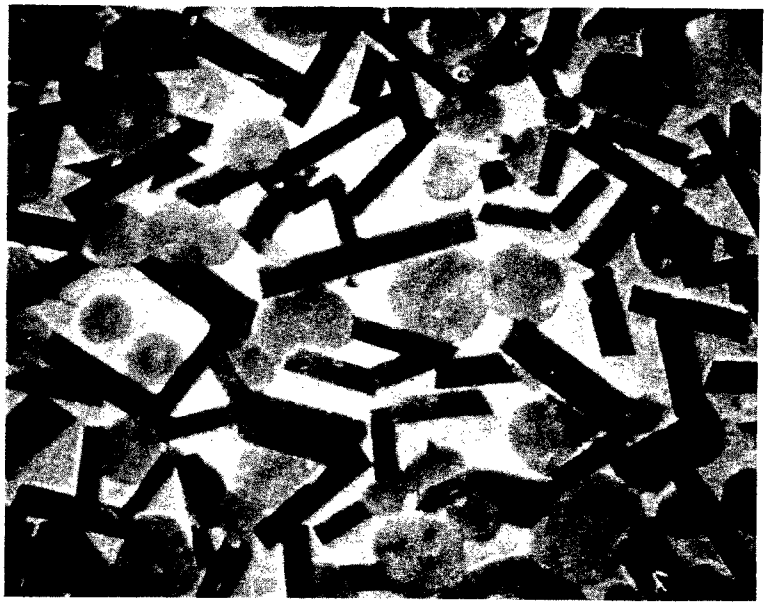


Fig. 3

Hak.n:o 900197

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 871001 ≙ 88019

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI K 88019 C04B 35/65
K 84343 C04B 35/64

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus