(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 900200 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 900200

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C04B 35/653
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 296774

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**White, Danny R.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Claar, Terry Dennis,** 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 itsekantavien kappaleiden valmistamiseksi

Tämä keksintö liittyy yleisesti uuteen menetelmään itsekantavien kappaleiden valmistamiseksi. Tarkemmin määrätyssä muodossaan tämä keksintö liittyy menetelmään itsekantavien kappaleiden valmistamiseksi, jotka käsittävät yhtä tai useampaa booripitoista yhdistettä, esim. boridia tai boridia ja nitridiä, saattamalla sula perusmetalli reaktiivisesti tunkeutumaan boorinitridiä ja valinnaisesti yhtä tai useampaa 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 kuvataan 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 tyy-

pillisesti 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.

Tämän 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 itsekantavan 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 kosketuksessa 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 esiastemetallin 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 käyttökelpoisia alumiinin tuotantokennoissa osina, jotka ovat kosketuksessa tuotettuun sulaan alumiiniin, mutta jotka mieluimmin eivät koske-

ta 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 esiasteena. Lisäksi siinä ei ole mitään ehdotusta boorikarbidin käyttämiseksi esiasteena prosessissa.

US-patentissa 3 864 154 kuvataan keraami-metalli-järjestelmää, joka on aikaansaatu tunkeutumisella. AlB_{12}-kiintokappale kyllästettiin tyhjössä sulalla alumiinilla näiden 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 mitään ehdotusta reaktiosta, eikä mitään ehdotusta komposiittien valmistamiseksi käyttäen reaktiota tunkeutuvan metallin kanssa tai minkään 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 mitään sulan metallin tunkeutumista sulan esiastemetallin varastosta tai massasta 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 esillä olevaan hakemukseen PL 2 § 2 mom. mukaisessa suhteessa olevassa FI-patenttihakemuksessa 883329.

FI-patenttihakemuksen 883329 selityksen mukaan itsekantavia 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 itsekantava 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. Selityksessä 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 FI-patenttihakemuksen 883329 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 kulkeutuu kohti reagoimatonta boorikarbidia imeytymis- eli kapillaarivaikutuksella. Tämä kulkeutunut metalli muodostaa lisää perusmetallia, boridia, 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 FI-hakemuksessa 883329 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-%:isesti, ja edullisimmin noin 90-%:isesti.

FI-hakemuksessa 883329 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, niobium, magnesium ja beryllium.

Rinnakkaisessa US-patenttijulkaisussamme 4 940 679 on esitetty, 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 perusmetallin boridin/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).

US-patentissa 4 940 679 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 vastaavasti rinnakkaisessa US-patenttijulkaisussa 4 915 736 selitetään muita muuntamismenetelmiä. Erityisesti US-patentista 4 915 736 ilmenee, että FI-patenttihakemuksen 883329 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, tuottavatko 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. US-patentissa 4 915 736 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.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuotetaan itsekantavia kappaleita menetelmällä, jossa valitaan perusmetalli, kuumennetaan mainittu perusmetalli oleellisesti inertissä atmosfäärissä sen sulamispisteen yläpuolella olevaan lämpötilaan, sulan perusmetallin määrän muodostamiseksi;
saatetaan sula perusmetalli koskettamaan läpäisevää boorinitridiä käsittävää massaa;
ylläpidetään mainittu lämpötila riittävän pitkän ajan, niin että sula perusmetalli voi tunkeutua mainittuun läpäisevään massaan ja niin että sula perusmetalli voi reagoida mainitun boorinitridin kanssa ainakin yhden booripitoisen yhdisteen ja/tai ainakin yhden typpipitoisen yhdisteen muodostamiseksi; ja
jatketaan mainittua tunkeutumista ja reaktiota riittävän pitkän ajan, niin että saadaan itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhtä perusmetallin booripitoista yhdistettä ja/tai ainakin yhtä perusmetallin typpipitoista yhdistettä. Massa, johon tunkeutuminen tapahtuu, voi sisältää yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta sekoittuneena boorinitridiin komposiitin tuottamiseksi reaktiivisella tunkeutumisella, joka komposiitti käsittää yhden tai useamman booripitoisen yhdisteen matriisin ja joka myös voi sisältää perusmetallin nitridiä ja perusmetallin jäännöksenä reagoimattomia tai hapettumattomia aineosia. Esillä olevan keksinnön määrätyissä suoritusmuodoissa

voidaan täyteaine ympäröidä matriisilla, joka käsittää perusmetallin booripitoisia yhdisteitä, perusmetallin typpipitoisia yhdisteitä ja reagoimatonta tai hapettumatonta perusmetallia. Molemmissa suoritusmuodoissa lopullinen tuote voi sisältää metallia yhtenä tai useampana perusmetallin metalli-aineosana. Edelleen on eräissä tapauksissa suotavaa lisätä hiiltä luovuttavaa ainetta (ts. hiilipitoista yhdistettä) boorinitridiin, jolloin hiiltä luovuttava aine ja/tai booria luovuttava aine voivat reagoida perusmetal-

lin kanssa muodostaen metalli-karbidi-faasin, muuntaen siten komposiittikappaleen tuloksena olevia mekaanisia ominaisuuksia. Reagoivien aineiden väkevyyksiä ja prosessin olosuhteita voidaan muuttaa tai säätää sellaisen kappaleen aikaansaamiseksi, joka sisältää vaihtelevia tilavuusprosentteja keraamista yhdistettä, metallia ja/tai huokoisuutta.

Yleisesti ottaen tämän keksinnön menetelmässä asetetaan boorinitridiä käsittävä massa lähelle sulan metallin tai metalliseoksen massaa tai koskettamaan sitä, joka massa sulatetaan oleellisesti inertissä ympäristössä määrätyllä lämpötila-alueella. Sula metalli tunkeutuu massaan ja reagoi boorinitridin kanssa muodostaen yhtä tai useampaa reaktiotuotetta. Sula perusmetalli pystyy pelkistämään boorinitridin ainakin osittain muodostaen perusmetallin booripitoista yhdistettä, esim. perusmetallin boridia ja/tai booriyhdistettä, prosessin lämpötilaoloissa. Tyypillisesti syntyy myös perusmetallin nitridiä. Ainakin osa reaktiotuotetta pysyy kosketuksessa metalliin, ja sula metalli imeytyy tai kulkeutuu kohti reagoimatonta boorinitridiä imeytymis- eli kapillaari-ilmiön johdosta. Tämä kuljetettu metalli muodostaa lisää perusmetallin boridia, nitridiä, ja keraamikappaleen muodostuminen jatkuu, kunnes perusmetalli tai boorinitridi on käytetty loppuun, tai kunnes reaktiolämpötilaa muutetaan reaktion lämpötila-alueen ulkopuolelle. Tuloksena oleva rakenne käsittää yhtä tai useampaa seuraavista: perusmetallin boridia, perusmetallin booriyhdistettä, perusmetallin nitridiä, 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 yhdisteiden (ts. boridin ja booriyhdisteiden), typpipitoisten yhdisteiden, ja metallifaasien lopullisia tilavuusosuuksia sekä yhteenliittymisen astetta voidaan säätää muuttamalla yhtä tai useampaa edellytystä, kuten boorinitridikappaleen alkutiheyttä, boorinitridin ja perusmetallin määrien suhdetta, perusmetallin seoksia, boorinitridin laimennusta täyteaineella, lämpötilaa ja aikaa.

Lisäksi, lisäämällä boorinitridimassaan hiiltä luovuttavaa ainetta (esim. grafiittijauhetta tai hiilimustaa), voi syntyä perusmetallin karbidifaasia, joka muuntaa tai parantaa lopullisen kappaleen yhtä tai useampaa ominaisuutta.

Tyypillisesti boorinitridimassa 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 boorinitridin ja yhden tai useamman inertin täyteaineen sekoitusta. Tässä suoritusmuodossa boorinitridi 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 boorinitridi-täyteaine-sekoitukseen ja reagoi boorinitridin kanssa muodostaen yhtä tai useampaa booripitoista yhdistettä. Tuloksena oleva itsekantava keraami-metalli-komposiitti on tyypillisesti tiivistä mikrorakennetta, joka käsittää matriisin ympäröimää täyteainetta, jolloin matriisi käsittää booripitoista yhdistettä (yhdisteitä), ja se voi myös sisältää nitridiä ja metallia. Vaaditaan vain pieni määrä boorinitridiä 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 boorinitridin väkevyyttä, jolloin syntyy merkittävästi booria sisältävää yhdistettä (yhdisteitä) faasissa, joka yhdessä mahdollisten typpipitoisten yhdisteiden kanssa määrää matriisin ominaisuudet. Täyteaine voi toimia

korostaen komposiitin ominaisuuksia, pienentäen komposiitin raaka-ainekustannuksia, tai muuntaen booripitoisen yhdisteen (yhdisteiden) ja/tai typpipitoisen yhdisteen muodostumisreaktioiden kinetiikkaa sekä siihen liittyvää lämmön kehittymistä.

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 läpimeneviä 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.

Lisäksi voivat edellä muita patenttijulkaisuja käsiteltäessä selitetyt menetelmät olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä.

<u>Määritelmiä:</u>

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

"Perusmetalli" viittaa siihen metalliin, esim. zirkoniumiin, joka on monikiteisen hapetusreaktiotuotteen esiasteena, ts.

perusmetallin boridin, perusmetallin nitridin tai perusmetallin muun yhdisteen esiasteena, ja siihen sisältyy tämä metalli puhtaana tai suhteellisen puhtaana metallina, kaupallisesti saatavana metallina, jossa on epäpuhtauksia ja/tai seosaineita, sekä seokseen, jossa tämä perusmetalli-esiaste 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 boorinitridin ja perusmetallin reaktiossa, ja siihen sisältyy boorin ja perusmetallin muodostama kahta ainetta sisältävä yhdiste samoin kuin kolme tai useampaa ainetta sisältävät yhdisteet.

"Perusmetallin nitridi" merkitsee typpipitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut boorinitridin ja perusmetallin reaktiossa.

"Perusmetallin karbidi" tarkoittaa hiilipitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut hiililähteen ja perusmetallin reaktiossa.

Kuvio 1 on kaaviollinen poikkileikkaus kokoonpanosta, jota käytetään esillä olevan keksinnön mukaisen kappaleen muodostamiseksi.

Kuvio 2 on kaaviollinen poikkileikkaus kokoonpanosta, jota käytetään esillä olevan keksinnön mukaisen kappaleen muodostamiseksi.

Kuviot 3 ja 4 esittävät uutta grafiittimuottia käytettäväksi keksinnössä.

Kuvio 5 on mikrovalokuva 50-kertaisella suurennuksella esimerkin 1 mukaisesti tuotetusta kappaleesta.

Kuvio 6 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkin 1 mukaisesti tuotetun kappaleen poikkileikkauksesta.

Kuvio 7 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkin 2 mukaisesti tuotetun näytteen poikkileikkauksesta.

Kuvio 8 esittää näytettä, joka on tuotettu esimerkin 4 mukaisesti.

Kuvio 9 esittää näytettä, joka on tuotettu esimerkin 6 muikaisesti.

Keksinnön mukaisesti itsekantava kappale tuotetaan sulan perusmetallin reaktiivisella tunkeutumisella boorinitridiin, jolloin muodostuu monikiteinen keraamia sisältävä kappale, joka käsittää perusmetallin ja boorinitridin reaktiotuotetta (-tuotteita), ja joka myös voi sisältää yhtä tai useampaa perusmetallin aineosaa. Prosessin oloissa tyypillisesti kiinteässä olomuodossa oleva boorinitridi on 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) perusmetallin nitridiä, ja d) metallia. Aineosat ja niiden suhteet tuotteessa riippuvat pääasiassa perusmetallin valinnasta ja koostumuksesta sekä reaktion olosuhteista. Tuotetussa itsekantavassa kappaleessa voi myös olla huokoisuutta tai onteloita.

Esillä olevan keksinnön edullisissa suoritusmuodoissa perusmetalli ja boorinitridiä 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. Tätä täyteainetta ympäröi tavallisesti matriisi, joka käsittää perusmetallin ja boorinitridin välisessä reaktiossa muodostuneita reaktiotuotteita, ja matriisi voi myös sisältää hapettumattomia tai reagoimattomia perusmetallin aineosia. Reaktiotuote voi kasvaa petiin sekoittamatta tai siirtämättä sitä. Siten ei tarvita mitään ulkopuolisia voimia, jotka saattaisivat häiritä peti-

järjestelyä, eikä mitään hankalaa tai kallista korkean lämpötilan tai korkean paineen prosessia ja laitteistoa vaadita reaktiotuotteen luomiseksi. Perusmetallin reaktiivinen tunkeutuminen boorinitridiin, joka edullisesti on hiukkasmaisessa tai jauhemaisessa muodossa, muodostaa komposiitin, joka tyypillisesti käsittää täyteainetta ja perusmetallin borideja ja perusmetallin nitridejä. Perusmetallin ollessa alumiinia voi tuote käsittää alumiinin borideja tai nitridejä, ja se voi myös sisältää perusmetallin muita reagoimattomia tai hapettumattomia aineosia. Jos perusmetallina on zirkonium, käsittää tuloksena oleva komposiitti zirkoniumin borideja ja tai karbideja, ja se voi myös sisältää perusmetallin muita reagoimattomia tai hapettumattomia aineosia tai perusmetallin aineosia.

Vaikka esillä olevaa keksintöä jäljempänä 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, niobiumia, magnesiumia, tantaalia, kromia, molybdeenia, wolframia ja berylliumia, ja alla esitetään esimerkkejä monista sellaisista perusmetalleista.

Kuvioon 1 viitaten muodostetaan esiasteena oleva perusmetalli 10, esim. zirkonium, valanteeksi, harkoksi, sauvaksi, levyksi tai vastaavaksi. Metalli on ainakin osaksi upotettuna hiukkasmaiseen boorinitridiin 12. Tätä järjestelyä tai kokoonpanoa ympäröi tyypillisesti hiukkasmuodossa oleva inertti aine 14, jota sula metalli ei pysty kostuttamaan ja jonka kanssa se ei voi reagoida prosessin olosuhteissa ja joka sijaitsee upokkaassa 16 tai muussa tulenkestävässä astiassa. Perusmetallin yläpinta 18 voi olla paljaana, tai perusmetalli voi olla kokonaan boorinitridiin upotettuna tai sen ympäröimänä, ja myös inertti peti 14 voidaan jättää pois. Tämä kokoonpano asetetaan uuniin ja se kuumennetaan, edullisesti inertissä atmosfäärissä, kuten argonissa, perusmetallin sulamispisteen yläpuolelle mutta edullisesti halutun reaktiotuotteen sulamispisteen alapuolelle, niin että muodostuu sulan metallin massa tai varas-

to. On ymmärrettävä, että käyttökelpoinen lämpötila-alue eli edullinen lämpötila ei ulotu koko tälle alueelle. Lämpötila-alue riippuu pääasiassa sellaisista tekijöistä, kuten perusmetallin koostumuksesta ja tuloksena olevan komposiitin toivotuista faaseista. Sula metalli koskettaa boorinitridiä ja reaktiotuotteena syntyy perusmetallin boridia (esim. zirkoniumdiboridia) ja perusmetallin nitridiä (esim. zirkoniumnitridiä). Joutuessaan jatkuvaan kosketukseen boorinitridin kanssa jäljelle jäänyt sula metalli imeytyy vähitellen reaktiotuotteen läpi boorinitridiä sisältävän massan suuntaan ja sen sisään, aiheuttaen reaktiotuotteen jatkuvan muodostumisen sulan perusmetallin ja boorinitridin rajapinnassa. Tällä menetelmällä tuotettu tuote käsittää perusmetallin ja boorinitridin reaktiotuotetta (-tuotteita), tai se voi käsittää keraami-metalli-komposiitin, johon lisäksi sisältyy yhtä tai useampaa reagoimatonta tai hapettumatonta perusmetallin aineosaa. Oleellinen määrä boorinitridiä reagoi muodostaen reaktiotuotetta (-tuotteita), tämän määrän ollessa edullisesti ainakin noin 50 % ja edullisimmin ainakin noin 90 %. Prosessissa reaktiotuotteena syntyneet keraamiset kristalliitit voivat olla yhteenliittyneitä tai yhteenliittymättömiä, mutta edullisesti yhteenliittyneitä kolmessa dimensiossa, ja tuotteessa olevat metallifaasit ja mahdolliset ontelot ovat tavallisesti ainakin osittain yhteenliittyneitä. Mahdollista huokoisuutta pyrkii syntymään perusmetallifaasin osittaisesta tai täydellisestä loppumisesta, jolloin se edistää lisäreaktiotuotteiden muodostumista (kuten sellaisessa tapauksessa, jossa on läsnä stökiometrisiä reagoivia aineita tai ylimääräistä boorikarbidia, mutta onteloiden tilavuusprosentti riippuu monista sellaisista tekijöistä, kuten lämpötilasta, ajasta, perusmetallin tyypistä ja boorinitridimassan huokoisuudesta.

On havaittu, että tämän keksinnön mukaisesti valmistetut tuotteet, käyttäen zirkoniumia, titaania ja hafniumia perusmetallina, muodostavat perusmetallin boridia, jolle on tunnusomaista hiutaleinen rakenne. Nämä hiutaleet eivät tyypillisesti ole järjestäytyneitä eli ne ovat satunnaisesti suuntautuneita.

Keksinnön toisessa näkökohdassa aikaansaadaan itsekantava kappale, mukaanlukien komposiittikappaleet, jotka käsittävät oleellisesti inerttiä täyteainetta ympäröivän reaktiotuotematriisin ja valinnaisesti metallia olevia aineosia. Matriisi muodostuu perusmetallin reaktiivisella tunkeutumisella täyteaineen petiin tai massaan, joka perinpohjaisesti on sekoitettu boorinitridiin. Täyteaineella voi olla mikä tahansa koko tai muoto, ja se voi olla suuntautunut perusmetallin suhteen millä tahansa tavalla, kunhan reaktiotuotteen muodostumissuunta on kohti täyteainetta ja tunkeutuu ainakin osaan täyteainetta oleellisesti sekoittamatta 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 lopputuominaisuuksista. 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 komposiittituotteeseen. Sellainen täyteaine, joka liiaksi pyrkisi reagoimaan boorinitridin tai sulan perusmetallin kanssa prosessin aikana, voidaan päällystää niin, että täyteaineesta tulee inertti prosessin olosuhteissa. Jos esimerkiksi käytettäisiin hiilikuitua täyteaineena 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 boorinitridin 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 boorinitridin kanssa, tuottaen siten halutun keraami- tai keraami-metallikomposiittikappaleen. 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. Kuviot 3 ja 3 esittävät esimuottia 42, joka koskettaa perusmetallivalannetta 43, jotka kummatkin sijaitsevat grafiittia olevassa tulenkestävässä astiassa 41. Grafiittia olevassa tulenkestävässä astiassa 41 on pohjaosa 44, jossa on useita tuuletusvälineenä toimivia läpimeneviä reikiä 45. Läpimenevät reiät 45 sallivat esimuottiin mahdollisesti jääneen kaasun (esim. argonia) poistumisen, kun perusmetallin reaktiivinen tunkeutumisrintama tunkeutuu esimuottiin (ts. reaktiivinen tunkeutumisrintama tunkeutuu esimuottiin kuviossa 3 olevan nuolen A suuntaan). Siten voidaan vähentää muodostetun komposiittikappaleen huokoisuutta.

Järjestelyä, jota voidaan käyttää tämän keksinnön kappaleiden tuottamiseksi, havainnollistetaan kuviossa 2. Boorinitridi, minkä tahansa mahdollisesti haluttujen inerttien täyteaineiden kanssa, valmistetaan esimuotiksi, jonka muoto vastaa lopullisen komposiitin haluttua geometriaa. Esimuotin 20 päälle asetetaan perusmetallin esiaste 10, ja kokoonpano ympäröidään tulenkestävässä astiassa olevalla inertillä aineella 14. Perusmetallin yläpinta 18 voi olla paljaana tai peitetty. 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 rajapinnoille. 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.

Täyteaineeseen voidaan järjestää boorinitridin väkevyyksien laajoja vaihteluja, mutta mitä pienempi boorinitridin väkevyys on, sitä suurempi on metallin tilavuusprosentti matriisissa. Käytettäessä hyvin alhaisia boorinitridin määriä on tuloksena oleva matriisi yhteenliittynyttä metallia ja rajoitettu määrä metalliin jakaantunutta perusmetallin boridia sekä perusmetallin nitridiä. Boorinitridin puuttuessa saattaa olla, ettei tapahdu reaktiivista tunkeutumista täyteaineeseen, eikä tunkeutuminen ehkä ole mahdollista ilman erityistoimenpiteitä, kuten ulkoisen paineen soveltamista metallin pakottamiseksi täyteaineeseen.

Johtuen siitä laajasta boorinitridin väkevyyksien alueesta täyteaineessa, jota voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmässä, voidaan valmiin tuotteen ominaisuuksia säätää tai muunnella muuttamalla boorinitridin väkevyyttä ja/tai pedin koostumusta. Kun läsnä on vain pieni määrä boorinitridiä suhteessa perusmetallin määrään, niin että massa käsittää pienen boorinitridin 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 boorinitridiä, kuten esimerkiksi silloin kun boorinitridihiukkasia oleva yhdiste (yhdisteet) tiiviisti pakataan täyteaineen ympärille tai kun se täyttää suuren osan täyteaineen aineosien välillä olevasta tilasta, pyrkivät tuloksena olevan kappaleen tai matriisin ominaisuuksissa olemaan määräävässä asemassa perusmetallin boridi ja perusmetallin nitridi, 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 tuotteen korkean lämpötilan sovellutuksissa. Perusmetallin oleellisesti täydellinen muuntuminen voisi olla merkittävää, erityisesti eräissä korkean lämpötilan sovellutuksissa, koska boridireaktiotuote on pysyvämpi kuin boorinitridi, sillä

boorinitridi pyrkii reagoimaan perusmetallin, esim. alumiinin, jäännöksen tai hapettumattoman osan kanssa, jota on tuotteessa.

Esillä olevan keksinnön eräässä suoritusmuodossa lisätään TiB_2:a tuloksena olevan kappaleen saamiseksi, jolla on suurempi booripitoisuus. Tätä menetelmää voidaan käyttää muiden yhdisteiden kanssa, jotka saattavat vaikuttaa tuloksena olevan kappaleen ominaisuuksiin tai korostaa niitä. Esimerkiksi AlB_{12}:a voitaisiin lisätä boorinitridiin, jotta lisättäisiin perusmetallin boridia tuloksena olevaan tuotteeseen, ja lisäksi alumiinimetalli, jota vapautuu AlB_{12}:n ja perusmetallin reaktiossa, voisi seostua tai muodostaa metallien välisiä yhdisteitä perusmetallin kanssa, vaikuttaen siten tuloksena olevan kappaleen ominaisuuksiin tai korostaa niitä.

Esillä olevan keksinnön toisessa suoritusmuodossa voitaisiin lisätä kiinteätä hapetinta boorinitridipetiin korostuneemman tunkeutumisen mahdollistamiseksi.

Boorinitridipetiin (mukaanlukien täyteaineella varustettuun petiin) voitaisiin myös sekoittaa alkuainemuodossa olevaa booria reaktiivisen tunkeutumisen mahdollistamiseksi, erityisesti käytettäessä alumiinia perusmetallina.

Komposiitin ominaisuuksien muita muunnelmia voidaan muodostaa säätämällä tunkeutumisolosuhteita. Muutettavat muuttujat sisältävät boorikarbidiaineen hiukkasten koon ja luonteen, sekä tunkeutumisen ajan ja lämpötilan. Reaktiivinen tunkeutuminen, johon liittyy suuria boorikarbidihiukkasia ja minimialtistumisaika pienessä lämpötilassa, tuottaa esimerkiksi boorinitridin osittaisen muuttumisen perusmetallibooriksi ja perusmetallin typpipitoiseksi yhdisteeksi (-yhdisteiksi). Tämän seurauksena mikrostruktuuriin jää reagoimatonta boorinitridiainetta, joka saattaa antaa lopulliselle aineelle eräitä tarkoituksia varten toivottavia ominaisuuksia. Tunkeutuminen, johon liittyy boorinitridihiukkasia, korkeita lämpötiloja ja pitkiä altistusaikoja (mahdollisesti jopa lämpötilan ylläpitämisen sen

jälkeen kun tunkeutuminen on täydellinen) pyrkii suosimaan perusmetallin oleellisesti täydellistä muuttumista perusmetallin boridi- ja nitridiyhdisteeksi (-yhdisteiksi). Edullisesti boorinitridin muuttuminen perusmetallin boridiksi, ja perusmetallin nitridiksi on ainakin 25 %. Tunkeutuminen korkeissa lämpötiloissa (tai sitä seuraava korkean lämpötilan käsittely) saattaa myös johtaa komposiitin joidenkin aineosien tiivistymiseen sintrausprosessissa. Sen lisäksi, kuten edellä mainittiin, saattaa käytetävissä olevan perusmetallin määrän vähentäminen alle sen määrän, joka on välttämätön boridi- ja nitridiyhdisteen (-yhdisteiden) muodostamiseksi ja tuloksena olevan aineen välitilojen täyttämiseksi, johtaa huokoiseen kappaleeseen, jolla myös voi olla käyttökelpoisia sovellutuksia. Sellaisessa komposiitissa huokoisuus voi vaihdella välillä noin 1 - 25 tilavuusprosenttia ja joskus korkeammallekin, riippuen useista edellä luetelluista tekijöistä ja olosuhteista.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat tämän keksinnön uusia reaktiotuotteita ja menetelmää, jolla ne valmistetaan; nämä esimerkit ovat kuitenkin ainoastaan havainnollistavia, eikä niitä ole tarkoitettu rajoittamaan patenttivaatimuksissa esitettyä keksintöä.

Esimerkki 1

Seuraava esimerkki havainnollistaa titaaniperusmetallin reaktiivista tunkeutumista boorinitridipetiin.

Kaupallisesti puhdasta titaania oleva sylinterin muotoinen valanne, halkaisijaltaan 25 mm ja pituudeltaan 38 mm, upotettiin hiukkasmaisen boorinitridin massaan (likimääräinen hiukkaskoko 150 mikrometriä), joka oli alumiinioksidiupokkaassa.

Alumiiniupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin induktiouuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella 300 cm^3/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin huoneenlämpötilasta noin 1700 °C:een ja pidettiin 1700 °C:ssa noin 30 minuuttia. 30 minuutin kuumennusjakson jälkeen uuni kytkettiin päältä ja ko-

koonpanon annettiin jäähtyä uunissa noin tunnin ennen sen poistamista uunista.

Kokoonpanon visuaalinen tarkastus osoitti, että titaani-perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridipetiin muodostaen itsekantavan kappaleen. Itsekantavan kappaleen sisäosan leikkauksesta otettu jauhettu näyte asetettiin röntgendiffraktioanalyysiin, ja tämä analyysi osoitti läsnä olevan titaanin yhdisteitä typen ja boorin kanssa (kuten Ti_2N, TiB ja mahdollisesti TiN), vahvistaen siten sen, että titaani-perusmetalli oli reagoinut boorinitridipedin aineen kanssa.

Kuvio 5 on mikrovalokuva 50-kertaisella suurennuksella tässä esimerkissä tuotetun itsekantavan kappaleen poikkileikkauksesta. Kuvio 6 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella tässä esimerkissä tuotetun itsekantavan kappaleen poikkileikkauksesta.

Esimerkki 2

Seuraava esimerkki havainnollistaa titaaniperusmetallin reaktiivista tunkeutumista boorinitridipetiin, johon on sekoitettu alumiinijauhetta.

Kaupallisesti puhdasta titaania oleva sylinterin muotoinen valanne, halkaisijaltaan 25 mm ja pituudeltaan 38 mm, upotettiin hiukkasmaisen petiaineeseen, joka käsitti noin 89,5 g kooltaan 150 mikrometriä olevaa boorinitridijauhetta ja noin 22,4 g alumiinijauhetta. Petiaine oli alumiinioksidiupokkaassa.

Alumiiniupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin induktiouuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella noin 500 cm^3/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin huoneenlämpötilasta noin 1700 °C:een ja pidettiin 1700 °C:ssa noin 30 minuuttia. 30 minuutin kuumennusjakson jälkeen uuni kytkettiin päältä ja kokoonpanon annettiin jäähtyä uunissa noin tunnin.

Kokoonpanon visuaalinen tarkastus osoitti, että titaani-perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridi/alumiinisekoitukseen muodostaen itsekantavan kappaleen. Itsekantavan kappaleen sisäosan leikkauksesta otettu jauhettu näyte asetettiin röntgen-diffraktioanalyysiin, ja tämä analyysi osoitti läsnä olevan titaanin yhdisteitä typen ja boorin kanssa (kuten TiN, TiB_2 ja mahdollisesti TiB), vahvistaen siten sen, että titaani-perusmetalli oli reagoinut boorinitridipedin aineen kanssa. Tämä analyysi osoitti ainakin jälkiä AlB_{10}:stä, mikä osoittaa, että pedin aineessa oleva alumiini reagoi joko boorinitridin kanssa tai dissosioituneen boorin kanssa.

Kuvio 7 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella tässä esimerkissä tuotetun itsekantavan kappaleen poikkileikkauksesta.

Esimerkki 3

Seuraava esimerkki havainnollistaa zirkonium-perusmetallin reaktiivista tunkeutumista hiukkasmaiseen boorinitridipetiin.

Kaupallisesti puhdasta zirkoniumia oleva sylinterin muotoinen valanne, halkaisijaltaan 25 mm ja pituudeltaan 38 mm, upotettiin hiukkasmaisen boorinitridin petiin (likimääräinen hiukkaskoko 150 mikrometriä), joka oli alumiinioksidiupokkaassa.

Alumiiniupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin induktiouuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella noin 500 cm^3/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin huoneenlämpötilasta noin 1900 °C:een ja pidettiin 1900 °C:ssa noin tunti. Tunnin mittaisen kuumennusjakson jälkeen uuni kytkettiin päältä ja kokoonpanon annettiin jäähtyä uunissa noin tunnin.

Kokoonpanon visuaalinen tarkastus osoitti, että zirkonium-metalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridipetiin muodostaen itsekantavan kappaleen.

Esimerkki 4

Seuraava esimerkki havainnollistaa zirkonium-perusmetallin reaktiivista tunkeutumista hiukkasmaiseen boorinitridipetiin.

Sylinterin muotoinen valanne laatua 702 olevaa zirkoniumia, Teledyne-Wah-Chang-Albanylta (Albany, OR), jonka halkaisija oli noin 16 mm ja pituus noin 19 mm, upotettiin huokoiseen UCAR HCM -hiukkasmaiseen boorinitridiin (hiukkaskoko alle 48 mesh ja suurempi kuin 200 mesh), joka oli grafiittiupokkaassa. Valanteen yläpinta jätettiin paljaaksi atmosfääriä kohti.

Grafiittiupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin vastuksin kuumennettavaan uuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella noin 500 cm^3/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin noin 1900 °C:een noin neljän tunnin aikana ja pidettiin sitten noin 1900 °C:ssa noin tunti. Ennen uunista poistamista kokoonpanon annettiin jäähtyä noin 12 tuntia.

Kokoonpanon visuaalinen tarkastus osoitti, että zirkonium-perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridipetiin muodostaen itsekantavan kappaleen, jonka sisäpuolinen ontelo toisti sylinterin muotoisen zirkonium-valanteen muodon, kuten kuviossa 8 osoitetaan. Itsekantavan kappaleen sisäosan leikkauksesta otettu jauhettu näyte asetettiin röntgen-diffraktioanalyysiin. Tämä analyysi osoitti läsnä olevan zirkoniumin ainakin yhtä yhdistettä boorin kanssa (ZrB_2), joka siten vahvistaa, että zirkonium-perusmetalli oli reagoinut boorinitridipedin aineen kanssa.

Esimerkki 5

Seuraava esimerkki havainnollistaa titaanin reaktiivista tunkeutumista hiukkasmaiseen boorinitridipetiin.

Sylinterin muotoinen valanne laatua 2 olevaa titaania, jonka halkaisija oli likimain 25 mm ja korkeus noin 10 mm, asetettiin noin 13 mm paksun ja halkaisijaltaan 25 mm olevan sylin-

terin muotoisen esimuotin päälle, joka oli HTP-boorinitridiä (hiukkaskoko alle 40 mesh ja suurempi kuin 150 mesh) ja joka oli halkaisijaltaan 25 mm grafiittiupokkaassa. Esimuotti muodostettiin asettamalla kerros boorinitridijauhetta grafiittiupokkaaseen ja kohdistamalla boorinitridikerrokseen värähtelytiivistystä noin 2 minuutin ajan. Pieni metallipaino asetettiin boorinitridikerroksen päälle ennen tiivistysvaiheen aloittamista boorinitridikerroksen tiivistämisen edistämiseksi. Esimuotin valmistamiseksi ei käytetty mitään sidosainetta. Grafiittiupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin vastuksin kuumennettavaan uuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella noin 500 cm^3/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin huoneenlämpötilasta noin 1750 °C:een noin kolmen tunnin jakson aikana. Kokoonpano pidettiin noin 1750 °C:ssa noin kaksi tuntia. Tämän kahden tunnin kuumennusjakson jälkeen kokoonpanon annettiin jäähtyä uunissa noin 12 tuntia ennen sen poistamista uunista.

Kokoonpanon visuaalinen tarkastus osoitti, että titaani-perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridipetiin muodostaen itsekantavan kappaleen. Itsekantavan kappaleen sisäosan leikkauksesta otettu jauhettu näyte asetettiin röntgen-diffraktioanalyysiin. Tämä analyysi osoitti läsnä olevan titaanin yhdisteitä typen ja boorin kanssa (kuten Ti_2N ja TiB), vahvistaen siten sen, että titaani-perusmetalli oli reagoinut boorinitridipedin aineen kanssa.

Esimerkki 6

Seuraava esimerkki havainnollistaa titaaniperusmetallin reaktiivista tunkeutumista hiukkasmaiseen boorinitridipetiin.

Sylinterin muotoinen valanne laatua 2 olevaa titaania, jonka halkaisija oli likimain 16 mm ja korkeus noin 19 mm, upotettiin hiukkasmaiseen boorinitridiin (UCAR HCM BN, Union Carbidelta, hiukkaskoko alle 48 mesh ja suurempi kuin 200 mesh), joka oli alumiiniupokkaassa. Titaanivalanteen yläpinta oli paljas atmosfääriä kohti. Alumiiniupokkaan sisältöineen käsit-

tävä kokoonpano asetettiin vastuksin kuumennettavaan uuniin, johon syötettiin argon-kaasua virtauksella noin 1 l/minuutti. Kokoonpano kuumennettiin noin 1750 °C:een noin 4,5 tunnin aikana, jolloin argon korvattiin muokkauskaasulla (noin 96 tilavuusprosenttia N_2-kaasua ja 4 tilavuusprosenttia H_2-kaasua), joka virtasi nopeudella noin 1 l/minuutti. Kokoonpano pidettiin sitten virtaavassa muokkauskaasussa noin 1750 °C:ssa noin neljä tuntia.

Kokoonpano poistettiin uunista sen jäähdyttyä noin 12 tuntia ja se tarkastettiin visuaalisesti. Tutkimus osoitti, että titaani-perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorinitridipetiin muodostaen itsekantavan kappaleen, jonka sisätilan ontelo kuvion 9 esittämällä tavalla tarkasti toisti sylinterin muotoisen titaani-valanteen ulkopintaa.

Kappaleen sisäosan jauhettu näyte asetetiin röntgen-diffraktioanalyysiin. Tämä analyysi osoitti läsnä olevan titaanin yhdisteitä typen ja boorin kanssa (kuten TiB_2 ja TiN), vahvistaen siten sen, että titaani-perusmetalli oli reagoinut boorinitridipedin aineen kanssa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä itsekantavan kappaleen tuottamiseksi, **tunnettu** siitä, että siinä:
valitaan perusmetalli;
kuumennetaan mainittu perusmetalli oleellisesti inertissä atmosfäärissä sen sulamispisteen yläpuolella olevaan lämpötilaan, sulan perusmetallin määrän muodostamiseksi;
saatetaan sula perusmetalli koskettamaan läpäisevää boorinitridiä käsittävää massaa;
ylläpidetään mainittu lämpötila riittävän pitkän ajan, niin että sula perusmetalli voi tunkeutua mainittuun läpäisevään massaan ja niin että sula perusmetalli voi reagoida mainitun boorinitridin kanssa ainakin yhden booripitoisen yhdisteen ja/tai ainakin yhden typpipitoisen yhdisteen muodostamiseksi; ja
jatketaan mainittua tunkeutumista ja reaktiota riittävän pitkän ajan, niin että saadaan itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhtä perusmetallin booripitoista yhdistettä ja/tai ainakin yhtä perusmetallin typpipitoista yhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu perusmetalli käsittää metallia, joka on valittu alumiinin, titaanin, zirkoniumin, hafniumin, vanadiinin, kromin, niobiumin, tantaalin, molybdeenin ja wolframin sisältävästä metallien ryhmästä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en självbärande kropp, **kännetecknat** av att:
en basmetall väljs;
nämnda basmetall upphettas i en väsentligt inert atmosfär till en temperatur väsentligt ovanför dess smältpunkt för att bilda en mängd smält basmetall;
den smälta basmetallen får beröra en genomtränglig massa innehållande bornitrid;
nämnda temperatur upprätthålls tillräckligt länge för att den smälta basmetallen skall kunna intränga i nämnda genomträngliga massa och att den smälta basmetallen kan reagera med nämnda

bornitrid för att bilda åtminstone en borhaltig förening och/eller åtminstone en kvävehaltig förening; och
nämnda inträngning och reaktion får fortgå tillräckligt länge för att erhålla en självbärande kropp, som innehåller åtminstone en borhaltig förening av basmetallen och/eller åtminstone en kvävehaltig förening av basmetallen.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att nämnda basmetall innehåller en metall vald i gruppen bestående av aluminium, titan, zirkonium, hafnium, vanadin, krom, niobium, tantal, molybden och wolfram.

Fig. 1

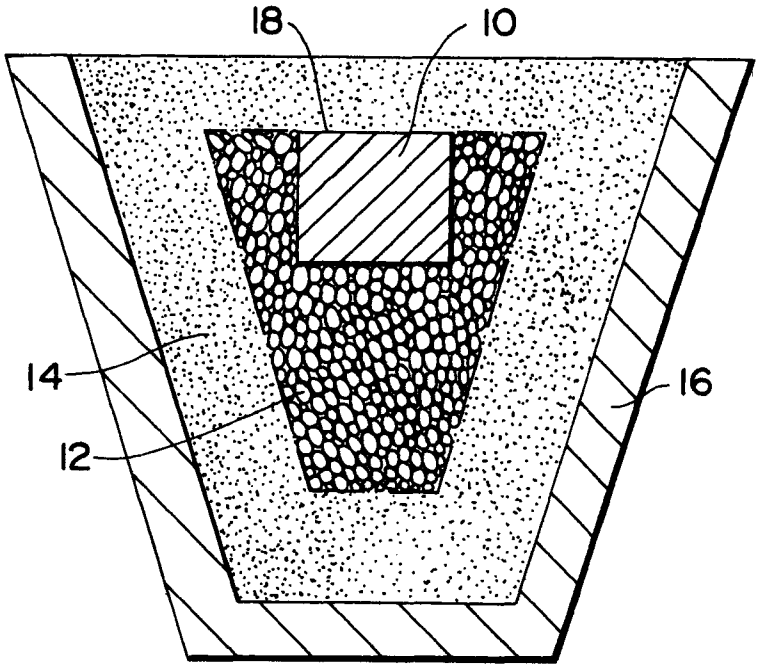
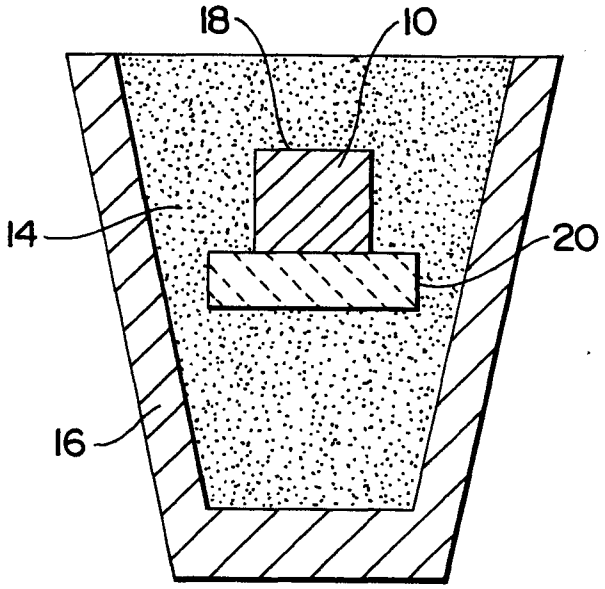


Fig. 2



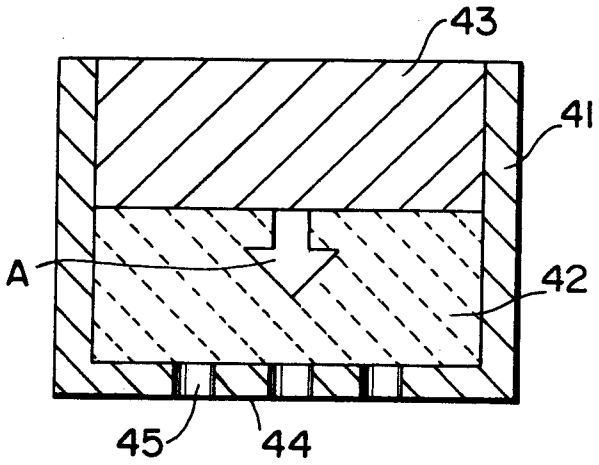
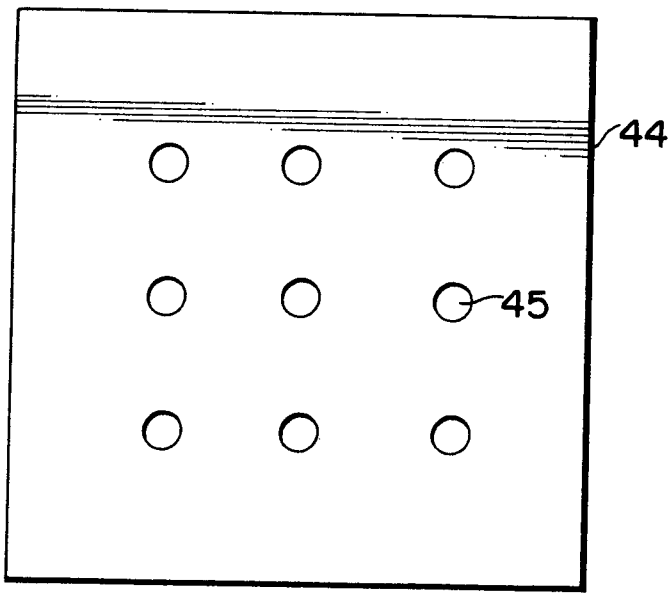


Fig. 3

Fig. 4



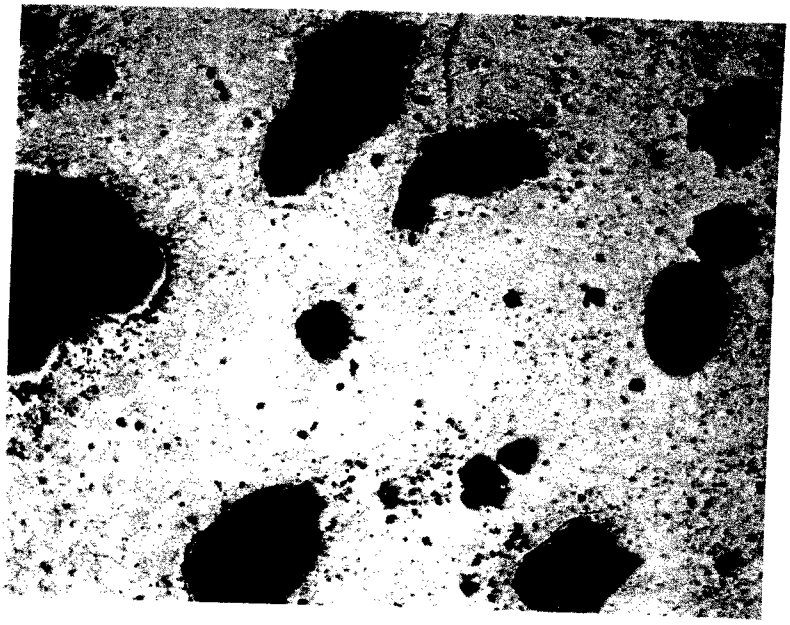


Fig. 5

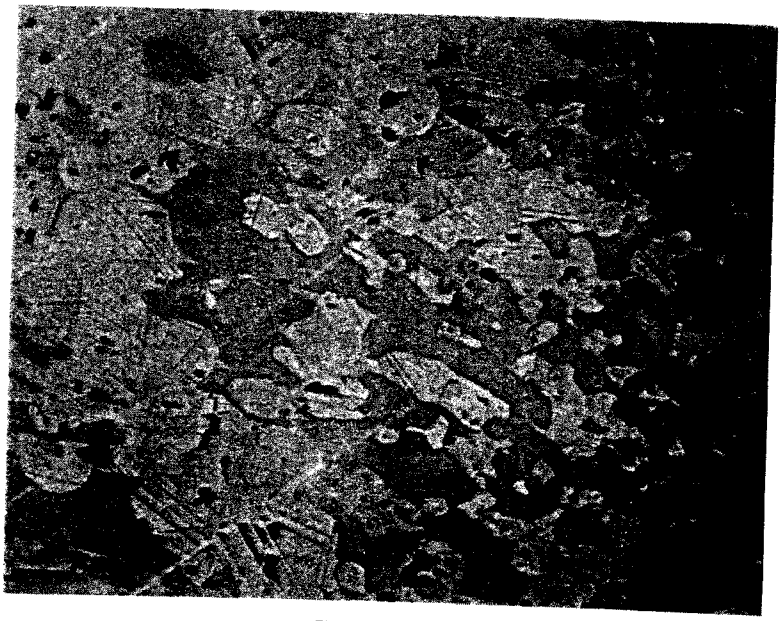


Fig. 6

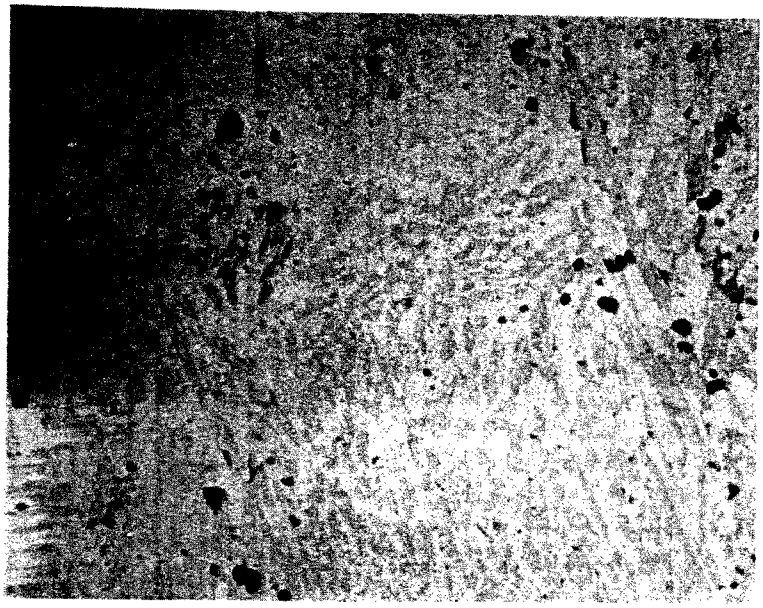


Fig. 7

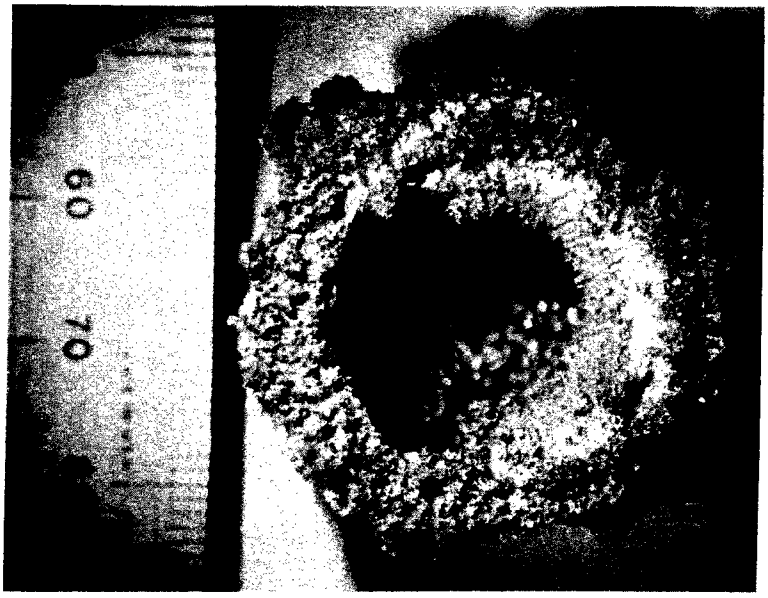


Fig. 8

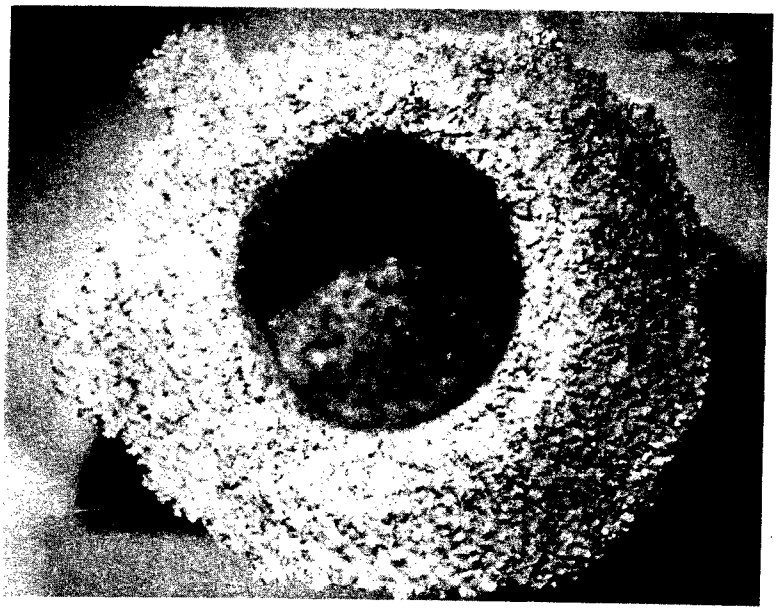


Fig. 9

Hak.n:o 900200

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

H 88 3329 C04B 35/65 PL 25 2 mom 2 ja 3 kohta
88 5926 -"- -"-

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

FI

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