

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 914739 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **914739**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22C 29/08
C22C 1/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.10.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.10.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.04.1992**

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

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

09.10.1990 US 594884

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Timm, Edward E., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Gulau, Ann M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hyvin kovia, kulutuksenkestäviä materiaaleja

Mycket hårda, slitstarka material

Hyvin kovia, kulutuksenkestäviä materiaaleja

Tämä keksintö koskee yleisesti materiaalia, joka sisältää: (a) vähintään yhden tuotteen sellaisen seoksen epätäydellisestä reaktiosta, jossa on (1) metallia, (2) sen boori-, hiili-, typpi- tai piijohdannaista ja mahdollisesti (3) booria, hiiltä, typpeä tai piitä; ja (b) määrän metallijohdannaista. Tämä keksintö koskee erityisesti materiaalia, joka sisältää volframikarbidia (WC) ja vähintään yhden tuotteen volframikarbidin ja volframin välisestä epätäydellisestä reaktiosta.

Esillä olevan keksinnön yksi näkökohta on materiaali, jolla on korkea kovuus- tai kulutuksenkestoaste ja joka sisältää vähintään yhden tuotteen $AX:n$, $A:n$ ja mahdollisesti määrän $X:ää$ välisestä epätäydellisestä reaktiosta, jolloin mainittu epätäydellinen reaktiotuote sisältää määrän reagoimatonta $AX:ää$ ja vähintään yhden yhdisteen AX' , jolloin kunkin yhdisteen AX' stoikiometria eroaa $AX:n$ stoikiometriasta, jolloin A on titaani, manganaani, sirkonium, hafnium, vanadiini, niobium, tantaali, rauta, kromi, molybdeeni tai volframi ja X on boori, hiili, pii tai typpi. Reaktiotuote voi sisältää myös jäännösmäärän $A:ta$, jos sellainen ei ole täydellisesti kulunut yhdisteen (yhdisteiden) AX' muodostuksessa. Reaktiotuote, kun se on riittävästi tiivistetty, aikaansaa halutun kovuuden ja kulutuksenkestävyyden.

Esillä olevan keksinnön toinen näkökohta on menetelmä materiaalin valmistamiseksi, jolla on hyvä kovuus- ja kulutuksenkestoaste. Menetelmässä $AX:n$ ja $A:n$ ja mahdollisesti määrän $X:ää$ jauhettu seos alistetaan sellaisiin lämpötila- ja paineolosuhteisiin, jotka ovat riittävät muodostamaan vähintään yhden tuotteen jauhetun seoksen komponenttien välisestä epätäydellisestä reaktiosta, jolloin mainittua tuotetta kuvataan symbolilla AX' ja jolla on stoikiometria, joka eroaa $AX:n$ stoikiometriasta, ja

tuottamana tiiviin, jähmettyneen materiaalin, joka sisältää määrän reagoimatonta AX:ää ja tuotteen (tuotteita) AX', jolloin tuotteella AX' on minimaalinen rakeen kasvu verrattuna AX:ään, A on metalli valittuna ryhmästä titaanini, magnaani, sirkonium, hafnium, vanadiini, niobium, tantaali, rauta, kromi, molybdeeni tai volframi ja X on boori, hiili, pii tai typpi, lämpötila on tarpeeksi alhainen olennaisesti estämään AX:n, AX':n ja A:n hajoaminen. Lämpötila on edullisesti pienempi kuin kolme neljännestä AX:n, AX':n ja A:n alhaisimmasta sulamispisteestä. Lämpötilaerojen, jotka ovat yli kolme neljännestä alhaisemmasta sulamispisteestä, uskotaan johtavan liialliseen rakeen kasvuun ja ajavan reaktion täydellisesti reagoineeseen AX:ään. Näiden tulosten uskotaan olevan ei-toivottavia. Jähmettyneen tuotteen Vickers-kovuus on sopivasti vähintään 1900 kg/mm² mitattuna 1 kg:n painolla. Vickers-kovuus on edullisesti vähintään 2200 kg/mm². Menetelmä voi edelleen käsittää yhden tai useampia esivaiheita, kuten AX:n ja A:n jauhetun seoksen muodostamisen ja seoksen muuttumisen muotoiluksi raakavalmistetuotteeksi. Menetelmä voi käsittää myös yhden tai useampia viimeistelyvaiheita tiivistämisen jälkeen.

Esillä olevan keksinnön kolmas näkökohta on parannettu kulutuksenkestävä tuote, joka on muodostettu ensimmäisen näkökohdan mukaisesta hyvin kovasta materiaalista. Esimerkkejä kulutuksenkestävistä tuotteista ovat mm. suuttimet, esimerkiksi vesisuihkun katkaisevat suuttimet tai sekoitusputket, hiomasuuttimet, vesisuuttimet, ruisku-kuivasuuttimet, maaliruiskusuuttimet ja vastaavat. Muita tuotteita ovat mm. suut, esimerkiksi ilmaläpät ja virtausmittariosat; holkit; pumppu- ja venttiiliosat; laatat, letkut, kourut, putket ja muut osat, joita käytetään tahkoamisaineiden kuten hiili- tai mineraalisuspensioiden käsittelyssä; leikkuuvälineet, esimerkiksi kääntöjyrsimet, päätyjyrsimet, jyrsinterät, jyrsinporat, poranterät, sa-

hanterät ja veitset, joita käytetään, kun on tarkoituksenmukaista, materiaalien kuten metallien, muovien, puutuotteiden ja komposiittien työstämiseen tai leikkaamiseen; katkaisuterät, kelat hiertimet, ohjauslaitteet, lävistimet, muototerät ja vastaavat, joita käytetään johtimen vetämiseen, putken vetämiseen, ekstruusioon, muovaukseen, tekstiilien valmistukseen ja muihin toimintoihin, joissa vaaditaan kovuutta tai kulutuksen kestävyyttä; jauhepuristusmuotit; sähköpurkaustyöstövirtaliittymät ja ohjaimet (EDM current contacts); urheiluvälineet; ja kellojen täsmäosat, tietokoneet, aseet, gyroskoopit ja vastaavat. Tämä tuotteiden listaus on ainoastaan kuvaamistarkoitusta varten eikä sen ole tarkoitus käsittää kaikkia.

Esillä olevassa keksinnössä käytetään materiaalia AX. A on metalli valittuna ryhmästä titaani, mangaani, sirkonium, hafnium, vanadiini, niobium, tantaali, rauta, kromi, molybdeeni tai volframi. X on alkuaine valittuna ryhmästä boori, hiili, pii tai typpi. A on suotuisasti volframi tai hafnium, edullisesti volframi. X on suotuisasti hiili, pii tai typpi, edullisesti hiili. Sinälään volframikarbidi on ensisijainen, kaupallisesti saatavissa oleva materiaali. Volframikarbidin keskimääräinen raekoko on 10 mikrometriä tai vähemmän, suotuisasti 5 mikrometriä tai vähemmän, edullisesti 1 mikrometri tai vähemmän ja ensi sijassa 0,4-0,8 mikrometriä. Raekoko on edullisesti niin hieno kuin mahdollista. Sellainen koko ei ole kuitenkaan aina kaupallisesti saatavissa. Siinä tapauksessa kaupallisesti saatavissa olevia jauheita voidaan käyttää sellaisenaan tai jos mahdollista niin siten, että niiden kokoa pienennetään hankaamalla tai muulla sopivalla menetelmällä ennen käyttöä. Muiden materiaalien, joilla on kaava AX, hyväksyttävät raekoot ovat lähellä volframikarbidin raekokoja ja ne voidaan helposti määrittää ilman kohtuutonta kokeilua.

Esillä olevassa keksinnössä käytetään myös määrä

A:ta. A, kuten edellä on määritetty, merkitsee AX:n metalliosaa. Toisin sanoen A on volframi, kun AX on volframikarbidi. Määrä on tarpeeksi suuri aikaansaadakseen AX':n muodostumisen, mutta tarpeeksi pieni jättääkseen ainakin osan AX:ää reagoimatta. Määrä on sopivasti 1-90 paino-osaa 100 osaa kohden AX:ää. Kun A on volframi, keskimääräinen raekoko on 10 mikrometriä tai vähemmän, edullisesti 0,1-1 mikrometriä. Hyväksyttävät raekoot muissa A:n tapauksissa ovat suotuisasti samaa suuruusluokkaa kuin volframi.

Yhden tai useamman lisä- tai sidemetallin kuten koboltin tai muun rautaryhmän metallin lisäämisen, sopivasti lisättynä ne eivät vaikuta haittaavasti muodostuvien koostumusten fysikaalisiin ominaisuuksiin, ei uskota olevan välttämätöntä. Hienoisten määrien huomaamatonta lisäämistä on lähes mahdotonta välttää, jos jauhatus- tai hienonnusvälineet, joita käytetään jauhaseosten muodostamiseksi, sisältävät jonkin määrän tällaista metallia. Jos tällaista on läsnä, rautaryhmän metalli voi mahdollistaa alhaisempien tiivistämislämpötilojen käyttämisen, esimerkiksi 1400°C tai alle. Kun rautaryhmän metallia ei ole läsnä, täytyy ainoastaan käyttää korkeampia lämpötiloja, jotta lähestytään täydellistä tiivistymistä tai saavutetaan se.

Tässä käytettynä termit "epätäydellinen reaktio", "epätäydellinen reaktiotuote" ja "epätäydellisen reaktion tuote (tuotteet)" viittaavat kaikki jauhetun seoksen komponenttien välillä tapahtuvaan reaktioon, jolloin vähintään osa AX:ää ei reagoi A:n kanssa. Toisin sanoen, että osa AX:ää on sekoittuneena AX':n kanssa ja mahdollisesti pieni määrä lähtöyhdistettä A esillä olevan keksinnön mukaisissa tuotteissa.

Tiivistämisolosuhteet, ts. lämpötila ja paine, valitaan minimoimaan rakeen kasvu sekä saamaan haluttu tiivistymisaste. Olosuhteisiin lukeutuu lämpötila, joka on pienempi kuin kolme neljännestä AX:n, AX':n ja A:n alhaisimmasta sulamispisteestä mutta suurempi kuin lämpötila,

jossa huomattavaa jähmettymistä ei tapahdu. Paine on riittävä, jotta saavutetaan 85 % teoreettisesta tiheydestä oleva tiheys tai sitä suurempi tiheys. Tiheys on suotuisasti 90 % tai suurempi, edullisesti 100 % teoreettisesta tiheydestä.

Toinen mitta riittävälle tiivistymiselle on tiivistettyjen tuotteiden huokoisuus. Huokoisuus minimoidaan optimikovuuden aikaansaamiseksi. Huokoisuus on suotuisasti pienempi kuin 5 tilavuus-%, tuotteen kokonaistilavuudesta laskettuna. Huokoisuus on edullisesti pienempi kuin 3 tilavuus-% ja ensi sijassa pienempi kuin 1 tilavuus-%.

"Teoreettinen tiheys" tässä käytettynä on laskettu arvo perustuen lähtökomponenttien paino-osaan ja tiheyteen. "Suuri tiheys" tässä käytettynä viittaa tiheyteen, joka on vähintään 90 % teoreettisesta tiheydestä.

"Olennessa täysin tiivis" tässä käytettynä tarkoittaa joko 99 %:n tiheyttä teoreettisesta tiheydestä tai sitä suurempaa tiheyttä tai huokoisuutta, joka on pienempi kuin 1 tilavuus-%.

Kun A on volframi ja X on hiili, tiivistämisolosuhteet ovat riittävät tuottamaan materiaalin, jonka Vickers-kovuus, mitattuna 1 kg:n painolla, on vähintään 2200 kg/mm². Vickers-kovuus on edullisesti suurempi kuin 2300 kg/mm², ensi sijassa suurempi kuin 2400 kg/mm². Pienemmät Vickers-kovuusarvot, esimerkiksi 1900 kg/mm² tai pienemmät ovat sopivia sovellutuksiin, joissa suuremmat kovuusarvot eivät ole välttämättömiä tai haluttuja. Muut A:n ja X:n mahdollisuudet antavat erilaisia hyväksyttäviä Vickers-kovuusarvoja.

Lähtöaineet AX; A ja mahdollisesti määrä X:ää ovat hiukkas- tai jauhemuodossa ennen kuin ne muutetaan seokseksi. Uskotaan, että pienet hiukkaset tarjoavat enemmän etuja kuin suuret hiukkaset, vähintään kovuuden, kulutuksen ja jäljelle jääneen reagoimattoman A:n suhteen. Pienet hiukkaset eivät vaadi yleensä myöskään niin paljon sekoit-

tamista kuin suuret hiukkaset. Sellaisten tekijöiden kuten esimerkiksi saatavuuden kannalta katsottuna suurempia hiukkaskokoja voidaan käyttää kuten ne saadaan tai tarvittaessa ne voidaan alistaa kokoa pienentäviin käsittelyihin
5 ennen niiden käyttöä.

Jauhettu seos voidaan valmistaa millä tahansa tavanomaisella sekoitusmenetelmällä, kunhan menetelmä antaa yleisesti tasaisen seoksen. Menetelmän ei tulisi vaikuttaa haitallisesti muodostuvan materiaalin fysikaalisiin ominaisuuksiin, esimerkiksi kontaminaatiolla. Hienonnin, jossa käytetään kovaa ainesta olevia kuulia sekoituksen edistämiseksi, antaa erityisen tyydyttäviä tuloksia.
10

Hienonnussekoitus suoritetaan nesteen kuten heptaanin avulla. Sideainetta kuten parafiinivahaa voidaan lisätä hienonnuksen loppuvaiheiden aikana raakavalmistustuotteen muodostamisen helpottamiseksi sekoituksen jälkeen. Hienonnettu seos kuivataan ja seulotaan tai luokitellaan ei-toivottujen agglomeraattien ja hienoainesten poistamiseksi ennen jatkotyöskentelyä.
15

Hienonnettu, kuivattu ja luokiteltu seos voidaan muuttaa esimuotoon tavanomaisin menettelyin, katso esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 446 100, palsta 1, riviltä 5 riville 31; ja Modern Ceramic Engineering, luku 6, sivut 178-215 (1982). Saatua esimuoto valmistetaan tiivistämistä varten tavanomaisin menettelyin kuten lämpö- tai kemiallisella hajotuksella, esisintraukselle, raakavalmisteen työstöllä ja uudelleen isostaattisella kylmäpuristuksella (reisopressing). Suojaava päällyste voidaan levittää saadulle tuotteelle sen reagoimisen estämiseksi ympäristön kanssa. Ääritapauksissa tuote voidaan "purkittaa" tai
25 asettaa läpäisemättömään säiliöön, jotta käsittely voidaan suorittaa ilman ilman aiheuttamaa kontaminaatiota. Tiivistämistä varten valmistettua saatua tuotetta kutsutaan tässä "raakavalmisteeksi".
30

35 Kun A on volframi ja X on hiili, tiivistäminen suo-

ritetaan alle 2000°C:n lämpötilassa. Yli 2000°C olevat lämpötilat, esimerkiksi 2500°C, eivät tarjoa huomattavia etuja tiheyden kasvun suhteen. Tällaiset lämpötilat edistävät kuitenkin sitä vastoin rakeen kasvua. Rakeen kasvun
 5 uskotaan vaikuttavan haitallisesti tiivistetyn materiaalin kovuuteen tai muihin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Lämpötilat, jotka ovat liian alhaisia aikaansaamaan riittävän tiivistymisen, eivät ole hyväksyttäviä. Sinällään tiivistämislämpötilan tulisi olla suurempi kuin kaksi viidennestä,
 10 edullisesti puolet alhaimmillaan sulavan komponentin, AX:n, AX':n tai A:n, sulamispisteestä. Todelliset tiivistämislämpötilat määritetään ilman kohtuutonta kokeilua.

Raakavalmiste saatetaan paineen avulla suoritettavaan tiivistämiseen käyttäen jotakin monista tavanomaisista tekniikoista. Näihin tekniikkoihin kuuluu mm. kuumapuristus, isostaattinen kuumapuristus (HIP) ja nopea monisuuntatiivistäminen (ROC). ROC-tekniikka, jossa käytetään mekaanisesti indusoitua painetta, esimerkiksi sellaista, joka on tuotettu takomapuristimella, on edullinen.

20 Edullinen menetelmä raakavalmisteen muuttamiseksi tyydyttäväksi tiivistetyksi tuotteeksi on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 744 943, palsta 4, riviltä 23 palstalle 6, riville 5. Kun tällaista menetelmää käytetään, painetta, joka on tyypillisesti 69,9 MPa - $3,45 \times 10^3$ MPa,
 25 käytetään sopivasti alle tunnin mittaisen aikajakson ajan. Aikajakso on suotuisasti alle 30 minuuttia, edullisesti alle yhden minuutin ja ensi sijassa alle 30 sekuntia, esimerkiksi 10-30 sekuntia. Saatavien tiivistyneiden osien talteenottamisen helpottamiseksi raakavalmiste edullisesti
 30 kiedotaan grafiittifolioon tai johonkin muuhun olennaisesti inerttiin aineeseen ennen kuin se asetetaan lasisäiliönestepuristusmuottiin tai muuhun tiivistämisvälineeseen.

US-patenttijulkaisussa 4 081 272, alkaen palstalta 1, riviltä 62 ja jatkuen palstalle 2, riville 58, esitetään lasikapseloitu HIP-menetelmä. US-patenttijulkaisussa
 35

3 622 313, palstalla 2, riviltä 16 riville 75, esitetään HIP-menetelmä. Jos lasikapseloitua menetelmää käytetään, toivottuun modifiointiin kuuluu lasikapselin tyhjentäminen, joka sisältää tiivistettävän osan, sekä jauhetun lasin käytön poistamisen. Painetta käytetään sopivasti tunnin tai sitä lyhyemmän aikajakson ajan.

5 Tiivistetyt tuotteet, jotka on valmistettu edellä kuvatun mukaisesti, ovat monimutkaisia, monifaasisia, hienoksi hienonnettuja komposiitteja, jotka sisältävät pääasiallisina komponentteina vähintään yhtä tuotetta AX' ja määrän AX:ää. Kun A on volframi ja X on hiili, komposiitti sisältää volframikarbidia, tietyn stoikiometrian omaavaa tunnettua materiaalia, ja (divolframi)karbidia, toista tietyn stoikiometrian omaavaa tunnettua materiaalia. Jos A
10 ei ole täysin muuntunut AX':ksi, komposiitti sisältää myös määrän A:ta. A:n määrä voi vaihdella niin pienestä määrästä kuin hivenainemäärästä, esimerkiksi 0,01 paino-% tai vähemmän, paljon suurempaan määrään riippuen erilaisista toisiinsa vaikuttavista muuttujista. Tällaisia muuttujia
15 ovat esimerkiksi valittavana olevat lähtöaineet, sekoituksen sopivuus ja tiivistämisparametrit. Vielä jos hienonointia käytetään sekoitukseen ja siihen sisältyvät kuulat valmistetaan ainakin osittain muusta materiaalista kuin lähtöainemateriaaleista, esimerkiksi koboltista, tämä materiaali voi sisältyä komposiittiin esimerkiksi osana lisäksi sekoitettua karbodifaasia.

Esillä olevan keksinnön mukaisten tiivistettyjen tuotteiden hankauskulutuskestävyys on vähintään 500 cm⁻³ mitattuna ASTM G-65-80 -menetelmällä. Hankauskulutuskestävyys on edullisesti vähintään 550 cm⁻³. Tuotteen syöpymiskulutusaste on suotuisasti korkeintaan 3 x 10⁻³ mm³/g hankausainetta mitattuna 30 asteen kulmassa ASTM G-76-83 -menetelmän mukaisesti. Syöpymiskulutusaste on edullisesti korkeintaan noin 2 x 10⁻³ mm³/g hankausainetta mitattuna 90
35 asteen kulmassa ASTM G-76-83 -menetelmän mukaisesti. Vaik-

ka alhaisemmat kulutusasteet olisivat selvästi toivottavia, tällaisten asteiden mittaaminen tällä hetkellä saata-
vissa olevissa laitteilla on melko vaikeaa, jollei mahdo-
tonta. Kovuus- ja kulutuksenkestoarvot vaihtelevat materi-
5 aalien mukaan, joita A:lla ja X:llä. Kulutuksenkestävyys
on verrannollinen kovuuteen. Sinällään pehmeämmät materi-
aalit voivat antaa hankauskulutuksenkestävyyden, joka on alle
500 cm⁻³.

10 Tiivistetyllä tuotteella on sopivasti hienoksi hie-
nonnettu rakenne, jonka keskimääräinen raekoko on alle
noin 10 mikrometriä. Raekoko on suotuisasti alle 5 mikro-
metriä, edullisesti 0,1-1 mikrometri.

Seuraavat esimerkit ja vertailukokeet kuvaavat
esillä olevaa keksintöä eikä niiden tule katsoa olevan,
15 johtopäätösten perusteella tai muutoin, sen suojapiiriä
rajoittavina. Kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan
ja kaikki lämpötilat ovat Celsius-asteita (°C), jollei
muutoin mainita.

Esimerkki 1

20 Seosta, jossa on 88 % volframikarbidijauhetta (kes-
kimääräinen hiukkaskoko 0,8 mikrometriä) ja 12 % volframi-
jauhetta (jonka keskimääräinen hiukkaskoko on 1 mikromet-
ri), käytetään lähtöaineena. Volframia lisätään volframi-
karbidin heptaanilietteeseen Union Process 01HD -malliseen
25 tutkimushienontimeen, joka sisältää 3,5 kg volframikarbi-
di-kobolttikuulia, ja sekoitetaan 4 tuntia. 3 % parafiini-
vahaa lisätään sideaineena viimeisen 30 minuutin aikana
hienonnussekoitusta. Saatu seos kuivataan ja seulotaan 20
mes'in (US-standardikokosarjanumero 20 (850 µm) seulan
30 lävitse.

Raakavalmisteosat valmistetaan kylmäpuristamalla
seulottua seosta terästyövälineessä paineessa 35 MPa (5000
psi). Sitten kylmäpuristetut osat isostaattisesti kylmäpu-
ristetaan paineessa 210 MPa (30000 psi). Saaduista osista
35 poistetaan vahaa vakuumissa 350 °C:ssa, hienonnetaan ve-

tyilmakehässä 450 °C:ssa ja esisintrataan 1400 °C:ssa. Esisintratut osat kiedotaan grafiittifolioon, jota saadaan kaupallisesti valmistajalta Union Carbide kauppanimellä Grafoil®, asetetaan lasisäiliönestepuristusmuottiin, esikuumentetaan 1650 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 15 minuuttia typpi-ilmakehässä. Puristusmuotti asetetaan puristusmuotin runko-osaan, joka on aikaisemmin esikuumennettu 1400 °C:n lämpötilaan 90 minuutin aikana, jolloin saadaan puristusmuottikokoonpano. Puristusmuottikokoonpano puristetaan isostaattisesti paineessa 830 MPa (120000 psi) 20 sekuntia. Puristusmenettely kuvataan yksityiskohtaisemmin US-patenttijulkaisussa 4 744 943, palstalta 4, riviltä 23 ja jatkuen palstalle 6, riville 15; US-patenttijulkaisussa 4 428 906 alkaen palstalta 3, riviltä 19 ja jatkuen palstalle 6, riville 32; ja US-patenttijulkaisussa 4 656 002 alkaen palstalta 3, riviltä 26 ja jatkuen palstalle 4, riville 32. Nestepuristusmuotti jäähdytetään ilmassa ja osat otetaan talteen ja hiekkapuhalletaan.

Analyyttiseen työhön kuuluu metallografian, valomikroskopian, analyyttisen pyyhkäisyelektronimikroskopian (ASEM), elektronikoetinanalyysin (EPA), analyyttisen elektroninläpäisymikroskopian (ATEM) ja röntgensädediffraktion (XRD) käyttö. Mikrorakenteet havaitaan ASEM:illa, ATEM:illä ja valomikroskoopilla. Reaktiofaasin läsnäolon määrittämiseen käytetään XRD:tä. Reaktiofaasin koostumus määritetään EPA:lla ja ATEM:illä. Faasien tilavuusfraktio määritetään BSE-kuvien stereologialla ja rakeiden laskulla ATEM:issä.

Komposiitin analyysi osoittaa, että se on epäjatkuva, monifaasikomposiitti, joka sisältää 70 tilavuus-% WC:tä ja 30 tilavuus-% divolframikarbidia. Materiaali on olennaisesti rakeinen ilman havaittavissa olevaa (300000-kertaisessa suurennuksessa) sidefaasia tai jatkuvaa faasia.

Raekokojakauma määritetään käyttäen leikkaus-

menetelmää (intercept method), jonka on kuvannut Underwood teoksessa Quantitative Stereology, Addison-Wesley, Reading, MA (1970). Raekoot ovat tyypillisesti alueella 0,1 - 1 mikrometriä. Osien fysikaaliset ominaisuudet on koottu
5 taulukkoon I.

TAULUKKO I

Esimerkissä 1 valmistettujen tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet

10	<u>Ominaisuus</u>	<u>Mitattu arvo</u>	<u>Menetelmä</u>
	Tiheys	15,84 (99,0 % teoreettisesta) g/cm ³	Veteen upotus ASTM B-311-58
	Kovuus	2364 kg/mm ²	Vickers-13,6 kg paino
15	Kovuus	95,1	AST, B-294-76 (Rockwell A)
	Palmqvist-jäykkyys (W)	22,7 kg/mm	Palmqvist-leikkaus
20	Killutusaste		
	A. Hankaus	653 l/cm ³	ASTM G-65-80
	B. Syöpyminen	0,473 x 10 ⁻³ mm ³ /g (30°)	ASTM G-76-83
		0,336 x 10 ⁻³ mm ³ /g (90°)	
25	Huokoisuus	A02-A04	ASTM B-276-79

30 Taulukossa I esitetyt tiedot osoittavat, että komposiitilla on erinomainen kovuus ja kulutuksenkestävyys. Samanlaiset tulokset ovat odotettavissa muilla esillä olevan keksinnön mukaisilla koostumuksilla.

Esimerkki 2

Toistetaan esimerkki I paitsi, että lasisäiliöpu-
 rustusmuotin esikuumennuslämpötila nostetaan 1650 °C:sta
 1800 °C:seen. Saatujen osien fysikaaliset ominaisuudet
 5 esitetään taulukossa II.

TAULUKKO II

Fysikaalisten ominaisuuksien tiedot - Esimerkki 2

	<u>Ominaisuus</u>	<u>Mitattu arvo</u>
10	Tiheys	15,88 (99,3 % teoreet- tisesta)
	Kovuus	2472 Kg/mm ²
	Palmqvist-jäykkyys	21,4 Kg/mm
	Kovuus (Rockwell A)	95,6
15	Huokoisuus	A04-A06

Taulukossa II esitetyt tiedot osoittavat, että jäh-
 mettämislämpötilan nostaminen aikaansaa hienoisen paran-
 nuksen ominaisuuksissa, erityisesti kovuuden ja tiheyden
 20 suhteen. Suuren kovuusarvon uskotaan vastaavan hyviä kulu-
 tusominaisuuksia. Samanlaiset tulokset on odotettavissa
 muilla esillä olevan keksinnön mukaisilla koostumuksilla.

Esimerkki 3

Esimerkki 1 toistetaan käyttäen seosta, joka sisäl-
 25 tää 24 % volframia. Saatujen osien fysikaaliset ominaisuu-
 det esitetään taulukossa III.

TAULUKKO III

Fysikaalisten ominaisuuksien tiedot - Esimerkki 3

	<u>Ominaisuus</u>	<u>Mitattu arvo</u>
30	Tiheys	16,14 (98,5 % teoreet- tisesta)
	Kovuus	2283 Kg/mm ²
	Palmqvist-jäykkyys	19,6 Kg/mm
	Kovuus (Rockwell A)	95,5
35	Huokoisuus	A02

Taulukossa III esitetyt tiedot, yhdistettynä esimerkiksi I saatuihin tietoihin, osoittavat, että erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet on saatavissa koostumusten rajojen puitteissa. Samanlaiset tulokset ovat odotettavissa muilla koostumuksilla ja prosessiolosuhteissa, jotka kaikki esitetään tässä.

Vickers'in kuumakovuustestaus

Esimerkin I mukaiselle materiaalille suoritetaan Vickers'in kuumakovuustestaus menetelmän mukaisesti, jonka on kuvannut B. North julkaisussa Engineering Applications of Brittle Materials, sivu 159 (1985). Testauksen tulokset, joka testaus tehtiin yhden kilogramman painolla 15 sekunnin leikkausajalla eri lämpötiloissa, on esitetty taulukossa IV.

15

TAULUKKO IV - Kuumakovuus

Lämpötila (°C)	Vickers-kovuus (kg/mm ²)
25	2641
100	2452
300	2417
500	2088
700	1693
900	1219
1100	766
1300	191

Taulukossa IV esitetyt tulokset osoittavat esillä olevan keksinnön mukaisten koostumusten sopivuuden korkean lämpötilan sovellutuksiin kuten leikkuutyökaluiksi metalleille. Samanlaiset tulokset saadaan muilla materiaaleilla.

ja prosessiolosuhteilla, jotka kaikki esitetään tässä.

Esillä olevan keksinnön mukaiset materiaalit ovat, kuten edellä on huomattu, käyttökelpoisia monissa eri lop-
pusovellutuksissa, joissa kulutuksenkestävyyttä tai ko-
5 vuutta tai molempia tarvitaan. Materiaalit ovat erityisen
käyttökelpoisia suuttimissa kuten hiekkapuhallussuuttimis-
sa ja vesisuihkuleikkuusuuttimissa, kuluviissa ohjausväli-
neissä, heloissa, jauhepuristusmuoteissa, venttiiliosissa,
jyrsinterissä, leikkaustyövälineissä, päätyjyrsimissä,
10 kääntöjyrsimissä, johdinvedinpuristusosissa ja vastaavis-
sa.

Patenttivaatimukset

1. Materiaali, jolla on korkea kovuus- ja kulutuk-
senkestoaste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
5 vähintään yhden tuotteen AX:n, A:n ja mahdollisesti määrän
X:ää välisestä epätäydellisestä reaktiosta, jolloin mai-
nittu epätäydellinen reaktiotuote sisältää määrän reagoi-
matonta AX:ää ja vähintään yhden yhdisteen AX', jolloin
10 kunkin yhdisteen AX' stoikiometria eroaa AX:n stoikiomet-
riasta, jolloin A valitaan ryhmästä titaani, mangaani,
sirkonium, hafnium, vanadiini, niobium, tantaali, rauta,
kromi, molybdeeni tai volframi ja X on boori, hiili, pii
tai typpi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
15 t u n n e t t u siitä, että A on volframi tai hafnium ja
X on hiili.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää jäännös-
määrän A:ta.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukai-
nen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sen Vickers-
kovuus on vähintään 1900 kg/mm² mitattuna 1 kg:n painolla,
hankauskulutuskestävyys vähintään 500 cm⁻³ mitattuna ASTM
20 G 65-80 -menetelmällä ja sen tiheys on yli 90 % teoreetti-
sesta tiheydestä.

5. Menetelmä materiaalin valmistamiseksi, jolla on
korkea kovuus- tai kulutuksenkestoaste, t u n n e t t u
sitä, että AX:n ja A:n ja mahdollisesti määrän X:ää jau-
hettu seos altistetaan sellaisiin lämpötila- ja paine-
30 olosuhteisiin, jotka ovat riittävät muodostamaan vähintään
yhden tuotteen jauhetun seoksen komponenttien välisestä
epätäydellisestä reaktiosta, jolloin mainittua tuotetta
kuvataan symbolilla AX' ja jolla on stoikiometria, joka
eroaa AX:n stoikiometriasta, ja tuottamaan tiiviin, jäh-
35 mettyneen materiaalin, joka sisältää määrän reagoimatonta

AX:ää ja tuotteen (tuotteita) AX', jolloin tuotteella AX' on minimaalinen rakeen kasvu verrattuna AX:ään, A on metalli valittuna ryhmästä titaani, mangaani, sirkonium, hafnium, vanadiini, niobium, tantaali, rauta, kromi, molybdeeni tai volframi ja X on boori, hiili, pii tai typpi, lämpötila on tarpeeksi alhainen olennaisesti estämään AX:n, AX':n ja A:n hajoaminen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen lisäksi kuuluu välivaihe, jossa seos muutetaan muotoilluksi raakavalmistetuotteeksi ennen tiivistämistä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että A on volframi ja X on hiili.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jähmettyneen tuotteen Vickers-kovuus on vähintään 2200 kg/mm² käyttäen 1 kg:n painoa ja hankauskestävyys vähintään 500 cm⁻³ mitattuna ASTM G-65-80 -menetelmällä.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 5, 6, 7 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos kuumennetaan alle noin 2000 °C:n lämpötilaan ennen tiivistämistä ja tiivistämisaine tuotetaan nopealla monisuuntaisella tiivistämisellä alle yhden tunnin ajan.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että painetta käytetään alle noin yhden minuutin ajan.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 5, 6, 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos kuumennetaan 1500 - 2000 °C:n lämpötilaan ja tiivistämisaine tuotetaan isostaattisella kuumapuristuksella alle yhden tunnin ajan.

12. Parannettu suutin, joka on käyttökelpoinen vesisuihkun leikkaussovellutuksissa, t u n n e t t u siitä, että suutin valmistetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisesta materiaalista.