(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 900198 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 900198

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C04B 35/65
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 296770

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Ripa, Donald Peter,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Johnson, William Bayard,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Claar, Terry Dennis,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Schiroky, Gerhard Hans,** 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 keraamikomposiittikappaleiden valmistamiseksi
Förfarande för tillverkning av keramkompositkroppar

Menetelmä keraamikomposiittikappaleiden valmistamiseksi

Tämä keksintö liittyy yleisesti uuteen menetelmään vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi ja sillä tehtyihin uusiin tuotteisiin. Tarkemmin määrätyissä muodoissaan 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 tai booria luovuttavaa ainetta ja hiiltä luovuttavaa ainetta ja valinnaisesti yhtä tai useampaa täyteainetta sisältävään esimuottiin kappaleen muodostamiseksi. Tarkemmin ottaen boorikarbidiaine tai booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen yhdistelmä, sekä molemmissa tapauksissa valinnaisesti jokin tai useampia täyteaineita sedimenttivaletaan, lietevaletaan tai puristetaan isostaattisesti kappaleen päälle määrättyyn muotoon, tai muodostetaan esimuotiksi, jolla on määrätty toivottu muoto, ja sen jälkeen saatetaan sula perusmetalli reaktiivisesti tunkeutumaan aineeseen.

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. Vaikka keraamisten boridikappaleiden

tuottamisessa edellä mainittujen menetelmien mukaisesti on ollut rajallista menestystä, on edelleen olemassa tarve boridia sisältävien tiheiden aineiden tuottamiseksi tehokkaammalla ja taloudellisemmalla menetelmällä.

Keraamien käyttämisessä rakennesovellutuksiin on toisena pääasiallisena rajoituksena lisäksi se, että keraameilta yleensä puuttuu sitkeys (ts. vaurioiden sietokyky, tai säröilynkestävyys). Sellainen sitkeyden puute johtaa yleensä keraamien äkilliseen, helposti aoheutettavaan täydelliseen murtumiseen sovellutuksissa, joihin sisältyy suhteellisen 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 parhaiden ominaisuuksien (esim. kovuus ja/tai jäykkyys) ja metallin parhaiden ominaisuuksien (esim. muovattavuus) yhdistelmä. Vaikka boridiyhdisteiden tuottamisen alueella on esiintynyt määrättyä yleistä menestystä, on edelleen olemassa tarve tehokkaammille ja taloudellisemmille menetelmille boridia sisältävien 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).

Seuraavia määritelmiä käytettiin US-hakemuksessa 073,533 ja niitä sovelletaan myös esillä olevaan hakemukseen.

"Perusmetalli" viittaa siihen metalliin (esim. zirkonium), 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 mainitaan perusmetallina (esim. zirkonium), niin osoitettu metalli pitäisi käsittää tämän määritelmän mielessä, ellei asiayhteydestä toisin ilmene.

"Perusmetallin boridi" ja "perusmetallin booriyhdisteet" merkitsevät booripitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut boorikarbidin 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 boorikarbidin ja perusmetallin reaktiossa.

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, 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 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 oleva keksintö on kehitetty edellä oleva huomioonottaen tekniikan tason puutteiden voittamiseksi.

Esillä oleva keksintö liittyy ensimmäisessä edullisessa suoritusmuodossa boorikarbidin sedimenttivalamiseen tai lietevalamiseen huokoiseen grafiittimuottiin. Tarkemmin ottaen voidaan boorikarbidi valaa huokoisen grafiittimuotin ympärille niin, että boorikarbidin sisäosa kopioi huokoisen grafiittimuotin ulkopinnan. Vaihtoehtoisesti voidaan boorikarbidi sedimenttivalaa tai lietevalaa huokoiseen grafiittimuottiin, joka sisältää ontelon. Tällä tavalla valettu boorikarbidi vastaa huokoisen grafiittimuotin sisäosaa. Molemmissa edellisissä suoritusmuodoissa sula perusmetalli saatetaan reaktiivisesti tunkeutumaan boorikarbidiin, josta tuloksena on vapaasti seisova kappale, 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. Lisäksi 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.

Perusmetallin reagoidessa boorikarbidin kanssa vastaa tuloksena oleva kappale oleellisesti boorikarbidin muotoa, joka on lietevalettu tai sedimenttivalettu huokoiseen grafiittimuottiin tai sen päälle.

Vaihtoehtoisesti voidaan, sedimenttivaletun tai lietevaletun boorikarbidiaineen sijasta, käyttää booria sisältävän aineen (ts. booripitoisen yhdisteen) ja hiiltä luovuttavan aineen (ts. hiilipitoisen yhdisteen) sekoitusta ja sekoittaa sitä missä tahansa toivotussa moolisuhteessa ja lietevalaa tai sedimenttivalaa menetelmässä, joka on samantapainen kuin edellä boorikarbidin osalta selitetty.

Kuvio 1 on kaaviollinen kuvanto poikkileikkauksesta, jota käytettiin muodostamaan esillä olevan keksinnön vapaasti seisovat kappaleet.

Kuvio 2 on kuvanto edestä päin tulenkestävästä grafiittiastiasta, jossa on useita läpimeneviä reikiä.

Kuvio 3 on poikkileikkaus järjestelystä, jota käytettiin esillä olevan keksinnön vapaasti seisovien kappaleiden tuottamiseksi.

Kuvio 4 on poikkileikkaus esimerkissä 1 tuotetusta vapaasti seisovasta kappaleesta.

Kuvio 5 on poikkileikkaus esimerkissä 2 tuotetusta vapaasti seisovasta kappaleesta.

Kuvio 6 on poikkileikkaus järjestelystä, jota käytettiin kappaleen tuottamiseksi esimerkissä 3.

Keksinnön mukaisesti vapaasti seisova kappale tuotetaan sulan perusmetallin reaktiivisella tunkeutumisella boorikarbidiin, jolloin muodostuu monikiteinen keraamia sisältävä kappale, joka käsittää perusmetallin ja boorikarbidiin

reaktiotuotetta (-tuotteita), ja joka myös voi sisältää yhtä tai useampaa perusmetallin aineosaa. Prosessin oloissa tyypillisesti kiinteässä olomuodossa oleva boorikarbidi 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) tavallisesti perusmetallin karbidia, ja d) metallia. Aineosat ja niiden suhteet tuotteessa riippuvat pääasiassa perusmetallin valinnasta ja koostumuksesta sekä reaktion olosuhteista. Tuotetussa vapaasti seisovassa kappaleessa voi myös olla huokoisuutta tai onteloita.

Esillä olevan keksinnön edullisissa suoritusmuodoissa perusmetalli ja boorikarbidia käsittävä massa tai peti sijoitetaan lähekkäin, niin että reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuu kohti petiä ja sen sisälle. Esimuotti, joka voi olla lietevalettu, sedimenttivalettu tai puristettu, 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 boorikarbidiin, joka edullisesti on hiukkasmaisessa tai jauhemaisessa muodossa, muodostaa komposiitin, 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 zirkoniummetallia.

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, tantaalia, wolframia, magnesiumia, kromia, molybdeenia, zirkoniumia ja berylliumia, ja alla esitetään esimerkkejä useista sellaisista perusmetalleista.

Esillä olevan keksinnön menetelmässä perusmetalli ja esimuotoiltu boorikarbidi asetetaan koskettamaan toisiaan, tavallisesti inerttiin säiliöön, ja tämä inertin säiliön sisältöineen käsittävä järjestely sijoitetaan 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 varasto. 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 boorikarbidia ja reaktiotuotteena syntyy perusmetallin boridia (esim. zirkoniumdiboridia) ja perusmetallikarbidia (esim. zirkoniumkarbidia). Joutuessaan jatkuvaan kosketukseen boorikarbidin kanssa jäljelle jäänyt sula metalli imeytyy vähitellen reaktiotuotteen läpi boorikarbidia sisältävän massan suuntaan ja sen sisään, aiheuttaen reaktiotuotteen jatkuvan muodostumisen sulan perusmetallin ja boorikarbidin rajapinnassa. Tällä menetelmällä tuotettu tuote käsittää perusmetallin ja boorikarbidin reaktiotuotetta (-tuotteita), tai se voi käsittää keraami-metalli-komposiitin, johon lisäksi sisältyy yhtä tai useampaa

reagoimatonta tai hapettumatonta perusmetallin aineosaa. Oleellinen määrä boorikarbidia 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 yhteenliittymättä, 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 boorikarbidimassan 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, kuten voidaan nähdä kuvioista 3, 4 ja 5. Tämä hiutalemainen rakenne ja metallifaasi näyttävät olevan syynä, ainakin pääasiallisesti, tämän komposiitin poikkeavan suureen murtolujuuteen, joka on noin 12 $MPam^{1/2}$ tai suurempi, johtuen säröjen suunnan muuttumis- ja/tai poikkeamismekanismeista.

Keksinnön toisessa näkökohdassa aikaansaadaan vapaasti seisova kappaleita, 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 boorikarbidiin. Täy-

teaineella 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 loppuominaisuuksista. 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 boorikarbidin 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 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 boorikarbidin kanssa, tuottaen siten

halutun keraami- tai keraami-metalli-komposiittikappaleen. Estoaine voi lisäksi ympäröidä esimuottia, niin että vähennetään lopputyöstön ja viimeistelytoimenpiteiden määrää. Grafiittimuotin tai -valusydämen 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 pohjaaan, 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 1 ja 2 esittävät esimuotin 42 kosketuksessa perusmetallivalanteeseen 43, jotka molemmat ovat tulenkestävässä astiassa 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 6 olevan nuolen A suuntaan). Siten voidaan vähentää muodostetun komposiittikappaleen huokoisuutta.

Tätä keksintöä soveltamalla tehtyä komposiittia havainnollistetaan kuviossa 3. Boorikarbidi, minkä tahansa mahdollisesti haluttujen inerttien täyteaineiden kanssa, valmistetaan esimuotiksi, jonka muoto vastaa lopullisen komposiitin haluttua geometriaa. Esimuotin 20 päälle asetetaan perusmetallin edeltäjä 10, ja kokoonpano ympä-

röidään tulenkestävässä upokkaassa 16 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 alumiinidodekaboridi (muiden muassa), ja hiukkasmuodossa, jonka 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.

On havaittu, että perusmetallin tunkeutumista läpäisevään täyteaineeseen edistetään boorikarbidin ollessa läsnä

täyteaineessa. Pienen boorilähteen määrän on osoitettu vaikuttavan, mutta minimimäärä voi riippua useammasta tekijästä, kuten boorikarbidin tyypistä ja hiukkaskoosta, metallin tyypistä, täyteaineen tyypistä, ja prosessin olosuhteista. Siten voidaan järjestää boorikarbidin väkevyyksien laajoja vaihteluja täyteaineeseen, mutta mitä pienempi boorikarbidin väkevyys on, sitä suurempi on metallin tilavuusprosentti matriisissa. Käytetäessä hyvin alhaisia boorikarbidin määriä, esim. 1 - 3 painoprosenttia boorikarbidin ja täyteaineen kokonaispainosta, on tuloksena oleva matriisi yhteenliittynyttä metallia ja rajoitettu määrä metalliin jakaantunutta perusmetallin boridia sekä perusmetallin karbidia. Boorikarbidin 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 boorikarbidin väkevyyksien alueesta täyteaineessa, jota voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmässä, voidaan valmiin tuotteen ominaisuuksia säätää tai muunnella muuttamalla boorikarbidin väkevyyttä ja/tai pedin koostumusta. Kun läsnä on vain pieni määrä boorikarbidia suhteessa perusmetallin määrään, niin että massa käsittää pienen boorikarbidin 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 boorikarbidia, kuten esimerkiksi silloin kun boorikarbidihiukkasia 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 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, koska boridireaktiotuote on pysyvämpää kuin boorikarbidi, kun boorikarbidi pyrkii reagoimaan tuotteessa läsnä olevan jäännösmetallin tai hapettumattoman metallin, esim. alumiinin kanssa. Haluttaessa voidaan alkuainemuodossa olevaa hiiltä sekoittaa boorikarbidiesimuottiin tai esimuottiin, joka sisältää boorikarbidia ja täyteainetta. Tämä ylimääräinen hiili, joka tyypillisesti vaihtelee välillä noin 5 - 10 painoprosenttia koko pedistä, reagoi perusmetallin kanssa varmistaen metallin oleellisesti täydellisen ragoimisen. Tämä metallin reaktio hiilen kanssa riippuu pääasiassa käytetystä hiilen suhteellisesta määrästä, tyypistä, esim. hiilimusta tai grafiitti, ja kiteisyydestä. Näiden ääriominaisuuksien välinen valinta saattaa olla erittäin toivottavaa, jotta täytetään erilaisten mahdollisten sovellutusten tarpeet näille tuotteille. Esimerkiksi lisäämällä noin 5 - 75, edullisesti noin 5 - 50 painoprosenttia hiilimustaa B_4C-esimuottiin ja saattamalla zirkonium-metalli reaktiivisesti tunkeutumaan esimuottiin, voidaan alentaa ZrB_2/ZrC-suhdetta (ts. muodostuu enemmän ZrC:tä).

Boorikarbidiesimuottiin voidaan myös sekoittaa alkuainemuodossa olevaa booria (mukaanlukien esimuotin täyteaineineen) reaktiivisen tunkeutumisen edistämiseksi, erityisesti kun perusmetallina käytetään alumiinia. Sellainen sekoitus vähentää esimuotin kustannusta verrattuna kokonaan boorikarbidia olevaan petiin, johtaa jotain boorikarbidia, kuten alumiiniboorikarbidia sisältävän tuotteen muodostumiseen, jolla on eräitä alumiiniboridiin verrattavia ominaisuuksia, ja estää alumiinikarbidin muodostumisen, joka ei ole pysyvää kosteuden läsnäollessa heikentäen siten tuotteen rakenteellisia ominaisuuksia.

Sekoituksessa perusmetalli reagoi alkuainemuodossa olevan boorin kanssa mieluimmin metalliboridia muodostaen, mutta myös booriyhdistettä muodostuu.

Komposiiten 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 boorikarbidin osittaisen muuttumisen perusmetallin boorikarbidiksi ja perusmetallin hiiliyhdisteeksi (-yhdisteiksi). Tämän seurauksena mikrostruktuuriin jää reagoimatonta boorikarbidiainetta, joka saattaa antaa lopulliselle aineelle eräitä tarkoituksia varten toivottavia ominaisuuksia. Tunkeutuminen, johon liittyy boorikarbidihiukkasia, 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 boorikarbidin 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 käytetävissä 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 välillä noin 1 - 25 tilavuusprosenttia, ja joskus suuremmaksikin, riippuen useista edellä luetelluista tekijöistä ja olosuhteista.

Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa boorikarbidia sisältävän aineen kerros puristetaan isostaattisesti grafiittivalusydämen päälle ja sen jälkeen saatetaan perusmetalli reaktiivisesti tunkeutumaan siihen. Tuloksena oleva kappale käsittää boorikarbidikerroksen, johon reaktiivinen tunkeutuminen on tapahtunut, ja jossa on ontelo, joka käänteisesti toistaa grafiittisauvan pintamuotoja, kun sauva poistetaan reaktiivisen tunkeutumisprosessin jälkeen.

Esillä olevan keksinnön toisessa edullisessa suoritusmuodossa sedimenttivaletaan tai muutoin levitetään boorikarbidia sisältävän aineen lietettä grafiittivalusydämelle, jossa olevat ulokkeet voivat ulottua joko osittain tai kokonaan esimuotin läpi. Sen jälkeen kun sula perusmetalli on reaktiivisesti tunkeutunut esimuottiin, toistaa tuloksena oleva vapaasti seisova kappale grafiittivalusydämen muodon käänteisesti. Tätä menetelmää voidaan käyttää muotoiltujen kappaleiden muodostamiseksi, joilla on monimutkaiset pintamuodot ja/tai läpimenevät reiät.

Esillä oleva keksinnön edullisessa muodossa, jossa lietettä, kuten edellisessä esimerkeissä selitettiin, levitetään huokoiselle muotille tai valusydämelle, jossa on nousevat reunat, niin että esimuotti koskettaa ainakin kahta sellaista reunaa, sallii esillä oleva keksintö vapaasti seisovien kappaleiden tuottamisen, joilla on tarkempi pinnan toistokyky kuin aikaisemmin selitetyillä menetelmillä. Hakijat ulskovat, että tämä parannus johtuu tässä hakemuksessa selitetyillä menetelmillä muodostettujen esimuottien kyvystä muodostaa itselleen pintoja ja vastustaa kutistumispyrkimyksiä kuivuessaan. Siten esimuotit pysyvät kosketuksessa muottiin tai valusydämeen ja vastaavasti, estävät metallin vuotamisen esimuotin sivujen ympäri, mistä voi aiheutua huonoa muodon toistuvuutta ja/tai huokoisuutta lopullisessa tuotteessa pitkin esimuotin reunoja, jotka olivat kosketuksessa muottiin tai valusydämeen.

Esillä olevan keksinnön toisessa suoritusmuodossa käytetään perusmetallin muotoiltua kappaletta, joka päällystetään esimuotoillulla boorikarbidin kerroksella. Perusmetalli tunkeutuu reaktiivisesti boorikarbidiin ja jättää jälkeensä ontelon, joka käänteisesti toistaa muotoillun perusmetallikappaleen ulkopinnan muotoja. Boorikarbidikerroksen ulkopuolella voidaan käyttää estoainekerrosta (kuten grafiittikappaletta) rajoittamaan tai määrittelemään lopullisen vapaasti seisovan kappaleen ulkomuotoa.

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

Tämä esimerkki havainnollistaa menetelmää, jossa zirkoniumia oleva perusmetalli reaktiivisesti tunkeutuu sedimenttivalettuihin, boorikarbidia sisältäviin esimuotteihin.

Boorikarbidia käsittävä esimuotti sedimenttivalettiin ATJ-grafiittiupokkaaseen, jonka sisämitat olivat likimäärin 51 mm x 51 mm x 51 mm. Esimuotti muodostettiin sekoittamalla noin 2 g kokeellista sidosainetta Dow 40303.00 kahteensataan grammaan 1000 mesh boorikarbidia (erä M10-D ESK) ja 300 g:aan metyleenikloridia. Nämä ainekset sekoitettiin seuraavissa lauseissa kuvatulla menetelmällä. Sekoitettiin 2 l Nalgene-ruukussa 300 g metyleenikloridia ja 2 g kokeellista sidosainetta Dow 40303.00 kunnes sidosaine oli liuennut liuokseen. Tällöin liuokseen sekoitettiin hitaasti noin 200 g 1000 mesh boorikarbidia (ESK erä M10-D) ruostumatonta terästä olevalla lastalla, kunnes boorikarbidi absorboitui liuokseen eikä enää kertynyt kokkareiksi.

Liete kaadettiin upokkaaseen ja sen annettiin kuivua yön yli. Kuivuttuaan oli liete muodostanut noin 32 mm paksun esimuotin, joka täytti upokkaan pohjan ilman mitään ilmeisiä aukkoja esimuotin reunan ja upokkaan seinämien välillä.

Sen jälkeen kun esimuotti oli kuivunut yön yli, asetettiin esimuotin sisältävä upokas retorttiuuniin huoneenlämpötilassa. Uuniin muodostettiin sitten tyhjö paineeseen $1 \cdot 10^{-4}$ Torr, ja sitten se täytettiin argonilla. Sen jälkeen kun tämä tyhjön muodostaminen/uudelleen täyttäminen oli toistettu kolme kertaa, nostettiin uunin lämpötila huoneenlämpötilasta 350°C:een kahdessa tunnissa; 350°C:sta 450 °C:een nopeudella 10 °C/h; 450 °C:sta 600°C:een nopeudella 50 °C/h; ja pidettiin 600°C:ssa tunnin ajan ennen kuin se jäähdytettiin huoneenlämpötilaan kahdessa tunnissa. Tällä menettelyllä sidosaine pystytään polttamaan pois vaikuttamatta esimuotin rakenteeseen.

Sen jälkeen kun sidosaine oli poltettu pois, asetettiin noin 495,5 g zirkoniumsientä (erä 1015) grafiittiupokkaaseen esimuotin päälle. Kokoonpano, joka käsitti grafiittiupokkaan sisältöineen, asetettiin huoneenlämpötilassa vastuksin kuumennettuun tyhjöuuniin. Uuniin muodostettiin sitten tyhjö paineeseen $1 \cdot 10^{-4}$ Torr, ja sitten se täytettiin argonilla. Sen jälkeen kun tyhjön muodostaminen/uudelleen täyttäminen oli suoritettu kaksi kertaa, nostettiin uunin lämpötila huoneenlämpötilasta 350 °C:een kahdessa tunnissa; 350 °C:sta 600 °C:een nopeudella 50 °C/h; 600 °C:sta 1900 °C:een kahdessa tunnissa; ja pidettiin 1900 °C:ssa kaksi tuntia ennen kuin se tunnissa jäähdytettiin huoneenlämpötilaan.

Kokoonpanon tarkastelu sen uunista poistamisen jälkeen osoitti, että zirkoniumia oleva perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorikarbidiesimuottiin muodostaen vapaasti seisovan kappaleen. Kuvio 4 on valokuva, joka

esittää poikkileikkauksen vapaasti seisovasta kappaleesta, joka tuotettiin tässä esimerkissä. Kuten kuviossa havainnollistetaan, on kappaleella tiivis rakenne, jossa on hyvin vähän tai ei lainkaan tyjää tilaa tai huokoisuutta reunoissa, jossa oli kosketusta upokkaan seinämiin.

Esimerkki 2

Edellä selitetty menettely toistettiin esimuotilla, jonka paksuus oli noin 10 mm, ja joka oli valmistettu lietteestä, joka käsitti 1 g kokeellista sidosainetta Dow 40303.00, kahteensataan grammaan 1000 mesh boorikarbidia (erä M10-D ESK) ja 300 g:aan metyleenikloridia. Sidosaineen polttamisvaihe suoritettiin samassa vastuksin kuumennetussa tyhjöuunissa, jota käytettiin tunkeutumisvaiheessa tässä esimerkissä.

Sen jälkeen kun sidosaine oli poltettu pois, asetettiin upokkaaseen esimuotin päälle noin 223 g valanne kaupallisesti saatavaa laatua 702 olevaa zirkoniumia, jonka mitat olivat noin 50 mm x 50 mm x 13 mm. Kokoonpano, joka käsitti grafiittiupokkaan sisältöineen, käsiteltiin samalla kuumennusjärjestyksellä kuin esimerkissä 1 hahmoteltiin. Kokoonpanon tarkastelu sen uunista poistamisen jälkeen osoitti, että zirkoniumia oleva perusmetalli oli reaktiivisesti tunkeutunut boorikarbidiesimuottiin. Kuvio 5 on valokuva, joka esittää poikkileikkauksen vapaasti seisovasta kappaleesta, joka tuotettiin tässä esimerkissä. Vaikka kappale sisältää jonkin verran huokoisuutta, kuten kuviossa on havainnollistettu, ei huokoisuus sijaitse kappaleen reunoissa, jotka olivat kosketuksessa upokkaaseen.

Esimerkki 3

Seuraava esimerkki havainnollista menetelmää, jossa boorikarbidiliete puristetaan isostaattisesti grafiit-

tisauvan ulkopuolelle ja jossa zirkonium-perusmetalli saatetaan reaktiivisesti tunkeutumaan siihen sallien putken muodostamisen, joka käsittää zirkonium-perusmetallin ja boorikarbidin reaktiotuotetta, ja jossa oleva ontto sydän käänteisesti toistaa grafiittisauvan ulkopinnan muodot.

Isostaattinen puristusliete valmistettiin liuottamalla 10 osaa kokeellista sidosainetta Dow 40303.00 ja painon mukaan 30 osaa carbowax 8000:a painon mukaan 1500 osaan metyleenikloridia (J,.T.Taylor). Kun kaikki carbowax 8000 ja sidosaine oli liuennut metyleenikloridiin, lisättiin painon mukaan 1000 osaa boorikarbidia (500 mesh, ESK erä A-87) ja tuloksena olevaa sekoitusta kuulajauhettiin 1,5 tuntia. Kuulamyllykäsittelyn jälkeen sekoitus kaadettiin alumiinikalvosäiliöön ja sen annettiin asettua, kunnes suurin osa metyleenlikloridia oli haihtunut. Tuloksena oleva puolikuiva sekoitus suodatettiin metallisuodattimen läpi mahdollisten suurten kokkareiden rikkomiseksi. Suodatetun sekoituksen annettiin kuivua ylimääräisen metyleenikloridin poistamiseksi, ja sitten se suodatettiin 20 mesh suodattimella. Painon menetyksen tulisi kahden tunnin kuivauksen jälkeen 110 °C:ssa olla noin 7,75 % sekoituksen kokonaispainosta. Joka tapauksessa sekoituksella tulisi olla sellainen koostumus, että se pysyy grafiittisauvalla isostaattisen, noin 34 MPa puristuksen jälkeen.

Ulkohalkaisijaltaan noin 25 mm oleva grafiittisauva päällystettiin isostaattisesti puristetulla boorikarbidin kerroksella, niin että päällystetyn sauvan ulkohalkaisija oli noin 41 mm. Isostaattisesti puristettu boorikarbidikerros muodostettiin puristamalla isostaattisesti edellisessä kappaleessa kuvattua sekoitusta grafiittisauvan ulkopuolelle.

Päällystetty grafiittisauva sementoitiin AJT-grafiittiupokkaan pohjaan, jonka sisähalkaisija oli noin 64 mm.

Grafiittiupokkaan sisäosat täytettiin sitten zirkoniumsienellä (Western, no. 15432), kunnes zirkonium-sieni oli likimain samalla tasalla kuin grafiittisauvan päällystetyn alueen yläosa. Grafiittiupokkaan päälle asetettiin grafiittisuojus, kuten kuviossa 6 havainnollistetaan, ja kokoonpano asetettiin vastuksin kuumennettuun tyhjöuuniin huoneenlämpötilassa. Uuniin muodostettiin sitten tyhjö paineeseen $1 \cdot 10^{-4}$ Torr, ja se täytettiin uudelleen argonilla. Kun tämä tyhjön muodostaminen/uudelleen täyttäminen oli toistettu kaksi kertaa, nostettiin uunin lämpötila huoneenlämpötilasta 200°C:een kahdessa tunnissa; 200 °C:sta 350°C:een nopeudella 20°C/h; kuumennettiin 350°C:sta 450 °C:een kahdessa tunnissa; kuumennettiin 450 °C:sta 1750 °C:een neljässä tunnissa; pidettiin tunti 1750 °C:ssa; kuumennettiin tunnissa 1750 °C:sta 1900 °C:een; ja pidettiin kaksi tuntia 1900 °C:ssa. Kahden tunnin kuumennusjakson jälkeen 1900 °C:ssa uuni kytkettiin pois päältä ja sen annettiin luonnollisesti jäähtyä huoneenlämpötilaan. Visuaalinen tarkastus, sen jälkeen kun kokoonpano oli poistettu uunista, osoitti että zirkonium-perusmetalli oli tunkeutunut isostaattisesti puristettuun boorikarbidikerrokseen grafiittisauvaan saakka. Reaktiivisen tunkeutumisen tuloksena tuotettu kappale oli luja ja koneistettavissa. Kun grafiittisauva oli poistettu, havaittiin että reaktiivisella tunkeutumisprosessilla tuotetun kappaleen sisätila toisti grafiittisauvan ulkopintaa suurella tarkkuudella.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä itsekantavan kappaleen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että ainakin yksi aine, joka sisältää boorikarbidia tai booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen seosta, saatetaan sedimenttivalua, lietevalua, isostaattista puristusta, yksisuuntaista puristusta, nauhavalua, ruiskupuristusta ja/tai säikeiden kiertämistä käyttäen kosketukseen huokoisen muotin kanssa siten, että muodostuu esimuotti, joka on valmistuksen seuraavien vaiheiden aikana riittävässä kosketuksessa muottiin estääkseen käytettävän perusmetallin vuotamisen esimuotin ja muotin pinnan väliin; että perusmetallia kuumennetaan oleellisesti inertissä atmosfäärissä lämpötilaan, joka on korkeampi kuin sen sulamispiste, sulan perusmetallierän muodostamiseksi, ja perusmetallierä saatetaan koskettamaan esimuottia; että mainittua lämpötilaa ylläpidetään riittävän pitkään niin, että se sallii sulan perusmetallin tunkeutumisen esimuottiin ja reagoimisen ainakin esimuotin osan kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi; ja että tunkeutumisen ja reaktion annetaan jatkua niin kauan, että saadaan itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhtä perusmetallia ja booria sisältävää yhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu ainakin yksi aine saatetaan muottina käytettävän karan ulkopintaa vasten.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aine saatetaan sisäpuolisen ontelon käsittävään muottiin, jossa ontelon muoto vastaa oleellisesti valmistettavan itsekantavan kappaleen haluttua muotoa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä säädetään mainitun ainakin yhden aineen ja perusmetallin keskinäistä moolisuhdetta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitulla säädöllä aikaansaadaan itsekantava kappale, jonka ominaisuudet johtuvat pääosin matriisin muodostavasta metallista.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitulla säädöllä aikaansaadaan itsekantava kappale, jonka ominaisuudet johtuvat pääosin mainitusta ainakin yhdestä perusmetallin booriyhdisteestä, joka muodostaa matriisin.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esimuottiin sisällytetään myös täyteainetta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perusmetalli sisältää ainakin yhtä ainetta, joka valitaan joukosta, jonka muodostavat Zr, Al, Si, Ti, Hf, La, Fe, Ca, V, Nb, Ta, W, Mg, Cr, Mo ja Be.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että estemateriaalia saatetaan esimuotin ainakin yhden pinnan ainakin yhtä osaa vasten.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että boorikarbidia sisältävä kerros puristetaan isostaattisesti grafiittia olevan karan muodostaman muotin ainakin yhtä osaa vasten.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että muotti muovataan perusmetallista ja että mainittu ainakin yksi aine saatetaan pinnoitteeksi ainakin osalle perusmetallimuottia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua pinnoitetta vasten saatetaan estemateriaalia.

13. Menetelmä itsekantavan kappaleen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että ainakin yksi aine, joka sisältää boorikarbidia tai booria luovuttavan aineen ja hiiltä luovuttavan aineen seosta, saatetaan sedimenttivalua, lietevalua, isostaattista puristusta, yksisuuntaista puristusta, nauhavalua, ruiskupuristusta ja/tai säikeen kiertämistä käyttäen kosketukseen huokoisen muotin ulkopinnan kanssa siten, että muodostuu esimuotti, joka on kosketuksessa muottiin ja jolla on sisäpinta, joka vastaa muotin ulkopintaa; että perusmetallia kuumennetaan oleellisesti inertissä atmosfäärissä lämpötilaan, joka on korkeampi kuin sen sulamispiste, sulan perusmetallierän muodostamiseksi, ja perusmetallierä saatetaan koskettamaan esimuottia; että mainittua lämpötilaa ylläpidetään riittävän pitkään niin, että se sallii sulan perusmetallin tunkeutumisen esimuottiin ja reagoimisen ainakin esimuotin osan kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi; ja että tunkeutumisen ja reaktion annetaan jatkua niin kauan, että saadaan itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhtä perusmetallia ja booria sisältävää yhdistettä.

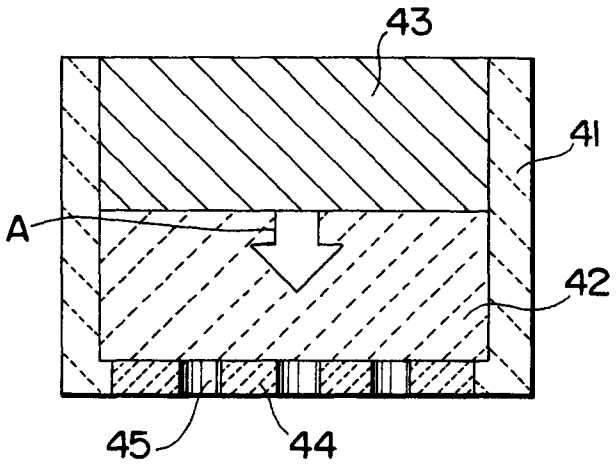


Fig. 1

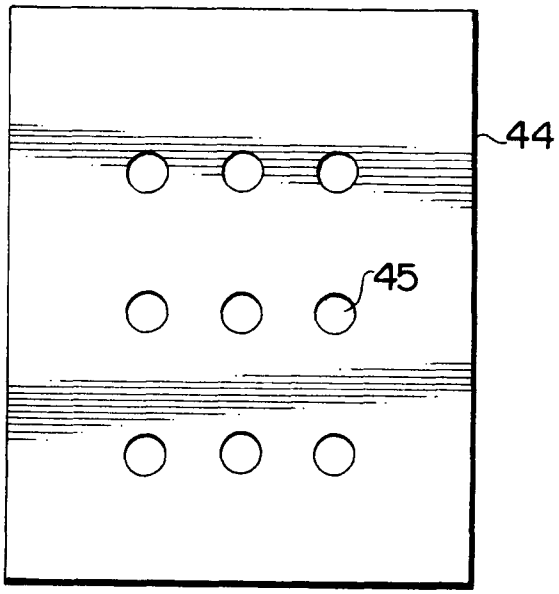


Fig. 2

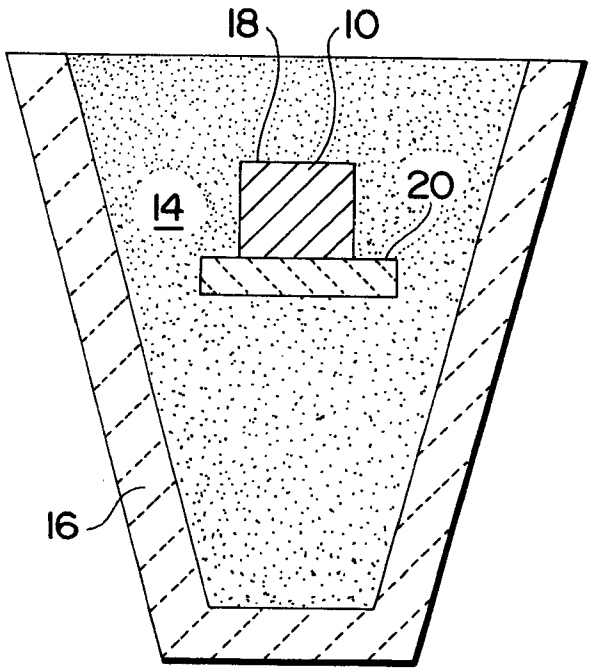


Fig. 3

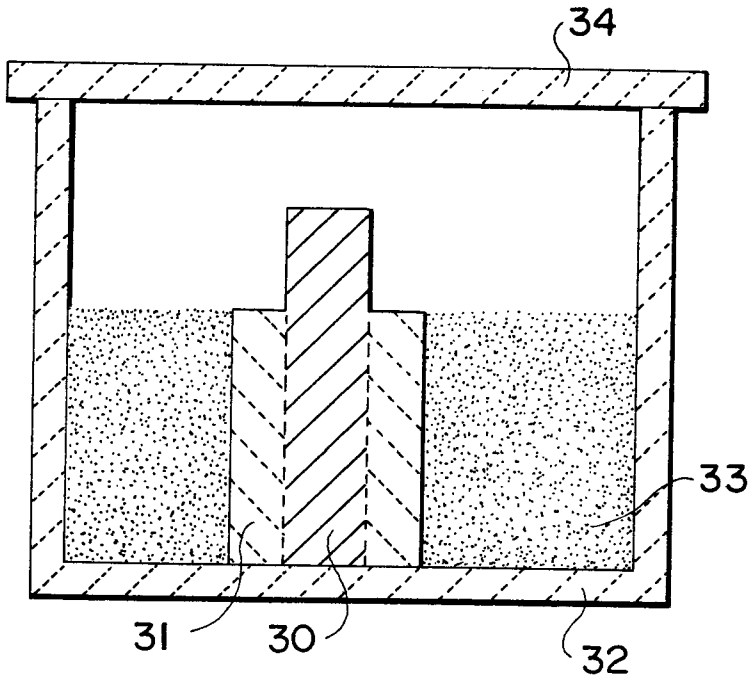


Fig. 6



Fig. 4

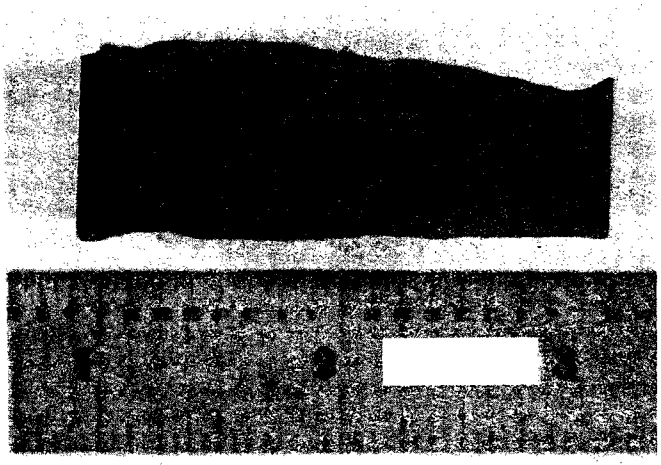


Fig. 5

Hak.n:o 900198

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 885926 (C04B 35/65)
FI 883329 (C04B 35/65) PL 25 2 mom 2. ja 3. viiva

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