

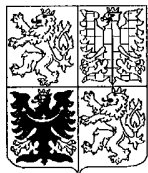
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3355

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.02.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.03.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19711831**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/00951**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/42634**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 35/573

C 04 B 35/80

F 16 D 69/02

(71) Přihlašovatel:

DAIMLERCHRYSLER AG, Stuttgart, DE;

(72) Původce:

Gadow Rainer, Aschau am Inn, DE;

Haug Tilmann, Uhldingen-Mühlhofen, DE;

Kienzle Andreas, Stuttgart, DE;

(74) Zástupce:

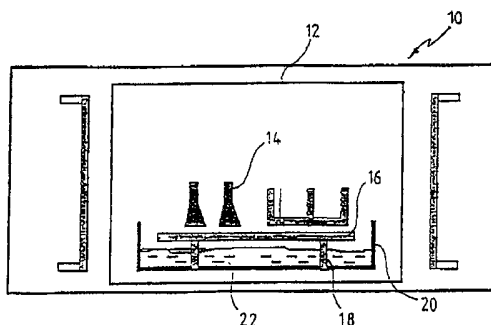
Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Sdružená keramika vyztužená vlákny,
infiltrovaná taveninou**

(57) Anotace:

Řešení se týká sdružené keramiky vyztužené vlákny a infiltrované taveninou, zejména na bázi Si/C/B/N, která je reakčně vázaná s matricí na bázi Si a způsobu její výroby. Křemíková matrice, která se používá k infiltraci taveniny, obsahuje přísady železa, chrómu, titanu, molybdenu, niklu nebo hliníku, přičemž je obzvláště dávana přednost křemíkové matrici, která obsahuje asi 5 až 50 % hmotnostních železa a asi 1 až 10 % hmotnostních chrómu. Uvádí se zjednodušený způsob výroby v porovnání s dosavadní infiltrací taveniny křemíkem a zlepšené vlastnosti sdružené keramiky.



01-2255-99-Ho

Sdružená keramika vyztužená vlákny, infiltrovaná taveninou

Oblast techniky

Vynález se týká sdružené keramiky vyztužené vlákny, infiltrované taveninou s vysoce žáruvzdornými vlákny, zejména na bázi Si/C/B/N, která je reakčně vázána s matricí na bázi Si, přičemž matrice obsahuje alespoň příměs jiné látky. Vynález se dále týká způsobu výroby takové sdružené keramiky.

Dosavadní stav techniky

Takový způsob a taková sdružená keramika jsou známy ze spisu US-A-5 464 655.

Uhlík vyztužený uhlíkovými vlákny (C/C, označovaný jako CFRC nebo v německé jazykové oblasti jako CFC) je první průmyslově úspěšný vynález ve skupině materiálů sdružené keramiky vyztužené vlákny.

Nedávno vyvinuté vysoce výkonné brzdové systémy na bázi brzdových kotoučů CFC se speciálně vyvinutým třecím obložením, které byly nasazeny v automobilovém závodním sportu, mohly být vyráběny pouze s početnými impregnačními, případně karbonizačními a grafitovacími cykly, takže se jednalo o způsob výroby krajně náročný na čas, energii i náklady, přičemž výrobní proces mohl trvat více týdnů nebo měsíců. Nadto poskytují brzdové kotouče CFC pro nasazení u málo zatěžovaných sériových vozidel při vlivu vlhkosti a provozních podmínek naprosto nedostatečné brzdě vlastnosti za nízkých teplot.

Tyto vlastnosti se projevují mimo jiné ve výrazně nestálém chování hodnot tření v závislosti na provozní teplotě a povrchu obložení, což při dosud běžném 4 kanálovém systému ABS mimořádně ztěžuje nebo úplně znemožňuje regulaci. Na tomto pozadí se zkouší vývoj vylepšených materiálů sdružené keramiky vyztužené vlákny, které se mohou použít například jako brzdové kotouče pro vysoce výkonné brzdové systémy automobilů nebo kolejových vozidel. Takové materiály sdružené keramiky vyztužené vlákny jsou dále vhodné také pro četná další použití, jako materiály turbín nebo jako materiály kluzných ložisek.

Křemíkem infiltrovaný karbid křemíku (SiSiC) reakčně svázaný s hmotnostním podílem křemíku (to znamená volného křemíku) mezi 2 % a 15 % je znám od šedesátých let a je také uveden na trh pro více použití v oblasti tepelné techniky. Při výrobě konstrukčních prvků velkého formátu a s tlustými stěnami se však vyskytují problémy s vnitřním pnutím (pnutí při ochlazování) na základě skokového objemového přírůstku polokovového křemíku při tuhnutí do materiálové struktury. Pnutí v tuhnoucím křemíku se projevuje ve více případech tvorbou mikrotrhlin a zmenšením přilnavosti na vnitřních mezních plochách, takže se omezuje pevnost materiálu a je možné očekávat proces kritického rozšiřování trhlin při teplotním a mechanickém střídavém namáhání, zejména při dlouhodobém použití. Ve výrobě vede objemová expanze při tuhnutí k potížím, jaké jsou dostatečně známé třeba při zamrzání vody v uzavřených rozvodných systémech, to znamená k prasklinám a trhlinám konstrukčních prvků a tím k vyšší míře zmetků. Kromě toho je výroba materiálů SiSiC relativně nákladná a drahá.

Ze spisu US 5 079 195 A je znám způsob při kterém se těleso obsahující uhlík infiltruje křemíkovou taveninou, která je legována

alespoň jedním prvkem, který je v křemíku v podstatě nerozpustný a který tvoří vysoce tavnou část, totiž molybdenem, wolframem, rheniem, hafniem, zirkonem, chromem, bórem a titanem. Tímto způsobem zůstává ve sdruženém tělese pouze minimum volného křemíku. Tím se nebezpečí tvorby trhlin v materiálu snižuje a zvyšuje se tepelná odolnost, takže materiál je mechanicky a tepelně stálý.

Ze spisu EP 0 798 280 A2 je znám keramický sdružený materiál, který je odolný vůči vysokým teplotám a obsahuje karbid křemíku a křemičitan molybdeničitý.

Problematické na tom však je, že tyto přísady jsou drahé a proto nevhodné pro velkosériovou výrobu. Dále jsou tyto přísady nevhodné pro použití keramiky jako materiálu brzdových kotoučů, protože tření u destiček s běžným brzdovým obložením se zhoršuje.

Úkolem předkládaného vynálezu tudíž je vytvořit vylepšenou sdruženou keramiku vyztuženou vlákny s vysoce žáruvzdornými vlákny a způsob její výroby, čímž se umožní pokud možno jednoduchá a cenově výhodná výroba konstrukčních prvků jako například brzdových kotoučů ve velkých sériích, přičemž se předpokládá teplotní stálost a tepelná odolnost při dostatečné oxidační stálosti a odolnosti vůči teplotním šokům.

Podstata vynálezu

Tento úkol splňuje sdružená keramika vyztužená vlákny, infiltrovaná taveninou s vysoce žáruvzdornými vlákny, zejména na bázi Si/C/B/N, která je reakčně vázána s matricí na bázi Si podle vynálezu, jehož podstatou je, že matrice obsahuje alespoň příměs jiné látky a obsahuje příměsi železa.

Úkol vynálezu je tímto způsobem plně vyřešen. Podle vynálezu je totiž objasněno, že těmito opatřeními je možno se zvláště cenově výhodným a k životnímu prostředí šetrným způsobem, vyvarovat objemovému nárůstu, který nastává u čistého křemíku, přičemž přísady železa vedou současně ke zlepšenému chování při brzdění pokud jde o použití keramiky jako materiálu brzdových kotoučů, zatímco se s tradičním brzdovým obložením, vyladěným pro brzdové kotouče na bázi šedé litiny musí použít vylepšené brzdové destičky. Brzdové systémy na bázi takových brzdových kotoučů se tak stávají lépe regulovatelné, poněvadž jsou také méně citlivé na vlhkost a vůči nízkým teplotám. Rovněž nedochází ke kritickým měrným tlakům na jednotku plochy jako u brzdových kotoučů CFC, které negativně ovlivňují schopnosti regulace. Nadto se výrobní proces, díky snížení bodu tání podmíněného přísadami železa, zjednodušuje a stává cenově výhodným.

Pomocí legování křemíkové taveniny, která se používá k infiltraci taveniny železem, může být omezen skokový přírůstek objemu při tuhnutí čisté křemíkové taveniny nebo může být dokonce dalekosáhle odstraněn. Tímto způsobem se odstraní problémy podmíněné napětím tuhnoucího křemíku, dosáhne se vyšší pevnosti, zejména při tepelném a mechanickém střídavém namáhání a současně se zjednoduší a zlevní výrobní proces.

V dalším výhodném provedení vynálezu se upřednostňuje přidávat k matici na bázi Si, která obsahuje přísady železa, ještě další přísady chrómu, hliníku, niklu nebo molybdenu ve vhodném poměru jako přísady tvořící pasivační vrstvu. Tyto přísady mohou vyvolat tvoření pasivačních ochranných vrstev tak, že se zlepšuje oxidační a korozní odolnost. Přitom vedou rozdílné teplotní koeficienty

roztažnosti legujících komponentů ke stavu napjatosti v matrici, který je kompenzován při ochlazování pnutím, podmíněným vlákny.

Podle vynálezu tak reakčně sdružená keramika SiC (RB-SiC) infiltrovaná taveninou, u které existuje výměna křehkého křemíku jako u dosud běžné keramiky RB-SiC, umožňuje fázi obohacenou Fe nebo Fe s Cr a/nebo Ti, Mo, Ni nebo Al což vede k výraznému vzrůstu pevnosti a průtažnosti keramiky.

V dalším provedení vynálezu je matrice vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 0,5 až 80 % hmotnostních železa, zejména asi 5 až 50 % hmotnostních (vztaženo k celkové hmotnosti slitiny). Protože ferosilicium ve stejnoměrně čisté formě se ve velké míře nasazuje při výrobě oceli, přičemž jakosti Fe25Si75 a Fe35Si65 jsou komerčně dostupné, vzniká značná redukce ceny surovin oproti použití čistého křemíku. K tomu dochází ke snížení bodu tání u Fe25Si75 z asi 1 410 °C u čistého křemíku na asi 1 340 °C, respektive na asi 1 275 °C při použití Fe35Si65.

V dodatkovém dalším provedení vynálezu se do křemíkové taveniny, která se používá k infiltraci taveniny, ještě dodatečně přidává 5 až 30 % hmotnostních chromu, zejména asi 7 až 12 % hmotnostních chromu (vztaženo na obsah železa).

Prostřednictvím tohoto přechodu k systému tří materiálů s Si-Fe-Cr se dosáhne protikorozní ochrany pro fáze sdružené keramiky obsahující železo, přičemž se současně může bod tání snížit na méně než 1 400 °C. K tomu je smysluplné přidat alespoň asi 7 % hmotnostních chromu nebo více (vztaženo na obsah železa), protože asi 7 až 8 % hmotnostních chromu je žádoucích, aby se dosáhlo tvoření pasivační vrstvy z oxidu chromitého jak je známo u nerezových

ocelí. (Vztaženo na celkovou hmotnost slitiny se udává hmotnostní podíl chromu zejména od asi 1 do 10 % hmotnostních.) Z cenových důvodů je ale dávana přednost tomu, aby podíl chromu nebyl volen zbytečně vysoký. Odpovídající kovové výstupní materiály ve formě slitin obsahujících chrom (například FeCr) jsou sice nepatrně dražší než sloučeniny křemíku a železa jako FeSi nebo FeSi₃, mají však značné výhody díky zlepšené odolnosti proti oxidaci.

Pro vyztužení vláken připadají v úvahu četná vysoce žáruvzdorná vlákna, zejména na bázi Si/C/B/N s kovalentní vazbou, přičemž vlákna C a vlákna SiC patří k nejznámějším, která jsou vhodná pro keramiku podle vynálezu. Vedle toho je pro obzvlášť cenově výhodné výrobky myslitelné také použití vláken z oxidu hlinitého.

V dalších dodatečných provedeních vynálezu jsou vlákna sdružována k vázání do svazků a povrchově impregnována.

Tímto způsobem se mohou použít komerčně dosažitelné pramence z nekonečných skleněných vláken a pramence z více plynulých vláken (například takzvané svazky 12K). Ty se vhodným způsobem na povrchu impregnují, například smůlou, aby se svazky vláknového materiálu při výrobě mechanicky chránily a zamezila se nadměrná reakce a tím poškození při infiltraci křemíku pomocí vytváření uhlíkové vrstvy chránící vlákna, která může reagovat s SiC.

V dalším výhodném provedení vynálezu jsou vlákna sdružována do svazků krátkých vláken a mohou sestávat přibližně z plynulých vláken (filamentů) C se středním průměrem od asi 5 do 12 μm a s délkou od asi 2 do 10 mm, které jsou svíjeny do svazků vláken z přibližně 3.000 až 14.000 filamentů.

Takové na krátko řezané svazky uhlíkových vláken, které se používají k vyztužení krátkých vláken, dovolují zjednodušenou výrobu tvarového tělesa prostřednictvím procesu lisování, aniž by se muselo provádět nákladné laminování a následná impregnace. Tak se umožní cenově výhodná velkosériová výroba, přičemž se parametry dají nastavit tak, že se nevyskytne prakticky žádné smršťování a je potřebné jen minimální následné opracování broušením vyrobených součástí („Near Net Shape Fertigung“).

Pokud jde o způsob, řeší se úkol vynálezu způsobem výroby sdružené keramiky vyztužené vlákny s vysoce žáruvzdornými vlákny, zejména na bázi Si/C/B/N, která je reakčně svázána s matricí na bázi Si a zahrnuje následující kroky:

- výrobu polotovaru z vláken za použití pojiv a plniv svíjením, laminováním nebo lisováním,
- pyrolýzu polotovaru ve vakuu nebo ochranném plynu v teplotním rozsahu od asi 800 °C do 1 200 °C k výrobě porézního tvarového tělesa,
- infiltraci karbonizovaného tvarového tělesa křemíkovou taveninou, která obsahuje přísady železa.

Jak již bylo dříve vysvětleno, dá se zvětšení objemu, které nastává při použití čitého křemíku k infiltraci taveniny (asi 10 % objemových) podstatně nebo téměř úplně potlačit, takže materiál dosáhne zlepšených vlastností při zjednodušení a zlevnění výroby.

Vlastní pnutí, které se vyskytuje při obvyklém vyztužení vláken u reakčně svázaných materiálů SiC (RB-SiC) a které vede při výrobě k

četným zmetkům, se tímto způsobem omezuje případně dalekosáhle odstraňuje. V přednostním dalším provedení vynálezu se přimíchávají ve vhodném mísícím poměru do křemíkové taveniny přísady železa a případně chrómu, titanu, hliníku, niklu nebo molybdenu jako tvořidla pasivační vrstvy.

Pomocí přísad železa v oblasti od asi 0,5 až 80 % hmotnostních železa, zejména od asi 5 až 50 % hmotnostních železa a případně přísad chrómu od 0,03 až 40 % hmotnostních chrómu, zejména od 1 do 30 % hmotnostních chrómu, obzvlášť od asi 3 až 10 % hmotnostních chrómu (vztaženo na celkovou hmotnost slitiny) se získají zvlášť výhodné vlastnosti, příznivé snížení bodu tání a značné zlepšení oxidační odolnosti fází obsahujících železo tvořením chrómoxidové pasivační vrstvy. Uvedené údaje se vztahují aktuálně na celkovou hmotnost konečného produktu.

Jako vlákna mohou být při výrobě použita libovolná vysoce žáruvzdorná vlákna, zejména na bázi Si/C/B/N s kovalentní vazbou, avšak patřící k vláknům C nebo vláknům SiC, která se sdružují do svazků vláken a povrchově impregnují, k technologicky již osvědčeným a komerčně dosažitelným vláknům, která jsou výhodně použitelná, obzvlášť při nasazení ve formě krátkých svazků vláken z asi 3.000 až 14.000 filamentů se středním průměrem od asi 5 do 12 μm a délkou od asi 2 do 10 mm, zejména od asi 3 do 6 mm při průměru svazku vláken od asi 0,1 mm.

Polotovary, ze kterých se při následné pyrolýze vyrábí porézní tvarové těleso, se v dodatkových dalších provedeních vynálezu vyrábějí sušením nebo litím a lisováním granulátu za tepla, což lze provést způsobem, který vlákno zvlášť šetří granulací nabalováním.

Granulací nabalováním lze mechanicky citlivé svazky vláken aglomerovat s ostatními dodatkovými komponenty k výrobě polotovaru způsobem zvlášť šetrným a cenově výhodným, přičemž se docílí dobrého stejnoměrného rozdělení.

Granulace nabalováním se může provést kontinuálně nebo v šaržích, přičemž proces se řídí zejména tím, že se vyrábějí částice se střední velikostí od asi 2 do 6 mm.

Při výrobě granulátu se v dalším výhodném provedení vynálezu přidávají prášek SiC, silicidu a plniva obsahující uhlík, zejména saze a/nebo grafit.

Zároveň se nejprve připraví suchá směs z krátkých svazků vláken a plniva a dále se míchá v peletizačním talíři za přidání pojiv a dalších ředicích nebo disperzních aditiv pro výrobu granulátu.

Přitom se prokazuje jako výhodná výroba granulátu z asi 20 až 60 % hmotnostních prášku SiC, asi 2 až 20 % hmotnostních uhlíku ve formě grafitu a/nebo práškových sazí, stejně jako z asi 10 až 40 % hmotnostních svazků vláken C (svazky 12K), které se za sucha předmíchávají a ke kterým se v peletizačním talíři přidává asi 15 až 40 % hmotnostních vázacího roztoku na celkový objem sušiny.

Zároveň se vodní vázací roztok, který obsahuje asi 0,01 až 10 % hmotnostních esteru metylcelulózy a polyvinylalkoholu ukazuje jako vhodné pojivo.

V dalším výhodném provedení vynálezu se granulát po výrobě nejprve vysuší, zejména na zbytkový obsah vlhkosti od méně než 10 % hmotnostních vody a pak lisuje na polotovar.

Textura získaná při lisovacím procesu se projevuje při vhodném nástrojovém zpracování jako výhodná při použití na brzdové kotouče, neboť svazky vláken C mají přednostně polohu ve směru roztahování povrchu kotouče, což také odpovídá směru hlavního namáhání.

Takové polotovary se pak v dalším přednostním provedení vynálezu zahřívají v pyrolyzační peci nebo peci pro reakce ve vakuu v ochranné plynové atmosféře na asi 950 až 1 050 °C, aby se vyrobilo porézní tvarové těleso pro následnou infiltraci taveniny, které má poréznost od asi 10 do 50%.

Následně nastává infiltrace taveninou, zejména křemíkovou taveninou, která obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních železa a asi 0,5 až 10 % hmotnostních chromu se zbytkovým křemíkem (vztaženo na hmotnostní podíly ve slitině).

Celkem se tak dá dosáhnout reprodukovatelné a cenově příznivé výroby, která je vhodná pro velkosériovou produkci. Protože při ochlazování nenastává prakticky žádné smršťování a vlastní pnutí, docílí se podstatně méně zmetků než u obvyklé keramiky RB-SiC a náklady na následné opracování, zejména u fází bohatých na železo ve struktuře, se značně omezují.

Rozumí se, že vlastnosti výše uvedené a ty, které ještě budou následně vysvětleny, se dají použít nejen v právě uvedených kombinacích, ale také v kombinacích dalších nebo samostatně, aniž by opustily rámec předkládaného vynálezu.

Poukazuje se zejména na to, že způsob granulace nabalováním je vhodný nejen pro výrobu sdružené keramiky vyztužené vlákny a infiltrované taveninou s vysoce žáruvzdornými keramickými vlákny, které

jsou reakčně svázány s matricí na bázi Si a obsahují přísady železa, chromu, titanu, molybdenu, niklu nebo hliníku, ale může se také se značnými výhodami použít pro výrobu takového druhu sdružené keramiky, u které se k infiltraci taveninou používá čistá křemíková tavenina.

Přehled obrázků na výkresech

Další znaky a výhody vynálezu jsou uvedeny v následujícím popisu přednostních příkladů provedení podle obrázků, na kterých znamená

- obr. 1 schématické zobrazení reakční pece k infiltraci taveniny;
- obr. 2 schématické znázornění peletizačního talíře, který se používá ke granulaci nabalováním, přičemž jsou zvýrazněny dráhy pohybu jednotlivých částic;
- obr. 3 pohled na peletizační talíř podle obr. 2 z přední strany;
- obr. 4 struktura sdružené keramiky podle vynálezu ve světelném mikroskopu;
- obr. 5 výřez struktury podle obr. 4 ve zvětšeném zobrazení.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že při poslední operaci při výrobě sdružené keramiky vyztužené vlákny, při infiltraci taveniny, se nepoužívá čistá křemíková tavenina jako je tomu při současném stavu

techniky, ale že se přidávají přísady železa, chrómu, titanu, molybdenu, niklu a/nebo hliníku.

Nezávisle na tom se může různými způsoby vyrábět porézní tvarové těleso, které se při infiltraci taveninou impregnuje tekutým kovem.

Způsob podle vynálezu tak umožňuje infiltraci tvrdé plsti C a dalších svazků vláken, stejně jako výrobu nekonečné keramiky vyztužené vlákny 2 a 3-D.

Tvarové těleso se tak může vyrábět zhruba známou laminovací technikou za použití syntetických pryskyřic nebo lisovacím procesem, přičemž polotovar při pyrolýze se převádí na porézní tvarové těleso, zejména na tvarové těleso svázané C, které se protahuje kompletní mřížkou pórů a tím se tekutá tavenina při následné infiltraci taveniny vstřebává díky vnitřním kapilárním silám do porézního tvarového tělesa, podobně jako u knotu nebo houby.

Mimo běžnou laminovací techniku, která - jak je popsáno výše - může být k provedení vynálezu rovněž použita, se ale podle vynálezu dává pro výrobu sdružené keramiky vyztužené krátkými vlákny, infiltrované taveninou zvlášť přednost způsobu granulací nabalováním.

Následující popis variant způsobu výroby tvarového tělesa se vztahuje pouze na výrobu keramiky s krátkými vlákny. Je nicméně třeba poukázat na to, že se mohou alternativně použít obvyklé laminovací procesy.

Příklad 1

V tabulce 1 jsou shrnuty použité výchozí materiály.

Sloučenina	Označení	Místo původu	Údaje
SiC	SM93	Vysoce čistá průmyslová keramika	$S_M 03:3,1 \text{ m}^2/\text{g}$
Saze	Printex 140 U	Degussa	
Grafit	KS 6	Timcal	
Svazky krátkých vláken C		SGL-Carbon	3 mm, 12000 Fil.
Ester metylcelulózy	Tylose 4000 G4	Hoechst	
Polyvinylalkohol	Moviol 10-74	Hoechst	
FeSi(65 - 75)	FeSi75 resp. FeSi65	FESIL	5-30 zrnitost
FeCr(65 Ma%Cr)	Ferochróm afinní	FESIL	5-30 zrnitost

Tabulka 1

1.1 Granulace nabalováním

Ve bubnovém mísiči se intenzívně smíchá 344 g prášku SiC, 48 g grafitového prášku a 8 g sazí po dobu tří hodin s 50 l/min. Následně se přidá 200 g svazků krátkých vláken C pokrytých vrstvou smůly a zamíchá se po dobu pěti minut při 10 l/min do práškové směsi. Tato směs se v peletizačním talíři 24 podle obr. 2 a 3 převádí a při 30 l/min a úhlu sklonu talíře přibližně 40° smíchává valivým míchacím pohybem. Z rozprašovacího vedení 36 se přes trysky vstřikuje po dobu 3 minut 240 g vodního vázacího roztoku podle tabulky 1, který sestává z 1 % hmotnostního Tylosy 4000 G4 a 0,5 % hmotnostního Moviolu 10-74 rozpuštěných v demineralizované vodě.

Na obr. 2 a 3 jsou schématicky zvýrazněny dráhy pohybu malých částic 28 a velkých částic 34. Dodatkové promíchávání se může provést pomocí přídatného míchacího talíře 26 podle obr. 3. U tohoto způsobu se může variací různých parametrů, jako je frekvence otáčení a úhel sklonu peletizačního talíře 24, frekvence otáčení přídatného míchacího talíře 26, umístění rozprašovacích trysek pro přivádění vázacího roztoku, způsob a dávkování vázacího roztoku atd., ovlivňovat rozdělení komponentů, které tvoří granulát, stejně jako velikost granulátu.

Celkem se může granulace nabalováním nastavit tak, že tvorba granulátu chránícího svazky uhlíkových vláken nastává při stejnoměrném homogenním rozptýlení jednotlivých komponentů. Vyrobený granulát má velikost částic zejména mezi asi 3 a 6 mm.

Granulace nabalováním může probíhat buď v šaržích, přičemž vyrobený granulát se následně filtruje pro získání požadované reakce velkých částic, nebo se provádí kontinuálně, jak je znázorněno na obr. 3. Přitom se kontinuálně přivádí suchá substance 32 a vázací roztok přes vedení 36 a přitom se současně vynáší kontinuálně zhotovený granulát v oblasti 30 peletizačního talíře.

Takto vytvořený granulát se vysouší na obsah vlhkosti menší než 10%.

1.2. Formování

56,9 g granulátu se převádí do lisovací formy o průměru od 60 mm a pomocí hydraulického lisu při tlaku 20 MPa se stlačuje na výšku 13,6 mm. Vzniká tak stabilní, přepravy schopný polotovár.

1.3. Pyrolýza "

Předem získaný polotovár přebírá lisovací tvar, v pyrolyzační peci se převádí a ohřívá rychlostí 10 K/min v atmosféře dusíku na 1000 °C. Přitom vznikají organické pojící částice k uhlíku. Vznikající porézní tvarové těleso má hmotnost 55,8 g a poréznost 39%.

1.4. Infiltrace taveninou

Karbonizované tvarové těleso, získané podle obr. 3 s hmotností 20 g se v grafitovém kelímku potaženém nitridem bóru převádí a potahuje vrstvou 22 g slitinového granulátu ze slitiny FeSi sestávající z 75 % hmotnostních Si a 25 % hmotnostních Fe a ve vakuu zahřívá na 1 550 °C rychlostí 10 K/min. Tato teplota se udržuje 30 minut. Potom následuje ochlazení na pokojovou teplotu.

Tímto způsobem se získá soudržné tvarové těleso bez trhlin a pórů s hustotou 3,1 g/cm³, které odpovídá svými vnějšími geometrickými rozměry požadovanému tvarovému tělesu.

Místo tvarového tělesa vloženého bezprostředně do grafitovém kelímku 20 potaženém nitridem bóru se může alternativně použít také porézní SiC sázecí deska 16 v komoře 12 reakční pece 10 podle obr. 1, která stojí na nohách 18 v tavenině 22 v grafitovém kelímku 20 nebo je s ním spojena pomocí porézního knotu. Přitom se může do kelímku 20 přimísit větší množství granulátu pro výrobu taveniny 22, protože tavenina 22 vystupuje odspodu do tvarového tělesa 16 nad porézní nohy 18 a porézní sázecí desku 16.

Příklad 2

Polotovár se vyrábí dříve popsaným způsobem granulací nabalováním a následným lisováním a podrobí se pyrolýze v pyrolyzační peci dříve popsaným způsobem.

Takto získané tvarové těleso o hmotnosti 20 g se znovu převádí v grafitovém kelímku potaženém nitridem bóru a potahuje vrstvou 22 g směsi slitinového granulátu z 19 g slitiny FeSi sestávající z 75 % hmotnostních Si a 25 % hmotnostních Fe s přísadou 3 g FeCr (65 % hmotnostních chrómu) a ve vakuu ohřívá na 1 700 °C rychlostí 10 K/min. Tato teplota se udržuje 30 minut. Potom nastává ochlazení na pokojovou teplotu.

Tímto způsobem se získá soudržné tvarové těleso bez trhlin a pórů s hustotou 3,2 g/cm³, které ve svých vnějších geometrických rozměrech odpovídá požadovanému tvarovému tělesu.

Na obr. 4 a 5 jsou zobrazeny výbrusy vzorků ve světelném mikroskopu, které byly vyrobeny podle příkladu 1.

Na obr. 4 je v levé polovině snímku znatelný svazek vláken C, kdežto v pravém dolním rohu snímku je řez dalším svazkem vláken C. Uhlík 40 vznikl pyrolýzou, vlákna C 42 jsou označena příslušnou číslicí. Na okraji svazků vláken C se nachází sekundární SiC 48, který vznikl reakcí uhlíkových vláken s křemíkem.

U světlé fáze 44 se jedná o křemík, popřípadě Si/Fe/Cr. U tmavošedé fáze 46 se jedná o SiC.

Ve zvětšeném zobrazení podle obr. 5, na kterém je svazek uhlíkových vláken v téměř svislém řezu, jsou jednotlivá vlákna C dobře

znatelná. Rovněž je dobře znatelný sekundární SiC 48, který vznikl reakcí vláken C.

Bez dalšího je zřejmé, že svazky uhlíkových vláken se udržují téměř úplně neporušené a pouze v oblasti okrajů došlo k přeměně několika vláken C na sekundární SiC.

Tím se vysvětluje značné zvýšení pevnosti, které se dosáhne šetrným zpracováním svazků vláken C při granulaci nabalováním a při následných krocích procesu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Sdružená keramika vyztužená vlákny, infiltrovaná taveninou s vysoce žáruvzdornými vlákny, zejména na bázi Si/C/B/N, která je reakčně vázána s matricí na bázi Si, přičemž matrice obsahuje alespoň příměs jiné látky,

vyznačující se tím,

že matrice obsahuje příměsi železa.

2. Sdružená keramika podle nároku 1,

vyznačující se tím,

že matrice obsahuje přísady chrómu, titanu, hliníku, niklu nebo molybdenu jako pasivačního segregátoru.

3. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,

vyznačující se tím,

že matrice je vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 0,5 až 80 % hmotnostních železa.

4. Sdružená keramika podle nároku 3,

vyznačující se tím,

že matrice je vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 5 až 50 % hmotnostních železa.

5. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,

vyznačující se tím,

že matrice je vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 0,03 až 40 % hmotnostních chrómu.

6. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,

24.11.99

vyznačující se tím,

že matrice je vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 1 až 40 % hmotnostních chrómu.

7. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,
vyznačující se tím,

že matrice je vyrobena z křemíkové slitiny, která obsahuje 1 až 10 % hmotnostních chrómu.

8. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,
vyznačující se tím,

že vlákna jsou vytvořena jako vlákna C nebo vlákna SiC.

9. Sdružená keramika podle jednoho z předcházejících nároků,
vyznačující se tím,

že vlákna jsou sdružována do svazků vláken a povrchově impregnována.

10. Sdružená keramika podle nároku 9,
vyznačující se tím,
že vlákna jsou sdružována do krátkých svazků vláken.

11. Sdružená keramika podle nároku 10,
vyznačující se tím,
že vlákna sestávají z plynulých vláken (filamentu) C se středním průměrem od asi 5 do 12 μm a délkou od asi 2 do 10 mm, která jsou sdružována do svazků vláken s asi 3000 až 14000 filamenty.

12. Způsob výroby sdružené keramiky vyztužené vlákny s vysoce žáruvzdornými vlákny, zejména na bázi Si/C/B/N, která jsou reakčně vázána s matricí na bázi Si, obsahující kroky:

- výrobu formovací směsi z vláken za použití pojiv a plnidel navíjením, vrstvením nebo lisováním;
- pyrolýzou formovací směsi ve vakuu nebo v ochranném plynu v rozsahu teplot od asi 800 °C do 1200 °C pro výrobu porézního tvarového tělesa (14);
- infiltraci porézního tvarového tělesa (14) křemíkovou taveninou, která obsahuje přísadky železa.

13. Způsob podle nároku 12, při kterém křemíková tavenina obsahuje přísadky chromu, titanu, hliníku, niklu nebo molybdenu jako prostředky pro vytváření pasivační vrstvy.

14. Způsob podle nároku 12 nebo 13, při kterém křemíková tavenina obsahuje 0,5 až 80 % hmotnostních železa.

15. Způsob podle nároku 14, při kterém křemíková tavenina obsahuje 5 až 50 % hmotnostních železa.

16. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 15, při kterém křemíková tavenina obsahuje 0,03 až 40 % hmotnostních chromu.

17. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 16, při kterém křemíková tavenina obsahuje 1 až 40 % hmotnostních chromu.

18. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 17, při kterém křemíková tavenina obsahuje 1 až 10 % hmotnostních.

19. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 18, při kterém se používají vlákna jako vlákna C nebo vlákna SiC.

20. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 19,
při kterém se vlákna sdružují do svazků vláken a povrchově impregnují.

21. Způsob podle nároku 20,
při kterém se vlákna sdružují do svazků vláken.

22. Způsob podle nároku 21,
při kterém se používají svazky vláken, které jsou vytvořeny z asi 3000 až
14000 filamentů C se středním průměrem od asi 5 do 10 μm o délce od
asi 2 do 10 mm.

23. Způsob podle nároku 21 nebo 22,
při kterém se formovací směs vyrábí sušením nebo lisováním granulátu za
tepla.

24. Způsob podle nároku 23,
při kterém se granulát vyrábí granulací nabalováním.

25. Způsob podle nároku 24,
při kterém se granulát vyrábí kontinuálně nebo v dávkách se střední
velikostí částic od asi 2 do 6 mm.

26. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 25,
při kterém se při výrobě formovací směsi přidává plnivo obsahující uhlík,
přednostně saze nebo grafit.

27. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 26,
při kterém se při výrobě polotovaru přidává plnivo ve formě silicidu.

28. Způsob podle jednoho z nároků 24 až 27.

při kterém se nejdříve suší a míchá směs ze svazků materiálu krátkých vláken a plniva a následně se v peletizačním talíři (24) míchá za přidání pojiva k výrobě granulátu.

29. Způsob podle nároku 28,
při kterém se granulát vyrábí z asi 20 až 60 % hmotnostních SiC prášku, asi 2 až 20 % hmotnostních uhlíku ve formě grafitu nebo prachových sazí, asi 10 až 40 % hmotnostních svazků vláken C (svazek 12K) za vstříknutí od asi 15 do 40 % hmotnostních rozpouštědla do peletizačního talíře (24).

30. Způsob podle nároku 29,
při kterém je rozpouštědlo vodou ředitelným rozpouštědlem, které obsahuje 0,01 až 10 % hmotnostních esteru metylcelulózy a polyvinylakoholu.

31. Způsob podle jednoho z nároků 24 až 30,
při kterém je granulát po výrobě vysušen a následně lisován do polotovaru.

32. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 31,
při kterém se polotovar ohřívá v pyrolyzační peci v dusíkové atmosféře na asi 950 až 1050 °C k výrobě porézního tvarového tělesa.

33. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 32,
při kterém se polotovar převádí při pyrolýze na tvarové těleso s porézností od asi 30 až 50%.

34. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 33,

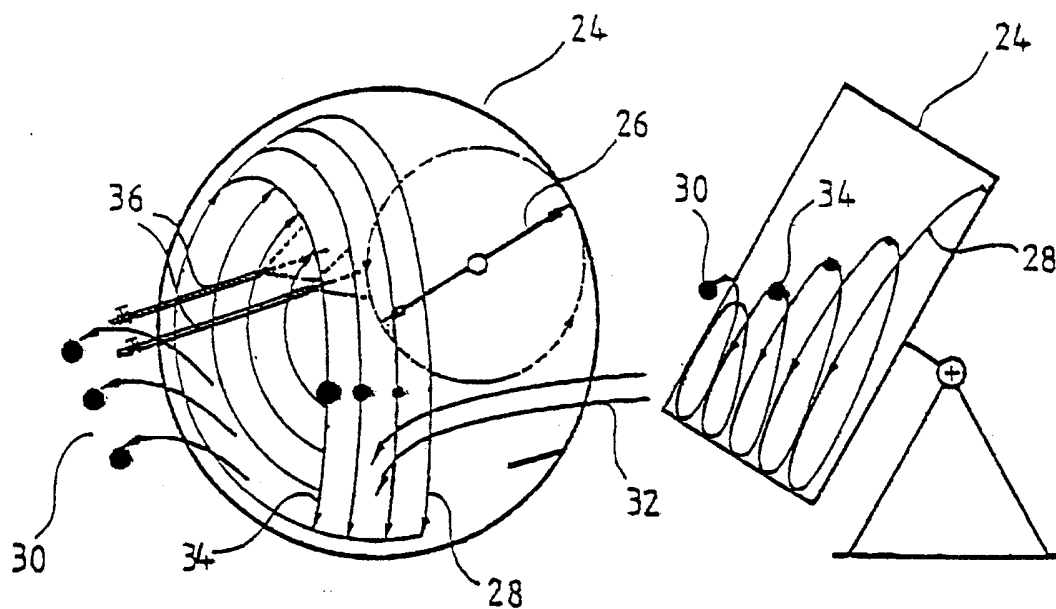
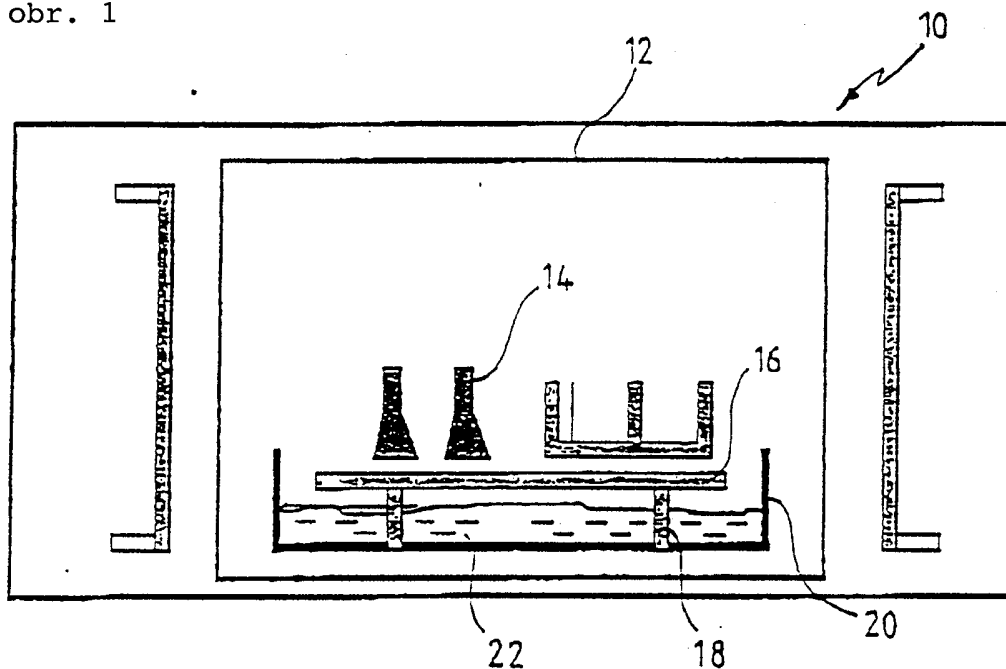
při kterém se porézní tvarové těleso (14) infiltruje křemíkovou taveninou, která obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních železa se zbytkovým křemíkem.

35. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 34, při kterém se porézní tvarové těleso (14) infiltruje křemíkovou taveninou, která obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních železa, 0,5 až 10 % hmotnostních chromu se zbytkovým křemíkem.

24.11.99

1/3

obr. 1

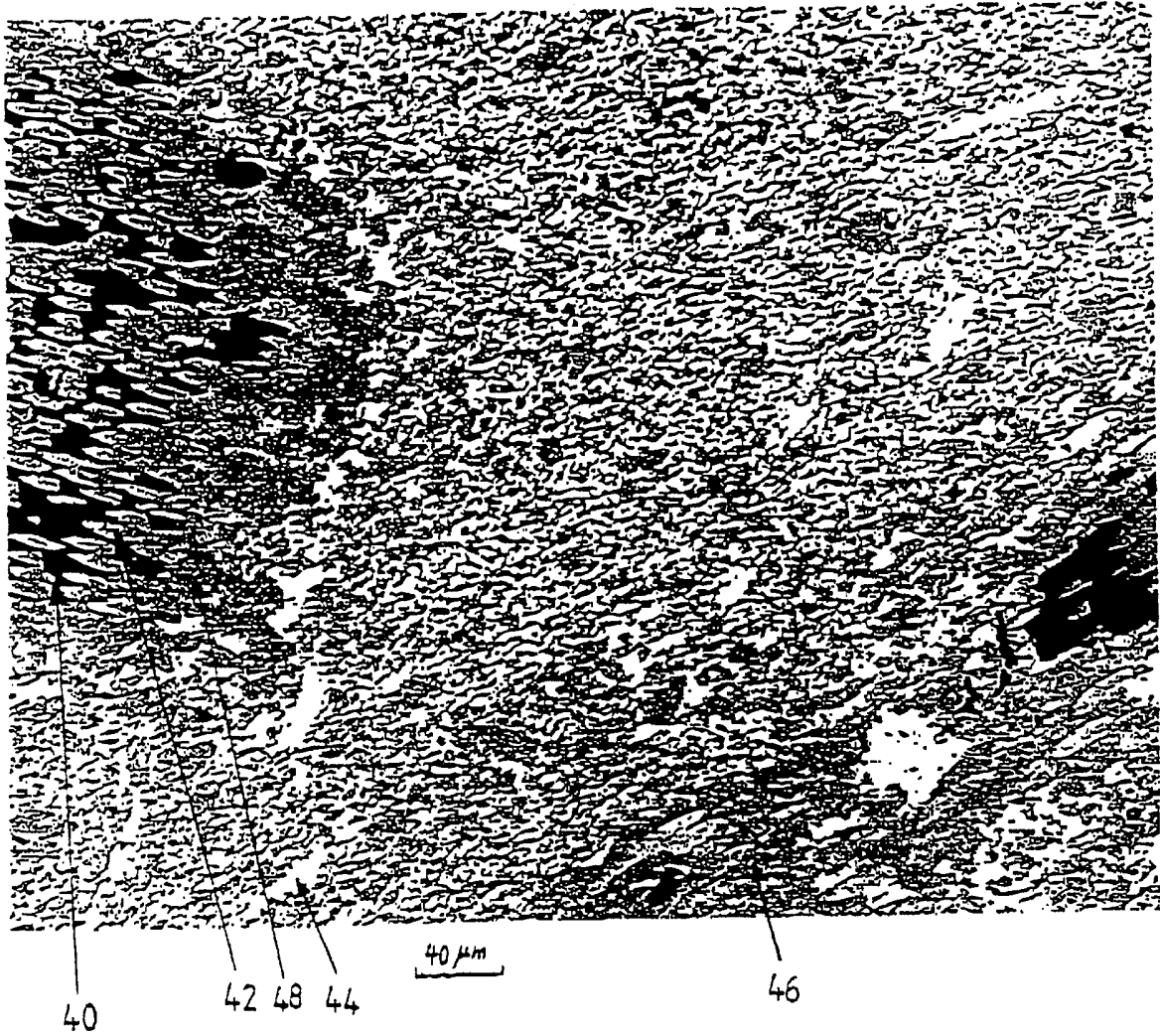


Obr. 3

Obr. 2

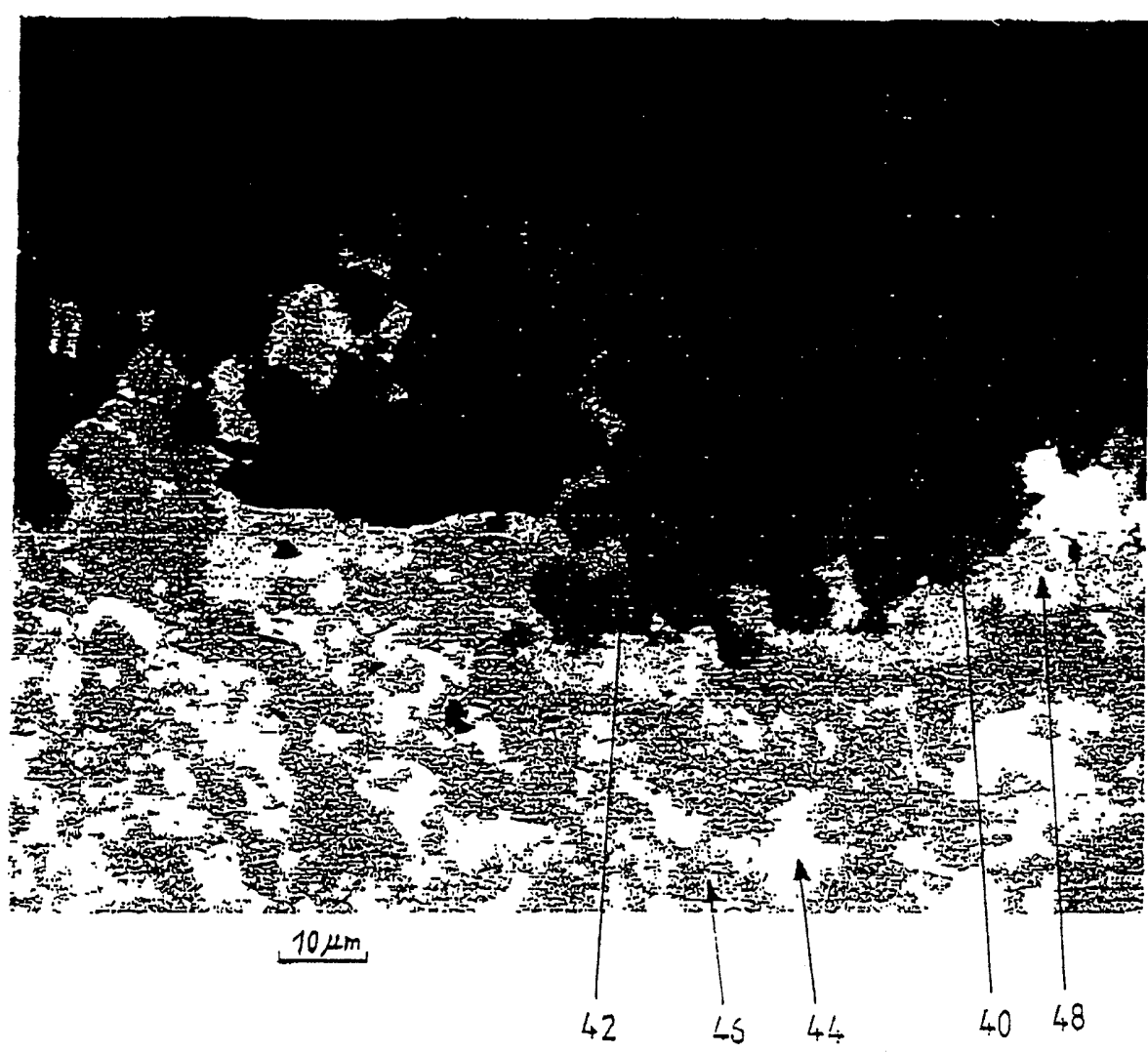
24.11.99

2/3



Obr. 4

24.11.99



Obr. 5