[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号
CN 1022033C

[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 90100139

[51]Int.Cl[5]
C04B 35/58

[45]授权公告日 1993 年 9 月 8 日

[24]颁证日 93.6.27
[21]申请号 90100139.2
[22]申请日 90.1.11
[30]优先权
[32]89.1.13 [33]US [31]07/296,773
[73]专利权人 兰克西敦技术公司
地 址 美国特拉华州
[72]发明人 马克·斯蒂文斯·纽克克
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 段承恩

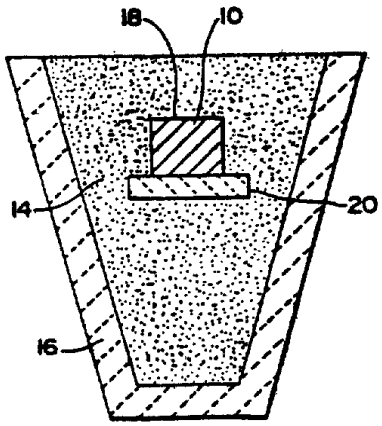
C04B 35/56 C04B 35/60

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 自支承陶瓷体的生产方法

[57]摘要

通过一种母体金属渗透硼给予体材料和碳给予体材料生产自支承复合体。该反应渗透典型地产生一种包括含硼化合物、含碳化合物和残余金属（如果需要的话）的复合体。可以改变或控制反应剂的相对量和反应条件生产出含有可变体积百分数的陶瓷、金属、可变比的陶瓷以及孔隙的复合体。



权利要求书

1.一种生产自支承陶瓷体的方法，该方法包括以下步骤：

提供至少一种母体金属，其中包括选自锆，铪，钛，铝，硅，镧，铁，钙，钒，铌，镁，铬，铍及其合金的至少一种金属；

在惰性的气氛下使所说的母体金属加热到高于其熔点的温度形成熔融母体金属体；

使所说的熔融母体金属体与包括硼给予体材料和碳给予体材料的可渗透体接触；

使上述温度保持足够长的时间以使熔融母体金属渗入所说的可渗透体并且使所说的熔融母体金属与所说的硼给予体材料和碳给予体材料中的每一种反应形成至少一种含硼化合物和至少一种含碳化合物；以及

使上述渗透和反应继续进行一段时间以足以生产出所说的包括至少一种母体金属含硼化合物的自支承体。

2.如权利要求 1 的方法，其中所说的母体金属选自钛、锆、钒、铬、铝和铌。

3.如权利要求 1 的方法，其中所说的母体金属包括锆，并且 ZrB_2 / ZrC 之比约为 1。

4.如权利要求 1 的方法，其中所说的母体金属包括钛／锆合金。

5.如权利要求 1 的方法，其中所说的硼给予体材料和碳给予体材料以 B／C 约为 4／1 的摩尔比存在。

6.如权利要求 1 的方法，其中 B／C 的摩尔比超过 4／1。

7.如权利要求 1 的方法，其中 C／B 之比大于 1／4。

8.如权利要求 1 的方法，其中所说的自支承体包括在所说的硼给予体材料和碳给予体材料与所说的母体金属反应时形成的母体金属硼化物和母体金属碳化物。

本发明一般涉及一种生产自支承体的新方法及其由此方法生产的新产品。更具体地说，本发明涉及一种生产包括一种或多种含硼化合物（例如，硼化物或硼化物和碳化物）的自支承体的方法，该方

法是通过使一种熔融母体金属反应渗透进入含有硼给予体材料（即，含硼材料）和碳给予体材料（即，含碳材料）以及一种或多种选择性惰性填料的床或物体中形成所说的自支承体。

近年来，陶瓷代替金属在建筑上的应用已愈来愈引起人们的关注。原因是，与金属相比，陶瓷在某些性能方面如耐腐蚀性，硬度，耐磨性，弹性模数和耐火性能具有相对优越性。

但是，陶瓷应用于上述目的时的一个主要问题是制造所需陶瓷结构的可行性及其造价。例如，利用热压法，反应烧结法和反应热压法制造陶瓷硼化物体是熟知的方法。在热压法中，所需硼化物的细粉颗粒在高温高压下被压实。反应热压法包括例如在高温高压下，将硼或金属硼化物与适当的含金属粉压在一起。Clougherty 的美国专利 3，937，619 叙述了将粉状金属与粉状二硼化物的混合物热压制备硼化物体的方法。Brun 的美国专利 4，512，946 叙述了将陶瓷粉末与硼和金属氢化物一起热压制备硼化物复合体的方法。

但是，这些热压法需要特殊的操作过程和昂贵的特殊设备，对所制造的陶瓷部件的尺寸和形状有限制，而且一般都生产率低造价高。

另外，陶瓷用于建筑上的第二个主要问题是陶瓷通常缺乏韧性（即损坏容限或抗断裂性）。在应用时，缺乏韧性往往容易在中度拉应力情况下引起陶瓷突然的灾难性断裂。这种缺乏韧性在整块陶瓷硼化物中是特别常见的。

解决上述问题的一个方法是使用与金属化合的陶瓷，例如金属陶瓷或金属基复合体。该方法的目的是要获得陶瓷最佳性能（如硬度和／或刚性）和金属最佳性能（如延展性）的综合平衡。Fresnel 等人的美国专利 4，585，618 叙述了制造金属陶瓷的方法，其中颗粒反应物的混合物与熔融金属接触并反应，从而制备烧结的自一支撑陶瓷体。熔融金属至少渗透一部分所得陶瓷体。这种反应混合物的例子有含钛、铝和氧化硼（均为颗粒状）的反应混合物，这种混合物在与熔融铝池接触时被加热。反应混合物发生反应生成二硼化钛和氧化铝陶瓷相，陶瓷相被熔融铝渗透。因此，在该方法中，反应混合物中的铝主要是作为还原剂。此外，熔融铝外池不作为硼化物形成反应的前体金属源，而作为一种填充所得陶瓷结构的孔隙的手段。从而获得可

润湿和抗熔融铝的金属陶瓷．在制造铝电池中，这些金属陶瓷特别适于作为与产生的熔融铝接触但最好与熔融的冰晶石不接触的成分．但该方法没有采用碳化硼．

Reeve 等人的欧洲专利申请 0，113，249 公开了一种制造金属陶瓷的方法：首先在熔融金属相中原处形成陶瓷相分散颗粒，然后维持这种熔融条件足够长时间以形成交互陶瓷网络．通过钛盐与硼盐在熔融金属如熔融铝中反应来说明陶瓷相的形成．陶瓷硼化物在原处生成并成为交互网络结构．然而没有发生渗透，而且在熔融金属中生成沉淀物硼化物．该申请书的两个实施例都说明没有生成颗粒 $TiAl_3$，AlB_2 或 AlB_{12} 但生成颗粒 TiB_2，这表明，铝不是硼化物的金属前体．在该方法中，也没有提出使用碳化硼作为前体材料．

Gazza 等人的美国专利 3，864，154 号披露了一种利用渗透制备的陶瓷金属体系．AlB_{12} 密实体在真空下被熔融铝渗透，得到含有这些成分的体系．所制备的其他材料包括 SiB_6–Al；B_4C–Al／Si 和 AlB_{12}–B–Al．没有提出任何一种反应，没有提出利用渗透金属制造复合体，也没有提出嵌入惰性填料的反应产物或作为复合体部分的反应产物．

Halverson 等人的美国专利 4，605，440 披露：为了获得 B_4C–Al 复合体，将 B_4C–Al 密实体（通过冷压 B_4C 和 Al 粉末的均匀混合物而得）在真空中或在氩气氛中烧结．没有提及反应产物嵌入惰性填料以获得具有填料优越性能的复合体．

尽管制造金属陶瓷材料这些概念在某些场合已产生有希望的结果，但是通常仍需要更有效和更经济的方法制备含硼化物材料．

Danny R. White，Michael K. Aghajanian 和 T.Dennis Claar 在 1987 年 7 月 15 日申请的共同未决美国专利申请 073，533（题为"自支撑体的制备方法及其所制备的产品"）叙述了与生产含硼化物材料有关的许多上述问题．

简要归纳申请书'533 的内容可知，自一支撑陶瓷体是在碳化硼存在下，利用母体金属渗透作用和反应方法（即，反应性渗透作用）制备的．特别地，碳化硼床层或碳化硼体被熔融的母体金属渗透和反应，而床层可全部由碳化硼组成．因此，所得自一支撑体包括一种或多种母体金属含硼化合物，该化合物包括母体金属硼化物或母体金属碳化硼或

两者，一般还包括母体金属碳化物．该申请还披露：待渗透的碳化硼体还可含有一种或多种与碳化硼混合的惰性填料．因此，通过结合惰性填料，所得产物将是一种具有基体的复合体，该基体是利用母体金属的反应性渗透作用制备的．所说基体包括至少一种含硼化合物，还可以包括母体金属碳化物，该基体嵌入惰性填料．还应注意，在上述方案中不论哪种情况（即，有填料或无填料），最终复合体产物均可以包括残余金属，如原始母体金属的至少一种金属成分．

从广义上讲，在申请书'533 公开的方法中，含碳化硼体放置在与熔融的金属体或金属合金体相邻或接触的位置上，熔融的金属体或金属合金在一个特定的温域内、在基本惰性环境中熔化．熔融的金属渗透碳化硼体并与碳化硼反应生成至少一种反应产物．碳化硼可被熔融母体金属至少部分还原，从而生成母体金属含硼化合物（例如，在该工艺温度条件下，生成母体金属硼化物和／或硼化合物）．典型情况下，还生成母体金属碳化物，而在特定情况下，生成母体金属碳硼化物．至少部分反应产物与金属接触，并利用毛细作用使熔融的金属吸到或迁移到未反应的碳化硼．迁移的金属形成另外的母体金属，硼化物，碳化物和／或碳硼化物并且陶瓷体继续形成或扩展直到或是母体金属或碳化硼已被消耗掉或是反应温度变化到反应温域以外的温度．所得结构物包括一种或多种母体金属硼化合物，母体金属硼化合物，母体金属碳化物，金属（如申请书'533 所述，包括合金和金属互化物）或空隙或上述任意组合．而且，这几相在整个陶瓷体中可以或不以一维或多维相互连接．可以通过改变一种或多种条件，例如改变碳化硼体的初密度，碳化硼和母体金属的相对含量，母体金属的合金用填料稀释碳化硼，温度和时间，控制含硼化合物（即硼化物和硼化合物）、含碳化合物和金属相的最终体积分数以及互连度．碳化硼转化为母体金属硼化物、母体金属硼化合物和母体金属碳化物的转化率较好是至少约 50%，最好是至少约 90%．

在申请书'533 中采用的典型环境或气氛是在该工艺条件下相对惰性或非反应性的环境或气氛．该申请特别指出，例如氩气或真空是适宜的工艺气氛．而且，据披露，如果使用锆作为母体金属，则所得复合体包括二硼化锆，碳化锆和残余的金属

锆．该申请还披露，如果在该方法中使用铝母体金属，则所得产物是碳硼化铝如 $Al_3B_{48}C_2$，$AlB_{12}C_2$ 和／或 $AlB_{24}C_4$，并残存铝母体金属和其他未反应、未氧化母体的金属成分．在该工艺条件下其他适用的母体金属还披露有硅，钛、铪，镧、铁、钙，钒，铌，镁和铍．

共同未决的美国专利申请 137，044（以下称作"申请书'044"）是申请书'533 的继续部分申请，[申请人：Terry Dennis Claar，Steven Michael Mason，Kevin Peter Pochopien 和 Danny Ray White，申请日：1987 年 12 月 23 日，题为"自一支撑体的制备方法及其所制备的产品"．]申请书'044 披露，在某些情况下，将碳给予体（即，含碳化合物）加到将要被熔融母体金属渗透的碳化硼床层或碳化硼体中是理想的．具体讲，据该申请书公开，碳给予体能够与母体金属反应生成母体金属碳化物相，这种相能改进所得复合体的机械性能（与没有使用碳给予体所制备的复合体比较）．因此，据透露可改变或控制反应物浓度和工艺条件以获得含有不同体积百分数的陶瓷化合物、金属和／或孔隙的陶瓷体．例如，通过向碳化硼体加碳给予体（如石墨粉或碳黑），可以调节母体金属硼化物／母体金属碳化物的比率．特别是，如果使用锆作为母体金属，则会降低 ZrB_2／ZrC 的比率（即，由于向碳化硼体加入碳给予体可产生更多的 ZrC）．

申请书'044 还公开了石墨模具的使用，该石墨模具有适当数量的、具有特定尺寸、形状和位置的通气孔，这些通气孔起着排气的作用，能在母体金属反应性渗透前沿渗透预型坯时除去例如预型坯或填料中收集到的任何气体．

在另一个相关申请，共同未决美国专利申请 137，382（以下称作"申请书'382"）中，公开了其他改进方案．该申请是 Terry Dennis Claar 和 Gerhard Hans Schiroky 于 1987 年 12 月 23 日申请的，题为"利用渗碳法改性陶瓷复合体的方法及其制品"．具体讲，申请书'382 公开的是：按申请书'533 介绍的方法制备的陶瓷复合体暴露于气体渗碳物中能得到改性．例如，通过将复合体包埋在石墨床中并使至少部分石墨床在控制气氛炉中与潮气或氧气反应能制得上述气体渗碳物．但是炉内气氛一般应主要由非反应性气体如氩气构成．还不清楚是否氩气中的杂质提供了必需的 O_2 以形成渗碳物，还是氩气仅起着含有杂质的媒介作用（这些杂质是在石墨床或复合体中某些成份挥发而产生的）．此外，气体渗碳物可以在加热复合体过程中直接引入控制气氛炉内．

一旦气体渗碳物被引入控制气氛炉内，应按如此方式设计组件以使渗碳物能与至少一部分埋在散填石墨粉中的复合体表面接触，据认为，渗碳物中的碳或来自石墨床层中的碳将溶解在相互连接的碳化锆相中，然后溶解的碳迁移遍布基本上所有的复合体（如果需要可以利用空位扩散法）．而且，申请书'382 还披露：通过控制时间、复合体暴露在渗碳物的程度和／或发生渗碳作用时的温度，可在复合体表面形成渗碳区或渗碳层．利用这种方法可形成一层包覆有高金属含量和高断裂硬度的复合材料的坚硬、耐磨表面．

因此，如果生成的复合体含有约 5～30%（体积）的残余母体金属相，则能利用后渗碳处理改性这种复合体，使所形成的复合体含有约 0～2%（体积），典型是约 0.5～2%（体积）的母体金属．

上述每篇共同所有的美国专利申请的内容在此作为参考文献引用．

根据本发明，自支承陶瓷体是在硼给予体材料和碳给予体材料存在下利用母体金属渗透和反应方法（即反应渗透）生产的．通过熔融母体金属渗透硼给予体材料和碳给予体材料的床或物体形成包括一种或多种母体金属硼的化合物的自支承体，其中的含硼化合物包括母体金属的硼化物或母体金属硼碳化物或两者，以及典型地还可以包括母体金属的碳化物．另一方面，待渗透的物体可以含有一种或多种与硼给予体材料和碳给予体材料混合的惰性填料，以通过反应渗透生产一种复合体，该复合体包括一种或多种含硼化合物的基质，并且还可以包括母体金属的碳化物．在上述两种实施方案中，最终产品可以包括金属，如母体金属的一种或多种金属组分．

可以改变或控制反应剂的浓度和工艺条件产生含有可变体积百分数的陶瓷化合物、金属和／或孔隙率的物体．具体地说，通过选择硼给予体材料和碳给予体材料的特定起始量来控制在反应渗透期间形成的母体金属碳化物相对于母体金属硼化物的

量．在某些情况下，最理想的是以超过 B_4C 的化学计量比的量（即硼对碳的摩尔比大于 4：1）提供硼给予体材料，这种硼给予体材料能够与母体金属反应形成母体金属的硼化物相，由此可以改善所形成的复合体的机械性能，使其优于含有摩尔比为 4／1 的硼和碳物体．同样，在某些情况下，理想的是以超过 B_4C 的化学计量比的量（即碳与硼的摩尔比大于 1：4）提供碳给予体材料（即，含碳化合物），这种过量的碳给予体材料能够与母体金属反应形成母体金属的碳化物相，由此改善复合体的机械性能．取决于最终复合体的用途可以在几乎纯硼给予体材料到几乎纯碳给予体材料范围内改变反应剂的浓度．另外，也可以改变或控制工艺条件来生产含有可变体积百分数的陶瓷化合物、金属和／或孔隙率的复合体．因此，显而易见可以控制母体金属硼化物相对母体金属碳化物的量来生产用于各种用途的许多不同的材料．

另外，除上述讨论的母体金属之外，已经发现，在某些情况下，理想的是使用特定的母体金属合金以获得特别理想的结果．例如，已经发现通过上述反应渗透方法，钛／锆合金可以生产非常理想的自支承陶瓷体．具体地说，与上述讨论的相同，用熔融的钛／锆合金来渗透包括硼给予体材料和碳给予体材料的床或物体．利用钛／锆合金获得的特殊优点在于形成的自支承体比用主要由锆组成的母体金属制成的自支承体具有更好的高温机械性能．因此，虽然母体金属钛／锆的任何一种都可以单独使用，但是当在约基本纯钛到约基本纯锆的范围内将钛与锆或将锆与钛形成合金时可以获得某些优点．当用这种钛／锆合金反应渗透由硼给予体材料和碳给予体材料组成的床或物体时，生产的反应产物包括钛的硼化物（例如，TiB_2）、锆的硼化物（例如，ZrB_2）、硼碳化钛和硼碳化锆、或其混合物、典型地还含有硼化钛和硼化锆．另外，如上所述，待渗透的物体可以含有与所说的硼给予体材料和碳给予体材料混合的一种或多种惰性填料．在所有这些实施方案中，最终产物还包括一种或多种金属，如钛／锆合金的一种或多种金属组分．

一般来说，在本发明的方法中，使包括以理想比例混合的硼给予体材料和碳给予体材料的物体（例如，最好 B／C 的比例约为 1／1～10／1，但是，在某些情况下，该混合物可以是基本纯硼给予

体材料或基本纯碳给予体材料）与熔融的金属或金属合金体相邻或接触，该熔融的金属或金属合金体是在基本惰性的环境下，于一个特殊的温度范围内熔化的．这种熔融金属渗透所说的物体并与所说的硼给予体材料和碳给予体材料反应形成一种或多种反应产物．在该工艺过程的温度条件下，这种硼给予体材料至少部分被熔融母体金属还原形成含母体金属硼的化合物，例如，母体金属的硼化物和／或硼化合物．同样，这种碳给予体材料也是可还原的，至少部分被熔融金属还原形成至少一种母体金属碳化物相．在某些情况下，也可以产生母体金属的硼碳化物．使至少一部分反应产物保持与所说的金属接触，并且通过灯芯或毛细作用向未反应的硼给予体材料和碳给予体材料的混合物吸引或传递熔融金属．这种被传递的金属形成附加的母体金属硼化物、碳化物和／或硼碳化物，使陶瓷体的形成或发展继续进行直到所说的母体金属或硼给予体材料和／或碳给予体材料被耗尽或改变温度超出反应温度范围为止．所得到的结构包括一种或多种母体金属的硼化物，母体金属的硼化合物、母体金属的碳化物、金属（该金属包括合金和金属化合物）或孔隙或其混合物，以及这些相可以以一维或多维内连或不相连．含硼化合物（即硼化物和硼的化合物）、含碳化合物和金属相的最终体积百分比和内连程度可以通过改变一种或多种条件来控制．所说的条件包括硼给予体材料和碳给予体材料的初始密度和相对含量、母体金属的组分、填料的使用、温度和时间．另外，可以控制上述因素来生产各种形态的复合体．

一般来说，硼给予体材料和碳给予体材料的混合体应至少含有一些孔隙以便吸引母体金属通过反应产物．明显地，发生吸引现象是因为在反应中任何体积变化不能充分封闭气孔，通过该气孔母体金属可以连续吸引，或者因为由于如表面能等一些因素使反应产物对熔融金属保持可渗透性，所说的表面能使至少一些颗粒的边界对母体金属是可渗透的．

在另一实施方案中，复合体是通过向混合有一种或多种惰性填料的硼给予体材料和碳给予体材料的床或混合物传递熔融金属生产的．在该实施方案中，将硼给予体材料和碳给予体材料的混合物与适当的填料结合或混合，然后使其与熔融母体金属相

邻或相接触．可以将该组装体支撑在一个独立的床上或床中，该独立床在工艺条件下基本不被熔融金属润湿并且不与其发生反应．熔融母体金属渗透所说的硼给予体材料一碳给予体材料一填料混合物，并与其中的硼给予体材料和碳给予体材料反应形成一种或多种含硼化合物．得到的自支承陶瓷一金属复合体典型地为致密的显微结构，该结构包括被包括含硼化合物的基质埋置的填料，并且还可以包括碳化物和金属．可以只需要少量的硼给予体材料和／或碳给予体材料促进反应渗透过程．因此，得到的基质是可变化的，它可以是主要由金属组成，由此显示出母体金属的某些特性，当在该方法中使用高浓度的硼给予体材料和碳给予体材料时，它会产生大量的含硼化合物或相，该化合物与任何含碳化合物或相一起决定复合体的性能．填料可以起到提高复合体性能、降低复合体的原料成本或调节含硼化合物和／或含碳化合物形成反应动力学和与其相联系的放热速率的作用．另外，所形成的化合物种类受到起始硼给予体材料和碳给予体材料的摩尔比的影响．

在另一实施方案中，将待渗透的材料成形为相应于所需最终复合体的几何形状的预型体．接着通过熔融母体金属反应渗透所说的预型体形成具有预型体的完整或似乎完整形状的复合体，由此最大程度地减少了最终切削和磨削操作的费用．另外，可以用阻挡材料包围预型体有助于减少最终机械和精加工量．当与例如，碳化硼，硼和碳制成的预型体结合使用时，对于锆、钛或铪之类的母体金属，石墨模为特别有用的阻挡元件．另外，通过在上述石墨模上设置适当数量的具有特定尺寸和形状的通孔，可以减少在根据本发明制造的复合体中产生的孔隙量．典型地，可以在所说模的底部或朝向发生反应渗透的模的部位上设置许多孔．这些孔起着通道作用，排出在母体金属反应渗透面渗透所说预型体时夹在该预型体中的（例如）氩气．

在本说明书和附属权利要求中所用术语定义如下：

"母体金属"指那样的金属，例如锆，该金属为多晶氧化反应产物，即，母体金属的硼化物或其它母体金属的硼的化合物的前体，并且包括纯的或相对纯的金属，其中含有杂质和／或合金组分的市售金属，以及其中以金属前体为主要组分的金属；并且当指定一种特定的金属例如锆为母体金属时，该金属按上述定义理解，除非在本文中特殊指明．

"母体金属的硼化物"和："母体金属的硼化合物"指的是硼给予体材料与母体金属反应时形成的含硼反应产物，其中包括，硼与母体金属的二元化合物以及三元或更高元化合物．

"母体金属的碳化物"指的是在碳给予体材料和母体金属反应中形成的含碳反应产物．

图 1 为根据本发明待加工的埋置在耐火坩埚中粒状硼给予体材料和碳给予体材料中的母体金属锭的横截面示意图；

图 2 为实施例 1 中所用的组装体的横截面示意图；以及

图 3 为根据实施例 1 生产的复合体的放大 400 倍的显微照片．

根据本发明，自支承陶瓷体是通过熔融母体金属反应渗透硼给予体材料和碳给予体材料形成含多晶陶瓷体生产的，所形成的含多晶陶瓷体包括母体金属与硼给予体材料和碳给予体材料的反应产物，并且还可以包括母体金属的一种或多种组分．所说的硼给予体材料和碳给予体材料混合物在工艺条件下典型地为固体，并且优选地为细粒或粉末形式．选择工艺环境或气氛使其在工艺条件下为相当惰性的或非反应性的．例如，氩气或真空将是合适的工艺气氛．得到的产物包括一种或多种母体金属的硼化物（a）、硼的化合物（b）、母体金属的碳化物（c）和金属（d）．这些组分和这些组分在复合体中的比例主要取决于母体金属的选择和组成，硼给予体材料和碳给予体材料的组成和摩尔比以及反应条件．另外，由此生产的自支承陶瓷体可以具有孔隙率．

在本发明的优选实施方案中，将母体金属与包括硼给予体材料和碳给予体材料的混合体或床相邻放置，以使得反应渗透向所说的床发展并且进入该床中．所说的床可以被预成形，它可以包括一种填料，如增强填料，所说的填料在工艺条件下基本呈惰性．这种反应产物可以长入所说的床中，而不会明显地扰乱和位移该床．因此，不需要任何可能破坏或扰乱该床配置的外力并且也不需要难于使用的或昂贵的高温、高压工艺以及措施来产生反应产物．母体金属进入硼给予体材料和碳给予体材料的反应渗透形成一种典型地包括母体金属硼化物和母

体金属的硼化合物的复合体，其中的硼给予体材料和碳给予体材料最好为颗粒或粉末状。用铝作母体金属时，反应产物可能包括铝的硼碳化物（例如，$Al_3B_{48}C_2$，$AlB_{12}C_2$，$AlB_{24}C_4$）还可能包括金属，如铝，和可能存在的母体金属的未反应的或未氧化的组分，如果母体金属为锆，得到的复合体包括硼化锆和碳化锆。另外，锆也可能存在于复合体中，另一方面，如果使用钛／锆合金作为母体金属时，得到的复合体包括硼化钛、碳化钛、硼化锆和碳化锆。另外，一些钛／锆合金可能以残余的或未反应的母体金属的形式存在于复合体中。

虽然以下用某些优选实施方案叙述本发明，在所说的实施方案中母体金属包括锆或铝，这仅仅以说明为目的。也可以使用其它母体金属，例如，硅、钛、铪、镧、铁、钙、钒、铌、镁、铬、铍和钛／锆合金。

本发明的另一方面，提供了一种自支承体，包括复合体，该自支承体包括反应产物基质，选择性的金属组分，埋置的基本惰性的填料上述基质是通过母体金属反应渗透与硼给予体材料和碳给予体材料紧密混合的填料床或混合体形成的。这种填料可以是任何尺寸或形状的，可以以任何方式相对于母体金属定向，只要反应产物的发展方向朝向并淹没填料的至少一部分，而不会显著扰乱或位移所说的填料。所说的填料可由任何适当材料组成，例如，陶瓷和／或金属的纤维、晶须、颗粒、粉末、棒、丝、丝布、耐火材料布、板、片、网状泡沫结构，固体或空心球等。特别有用的填料为氧化铝，但取决于初始原料和所需的最终性能也可以使用其它氧化物和陶瓷填料，填料可以是疏松或粘结配置的，该配置方式具有孔隙、开孔、错位空间等，以使得该填料对熔融母体金属是可渗透的。另外，该填料可以是均匀的或非均匀的。如果需要的话，可以用任何适当的粘合剂（例如，得自 FMC 公司的 Avicil pH 105）将这些材料粘合，所用的粘合剂不会干扰本发明的反应，也不会在最终复合产物中留下任何不需要的残余副产物。可以将在工艺过程期间趋向于过度地与硼给予体材料和碳给予体材料或与熔融母体金属反应的填料涂敷以使得该填料对工艺环境呈惰性。例如，如果在使铝作母体金属时使用碳纤维作填料的话，它将趋向于与熔融铝反应，但是如果首先将该纤维例如用氧化铝涂敷，就可以避免这种反应。

将盛装母体金属和与硼给予体材料和碳给予体材料混合的填料床的合适的耐火容器放入一个炉中，其中母体金属和与硼给予体材料和碳给予材料混合的填料床适当取向以使母体金属反应渗入所说的填料床中形成复合体，将该组装体加热到高于母体金属熔点的温度。在这种高温下，借助于吸引作用熔融母体金属渗透可渗透填料中，与硼给予体材料和碳给予体材料反应，由此生产所需的陶瓷或陶瓷—金属复合体。另外，可以用阻挡材料包围预型体有助于减少最终机械和精加工量。当与例如，碳化硼、氮化硼、硼和碳制成的预型体结合使用时，对于锆、钛或铪之类的母体金属，石墨模为特别有用的阻挡元件。另外，通过在上述石墨模上设置适当数量的具有特定尺寸和形状的通孔，可以减少在根据本发明制造的复合体中产生的孔隙量。典型地，可以在所说模的底部或朝向发生反应渗透的模的部位上设置许多孔。这些孔起着通道作用，排出在母体金属金属反应渗透面渗透所说预型体时夹在该预型体中的（例如）氩气。

图 1 中示出了根据本发明生产复合体的示意图。将硼给予体材料和碳给予体材料和任何所需的惰性填料一起制成具有相应于最终复合体所需形状的预型体。将母体金属前体 10 放在该预型体 20 上，并用坩埚 16 中的惰性填料 14 包围该组装体。母体金属体的顶面 18 可以是暴露的也可以不暴露的。取决于填料特性预型体 20 可以通过任何常用的陶瓷体成型方法进行制备（如，单轴压制、等静压法、粉浆浇注、沉积浇注、带式浇注、注射模制、纤维缠丝法等）。在反应渗透之前通过轻度烧结或使用各种无机或有机粘结材料可以获得填料颗粒、晶须、纤维等的初始粘合，其中所用的粘结材料不会干扰该工艺过程或在最终复合体中留下不理想的副产物，制造预型体 20 使其具有足够的形状完整性和生坯强度，并且该预型体应对母体金属的传递是可渗透的，优选的是具有约 5～90%（体积）的孔隙率，更好的是约 25～75%（体积）。在用铝作母体金属的情况下，适用的填料包括，例如，碳化硅、二硼化钛、氧化铝和十二硼化铝，并且当以颗粒形式使用时，其粒度典型地约为 14～1000 目，但是任何填料和粒度的混合物均可使用。然后将预型体 20 的一个或多个表面与熔融金

属接触一段足够的时间以完成基质的渗透，即渗透到预型体的表面边界。这种方法使得陶瓷—金属复合体具有与最终产品所需形状相似或完成相同的形状，由此减少了或消除了昂贵的终切削加工或磨削操作。

已经发现硼给予体材料的存在可以促进母体金属对可渗透填料的渗透。已表现出小量的硼给予体材料即是有效的；但其最小值取决于许多因素，例如硼给予体材料的种类和粒度、母体金属的种类、填料的种类和工艺条件。因此，提供于填料中的硼给予体材料的浓度可以在广泛的范围内变化，但是硼给予体材料的浓度越低，基质中金属的体积百分比就越高。当使用非常低量的硼给予体材料时，得到的基质可能包括内连的金属和分散在金属中的有限量的母体金属硼化物和母体金属碳化物。在没有硼级予体材料存在时，在某些材料结合的情况下，填料的反应渗透可能是特别慢以至于不实用或根本不发生，并且在不采取特殊措施如施用外部压力使金属进入填料的情况下，渗透将是不可能的。

由于在本发明的方法中可以使用很宽浓度范围的硼给予体材料和碳给予体材料，可以通过改变硼给予体材料和碳给予体材料的浓度和／或床的组成和／或硼给予体材料与碳给予体材料的比例来控制或改进所得到产品的性能。相对母体金属的量只存在少量的硼给予体材料和碳给予体材料，使得混合体包括低密的硼给予体材料和碳给体材料时，复合体基质的性能由母体金属的性能，最典型的是延展性和韧性来决定，因为该基质主要是金属。这种产品适用于在低温或中等温度下应用。当使用大量的硼给予体材料和碳给予体材料时，例如颗粒被紧密填充在填料的周围，或占据填料组分之间的高比例空间，得到的复合体或基质的性能趋向于由母体金属的硼化物和任何母体金属碳化物决定，这样使得复合体或基质更硬或具有更小的延展性和韧性。如果严格控制化学计量比以实现母体金属的基本完全转变，所得到的复产物将含有少量的金属或不含金属，该产品适用于高温条件下应用。另外，在某些高温应用中这种母体金属的基本完全转变将尤为显著。因为硼化物反应产物比硼碳化物更稳定，使得硼碳化物易于与产物中存在的残余的或未氧化的金属加铝反应。

该复合体特性或性能的其它变化可以通过控制渗透条件来实现。可控制的变化因素包括硼给予体材料和碳给予体材料的颗粒性质和粒度以及渗透温度和时间。例如，硼给予体材料和碳给予体材料的大颗粒以及在低温下最小的暴露时间的反应渗透将导致硼给予体材料和碳给予体材料部分地转变为母体金属的硼化物和母体金属的碳化物。结果使未反应的硼给予体材料和碳给予体材料保留在所形成的显微结构中，并且对于某些用途可赋于得到的材料以理想性能。包括硼给予体材料和碳给予体材料颗粒、高温和长暴露时间（也许渗透完成之后仍保持在高温下）的渗透将有利于母体金属完全转变成母体金属硼化物和母体金属的碳化物。优选的是硼给予体材料和碳给予体材料向母体金属硼化物、母体金属的硼化合物和母体金属碳化物的转变至少约为50%，最好至少约 90%。在高温下的渗透（或随后进行高温处理）也可以通过烧结过程使复合体的某些组分致密化。另外，如上面指出的，当存在的母体金属量减少到低于形成硼和碳的化合物，以及填充在材料中形成的空隙时，就会产生一种多孔体，该多孔体也将适用于某些应用。在这种复合体中，取决于上述的多种因素和条件，孔隙率可在约1～25%（体积）范围内变化，有时更高些。

下列实施例用以说明本发明的新的反应产品及其制备方法。但是该实施例只是说明性的并不对本发明构成任何限制。

实施例！

如图 2 所示，通过混合由 Consolidated Astronautics 提供的硼和得自 Union Carbide 公司，以商品名 UP—991 出售的碳黑和约 5%（重量）的得自 Lonza 公司的阿克蜡—C 制备包括摩尔比约 4：1 的硼和碳的预型体（1）。将所说的硼、碳黑和阿克蜡搅拌在一起。将得到的混合物在约 200psi 的压力下干压。得到的预型体（1）尺寸为长约 2 英寸（51mm），宽约 2 英尺（51mm），厚约 0.275 英寸（7mm），重约 26.77 克，密度约为 1.48g／立方厘米。

石墨坩埚（2）尺寸为 2× 2× 2 英寸（51mm），并且由 2020 级石墨（得自 Grophite Engineering）组成，将其用砂纸磨粗糙，并在基底部制出 16 个直径约为 1／16 英寸（2mm）的孔（3）。将上述预型体（1）放入该石墨坩埚（2）中。

15

将装有预型体（1）的石墨坩埚（2）放入一个衬瓷炉中，该炉被抽空并用氩气返充三次．将该炉在约 30 分钟内从室温加热到约 250℃，在加热期间，使氩气以 500cc／分钟的流量通过该衬瓷炉．以约 50℃／小时的速度将温度从约 250℃加热到约 550℃．在该温度下保持约 2 小时．将后将炉子冷却到室温．

将一尺寸为 2 英寸（51mm）×2 英寸(51mm)×0.5 英寸（13mm），重约 223g 的 702 级锆合金（4）直接放在石墨坩埚（2）中的预型体上．将装有预型体（1）和锆合金（4）的石墨坩埚（2）放入一个 AVS 炉中．

将该 AVS 炉抽空并用氩气返充两次以保证在该炉中形成纯氩气气氛．在后续的加热步骤期间，使氩气以约 500cc／分钟的流量通过该炉，并且使该 AVS 炉内压力保持在约 1psi．在约 6 小时内使温度从室温提高到约 950℃，在该温度下保持约 2 小时，然后使炉子冷却到室温．

将石墨坩埚（2）从 AVS 炉中取出并检测之．发现锆金属（4）已反应渗入包括硼和碳的预型体（1）中形成了包括硼化锆、碳化锆和金属锆的复合体．

图 3 为根据本发明形成的复合体的截面放大 400 倍的显微照片．

专利号 90 1 00139
Int. Cl.[5] C04B 35/58
授权公告日 1993年9月8日

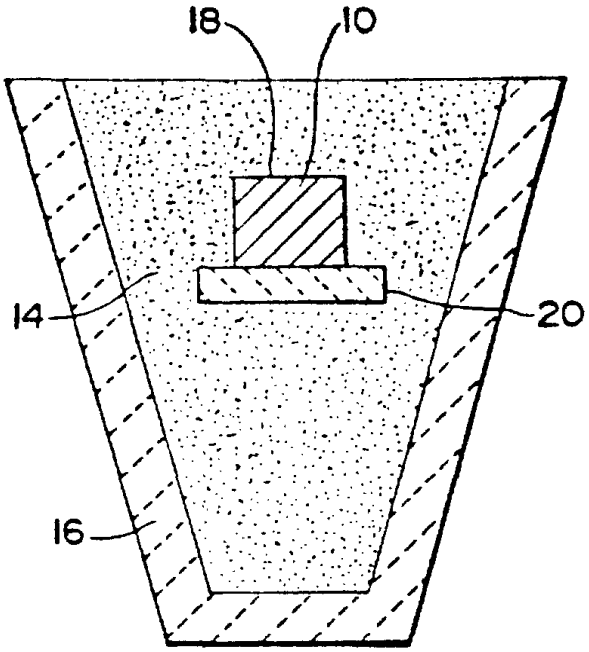


图. 1

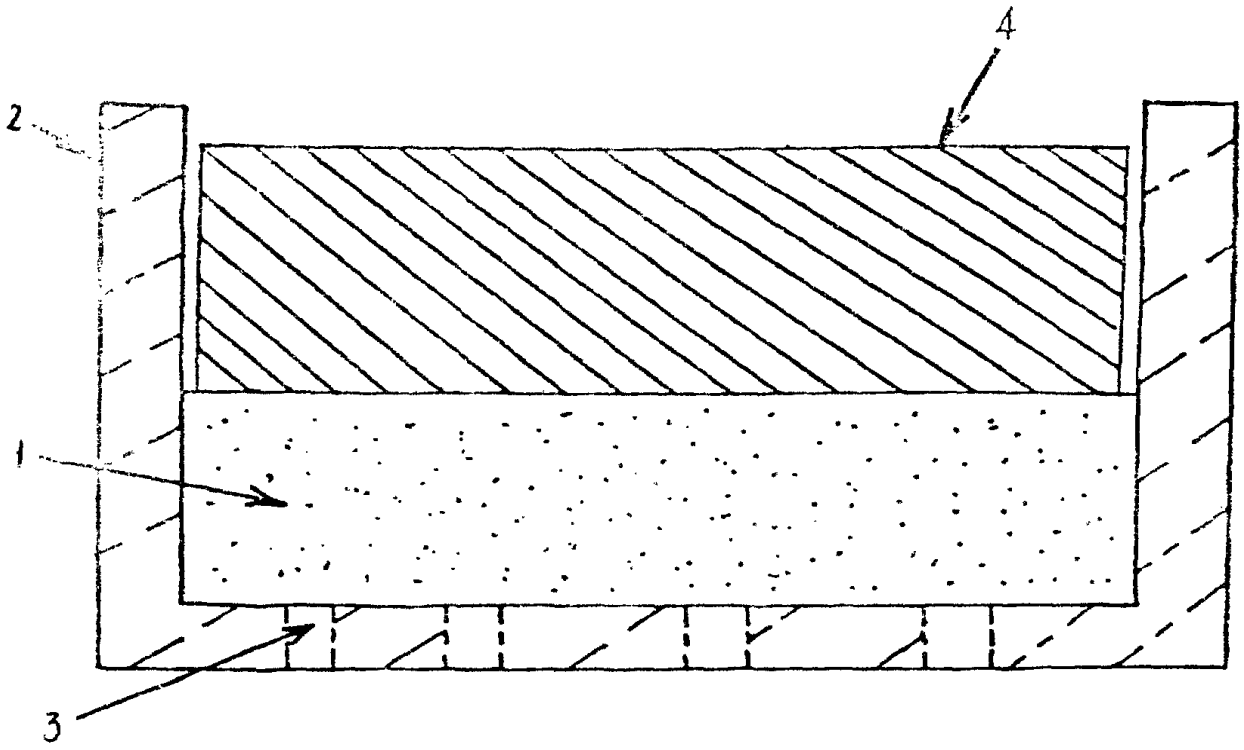
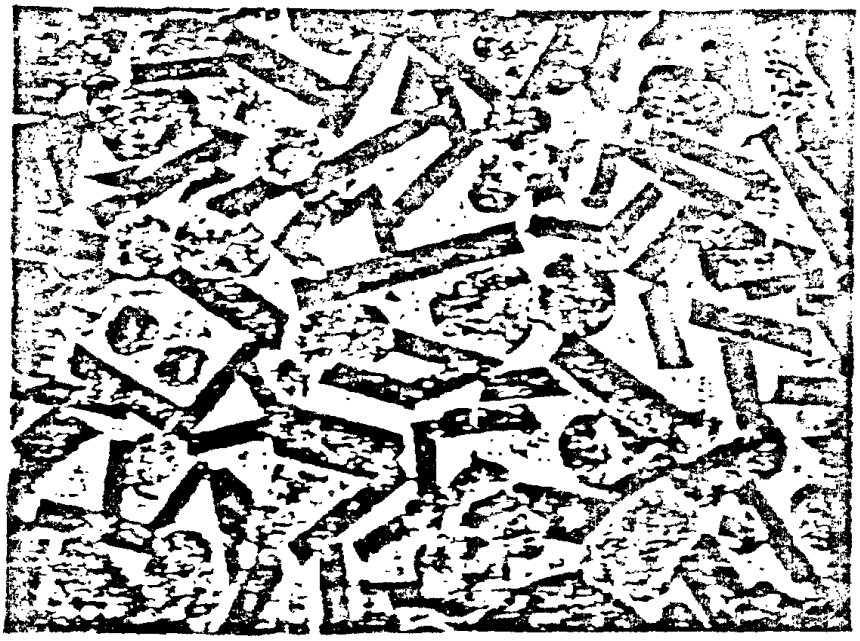


图. 2



図．3