



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92854 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C04B035/65 A

C04B035/58 B

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) *Data de depósito:* 1990.01.12

(30) *Prioridade:* 1989.01.13 US 296774

(43) *Data de publicação do pedido:*  
1990.07.31

(45) *Data e BPI da concessão:*  
09/95 1995.09.29

(73) *Titular(es):*

LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP  
TRALEE INDUSTRIAL PARK NEWARK, DELAWARE  
19711 US

(72) *Inventor(es):*

TERRY DENNIS CLAAR US  
DANNY RAY WHITE US

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO  
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS AUTO-SUORTADOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

**DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 92.854**

**REQUERENTE:** LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP, norte-americana, com sede em Tralee Industrial Park, Newark, Delaware 19711, Estados Unidos da América,

**EPÍGRAFE:** "Processo para a produção de corpos auto-sustentados"

**INVENTORES:** Danny Ray White,  
Terry Dennis Claar,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 13.01.1989, sob o Nº 296,774,

T.

LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP

---

## "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS AUTO-SUPORTADOS"

### Campo da Invenção

A presente invenção refere-se genericamente a um processo novo para a preparação de corpos auto-suportados e aos novos produtos fabricados por esse processo. Nos seus aspectos mais específicos, a presente invenção refere-se a um processo para a produção de corpos auto-suportados que compreendem um ou mais compostos contendo boro, por exemplo um boreto ou um boreto e um nitreto, por infiltração reactiva de um metal original fundido num leito ou massa contendo nitreto de boro e, optativamente, um ou mais materiais de enchimento inertes, para formar o corpo.

### Fundamento da presente invenção

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente pelo uso das cerâmicas para aplicações estruturais historicamente reservadas aos metais. O ímpeto para este interesse tem sido a superioridade das cerâmicas relativamente a certas propriedades, tais como a resistência à corrosão, a dureza, a resistência ao desgaste, o módulo de elasticidade e as potencialidades refractárias, quando com-

paradas com as dos metais.

Contudo, constitui uma limitação importante da utilização das cerâmicas para esses fins a viabilidade e o custo de produção das estruturas cerâmicas desejadas. Por exemplo, a produção de corpos cerâmicos de boreto pelos processos da prensagem a quente, de sinterização com reacção e prensagem a quente com reacção é bem conhecida. No caso da prensagem a quente faz-se a compactação, a temperaturas e pressões elevadas, de partículas de pó finas do boreto desejado. A prensagem a quente com reacção implica, por exemplo, a compactação a temperaturas e pressões elevadas do boro ou de um boreto metálico com um pó apropriado contendo um metal. A patente de invenção norte-americana Nº 3 937 619 de Clougherty descreve a preparação de um corpo de boreto por prensagem a quente de uma mistura de metal em pó com um diboreto em pó e a patente de invenção norte-americana Nº 4 512 946 de Brun descreve a prensagem a quente de pó cerâmico com boro e um hidreto metálico para formar um compósito de boreto.

Contudo, estes processos de prensagem a quente exigem um processamento especial e equipamento especial caro, têm limites no que respeita às dimensões e à forma da peça cerâmica produzida e implicam tipicamente produtividades baixas do processo e elevados custos de fabricação.

Uma segunda limitação importante da utilização de cerâmicas para as aplicações estruturais é a sua falta geral de resistência à fractura (isto é, de tolerância às danificações ou resistência à fractura). Esta característica tende a conduzir a avarias repentinas, facilmente indu-

zidas, e catastróficas das cerâmicas, em aplicações que implicam tensões de tracção mesmo bastante moderadas. Esta falta de resistência à fractura tende a ser particularmente comum nos corpos de boretos cerâmicos monolíticos.

Uma abordagem para vencer este problema tem sido a tentativa de utilizar cerâmicas em combinação com metais, por exemplo sob a forma de "cermets" ou compósitos com matriz metálica. O objectivo desta abordagem do problema consiste em obter uma combinação com as melhores propriedades da cerâmica (por exemplo a dureza e/ou a rigidez) e do metal (por exemplo a ductilidade). A patente de invenção norte-americana Nº 4 585 618 de Fresnel et al., descreve um processo de produção de um "cermet" no qual se faz reagir uma mistura de reacção a granel de reagentes em partículas que reagem para produzir um corpo cerâmico auto-suportado sinterizado, enquanto em contacto com um metal fundido. O metal fundido infiltra pelo menos uma porção do corpo cerâmico resultante. Um exemplo de uma tal mistura de reacção é uma mistura que contém titânio, alumínio e óxido de boro (todos sob a forma de partículas), a qual é aquecida enquanto em contacto com uma massa líquida de alumínio fundido. A mistura de reacção reage para formar diboreto de titânio e alumina como fase cerâmica, a qual é infiltrada pelo alumínio fundido. Assim, este processo utiliza o alumínio na mistura de reacção principalmente como agente redutor. Além disso, a massa líquida exterior de alumínio fundido não está a ser usada como fonte de metal precursor para uma reacção de formação do boreto, mas antes está a ser utilizado

como um meio para preencher os poros na estrutura cerâmica resultante. Isto cria "cermets" que são molháveis e resistentes ao alumínio fundido. Estes "cermets" são utilizáveis em particular nas células de produção de alumínio, como componentes que contactam com o alumínio fundido produzido mas ficam de preferência fora do contacto com a criolite fundida. Não há qualquer outro emprego de carboneto de boro neste processo.

A patente de invenção europeia Nº 0 113 249 de Reeve et al., descreve um processo para a fabricação de um "cermet" formando primeiramente "in situ" partículas dispersas de uma fase cerâmica numa fase de metal fundido e mantendo esta condição de fundido durante um intervalo de tempo suficiente para efectuar a formação de uma rede cerâmica desenvolvida intermediariamente. A formação da fase cerâmica é ilustrada fazendo reagir um sal de titânio com um sal de boro num metal fundido, tal como o alumínio. Desenvolve-se um boreto cerâmico "in situ" que se transforma numa rede desenvolvida intermediariamente. Não há, no entanto, qualquer infiltração, formando-se depois o boreto como um precipitado no metal fundido. Ambos os exemplos no pedido de patente de invenção estabelecem expressamente que não se formaram quaisquer grãos de  $TiAl_3$ ,  $AlB_2$  ou  $AlB_{12}$ , mas sim formou-se  $TiB_2$ , demonstrando o facto de que o alumínio não é o metal precursor para o boreto. Não há qualquer outra sugestão da utilização do carboneto de boro como material precursor no processo.

A patente de invenção norte-americana Nº 3 864 154 de Gazza et al., descreve um sistema cerâmica-

-metal produzido por infiltração. Um corpo compacto de  $\text{AlB}_{12}$  foi impregnado com alumínio fundido sob vácuo para produzir um sistema destes componentes. Outros materiais preparados incluiam  $\text{SiB}_6\text{-Al}$ ,  $\text{B-Al}$ ;  $\text{B}_4\text{C-Al/Si}$ ; e  $\text{AlB}_{12}\text{-B-Al}$ . Não há qualquer sugestão de uma qualquer reacção, nem qualquer sugestão de fabricação de compósitos implicando uma reacção com o metal infiltrante nem de qualquer produto da reacção que contenha embebido um material de enchimento inerte ou fazendo parte de um compósito.

A patente de invenção norte-americana Nº 4 605 440 de Halverson et al., descreve que, para se obter compósitos de  $\text{B}_4\text{C-Al}$ , se submete um corpo compacto de  $\text{B}_4\text{C-Al}$  (formado por prensagem a frio de uma mistura homogénea de  $\text{B}_4\text{C}$  e Al, ambos em pó) à sinterização no vácuo ou sob atmosfera de árgon. Não há qualquer infiltração de metal fundido proveniente de uma massa líquida ou corpo de metal precursor líquido no interior de um pré-molde. Além disso, não se faz qualquer menção a um produto da reacção embebendo um material de enchimento inerte para obter compósitos utilizando as propriedades favoráveis do material de enchimento.

Embora estes conceitos para a produção de materiais de "cermet" tenham em alguns casos produzido resultados promissores, existe uma necessidade geral de processos mais eficientes e económicos para a preparação de materiais contendo boreto.

### Discussão de pedidos de patente relacionados

Muitos dos problemas atrás tratados associados com a produção de materiais contendo boreto foram considerados no pedido de patente de invenção norte-americana co-pendente Nº 073 533, depositado nos nomes de Danny R. White, Michael K. Aghajanian e T. Dennis Claar, em 15 de Julho de 1987, e intitulado "Process for Preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby".

Resumindo a descrição do pedido de patente de invenção norte-americana Nº 073 533, os corpos cerâmicos auto-suportados são produzidos utilizando um processo de infiltração do metal original e reacção (isto é, uma infiltração reactiva) na presença de um carboneto de boro. Em particular, metal original fundido infiltra e reage com um leito ou massa de carboneto de boro, podendo o leito ser constituído inteiramente por carboneto de boro, resultando daí um corpo auto-suportado que compreende um ou mais compostos do metal original contendo boro, incluindo os compostos um boreto do metal original ou um carboneto de boro e do metal original, ou ambas as coisas, podendo tipicamente também incluir um carboneto do metal original. Descreve-se igualmente que a massa de carboneto de boro que deve ser infiltrada pode também conter um ou mais materiais de enchimento inertes misturados com o carboneto de boro. Por conseguinte, combinando um material de enchimento inerte, o resultado será um corpo compósito com uma matriz produzido pela infiltração reactiva do metal original, compreendendo a referida matriz pelo menos um composto contendo boro e po-

dendo a matriz incluir também um carboneto do metal original, embebendo a matriz o material de enchimento inerte. Faz-se ainda notar que o corpo compósito final em qualquer das formas de realização atrás referidas (isto é, com ou sem material de enchimento) pode incluir um metal residual como pelo menos um constituinte metálico do metal original inicial.

De um modo geral, no processo apresentado no pedido de patente de invenção norte-americana Nº 073 533, coloca-se uma massa que comprehende carboneto de boro junto de ou em contacto com um corpo de metal ou de liga de metal fundido, que é fundido num ambiente substancialmente inerte, numa gama particular de temperaturas. O metal fundido infiltra-se na massa de carboneto de boro e reage com o carboneto de boro para formar pelo menos um produto da reacção. O carboneto de boro é redutível, pelo menos parcialmente, pelo metal original fundido, formando assim o composto do metal original contendo boro (por exemplo um boreto do metal original e/ou um composto de boro nas condições de temperatura do processo). Tipicamente, produz-se também um carboneto do metal original e, em certos casos, produz-se um carboneto do metal original e de boro. Pelo menos uma porção do produto da reacção é mantida em contacto com o metal, sendo arrastado ou transportado metal fundido no sentido do carboneto de boro que não reagiu, por uma acção de torcida ou acção capilar. Este metal transportado forma metal original adicional, boreto, carboneto e/ou carboneto de boro, continuando a formação ou desenvolvimento de um corpo cerâmico até terem sido consumidos ou o metal original ou o carboneto de

boro, ou até que se altere a temperatura da reacção, saindo da referida gama de temperaturas da reacção. A estrutura resultante compreende um boreto do metal original e/ou um composto do metal original e de boro e/ou um carboneto do metal original e/ou um metal (que, como se descreve no pedido de patente de invenção norte-americana Nº 073 533, se pretende que inclua ligas e compostos intermetálicos), e/ou espaços vazios e/ou quaisquer combinações dos mesmos. Além disso, as várias fases podem estar ou não interligadas em uma ou mais dimensões por todo o corpo. As fracções do volume finais dos compostos contendo boro (isto é, boreto e compostos de boro), compostos contendo carbono e fases metálicas, e o grau de interligação, podem ser controlados fazendo variar uma ou mais condições, tais como a densidade inicial do corpo de carboneto de boro, as quantidades relativas de carboneto de boro e de metal original, as ligas do metal original, a diluição do carboneto de boro no material de enchimento, a temperatura e o tempo. De preferência, a conversão do carboneto de boro em boreto do metal original, em composto ou compostos de boro e do metal original e em carboneto do metal original é pelo menos de 50% e, mais preferivelmente, de pelo menos cerca de 90%.

O ambiente ou atmosfera típicos que foram utilizados no pedido de patente de invenção norte-americana Nº 073 533 foi uma atmosfera relativamente inerte ou não reactiva nas condições do processo. Em particular, foi descrito que seriam atmosferas apropriadas para o processo o gás árgon ou um vácuo, por exemplo. Além disso, descreveu-

-se que, quando se utilizou zircônio como metal original, o compósito resultante compreendia diboreto de zircônio, carboneto de zircônio e zircônio metálico residual. Descreveu-se igualmente que, quando se utilizou alumínio como metal original no processo, o resultado foi um carboneto de boro e alumínio, como  $\text{Al}_2\text{B}_{48}\text{C}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$  e/ou  $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ , ficando como remanescente metal original de alumínio e outros constituintes do metal original não oxidados e que não reagiram. Outros metais originais que são apresentados como sendo apropriados para utilizar nas condições do processamento incluem o silício, o titânio, o hafnio, o lantânia, o ferro, o cálcio, o vanádio, o nióbio, o magnésio e o berílio.

O pedido de patente de invenção norte-americana copendente Nº 137 044 (de aqui em diante designado por "pedido de patente '044"), depositado em nome de Terry Dennis Claar, Steven Michael Mason, Kevin Peter Pochopien e Danny Ray White, em 23 de Dezembro de 1987, e intitulado "Process for Preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby", é uma continuação em parte do pedido de patente '533. O pedido de patente '044 descreve que em alguns casos pode ser desejável adicionar um material dador de carbono (isto é, um composto contendo carbono) ao leito ou massa de carboneto de boro que deve ser infiltrado pelo metal original fundido. Especificamente, descreveu-se que o material dador de carbono pode ser susceptível de reagir com o metal original para formar uma fase de carboneto do metal original que pode modificar as propriedades mecânicas resultantes do corpo compósito, relativamente a um corpo compósi-

to, que foi produzido sem a utilização de um material dador de carbono. Por conseguinte, descreveu-se que as concentrações dos reagentes e as condições do processo podem ser alteradas ou controladas para produzir um corpo contendo percentagens, em volume, variáveis de compostos de cerâmica, de metal e/ou porosidade. Por exemplo, adicionando um material dador de carbo (por exemplo pó de grafite ou negro de fumo) à massa de carboneto de boro, pode ajustar-se a relação entre o boreto de metal original e o carboneto do metal original. Em particular, se se utilizar zircónio como metal original, poderia reduzir-se a relação  $ZrB_2/ZrC$  (isto é, poderia produzir-se mais ZrC, devido à adição de um material dador de carbono na massa de carboneto de boro).

O pedido de patente '044 descreve também o uso de um molde de grafite que contém um número apropriado de furos de passagem com dimensão, forma e localização particulares que funcionam como meio de ventilação para permitir a remoção de, por exemplo, qualquer gás que possa estar retido no pré-molde ou no material de enchimento à medida que a frente da infiltração reactiva do metal original infiltra o pré-molde.

Num outro pedido de patente de invenção relacionado, especificamente o pedido de patente de invenção norte-americana copendente Nº 137 382 (de aqui em diante designado por "pedido de patente '382") depositado em nome de Terry Dennis Claar e Gerhard Hans Schiroky, em 23 de Dezembro de 1987 e intitulado "A Method of Modifiyng Ceramic Composite Bodies By a Carburization Process and Articles

Made Thereby", são descritas outras técnicas de modificação. Especificamente, o pedido de patente '382 descreve que um corpo compósito de cerâmica fabricado de acordo com os ensinamentos do pedido de patente '533 pode ser modificado expondo o compósito a espécies gasosas carburizantes. Tais espécies gasosas carburizantes podem ser produzidas, por exemplo, embebendo o corpo compósito num leito grafítico e fazendo reagir pelo menos uma porção do leito grafítico com humidade ou oxigénio num forro com atmosfera controlada. No entanto, a atmosfera do forno deve compreender tipicamente, principalmente, um gás não reactivo, tal como árgon. Não é claro se as impurezas presentes no árgon gasoso fornecem o  $O_2$  necessário para formar as espécies carburizantes, ou se o árgon gasoso serve simplesmente de veículo contendo impurezas geradas por qualquer tipo de volatilização de componentes no leito grafítico ou no corpo compósito. Além disso, pode introduzir-se uma espécie gasosa carburizante directamente no interior de um forno com atmosfera controlada durante o aquecimento do corpo compósito.

Uma vez introduzida a espécie gasosa carburizante no forno com atmosfera controlada, o conjunto de montagem deve ser concebido de modo tal que permita que a espécie carburizante seja susceptível de contactar com pelo menos uma porção da superfície do corpo compósito enterrado no pó de grafite acondicionado solto. Crê-se que o carbono na espécie carburizante, ou o carbono proveniente do leito grafítico, se dissolverá na fase interligada de carboneto de zircónio, que pode então transportar o carbono dissolvido

substancialmente para todo o corpo compósito, se se desejar, por um processo de difusão pelos vazios. Além disso, o pedido de patente '382 descreve que, controlando o tempo, a exposição do corpo compósito à espécie carburizante e/ou a temperatura a que se verifica o processo de carburização, pode formar-se uma zona carburizada ou camada carburizada na superfície do corpo compósito. Um tal processo pode ter como resultado uma superfície dura, resistente ao desgaste envolvendo um núcleo de material compósito com um maior teor de metal e uma maior resistência à fractura.

Assim, se se tiver formado um corpo compósito com uma fase residual de metal original numa quantidade compreendida entre cerca de 5 e 30%, em volume, um tal corpo compósito pode ser modificado por um tratamento pós-carburização para dar origem a cerca de 0 a cerca de 2%, em volume, tipicamente entre cerca de 1/2 e cerca de 2%, em volume, de metal original que permanece no corpo compósito.

As descrições de todos os pedidos de patente de invenção norte-americana da presente requerente atrás referidas são aqui expressamente incorporadas por referência.

#### Sumário da Invenção

Segundo a presente invenção, produzem-se corpos cerâmicos auto-suportados utilizando um processo de infiltração e reacção de um metal original (isto é uma infiltração reactiva) na presença de nitreto de boro. Um leito ou massa de nitreto de boro é infiltrado por metal original fundido, podendo o leito ser constituído completamente por nitreto de boro, dando como resultado um corpo auto-supor-

tado que compreende um ou mais compostos do metal original contendo boro, incluindo esses compostos um boreto do metal original, um nitreto do metal original, ou ambos. Em alternativa, a massa a infiltrar pode conter um ou mais materiais de enchimento inertes misturados com nitreto de boro para produzir um compósito por infiltração reactiva, compreendendo esse compósito uma matriz de um ou mais compostos contendo boro e podendo também incluir um nitreto do metal original e constituintes do metal original não oxidados ou que não reagiram. Em certas formas de realização da presente invenção, o material de enchimento pode ser embebido por uma matriz que compreende compostos do metal original contendo boro, compostos do metal original contendo azoto e metal original que não reagiu ou não oxidado. Em ambas as formas de realização, o produto final pode incluir um metal sob a forma de um ou mais constituintes metálicos do metal original. Ainda, em certos casos, pode ser desejável adicionar um material dador de carbono (isto é, um composto contendo carbono) ao nitreto de boro, sendo o material dador de carbono capaz de reagir com o metal original para formar uma base de carboneto do metal original, modificando assim as propriedades mecânicas resultantes do corpo compósito. As concentrações dos reagentes e as condições do processo podem ser alteradas ou controladas para produzir um corpo contendo percentagens, em volume, variáveis de compostos de cerâmica, metal e/ou porosidade.

Em termos latos, no processo segundo a presente invenção, coloca-se uma massa contendo boro adjacente

ou em contacto com um corpo de metal original ou de uma liga metálica, que é fundido num ambiente substancialmente inerte numa gama de temperaturas particular. O metal fundido infiltra-se na massa e reage com o nitreto de boro para formar um ou mais produtos da reacção. O nitreto de boro é redutível, pelo menos parcialmente, pelo metal original fundido para formar o composto do metal original contendo boro, por exemplo um boreto de metal original e/ou um composto de boro, nas condições de temperatura do processo. Tipicamente, produz-se também um nitreto do metal original. Pelo menos uma parte do produto da reacção é mantida em contacto com o metal, sendo o metal fundido arrastado ou transportado no sentido do nitreto de boro que não reagiu por acção de torcida ou capilar. Este metal transportado forma boreto e nitreto do metal original adicionais, continuando a formação ou o desenvolvimento de um corpo cerâmico até que o nitreto do metal original ou o nitreto de boro tenham sido consumidos, ou até que a temperatura da reacção seja alterada de modo a sair da gama de temperaturas da reacção. A estrutura resultante comprehende um boreto do metal original e/ou um composto de metal original e boro, e/ou um nitreto do metal original e/ou um metal (o que, como aqui é usado, deve significar também ligas e compostos intermetálicos) e/ou espaços vazios, ou uma combinação dos mesmos, podendo estas várias fases estar ou não interligadas em uma ou mais dimensões. As percentagens, em volume, finais de compostos contendo boro (isto é boreto e compostos de boro), de compostos contendo azoto e fases metálicas, e o grau de interligação, podem ser con-

trolados fazendo variar uma ou mais condições, tais como a densidade inicial do corpo de nitreto de boro, as quantidades relativas de nitreto de boro e do metal original, formando ligas do metal original, a diluição do nitreto de boro com um material de enchimento, a temperatura e o tempo.

Além disso, adicionando um material dador de carbono (por exemplo pó de grafite ou negro de fumo) à massa de nitreto de boro, pode formar-se uma fase de carboneto do metal original que pode modificar ou reforçar uma ou mais propriedades do corpo final.

Tipicamente, a massa de nitreto de boro será pelo menos um pouco porosa de modo a permitir o deslocamento por capilaridade do metal original através do produto da reacção. A acção de capilaridade verifica-se aparentemente quer porque qualquer alteração de volume na reacção não fecha completamente os poros através dos quais continua a deslocar-se por capilaridade o metal original, quer porque o produto da reacção se mantém permeável ao metal fundido devido a factores tais como considerações de energia superficial que tornam pelo menos alguns dos limites dos seus grãos permeáveis ao metal original.

Numa outra forma de realização, produz-se um compósito pelo transporte de metal original fundido para o interior de um leito de nitreto de boro misturado com um ou mais materiais de enchimento inertes. Nesta forma de realização, o nitreto de boro é incorporado no interior de um material de enchimento apropriado, que é depois colocado adjacente ou em contacto com o metal original fundido. Este

conjunto de montagem pode ser suportado sobre um leito separado, ou no interior do mesmo, que é substancialmente não molhável pelo, nem reactivo com o metal fundido nas condições do processo. O metal original fundido infiltra-se na mistura nitreto de boro-material de enchimento e reage com o nitreto de boro para formar um ou mais compostos contendo boro. O compósito auto-suportado de cerâmica-metal resultante é tipicamente uma microestrutura densa que comprehende um material de enchimento embebido por uma matriz que comprehende um ou mais compostos contendo boro, podendo também incluir uma quantidade substancial de um nitreto e metal. Apesar de uma pequena quantidade de nitreto de boro é necessária para promover o processo de infiltração reactiva. Assim, a matriz resultante pode variar no seu conteúdo desde uma matriz composta primariamente por constituintes metálicos, apresentando então certas propriedades características do metal original, até casos nos quais se utiliza no processo uma concentração elevada de boro, produzindo-se ou uma fase significativa de um ou mais compostos contendo boro ou uma fase significativa de um ou mais compostos de azoto, ou ambas, que dominam as propriedades da matriz. O material de enchimento pode servir para realçar as propriedades do compósito, baixar os custos das matérias primas do compósito ou moderar a cinética das reacções de formação do composto ou dos compostos contendo boro e/ou do composto ou dos compostos contendo azoto e as respectivas taxas de libertação de calor.

Numa outra forma de realização, o material a

infiltrar é modelado para formar um pré-molde correspondente à geometria do compósito final desejado. A infiltração reactiva ulterior do pré-molde pelo metal original fundido dá origem a um compósito com a forma exacta ou quase exacta do pré-molde, minimizando assim as operações finais de maquinagem e rectificação dispendiosas. Além disso, para ajudar a reduzir as operações de maquinagem e acabamento finais, pode envolver-se o pré-molde com um material de barreira. A utilização de um molde de grafite é particularmente utilizável como barreira para metais originais tais como o zircónio, o titânio ou o hafnio, quando usados em combinação com pré-moldes feitos, por exemplo, de carboneto de boro, de nitreto de boro, de boro e carbono. Além disso ainda, colocando um número apropriado de furos de passagem com dimensões e formas particulares no referido molde de grafite, reduz-se o valor da porosidade que tipicamente se verifica com um corpo compósito fabricado segundo a presente invenção. Tipicamente, coloca-se um certo número de furos na parte inferior do molde, ou na parte do molde em cujo sentido se verifica a infiltração reactiva. Os furos funcionam como meios de ventilação que permitem a remoção de, por exemplo, gás argon que tenha ficado retido no pré-molde quando a frente de infiltração reactiva do metal original se infiltra no pré-molde.

Além disso ainda, podem aplicar-se na presente invenção os procedimentos atrás descritos na secção "Discussão de pedidos de patente relacionados".

### Definições

Tal como são usados na presente memória descritiva e nas reivindicações, as expressões referidas adiante são definidas da seguinte maneira:

"Metal original" refere-se a um metal, por exemplo zircónio, que é o precursor do produto da reacção de oxidação policristalino, isto é, o boreto de metal original, o nitreto de metal original ou outro composto do metal original, e inclui esse metal como metal puro ou relativamente puro, um metal como o que se encontra no comércio com impurezas e/ou componentes de liga, e uma liga na qual o precursor de metal é o constituinte principal devendo, quando se mencionar um metal específico como metal original, por exemplo zircónio, o metal identificado ser considerado tendo em mente esta definição, a menos que se indique o contrário pelo contexto.

"Boreto do metal original" e "compostos do metal original e boro" significam um produto da reacção contendo boro, formado pela reacção entre o nitreto de boro e o metal original, incluindo um composto binário de boro com o metal original bem como outros compostos ternários ou de ordem superior.

"Nitreto do metal original" significa um produto da reacção contendo azoto formado por reacção de nitreto de boro com o metal original.

"Carboneto do metal original" significa um produto da reacção contendo carbono formado por reacção de

uma fonte de carbono e o metal original.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Nos desenhos anexos, as figuras representam:

A fig. 1, um corte transversal esquemático de um conjunto utilizado para formar um corpo segundo a presente invenção;

A fig. 2, um corte transversal esquemático de um conjunto utilizado para formar um corpo segundo a presente invenção;

As fig. 3 e 4, um molde de grafite novo para ser utilizado na presente invenção;

A fig. 5, uma microfotografia tirada com a ampliação de 50 X de um corte transversal de um corpo produzido de acordo com o Exemplo 1;

A fig. 6, uma microfotografia tirada com a ampliação de 400 X de um corte transversal de um corpo produzido segundo o Exemplo 1;

A fig. 7, uma microfotografia tirada com a ampliação de 400 X de um corte transversal de uma amostra produzida de acordo com o Exemplo 2;

A fig. 8, uma amostra produzida de acordo com o Exemplo 4; e

A fig. 9, uma amostra produzida de acordo com o Exemplo 6.

Descrição pormenorizada da invenção e de formas de realização preferidas

Segundo a presente invenção, um corpo auto-suportado é produzido pela infiltração reactiva de um metal original fundido no interior de uma massa que compreende nitreto de boro, para formar um corpo cerâmico policristalino que comprehende o produto ou os produtos da reacção do metal original com nitreto de boro, podendo também incluir um ou mais constituintes do metal original. O nitreto de boro, tipicamente um sólido nas condições do processo, está de preferência sob a forma de partículas finas ou de pó. O ambiente ou atmosfera para o processo é escolhido de modo a ser relativamente inerte ou não reactivo nas condições do processo. Seriam atmosferas apropriadas para o processo o argon ou o vácuo. O produto resultante comprehende: a) um boreto do metal original, e/ou b) um composto de boro, e/ou c) um nitreto do metal original, e/ou d) metal. Os constituintes e as proporções no produto dependem largamente da escolha e da composição do metal original e das condições da reacção. Também, o corpo auto-suportado produzido pode apresentar porosidade ou espaços vazios.

Nas formas de realização preferidas da presente invenção, o metal original e a massa ou leito de nitreto de boro estão posicionados um adjacente ao outro de modo que a infiltração reactiva se faça no sentido do leito e para o interior do mesmo. O leito, que pode ser pré-moldado, pode incluir um material de enchimento, tal como um material de enchimento de reforço, que seja substancialmente

inerte nas condições do processo. O material de enchimento é usualmente embebido por uma matriz que compreende os produtos da reacção formados a partir da reacção entre o metal original e o nitreto de boro, e a matriz pode também conter constituintes não oxidados, ou que não reagiram, do metal original. O produto da reacção pode crescer para o interior do leito sem substancialmente o perturbar ou deslocar. Assim, não são necessárias forças exteriores que podem perturbar ou danificar a disposição do leito, nem são necessários processos nem equipamentos para temperaturas e pressões elevadas incómodos e caros, para produzir o produto da reacção. A infiltração reactiva do metal original na ou com uma massa de material de enchimento contendo nitreto de boro que, de preferência, é um material em partículas ou em pó, forma um compósito que tipicamente compreende material de enchimento e boretos do metal original e nitretos do metal original. Com o alumínio como metal original, além do material de enchimento, o produto pode compreender boretos ou nitretos de alumínio e possivelmente outros constituintes que não reagiram ou não foram oxidados do metal original. Se for o zircónio o metal original, o compósito resultante pode compreender, além do material de enchimento, boretos ou carbonetos de zircónio, podendo também incluir metal original que não reagiu ou não oxidado, ou constituintes do metal original.

Embora de aqui em diante a presente invenção seja descrita com particular referência a certas formas de realização preferidas, nas quais o metal original é o zircónio ou o alumínio, isso é apenas para fins ilustrativos.

Podem também usar-se outros metais originais tais como o silício, o titânio, o hafnio, o lantânio, o ferro, o cálcio, o vanádio, o nióbio, o magnésio, o tantaloo, o crómio, o molibdénio, o tungsténio e o berílio, dando-se adiante vários exemplos desses metais originais.

Com referência à fig. 1, o metal original (10) como precursor, por exemplo o zircónio, é modelado sob a forma de um lingote, uma barra, uma placa ou similar. O metal é, pelo menos parcialmente, embebido em nitreto de boro em partículas (12). Este conjunto é envolvido por um material inerte (14), tipicamente sob a forma de um material em partículas, que é não molhável e não reactivo com o metal fundido nas condições do processo, e está contido no interior de um cadinho (16) ou outro vaso refractário. A superfície superior (18) do metal original pode ficar exposta, ou então o metal original pode ser completamente embebido ou envolvido pelo nitreto de boro, podendo também o leito inerte (14) ser omitido. Este conjunto é colocado num forno e aquecido, de preferência numa atmosfera inerte, tal como árgon, acima do ponto de fusão do metal original mas de preferência abaixo do ponto de fusão do produto da reacção desejado, de modo a formar um corpo ou uma massa líquida de metal fundido. Deve entender-se que a gama de temperaturas operável ou a temperatura preferida podem não se estender por todo este intervalo. A gama de temperaturas dependerá largamente de factores tais como a composição do metal original e das fases desejadas no compósito resultante. O metal fundido entra em contacto com o nitreto de boro, formando-se um boreto do metal original (por exemplo diboreto de

zircónio) e/ou um nitreto do metal original (por exemplo nitreto de zircónio) como produto da reacção. Pela exposição continuada ao nitreto de boro, o metal fundido restante é progressivamente arrastado através do produto da reacção no sentido da, e para o interior da massa que contém nitreto de boro, para proporcionar a formação continua de produto da reacção na interface entre o metal fundido e o nitreto de boro. O produto produzido por este processo comprehende o produto ou os produtos da reacção do metal original com o nitreto de boro, ou pode compreender um compósito de cerâmica-metal para incluir ainda um ou mais constituintes do metal original que não reagiram ou não oxidados. Faz-se reagir uma quantidade substancial do nitreto de boro para formar o produto ou os produtos da reacção, sendo essa quantidade de preferência pelo menos igual a cerca de 25%. Os cristalitos de cerâmica formados como produto da reacção pelo processo podem estar ou não estar interligados, mas de preferência estão interligados em três dimensões, estando as fases metálicas e quaisquer espaços vazios no produto normalmente pelo menos parcialmente interligados. Qualquer porosidade tende a resultar de uma deplexão parcial ou quase completa da fase metálica do metal original em favor da formação de mais produto da reacção (como sucede no caso de estar presente o nitreto de boro pelo menos na quantidade estequiométrica), mas a percentagem, em volume, de espaços vazios dependerá de factores tais como a temperatura, o tempo, o tipo de metal original e a porosidade da massa de nitreto de boro.

Verificou-se que os produtos fabricados segund

do a presente invenção utilizando o zircónio, o titânio e o hâfnio como metal original formam um boreto do metal original caracterizado por uma estrutura género palhetas. Estas palhetas tipicamente ficam desalinhadas ou orientadas aleatoriamente e podem aumentar a resistência à fractura do corpo, devido à deflexão das fendas e/ou mecanismo de arranque.

Num outro aspecto da presente invenção, proporciona-se um corpo auto-suportado, incluindo corpos compósitos, que incluem uma matriz do produto da reacção e, optativamente, constituintes metálicos, embebendo um material de enchimento substancialmente inerte. A matriz é formada pela infiltração reactiva de um metal original num leito ou massa do material de enchimento intimamente misturado com nitreto de boro. O material de enchimento pode ter quaisquer dimensões ou formas, e pode ser orientado relativamente ao metal original de qualquer maneira desde que o sentido de desenvolvimento do produto da reacção seja no sentido de pelo menos uma porção do material de enchimento e que se engolfe na mesma, sem substancialmente perturbar ou deslocar o mesmo. O material de enchimento pode ser constituído por, ou compreender qualquer material apropriado, tal como fibras, filamentos emaranhados, partículas, pós, barras, arames, tecido de arame, tecido refractário, placas, plaquetas, estruturas de espuma reticuladas, esferas maciças ou ocas, etc. de cerâmica e/ou de metal. Um material de enchimento particularmente útil é a alumina, podendo também usar-se outros materiais de enchimento de óxidos e cerâmica, conforme os materiais de que se parte e as propriedades finais desejadas. A massa de material de enchimento pode ser um agregado

ou disposição solta ou ligada, com interstícios, aberturas, espaços intermédios ou disposições análogas, para tornar o material de enchimento permeável à infiltração de metal original fundido. Além disso, o material de enchimento pode ser homogéneo ou heterogéneo. Se se desejar, estes materiais podem ser ligados com qualquer agente ligante apropriado (por exemplo Avicil PH 105, da FMC Co.) que não interfira com as reacções da presente invenção nem deixe subprodutos residuais indesejáveis no interior do produto compósito final. Um material de enchimento que tendesse a reagir excessivamente com o nitreto de boro ou com o metal fundido durante o processamento pode ser revestido de modo a tornar o material de enchimento inerte ao ambiente do processo. Por exemplo, as fibras de carbono, se forem usadas como material de enchimento em ligação com alumínio como metal original tenderão a reagir com o alumínio fundido, mas essa reacção pode ser evitada se primeiramente se revestirem as fibras, por exemplo com alumina.

Coloca-se num forno um recipiente refractário apropriado contendo o metal original e mistura-se um leito ou massa de material de enchimento com nitreto de boro orientado apropriadamente para permitir a infiltração reactiva do metal original no interior do leito de enchimento e o desenvolvimento apropriado do compósito, aquecendo-se este conjunto até uma temperatura superior ao ponto de fusão do metal original. A estas temperaturas elevadas, o metal original fundido infiltra-se no material de enchimento permeável por um processo de capilaridade e reage com o nitreto de boro,

produzindo desse modo o corpo compósito de cerâmica ou de cerâmica-metal desejado. Além disso, para facilitar a redução da quantidade de operações finais de maquinagem e acabamento, o pré-molde pode ser envolvido por um material de barreira. A utilização de um molde de grafite é particularmente útil como barreira para metais originais tais como zircónio, titânio ou háfnio, quando usados em combinação com pré-moldes feitos, por exemplo, de carboneto de boro, de nitreto de boro, de boro e de carbono. Além disso ainda, colocando um número apropriado de furos de passagem com dimensões e formas apropriadas no referido molde de grafite, pode reduzir-se a porosidade que tipicamente se verifica no interior de um corpo compósito fabricado de acordo com a presente invenção. Tipicamente, coloca-se um certo número de furos numa porção inferior do molde ou na porção do molde em cujo sentido se verifica a infiltração reactiva. Os furos funcionam como meios de ventilação que permitem a remoção de, por exemplo, gás árgon que tenha ficado retido no pré-molde quando a frente de infiltração reactiva se infiltra no pré-molde. As fig. 3 e 4 mostram um pré-molde (42) em contacto com um lingote do metal original (43), ambos contidos num vaso refratário de grafite (41). O vaso refratário de grafite (41) tem uma porção inferior (44) com vários furos de passagem (45) que funcionam como meios de ventilação. Os furos de passagem (45) permitem que quaisquer gases retidos no pré-molde (por exemplo árgon) se escapem quando a frente de infiltração reactiva de metal original se infiltra no pré-molde [isto é quando a frente de infiltração reactiva penetra no pré-molde no sentido da seta (A) na fig. 3]. Assim,

pode reduzir-se a porosidade no corpo compósito formado.

Um conjunto que pode ser utilizado para a produção de corpos segundo a presente invenção está ilustrado na fig. 2. O nitreto de boro, juntamente com quaisquer materiais de enchimento inertes, é preparado sob a forma de um pré-molde com uma forma correspondente à geometria desejada para o compósito final. Sobre o pré-molde (20) coloca-se o precursor de metal original (10) e envolve-se o conjunto por um material inerte (14) contido no interior de um cadiinho (16). A superfície superior (18) do metal original pode ficar ou não exposta. O pré-molde (20) pode ser preparado por um qualquer de uma larga gama de processos convencionais de moldação de corpos de cerâmica (tais como a prensagem uniaxial, a pressão isostática, a moldação a partir de uma pasta fluida, a moldação por sedimentação, a moldação por fita, a moldação por injeção, o enrolamento de filamentos para materiais fibrosos, etc.), conforme as características do material de enchimento. A ligação inicial das partículas, filamentos emaranhados, fibras ou similares de material de enchimento, antes da infiltração reactiva, pode ser obtida por uma sinterização ligeira ou utilizando vários materiais ligantes orgânicos ou inorgânicos que não interferem no processo nem contribuem com subprodutos indesejáveis para o material acabado. O pré-molde (20) é fabricado de modo a ter uma integridade de forma e uma resistência em verde suficientes, e deve ser permeável para o transporte do metal fundido, tendo de preferência uma porosidade compreendida entre cerca de 5% e 90%, em volume e, mais preferivelmente, entre cerca de 25% e 75%, em volume. No caso de um metal original de alumínio,

os materiais de enchimento apropriados incluem, por exemplo, carboneto de silício, diboreto de silício, alumina e dodecaboneto de alumínio (entre outros), e na forma de materiais em particulares, tendo tipicamente granulometrias compreendidas entre cerca de 14 e 1 000 mesh, podendo no entanto usar-se qualquer mistura de materiais de enchimento e granulometrias. O pré-molde (20) é depois colocado em contacto com metal original fundido em uma ou mais das suas superfícies durante um tempo suficiente para a infiltração completa da matriz nos limites de superfície do pré-molde. O resultado deste processo do pré-molde é um corpo compósito de cerâmica-metal com uma forma que representa estreitamente ou exactamente a forma desejada no produto final, minimizando ou eliminando assim as operações finais de maquinagem ou rectificação.

Pode proporcionar-se uma ampla variação das concentrações de nitreto de boro, mas quanto mais baixa for a concentração de nitreto de boro, mais elevada é a percentagem, em volume, de metal na matriz. Quando se usarem quantidades muito baixas de nitreto de boro, a matriz resultante é de metal interligado e uma quantidade limitada de boreto do metal original e de nitreto do metal original disperso no metal. Na ausência de nitreto de boro, pode não se verificar a infiltração reactiva do material de enchimento, e a infiltração pode não ser possível sem procedimentos especiais, tais como a aplicação de pressão exterior para forçar o metal para o interior do material de enchimento.

Devido a poder utilizar-se uma ampla gama de concentrações de nitreto de boro no material de enchimento

no processo segundo a presente invenção, é possível controlar ou modificar as propriedades do produto completo variando a concentração de nitreto de boro e/ou a composição do leito. Quando apenas estiver presente uma pequena quantidade de nitreto de boro, relativamente à quantidade de metal original, de modo que a massa compreenda uma baixa densidade de nitreto de boro, as propriedades do corpo compósito ou da matriz são dominadas pelas propriedades do metal original, mais tipicamente a ductilidade e a tenacidade, visto a matriz ser predominantemente de metal. Um tal produto pode ser vantajoso para aplicações a temperaturas baixas ou médias. Quando se utilizar uma quantidade grande de nitreto de boro, por exemplo quando se comprimem densamente um ou mais compostos com partículas de nitreto de boro em torno de um material de enchimento ou eles ocupam uma elevada percentagem de espaço entre os constituintes do material de enchimento, as propriedades do corpo ou da matriz resultantes tendem a ser dominadas pelo boreto do metal original e o nitreto de metal original, pelo facto de o corpo ou a matriz se tornarem menos duros, menos dúcteis ou menos tenazes. Se se controlar estreitamente a estequiometria de modo a obter-se uma conversão substancialmente completa do metal original, o produto resultante conterá pouco ou nenhum metal, o que pode ser vantajoso para as aplicações do produto a temperaturas elevadas. Igualmente, a conversão substancialmente completa do metal original pode ser significativa especialmente em algumas aplicações a temperaturas elevadas, uma vez que o produto da reacção boreto é mais estável do que o nitreto de boro, dado que o nitreto de boro tenderá a

reagir com metal, por exemplo alumínio, residual ou não oxidoado, presente no produto.

Numa forma de realização da presente invenção, adiciona-se  $TiB_2$  ao nitreto de boro para se obter um corpo final com um elevado teor de boreto. Esta técnica pode ser utilizada com outros compostos que possam afectar ou realçar as propriedades do corpo final. Por exemplo, poderia adicionar-se  $AlB_{12}$  ao nitreto de boro para criar mais boreto de metal original no produto final e, além disso, o metal alumínio libertado da reacção entre o  $AlB_{12}$  e o metal original poderiam formar uma liga ou compostos intermetálicos, com o metal original, afectando ou realçando assim as propriedades do corpo final.

Numa outra forma de realização da presente invenção, pode adicionar-se um oxidante sólido ao leito de nitreto de boro para permitir uma infiltração mais intensa.

Pode também adicionar-se boro elementar ao leito de nitreto de boro (incluindo um leito com material de enchimento) para facilitar a infiltração reactiva, em particular quando se usa o alumínio como metal original.

Podem criar-se outras variações das características e propriedades do compósito controlando as condições de infiltração. As variáveis que podem ser manipuladas incluem a natureza e as dimensões das partículas de material de nitreto de boro e a temperatura e o tempo de infiltração. Por exemplo, a infiltração reactiva que implique partículas de nitreto de boro grandes e tempos de exposição mínimos a temperaturas baixas terão como resultado uma conversão par-

cial do nitreto de boro num ou mais compostos de boro e do metal original e de azoto e o metal original. Como consequência, fica na microestrutura material de nitreto de boro que não reagiu, o qual pode comunicar propriedades ao material acabado, desejáveis para certos fins. A infiltração que implica partículas de nitreto de boro, temperaturas elevadas e tempos de exposição prolongados (eventualmente mesmo a manutenção a essas temperaturas depois de se completar a infiltração) tenderá a favorecer a conversão substancialmente completa do metal original em um ou mais compostos de boretos e nitretos do metal original. De preferência, a conversão do nitreto de boro no boreto do metal original e em nitreto do metal original é pelo menos de cerca de 25%. A infiltração a temperaturas elevadas (ou um tratamento térmico subsequente a temperatura elevada) pode também ter como consequência a densificação de alguns dos constituintes do compósito por um processo de sinterização. Além disso, como atrás se notou, a redução da quantidade de metal original abaixo da necessária para formar os compostos de nitreto e de boreto do metal original e preencher os interstícios resultantes no material pode conduzir a um corpo poroso, que poderia também ter aplicações úteis. Num tal compósito, a porosidade pode variar de cerca de 1 a 25%, em volume, e por vezes mais, conforme os vários factores ou condições atrás enumerados.

Os exemplos seguintes ilustram produtos da reacção novos segundo a presente invenção e o processo pelo qual eles são preparados; estes exemplos são no entanto apenas ilustrativos, não se pretendendo que limitem a presente

invenção.

Exemplo 1

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de um metal original de titânio no interior de um leito de nitreto de boro.

Embebeu-se um lingote cilíndrico de titânio comercialmente puro com as dimensões aproximadas de 25 mm (1") de diâmetro e 38 mm (1  $\frac{1}{2}$ ") de altura no interior de uma massa de nitreto de boro em particulais (dimensões das particulais de aproximadamente 150 micrómetros) contida no interior de um cadiinho de alumina.

Colocou-se o conjunto, formado pelo cadiinho de alumina e o seu conteúdo, num forno de indução alimentado com gás árgon fluindo com um caudal de 300 cm<sup>3</sup>/m. Aqueceu-se desde a temperatura ambiente até cerca de 1 700°C e manteve-se a cerca de 1 700°C durante aproximadamente 30 minutos. Após o intervalo de 30 minutos de aquecimento, desligou-se o forno e deixou-se arrefecer o conjunto no interior do forno durante cerca de 1 hora antes de o retirar do forno.

Um exame visual do conjunto indicou que o metal original de titânio se tinha infiltrado reactivamente no leito de nitreto de boro para formar um corpo auto-suportado. Submeteu-se uma amostra em pó de uma secção interior do corpo auto-suportado a análise por difracção de raios X, tendo esta análise mostrado a presença de compostos de titânio com azoto e boro (tais como Ti<sub>2</sub>N, TiB e possivelmente TiN), confirmando assim que o metal original titânio reagiu com o material do leito de nitreto de boro.

A fig. 5 é uma microfotografia com a ampliação de 50 X de um corte transversal do corpo auto-suportado produzido neste exemplo. A fig. 6 é uma microfotografia com a ampliação de 400 X de um corte transversal do corpo auto-suportado produzido neste exemplo.

### Exemplo 2

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de um metal original de titânio no interior de um leito de nitreto de boro misturado com pó de alumínio.

Embebeu-se um lingote cilíndrico de titânio comercialmente puro com as dimensões aproximadas de 25 mm (1") de diâmetro por 38 mm (1,5") de altura no interior de um material de um leito de partículas que inclui cerca de 89,5 g de pó de nitreto de boro de 150 micrómetros e cerca de 22,4 g de pó de alumínio. O material do leito estava contido no interior de um cadinho de alumina.

Colocou-se o conjunto, constituído pelo cadinho de alumina e o seu conteúdo, no interior de um forno de indução alimentado com gás argon fluindo com um caudal de cerca de 500 cm<sup>3</sup>/minuto. Aqueceu-se o conjunto desde a temperatura ambiente até cerca de 1 700°C e manteve-se a 1 700°C durante aproximadamente 30 minutos. Depois do intervalo de aquecimento de 30 minutos, desligou-se o forno e deixou-se o conjunto arrefecer no interior do forno durante aproximadamente uma hora.

Um exame visual do conjunto indicou que o metal original de titânio se tinha infiltrado reactivamente na mistura de nitreto de boro/alumínio para formar um corpo

auto-suportado. Submeteu-se uma amostra de pó de uma secção interior deste corpo à análise por difracção de raios X. Esta análise mostrou a presença de compostos de titânio com azoto e boro (tais como TiN,  $TiB_2$  e TiB), confirmando assim que o metal original titânio tinha reagido com o material do leito de nitreto de boro. Esta análise mostrou também pelo menos quantidades vestigiais de  $AlB_{10}$ , o que indica que o alumínio no material do leito reagiu quer com o nitreto de boro quer com boro dissociado.

A fig. 7 é uma microfotografia com a ampliação de 400 X de um corte transversal do corpo auto-suportado produzido neste exemplo.

### Exemplo 3

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de um metal original de zircónio num leito de nitreto de boro em partículas.

Embebeu-se um lingote cilíndrico de zircónio comercialmente puro com as dimensões aproximadas de 25 mm (1") de diâmetro e 38 mm (1,5") de altura no interior de uma massa de nitreto de boro em partículas (dimensões das partículas de aproximadamente 150 micrómetros) contido no interior de um cadinho de alumina.

Colocou-se o conjunto constituído pelo cadinho de alumina e o seu conteúdo num forno de indução alimentado com gás árgon fluindo com um caudal de aproximadamente  $500 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ . Aqueceu-se o conjunto desde a temperatura ambiente até cerca de  $1\ 900^\circ\text{C}$  e manteve-se a esta última temperatura durante aproximadamente 1 hora. Depois do inter-

valo de uma hora de aquecimento, desligou-se o forno e deixou-se arrefecer o conjunto no interior do forno durante aproximadamente uma hora.

Um exame visual do conjunto indicou que o metal zircónio se tinha infiltrado reactivamente no leito de nitreto de boro para formar um corpo auto-suportado.

#### Exemplo 4

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de um metal original de zircónio no interior de um leito de nitreto de boro em particuladas.

Embebeu-se um lingote cilíndrico de zircónio classe 702 da Teledyne-Wah-Chang-Albany, (Albany, OR) com as dimensões aproximadas de 16 x 19 mm (5/8" x 3/4"), respectivamente de diâmetro e altura, numa massa porosa de nitreto de boro UCAR HCM em particuladas (dimensões das partículas menores do que 48 mesh e maiores do que 200 mesh) contida num cadinho de grafite. Deixou-se a superfície superior do lingote exposta à atmosfera.

Colocou-se o conjunto, constituído pelo cadinho de grafite e o seu conteúdo, num forno eléctrico aquecido por resistência, alimentado com gás árgon fluindo com o caudal de cerca de 500 cm<sup>3</sup>/minuto. Aqueceu-se o conjunto até uma temperatura de cerca de 1 900°C durante cerca de quatro horas e manteve-se a cerca de 1 900°C durante cerca de uma hora. Antes de ser removido do forno deixou-se arrefecer o conjunto durante aproximadamente 12 horas.

Um exame visual do conjunto indicou que o metal original zircónio se tinha infiltrado reactivamente no leito de nitreto de boro para formar um corpo auto-supor-

tado com uma cavidade interior que reproduzia a forma do lingote cilíndrico de zircónio, como se mostra na fig. 8. Submeteu-se uma amostra em pó de uma secção interior do corpo a análise por difracção de raios X. Esta análise mostrou a presença de pelo menos um composto de zircónio com boro ( $ZrB_2$ ) confirmando assim que o metal original zircónio tinha reagido com o material do leito de nitreto de boro.

#### Exemplo 5

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de titânio no interior de um leito de nitreto de boro em partículas.

Colocou-se um lingote cilíndrico de titânio classe 2, com o diâmetro de cerca de 25 mm (1") e uma altura de cerca de 10 mm (3/8") no topo de um pré-molde cilíndrico com cerca de 13 mm (1/2") de espessura por cerca de 25 mm (1") de diâmetro de nitreto de boro HTP-40 (dimensões das partículas menores do que 40 mesh e maiores do que 150 mesh) contido no interior de um cadiño de grafite com cerca de 25 mm (1") de diâmetro. O pré-molde foi modelado colocando uma camada de nitreto de boro em partículas no interior do cadiño de grafite e submetendo a camada de nitreto de boro a uma compactação vibratória durante cerca de 2 minutos. Colocou-se um pequeno peso metálico no topo da camada de nitreto de boro antes da operação de compactação para facilitar a densificação da camada de nitreto de boro. Não se utilizou qualquer aglomerante para formar o pré-molde. Colocou-se o conjunto formado pelo cadiño de grafite e o seu conteúdo no interior de um forno eléctrico aquecido por resis-

tência, fazendo passar no forno um fluxo de gás árgon com o caudal de 500 cm<sup>3</sup>/minuto. Aqueceu-se o conjunto desde a temperatura ambiente até cerca de 1 750°C durante um intervalo de tempo de cerca de 3 horas. Manteve-se o conjunto a cerca de 1 750°C durante cerca de 2 horas. Após este intervalo de aquecimento de 2 horas, deixou-se arrefecer o conjunto no interior do forno durante cerca de 12 horas, antes de o retirar do forno.

Um exame visual do conjunto indicou que o metal original titânio se infiltrara reactivamente no pré-molde de nitreto de boro para formar um corpo auto-suportado. Submeteu-se uma amostra em pó de uma secção interior do corpo a análise por refracção de raios X. Esta análise mostrou a presença de compostos de titânio com azoto e boro (por exemplo Ti<sub>2</sub>N e TiB), confirmando-se assim que o metal original titânio tinha reagido com o material do leito de nitreto de boro.

#### Exemplo 6

O exemplo seguinte demonstra a infiltração reactiva de um metal original de titânio num leito de nitreto de boro em partículas.

Embebeu-se um lingote cilíndrico de titânio classe 2, com cerca de 16 mm (5/8") de diâmetro e cerca de 19 mm (3/4") de altura no interior de uma massa de nitreto de boro em partículas (UCAR HCM BN da Union Carbide, com dimensões das partículas menores do que 48 mesh e maiores do que 200 mesh) contida num cadinho de alumina. Deixou-se a superfície superior do lingote de titânio exposto à atmos-

fera. Colocou-se o conjunto, formado pelo cadiño de alumina e o seu conteúdo, num forno eléctrico aquecido por resistência, alimentado com gás árgon fluindo com um caudal de cerca de 1 litro/minuto. Aqueceu-se o conjunto até cerca de 1 750°C no decurso de cerca de quatro horas e meia, altura em que se substituiu o gás árgon por gás de formação (aproximadamente 96%, em volume, de N<sub>2</sub> e 4%, em volume, de H<sub>2</sub>), com um caudal de cerca de 1 litro/minuto. Manteve-se o conjunto depois no gás de formação em escoamento a cerca de 1 750°C durante cerca de 4 horas.

Retirou-se o conjunto do forno depois de arrefecer durante cerca de 12 horas, e examinou-se visualmente. O exame indicou que o metal original titânio se tinha infiltrado reactivamente no leito de nitreto de boro para formar um corpo auto-suportado com uma cavidade interior que, como se mostra na fig. 9, reproduzia estreitamente a superfície exterior do lingote cilíndrico de titânio.

Submeteu-se uma amostra em pó de uma secção interior do corpo a análise por difracção de raios X. Esta análise mostrou a presença de compostos de titânio com boro e azoto (por exemplo TiB<sub>2</sub> e TiN), confirmando assim que o metal original titânio tinha reagido com o material do leito de nitreto de boro.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a produção de um corpo auto-suportado, caracterizado por compreender as fases de:

selecionar um metal original;

aquecer o referido metal original numa atmosfera substancialmente inerte até uma temperatura acima do seu ponto de fusão para formar um corpo de metal original fundido;

estabelecer o contacto do referido corpo de metal original fundido com uma massa permeável que compreende nitreto de boro;

manter a referida temperatura durante um tempo suficiente para permitir a infiltração de metal original fundido no interior da referida massa permeável e para permitir a reacção do referido metal original fundido com o referido nitreto de boro para formar

pelo menos um composto contendo boro; e

continuar a referida infiltração e a referida reacção durante um tempo suficiente para produzir o referido corpo auto-suportado que comprehende pelo menos um composto do metal original contendo boro.

2.- Processo para a produção de um corpo auto-suportado, caracterizado por comprehender as fases de:

selecionar um metal original;

aquecer o referido metal original numa atmosfera substancialmente inerte até uma temperatura superior ao seu ponto de fusão para formar um corpo de metal original fundido;

estabelecer o contacto do referido metal original fundido com uma massa permeável que comprehende nitreto de boro;

manter a referida temperatura durante um tempo suficiente para permitir a infiltração de metal original fundido no interior da referida massa permeável e para permitir a reacção do referido metal original fundido com o referido nitreto de boro para formar pelo menos um composto contendo azoto; e

continuar a referida infiltração e a referida reacção durante um tempo suficiente para produzir o referido corpo auto-suportado que comprehende pelo menos um composto do metal original contendo azoto.

3.- Processo para a produção de um corpo auto-suportado,

caracterizado por compreender as fases de:

selecionar um metal original;

aquecer o referido metal original numa atmosfera substancialmente inerte a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão para formar um corpo de metal original fundido;

estabelecer o contacto do metal original fundido com uma massa permeável que compreende nitreto de boro;

manter a referida temperatura durante um tempo suficiente para permitir a infiltração de metal original fundido no interior da referida massa permeável e para permitir a reacção do referido metal original fundido com o referido nitreto de boro para formar pelo menos um composto contendo boro e pelo menos um composto contendo azoto; e

continuar a referida infiltração e a referida reacção durante um tempo suficiente para produzir o referido corpo auto-suportado compreendendo pelo menos um composto do metal original contendo boro e pelo menos um composto do metal original contendo azoto.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal original compreender um metal escolhido do grupo formado pelo alumínio, o titânio, o zircónio, o háfnio, o vanádio, o crómio, o nióbio, o tântalo, o molibdénio e o tungsténio.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracteriza-

do por o referido metal original compreender um metal escolhido do grupo de metais formado pelo alumínio, o titânio, o zircónio, o háfnio, o vanádio, o crómio, o nióbio, o tântalo, o molibdénio, e o tungsténio.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o referido metal original compreender um metal escolhido do grupo de metais formado pelo alumínio, o titânio, o zircónio, o háfnio, o vanádio, o crómio, o nióbio, o tântalo, o molibdénio, e o tungsténio,

Lisboa, 12 de Janeiro de 1990  
C. Aguiar - Presidente da Comissão

*José Aguiar*

RESUMO  
=====

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS  
AUTO-SUPORTADOS"

A invenção refere-se a um processo para a produção de corpos auto-suportados produzidos por infiltração reactiva de um metal original no interior de um material de nitreto de boro, dando como resultado tipicamente um corpo que compreende um composto contendo boro, um composto contendo azoto e metal. A massa que deve ser infiltrada pode conter um ou mais materiais de enchimento inertes misturados com o nitreto de boro, para produzir um compósito por infiltração reactiva, compreendendo o referido compósito uma matriz que infiltra o material de enchimento. A matriz, num corpo compósito contendo material de enchimento, compreende o metal e/ou o composto contendo boro e/ou um composto contendo azoto. As quantidades relativas dos reagentes e as condições do processo podem ser alteradas ou controladas para produzir um corpo contendo percentagens, em volume, de cerâmica, metal e/ou porosidade variáveis. A massa que deve ser infiltrada pode estar contida num vaso refractário com meios de ventilação nele incluídos.

...

4.

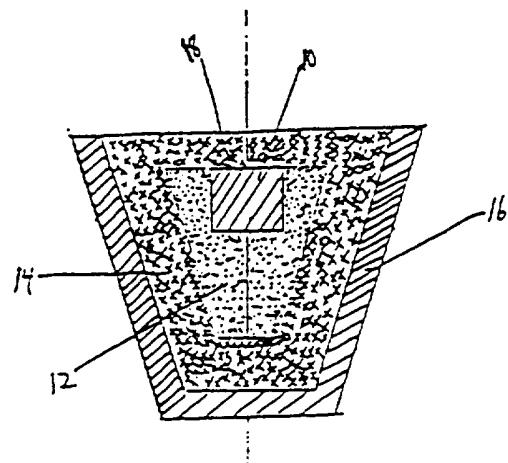


Fig. 1

Lisboa, 12 de Janeiro de 1990

Autentico e original do autor

*Rafaelo*

4.

Fig. 1

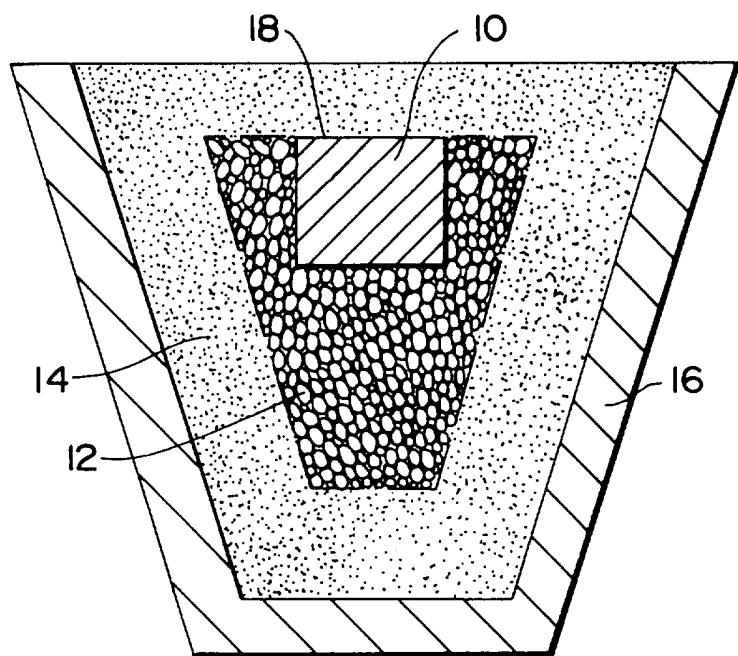
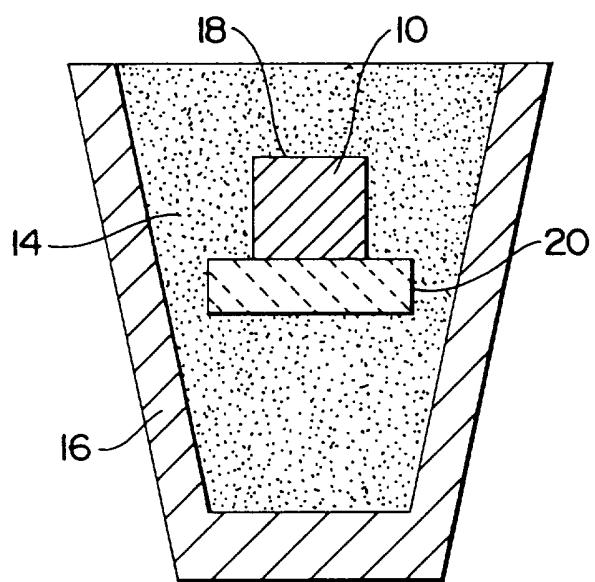


Fig. 2



4.

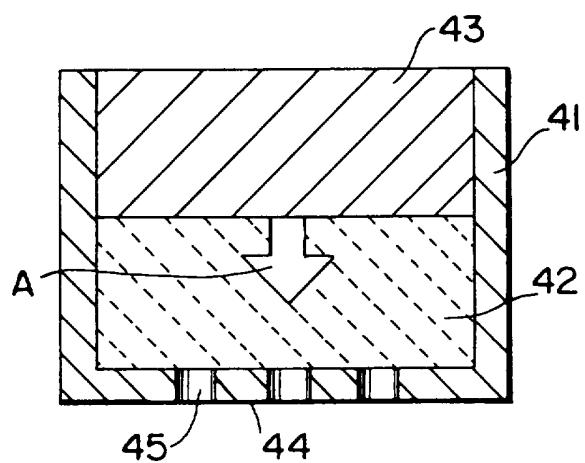
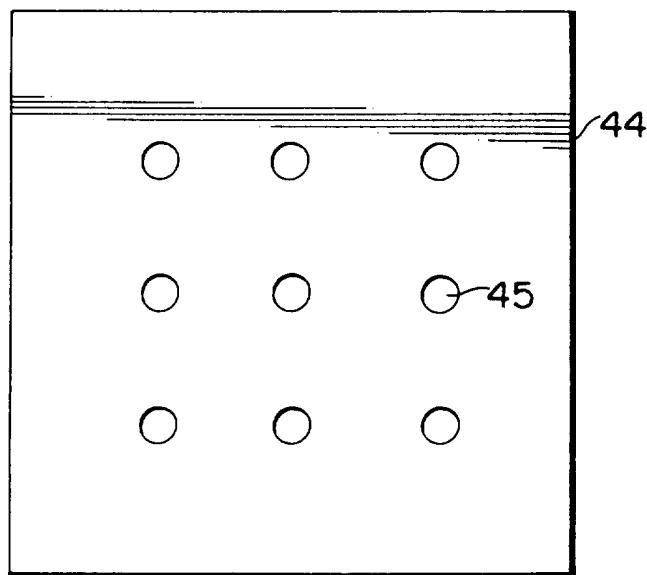


Fig. 3

Fig. 4



4.

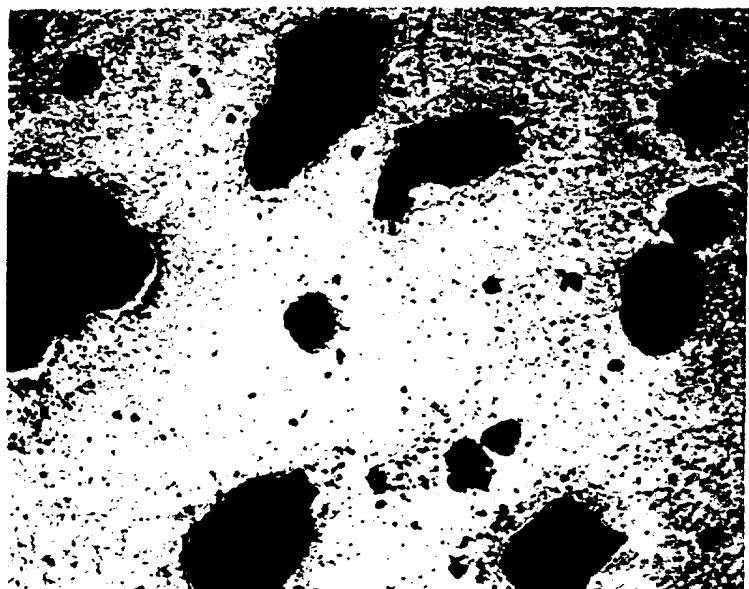


Fig. 5

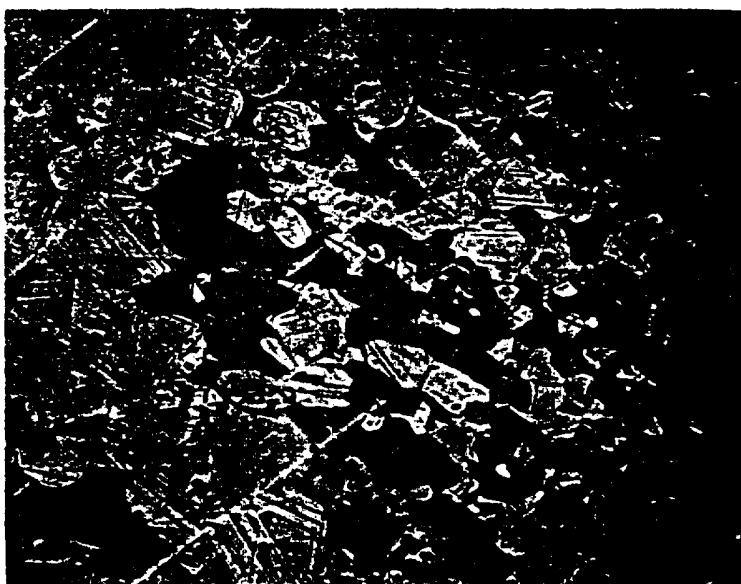


Fig. 6

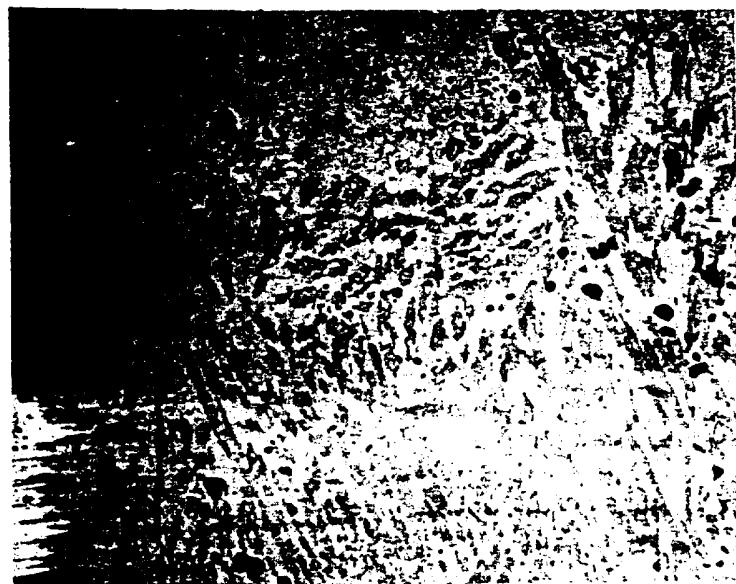


Fig. 7



Fig. 8

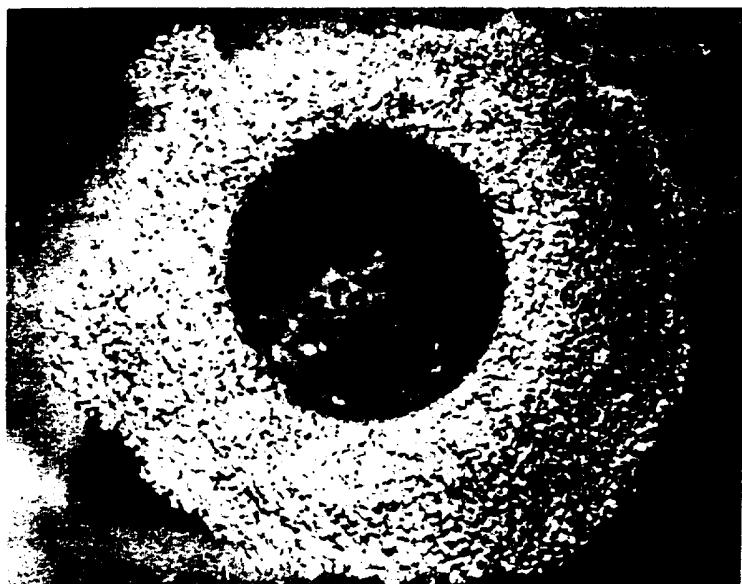


Fig. 9