



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 04 B 37/02
C 04 B 35/52
C 04 B 35/60

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 04 B / 323 715 8
(31) 137,044

(22) 22. 12. 88
(32) 23. 12. 87

(44) 10. 10. 90
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Claar, Terry D.; Mason, Steven M.; Pochopien, Kevin P.; White, Danny R., U.S.

(73) LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, I.P., Newark, Delaware, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wailstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren für die Herstellung eines selbsttragenden Körpers

(55) selbsttragende Körper; reaktives Infiltrieren;
Grundmetall; Borkarbio; Verbundstoff; träge Füllstoffe;
Kohlenstoffdonatormaterial; Matrix; Reaktionsmittel;
Keramik; Metall; Porosität; infiltrierende Masse; feuerfester
Behälter; Lüftungselement

(57) Selbsttragende Körper werden durch reaktives
Infiltrieren eines Grundmetalls in Borkarbid hergestellt, was
im typischen Fall zu einem Verbundstoff führt, der eine
borhaltige Verbindung und Metall aufweist. Die zu
infiltrierende Masse kann einen oder mehrere träge
Füllstoffe enthalten, die mit dem Borkarbid gemischt sind,
oder wenigstens ein Kohlenstoffdonatormaterial, um durch
reaktives Infiltrieren einen Verbundstoff zu erzeugen, der
aus einer Matrix aus Metall und borhaltiger Verbindung
besteht, welche den Füllstoff einbettet. Die relativen
Mengen der Reaktionsmittel und die
Verfahrensbedingungen können geändert oder gesteuert
werden, um einen Körper zu ergeben, der unterschiedliche
Volumenprozentsätze an Keramik, Metall und/oder
Porosität enthält. Die zu infiltrierende Masse kann sich in
einem feuerfesten Behälter mit einem darin angebrachten
Lüftungselement befinden. Fig. 1

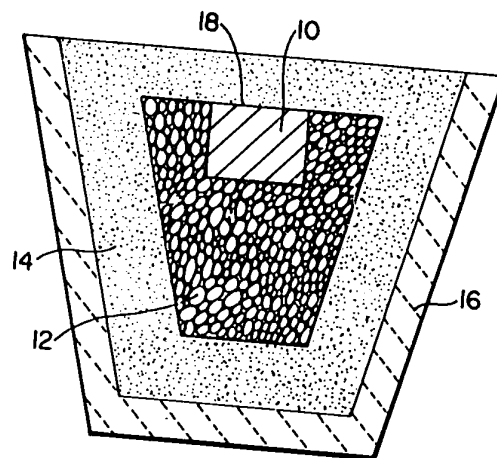


Fig. 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers, gekennzeichnet durch
 - die Auswahl eines Grundmetalls;
 - das Erhitzen dieses Grundmetalls in einer im wesentlichen trägen Atmosphäre auf eine Temperatur über dessen Schmelzpunkt, um einen Körper aus flüssigem Grundmetall zu bilden;
 - die Herstellung des Kontaktes zwischen diesem Körper aus flüssigem Grundmetall und einer durchlässigen Masse, die aus Borkarbid und einem Kohlenstoffdonatormaterial besteht;
 - die Aufrechterhaltung dieser Temperatur über eine ausreichende Zeitspanne, um die Infiltration des flüssigen Grundmetalls in diese durchlässige Masse zu ermöglichen und um die Reaktion dieses flüssigen Grundmetalls mit diesem Borkarbid zu ermöglichen, um wenigstens eine borhaltige Verbindung zu bilden und
 - die Weiterführung dieser Infiltration und Reaktion über eine ausreichende Zeitspanne, um diesen selbsttragenden Körper herzustellen, der wenigstens eine borhaltige Grundmetallverbindung aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus einem Material besteht, welches aus der von Graphitpulver und Kohlenstoffruß gebildeten Gruppe ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der selbsttragende Körper aus einer Grundmetallboridverbindung und einer Grundmetallkohlenstoffverbindung besteht, die durch Reaktion des Borkarbids und des Grundmetalls gebildet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall aus der Gruppe von Metallen ausgewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom und Niobium besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall aus Zirkonium besteht und daß der selbsttragende Körper aus einer Zirkonverbindung mit wenigstens einer Phase besteht, die aus der Gruppe von Phasen ausgewählt wird, die aus einem Zirkonborid und einer Mischung eines Zirkonborid und eines Zirkonkarbids besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 bis 75 % vorhanden ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 bis 50 % vorhanden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 % vorhanden ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmetall Zirkonium ist und das Verhältnis von

ZrB_2/ZrC etwa 1 beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers, gekennzeichnet durch

- die Auswahl eines Grundmetalls;
- das Erhitzen dieses Grundmetalls in einer im wesentlichen trägen Atmosphäre auf eine Temperatur über dessen Schmelzpunkt, um einen Körper aus flüssigem Grundmetall zu bilden;
- die Herstellung des Kontaktes zwischen dem Körper aus flüssigem Grundmetall und einer aus Borkarbid bestehenden Masse;
- das Aufnehmen dieser Masse aus Borkarbid und dieses Körpers aus flüssigem Grundmetall in einer Graphitform, wobei diese Graphitform ein Lüftungselement einschließt;
- die Aufrechterhaltung dieser Temperatur über eine ausreichende Zeitspanne, um die Infiltration des flüssigen Grundmetalls in diese Masse zu ermöglichen und um die Reaktion des flüssigen Grundmetalls mit dem Borkarbid zu ermöglichen, um wenigstens eine borhaltige Verbindung zu bilden und
- die Weiterführung dieser Infiltration und Reaktion über eine ausreichende Zeitspanne, um den selbsttragenden Körper herzustellen, der wenigstens eine borhaltige Grundmetallverbindung aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß

das Lüftungselement aus einer Vielzahl von Durchgangslöchern in der Graphitform besteht.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Lüftungselement aus einer Vielzahl von Durchgangslöchern in der Graphitform besteht, wobei diese Durchgangslöcher in der Graphitform in einer Position angeordnet sind, die der Richtung dieser Infiltrationsreaktion des Grundmetalls in die Masse des Borkarbids entspricht.

Hierzu 5 Seiten Zeichnungen

Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft allgemein ein neuartiges Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers. Speziell betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung selbsttragender Körper, die aus einer oder mehreren borhaltigen Verbindungen, z. B. einem Borid oder einem Borid und einem Karbid, bestehen, durch reaktives Infiltrieren eines flüssigen Grundmetalls in ein Bett oder eine Masse, die Borkarbid, eine Kohlenstoffdonatorsubstanz (d. h., ein kohlenstoffhaltiges Material) und wahlweise einen oder mehrere träge Füllstoffe enthält, zur Bildung eines Körpers.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In den letzten Jahren hat das Interesse an der Verwendung von Keramik in strukturellen Bereichen, in denen in der Vergangenheit Metalle eingesetzt wurden, ständig zugenommen. Der Anstoß für dieses Interesse resultiert aus der Überlegenheit von Keramik in verschiedenen Bereichen, beispielsweise der Korrosionsbeständigkeit, der Härte, der Verschleißbeständigkeit, dem Elastizitätsmodul und den Feuerfesteigenschaften, gegenüber Metallen.

Eine wesentliche Einschränkung für die Anwendung von Keramik in diesen Anwendungsbereichen stellen jedoch Realisierbarkeit und Herstellungskosten der gewünschten keramischen Struk-

turen dar. Beispielsweise ist die Herstellung von keramischen Boridkörpern durch die Methoden des Warmpressens, des Reaktionssinterns und des Reaktionswarmpressens allgemein bekannt. Beim Warmpressen werden feine Pulverteilchen des gewünschten Borids bei hohen Temperaturen und Drücken verdichtet. Das Reaktionspressen schließt beispielsweise das Verdichten von Bor oder einem Metallborid mit einem geeigneten metallhaltigen Pulver bei erhöhten Temperaturen und Drücken ein. In der US-PS Nr. 3 937 618 wird die Herstellung eines Boridkörpers durch Warmpressen eines Gemisches aus einem Pulvermetall mit einem pulverisierten Borid und in der US-PS Nr. 4 512 946 das Warmpressen von Keramikpulver mit Bor und einem Metallhydrid beschrieben, um einen Boridverbundkörper herzustellen.

Diese Verfahren des Warmpressens verlangen jedoch eine spezielle Handhabung und eine kostspielige Spezialausrüstung. Sie haben Einschränkungen hinsichtlich der Größe und Form des hergestellten keramischen Teils, und sie weisen im typischen Fall eine geringe Verfahrensproduktivität und hohe Fertigungskosten auf.

Eine zweite wesentliche Einschränkung für den Einsatz von keramischen Stoffen bei strukturellen Anwendungen resultiert aus deren allgemeinem Mangel an Zähigkeit (d. h., Schadens-toleranz oder Bruchbeständigkeit). Diese Eigenschaft tendiert dazu, zu plötzlichen, leicht induzierten, katastrophalen Brüchen der Keramik bei Anwendungen schon mit recht mäßigen Zugspannungen zu führen. Besonders ausgeprägt scheint dieser Mangel an Zähigkeit bei monolithischen keramischen Boridkörpern zu sein.

Ein Verfahren, diese Schwierigkeiten zu überwinden, war der Versuch, keramische Stoffe in Kombination mit Metallen zu verwenden, beispielsweise als Kerametalle oder Metallmatrixverbundstoffe. Ziel eines solchen Verfahrens ist es, eine Kombination der besten Eigenschaften der Keramik (z. B. Härte und/oder Steifigkeit) und des Metalls (z. B. Dehnbarkeit) zu erreichen. In der US-PS Nr. 4 585 618 wird u. a. ein Verfahren zur Herstellung eines Kerametalls aufgezeigt, bei welchem ein Reaktionsschüttgemisch aus Partikulatreaktionsmitteln, die zur Herstellung eines gesinterten, sich selbst erhaltenden keramischen Körpers reagiert werden, im Kontakt mit einer Metallschmelze reagiert werden. Das flüssige Metall infiltriert wenigstens einen Teil des resultierenden keramischen Körpers. Als Beispiel für ein solches Reaktionsgemisch steht eines, das Titan, Aluminium und Boroxid (alles in Partikulatform) enthält, das erhitzt wird, während es mit einem Bad flüssigen Aluminiums in Kontakt ist. Das Reaktionsgemisch reagiert und bildet Titandiborid und Aluminiumoxid als keramische Phase, die durch das flüssige Aluminium infiltriert wird. So nutzt dieses Verfahren das Aluminium im Reaktionsgemisch hauptsächlich als reduzierendes Mittel. Außerdem wird das äußere Bad aus flüssigem Aluminium nicht als Quelle für ein Vorläufermetall für eine boridbildende Reaktion verwendet, sondern ist vielmehr ein Mittel, das die Poren der resultierenden keramischen Struktur füllt. Dadurch wird ein Kerametal erzeugt, das benetzbar und gegenüber flüssigem Aluminium beständig ist. Diese Kerametalle sind besonders geeignet als Komponenten in Aluminiumproduktionszellen, wobei sie mit dem erzeugten flüssigen Aluminium in Kontakt kommen, vorzugsweise aber nicht in Kontakt mit dem flüssigen Kryolit sind. Außerdem wird in diesem Verfahren kein Borkarbid eingesetzt.

Die europäische Patentanmeldung O 113 249 legt ein Verfahren zur Herstellung eines Kerametalls offen, bei der zuerst in situ dispergierte Teilchen einer keramischen Phase in einer flüssigen Metallphase gebildet und dann dieser flüssige Zustand für eine ausreichende Zeitspanne aufrechterhalten werden, um die Bildung eines verwachsenen keramischen Netzes zu bewirken. Die Bildung der keramischen Phase wird durch die Reaktion eines Titansalzes mit einem Borsalz in einer Metallschmelze wie flüssigem Aluminium veranschaulicht. In situ wird ein keramisches Borid gebildet und wird zu einem verwachsenen Netz. Es gibt jedoch keine Infiltration, und außerdem wird das Borid als Niederschlag in der Metallschmelze gebildet. Beide Beispiele in der Patentanmeldung besagen ausdrücklich, daß keine Körnchen an TiAl_3 , AlB_2 oder AlB_{12} , sondern vielmehr TiB_2 gebildet werden, was die Tatsache beweist, daß das Aluminium nicht der Metallvorläufer des Borids ist. Außerdem gibt es keine Hinweise für die Verwendung von Bor-karbid als Vorläufermaterial in diesem Verfahren.

In der US-PS Nr. 3 864 154 wird ein durch Infiltration geschaffenes Keramik-Metall-System beschrieben. AlB_{12} -Kompaktmaterial wurde unter Unterdruck mit flüssigem Aluminium infiltriert, um ein System dieser Komponenten zu ergeben. Zu den weiteren hergestellten Stoffen gehören SiB_6 -Al, B-Al; B_4C -Al/Si und AlB_{12} -B-Al. Es gibt keinerlei Hinweis auf eine Reaktion, und es wird nicht auf die Herstellung von Verbundstoffen in Verbindung mit einer Reaktion durch infiltrieren des Metall noch eines anderen Reaktionsproduktes, das einen inerten Füllstoff einbettet oder Teil eines Verbundstoffes ist, verwiesen.

In der US-PS Nr. 4 605 440 wird aufgezeigt, daß zur Schaf-

fung von B_4C -Al-Verbundstoffen ein B_4C -Al-Kompaktmaterial (das durch Kaltpressen eines homogenen Gemischs aus B_4C - und Al-Pulver hergestellt wurde) einem Sinterprozeß entweder unter einem Vakuum oder in einer Argonatmosphäre unterzogen wird. Es erfolgt kein Infiltrieren des flüssigen Metalls aus dem Bad oder dem Körper des flüssigen Vorläufermetalls in eine Vorform. Außerdem wird kein Reaktionsprodukt erwähnt, welches einen trägen Füllstoff einbettet, um Verbundstoffe zu erhalten, bei denen die vorteilhaften Eigenschaften des Füllstoffes genutzt werden.

Zwar konnten mit diesen Konzeptionen zur Herstellung von Kerametallmaterialien in einigen Fällen vielversprechende Ergebnisse erzielt werden, trotzdem besteht weiter allgemein die Notwendigkeit von effektiveren und ökonomischeren Verfahren zur Herstellung von boridhaltigen Materialien.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, selbsttragende Körper der gattungsgemäßen Art auf kostengünstige Weise herstellen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers vorzuschlagen, wodurch das Reaktionsprodukt so in die vorgegebene Bettung hineinwachsen kann, daß diese im wesentlichen nicht verschoben wird und damit keine aufwendigen Hochtemperatur- bzw. Hochdruckeinrichtungen mehr benötigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines selbst-

tragenden Körpers ist gekennzeichnet durch

- die Auswahl eines Grundmetalls;
- das Erhitzen dieses Grundmetalls in einer im wesentlichen trägen Atmosphäre auf eine Temperatur über dessen Schmelzpunkt, um einen Körper aus flüssigem Grundmetall zu bilden;
- die Herstellung des Kontaktes zwischen diesem Körper aus flüssigem Grundmetall und einer durchlässigen Masse, die aus Borkarbid und einem Kohlenstoffdonatormaterial besteht;
- die Aufrechterhaltung dieser Temperatur über eine ausreichende Zeitspanne, um die Infiltration des flüssigen Grundmetalls in diese durchlässige Masse zu ermöglichen und um die Reaktion dieses flüssigen Grundmetalls mit diesem Borkarbid zu ermöglichen, um wenigstens eine borhaltige Verbindung zu bilden und
- die Weiterführung dieser Infiltration und Reaktion über eine ausreichende Zeitspanne, um diesen selbsttragenden Körper herzustellen, der wenigstens eine borhaltige Grundmetallverbindung aufweist.

Erfindungsgemäß ist auch, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus einem Material besteht, welches aus der von Graphitpulver und Kohlenstoffruß gebildeten Gruppe ausgewählt wird. Ebenso ist erfindungsgemäß, daß der selbsttragende Körper aus einer Grundmetallboridverbindung und einer Grundmetallkohlenstoffverbindung besteht, die durch Reaktion des Borkarbids und des Grundmetalls gebildet werden.

Weiterhin ist erfindungsgemäß, daß das Grundmetall aus der

Gruppe von Metallen ausgewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom und Niobium besteht. Darüber hinaus ist erfindungsgemäß, daß das Grundmetall aus Zirkonium besteht und daß der selbsttragende Körper aus einer Zirkonverbindung mit wenigstens einer Phase besteht, die aus der Gruppe von Phasen ausgewählt wird, die aus einem Zirkonborid und einer Mischung eines Zirkonborid und eines Zirkonkarbids besteht.

Erfindungsgemäß ist auch, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 bis 75 % vorhanden ist. Weiterhin ist erfindungsgemäß, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 bis 50 % vorhanden ist. Erfindungsgemäß ist auch, daß das Kohlenstoffdonatormaterial aus Kohlenstoffruß besteht, der in einer Menge von etwa 5 % vorhanden ist. Weiterhin ist erfindungsgemäß, daß das Grundmetall Zirkonium ist und das Verhältnis von ZrB_2/ZrC etwa 1 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines selbsttragenden Körpers ist gekennzeichnet durch

- die Auswahl eines Grundmetalls;
- das Erhitzen dieses Grundmetalls in einer im wesentlichen trägen Atmosphäre auf eine Temperatur über dessen Schmelzpunkt, um einen Körper aus flüssigem Grundmetall zu bilden;
- die Herstellung des Kontaktes zwischen dem Körper aus flüssigem Grundmetall und einer aus Borkarbid bestehenden Masse;

- das Aufnehmen dieser Masse aus Borkarbid und dieses Körpers aus flüssigem Grundmetall in einer Graphitform, wobei diese Graphitform ein Lüftungselement einschließt;
- die Aufrechterhaltung dieser Temperatur über eine ausreichende Zeitspanne, um die Infiltration des flüssigen Grundmetalls in diese Masse zu ermöglichen und um die Reaktion des flüssigen Grundmetalls mit dem Borkarbid zu ermöglichen, um wenigstens eine borhaltige Verbindung zu bilden und
- die Weiterführung dieser Infiltration und Reaktion über eine ausreichende Zeitspanne, um den selbsttragenden Körper herzustellen, der wenigstens eine borhaltige Grundmetallverbindung aufweist.

Erfindungsgemäß ist auch, daß das Lüftungselement aus einer Vielzahl von Durchgangslöchern in der Graphitform besteht. Letztlich ist erfindungsgemäß, daß das Lüftungselement aus einer Vielzahl von Durchgangslöchern in der Graphitform besteht, wobei diese Durchgangslöcher in der Graphitform in einer Position angeordnet sind, die der Richtung dieser Infiltrationsreaktion des Grundmetalls in die Masse des Borkarbids entspricht.

Definitionen:

In der vorliegenden Patentbeschreibung und den zugehörigen Patentansprüchen sind die verwendeten Begriffe folgendermaßen definiert:

Unter "Grundmetall" versteht man das Metall, z. B. Zirkonium, welches der Vorläufer des polykristallinen Oxydationsreak-

tioneproduktes ist, das heißt, das Grundmetallborid oder eine andere Grundmetallborverbindung, und der Begriff schließt das Metall als reines oder relativ reines Metall, als kommerziell verfügbares Metall mit Verunreinigungen und/oder Legierungsbestandteilen und als Legierung, in welcher dieser Metallvorläufer der Hauptbestandteil ist, ein. Wenn also ein spezielles Metall als Grundmetall genannt wird, z. B. Zirkonium, dann sollte dieses spezielle Metall unter Berücksichtigung dieser Definition verstanden werden, wenn aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Unter "Grundmetallborid" und "Grundmetallboroverbindung" versteht man ein Reaktionsprodukt, das Bor enthält, welches durch die Reaktion zwischen Borkarbid und dem Grundmetall gebildet wurde, es schließt sowohl eine binäre Verbindung von Bor mit dem Grundmetall als auch eine ternäre oder Verbindung höherer Ordnung ein.

Unter "Grundmetallkarbid" versteht man ein Reaktionsprodukt, das Kohlenstoff enthält, welcher durch die Reaktion zwischen Karbid und dem Grundmetall gebildet wurde.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Lösung soll nachfolgend in mehreren Ausführungsbeispielen, anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Fig. 1: einen schematischen Aufriß im Querschnitt, der einen Grundmetallblock zeigt, welcher in ein Partikulatmaterial aus Borkarbid in einem feuerfesten Schmelz-

tiegel eingebettet ist, um nach der Erfindung bearbeitet zu werden;

Fig. 2: einen schematischen Aufriß im Querschnitt, der einen Grundmetallblock zeigt, welcher neben einer Vorform aus Borkarbid angeordnet und in ein träges Bett in einem feuerfesten Schmelztiegel eingebettet ist, um nach der Erfindung bearbeitet zu werden;

Fig. 3: eine Mikrofotografie in 1000facher Vergrößerung eines Schnittes durch einen keramischen Verbundkörper, der nach dem im Beispiel I beschriebenen Verfahren hergestellt wurde;

Fig. 4: eine Mikrofotografie in 1500facher Vergrößerung eines Schnittes durch einen keramischen Verbundkörper, der nach dem im Beispiel IV beschriebenen Verfahren hergestellt wurde;

Fig. 5: eine Mikrofotografie in 1500facher Vergrößerung eines Schnittes durch einen keramischen Verbundkörper, der nach dem im Beispiel VIII beschriebenen Verfahren hergestellt wurde;

Fig. 6: einen schematischen Aufriß in Schnittdarstellung, der eine Vorform im Kontakt mit einem Grundmetall zeigt, die sich beide in einem feuerfesten Behälter befinden und

Fig. 7: eine Grundansicht des in der Fig. 6 gezeigten Feuerfestbehälters.

Nach der vorliegenden Erfindung werden selbsttragende Keramikkörper unter Anwendung eines Grundmetallinfiltrations-

und -reaktionsprozesses (d. h., der reaktiven Infiltration) bei Vorhandensein von Borkarbid hergestellt. Ein Bett oder eine Masse von Borkarbid wird durch flüssiges Grundmetall infiltriert, und das Bett kann vollständig aus Borkarbid bestehen, was einen selbsttragenden Körper ergibt, der eine oder mehrere borhaltige Grundmetallverbindungen aufweist, wobei diese Verbindungen ein Grundmetallborid oder ein Grundmetallborokarbid oder beides einschließen und im typischen Fall auch ein Grundmetallkarbid enthalten können. Als Alternative dazu kann die zu infiltrierende Masse einen oder mehrere träge Füllstoffe enthalten, die mit dem Borkarbid gemischt wurden, um einen Verbundstoff durch reaktives Infiltrieren herzustellen, der aus einer Matrix von einer oder mehreren borhaltigen Verbindungen besteht und auch ein Grundmetallkarbid aufweisen kann. Bei beiden Ausführungsbeispielen kann das Endprodukt ein Metall als einen oder mehrere metallische Bestandteile des Grundmetalls enthalten. Außerdem kann es in einigen Fällen wünschenswert sein, dem Borkarbid ein Kohlenstoffdonatormaterial zuzusetzen (d. h., eine kohlenstoffhaltige Verbindung), wobei das Kohlenstoffdonatormaterial in der Lage ist, mit dem Grundmetall zu reagieren, um eine Grundmetall-Karbid-Phase zu bilden, wodurch die resultierenden mechanischen Eigenschaften des Verbundkörpers modifiziert werden. Die Konzentrationen der Reaktionsmittel und die Verfahrensbedingungen können geändert oder gesteuert werden, um einen Körper zu erhalten, der unterschiedliche Volumenprozentanteile von keramischen Verbindungen, Metall und/oder Porösität aufweist.

Allgemein formuliert, wird bei dem Verfahren nach dieser Erfindung eine Borkarbid aufweisende Masse neben oder in Kontakt mit einem Körper aus flüssigem Metall oder Metall-

Legierung gebracht, der in einer im wesentlichen inerten Umgebung innerhalb einer bestimmten Temperaturhülle geschmolzen wird. Die Metallschmelze infiltriert die Masse und reagiert mit dem Borkarbid, um ein oder mehrere Reaktionsprodukte zu bilden. Das Borkarbid ist, zumindest teilweise, durch das flüssige Grundmetall reduzierbar, um eine grundmetallborhaltige Verbindung, z. B. ein Grundmetallborid und/oder eine Grundmetallboroverbindung, unter den Temperaturbedingungen des Verfahrens zu bilden. Im typischen Fall wird auch ein Grundmetallkarbid gebildet, und in bestimmten Fällen wird ein Grundmetallborokarbid erzeugt.

Wenigstens ein Abschnitt des Reaktionsproduktes wird weiter mit dem Metall in Kontakt gehalten, und das flüssige Metall wird durch Docht- oder Kapillarwirkung zum unreaktierten Borkarbid gezogen oder transportiert. Dieses transportierte Metall bildet zusätzliches Grundmetallborid, -karbid und/oder -borokarbid, und die Bildung oder Entwicklung eines keramischen Körpers wird fortgesetzt, bis das Grundmetall oder das Borkarbid verbraucht sind oder bis die Reaktionstemperatur geändert wird, so daß sie außerhalb der Reaktionstemperaturhülle liegt. Die resultierende Struktur weist ein oder mehrere der folgenden Phasen auf, Grundmetallborid, Grundmetallboroverbindung, Grundmetallkarbid, Metall (worunter man in der vorstehenden Anwendung des Begriffs auch Legierungen und intermetallische Phasen versteht) oder Hohlräume oder deren Kombination, und diese verschiedenen Phasen können in einer oder mehreren Dimensionen untereinander verbunden sein, müssen aber nicht untereinander verbunden sein. Die Volumendfraktionen der borhaltigen Verbindungen (d. h., der Borid- und Boroverbindungen), der kohlenstoffhaltigen Verbindungen und der metallischen Phasen sowie der Grad der gegenseitigen

Verbindung können durch Änderung von einer oder mehreren Bedingungen gesteuert werden, beispielsweise der Anfangsdichte des Borkarbidkörpers, der relativen Mengen von Borkarbid und Grundmetall, Legierung des Grundmetalls, Verdünnung des Borkarbids mit einem Füllstoff, Temperatur und Zeit.

Außerdem kann durch Hinzufügen eines Kohlenstoffdonatormaterials (d. h., beispielsweise von Graphitpulver oder Kohlenstoffruß) zur Masse des Borkarbids das Verhältnis von Grundmetallborid/Grundmetallkarbid abgestimmt werden. Wenn beispielsweise Zirkonium als Grundmetall verwendet wird, kann das Verhältnis von ZrB_2/ZrC verringert werden (d. h., auf Grund des Zusatzes eines Kohlenstoffdonatormaterials in die Masse des Borkarbids wird mehr ZrC erzeugt).

Im typischen Fall ist die Masse des Borkarbids wenigstens etwas porös, so daß eine Dochtwirkung des Grundmetalls durch das Reaktionsprodukt auftreten kann. Die Dochtwirkung tritt offensichtlich entweder dadurch auf, daß jede Volumenänderung bei der Reaktion die Poren nicht vollständig abschließt, durch welche das Grundmetall weiter aufsteigen kann, oder dadurch, daß das Reaktionsprodukt auf Grund solcher Faktoren wie Oberflächenenergie für das flüssige Metall durchlässig bleibt, wodurch zumindest ein Teil der Korngrenzen für das Grundmetall durchlässig gemacht werden.

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel wird ein Verbundstoff durch den Transport von Grundmetallschmelze in eine Bettung von Borkarbid, das mit einem oder mehreren trägen Füllstoffen gemischt ist, hergestellt. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird Borkarbid in ein geeignetes Füllstoffmaterial einbezogen, das dann auf das oder in Kontakt mit dem flüssigen

Grundmetall gebracht wird. Die Anordnung kann in einem gesonderten Bett, das im wesentlichen unter Verfahrensbedingungen durch die Metallschmelze nicht benetzbar und nichtreaktiv mit dieser ist, ausgeführt werden. Das flüssige Grundmetall infiltriert das Borkarbid-Füllstoff-Gemisch und reagiert mit dem Borkarbid, um eine oder mehrere borhaltige Verbindungen zu bilden. Der resultierende selbsttragende Keramik-Metall-Verbundstoff ist im typischen Fall eine dichte Mikrostruktur, die aus einem Füllstoff besteht, der durch eine aus (einer) borhaltigen Verbindung(en) gebildete Matrix eingebettet wird, und die auch ein Metall und ein Karbid enthalten kann. Es ist nur eine geringe Menge an Borkarbid notwendig, um den reaktiven Infiltrationsprozeß zu fördern. So kann der Inhalt der resultierenden Matrix von einer vorwiegend aus metallischen Bestandteilen bestehenden Matrix mit bestimmten, für das Grundmetall charakteristischen Eigenschaften bis zu solchen Fällen variieren, in denen eine hohe Konzentration an Borkarbid im Verfahren eingesetzt wird, wodurch eine signifikante, borhaltige Verbindung(en) enthaltende Phase erzeugt wird, die zusammen mit vorhandenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen die Eigenschaften der Matrix bestimmt. Der Füllstoff kann dazu dienen, die Eigenschaften des Verbundstoffes zu verstärken, die Rohmaterialkosten des Verbundstoffes zu senken oder die Kinetik der Reaktionen zur Bildung von borhaltigen Verbindung(en) und/oder kohlenstoffhaltiger Verbindung zu mäßigen, wie auch die damit verbundene Rate der Wärmeentwicklung.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das zu infiltrierende Material in eine Vorform gebracht, die der Geometrie des gewünschten Verbundendproduktes entspricht. Anschließend führt die reaktive Infiltration der Vorform durch das flüssige Grundmetall zu einem Verbundkörper mit der Nettoform oder

annähernd der Nettoform der Vorform, wodurch die aufwendigen, abschließenden Bearbeitungs- und Fertigstellungsoperationen auf ein Minimum reduziert werden. Um das Ausmaß der abschließenden Bearbeitungs- und Finishing-Operationen zu verringern, kann die Vorform außerdem von einem Sperrmaterial umschlossen werden. Besonders nützlich ist die Verwendung einer Graphitform als Sperrmaterial für solche Grundmetalle wie Zirkonium, Titan oder Hafnium, wenn sie in Kombination mit Vorformen eingesetzt wird, die beispielsweise aus Borkarbid, Bornitrid, Bor und Kohlenstoff besteht. Außerdem wird durch Anordnung einer geeigneten Zahl von Durchgangslöchern mit einer bestimmten Größe und Form in der genannten Graphitform das Ausmaß der Porösität verringert, die im typischen Fall innerhalb eines Verbundkörpers auftritt, der nach der vorliegenden Erfindung hergestellt wird. Im typischen Fall wird eine Vielzahl von Löchern im Bodenabschnitt der Form oder dem Teil der Form angeordnet, zu dem hin das reaktive Infiltrieren erfolgt. Die Löcher wirken als Entlüftungsvorrichtungen, welche die Entfernung von beispielsweise Argongas ermöglichen, das in der Vorform eingeschlossen wurde, wenn die grundmetallreaktive Infiltrationsfront die Vorform infiltriert.

Nach der vorliegenden Erfindung wird ein selbsttragender Körper hergestellt durch die reaktive Infiltration eines flüssigen Grundmetalls mit Borkarbid, um einen polykristallinen, keramikhaltigen Körper zu bilden, der aus dem (den) Reaktionsprodukt(en) des Grundmetalls mit Borkarbid besteht und auch einen oder mehrere Bestandteile des Grundmetalls enthalten kann. Das Borkarbid, im typischen Fall unter Verfahrensbedingungen ein fester Stoff, hat vorzugsweise feine Partikulat- oder Pulverform. Die Umgebung oder Atmosphäre für das

Verfahren wird so gewählt, daß sie unter Verfahrensbedingungen relativ träge oder nichtreaktiv ist. Argon oder Vakuum wären beispielsweise geeignete Verfahrensatmosphären. Das resultierende Produkt besteht aus einer oder mehrerer der Komponenten (a) eines Grundmetallborids, (b) einer Boro-Verbindung, (c) in der Regel eines Grundmetallkarbids und (d) Metall. Die Bestandteile und Proportionen im Produkt sind wesentlich von der Wahl und Zusammensetzung des Grundmetalls und den Reaktionsbedingungen abhängig. Außerdem kann der produzierte selbsttragende Körper Porösität oder Hohlräume aufweisen.

Bei den bevorzugten Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung werden das Grundmetall und eine Masse oder Bettung aus Borkarbid so nebeneinander angeordnet, daß das reaktive Infiltrieren in Richtung auf und in die Bettung erfolgt. Die Bettung, die vorgeformt sein kann, kann ein Füllmaterial enthalten, beispielsweise einen verstärkenden Füllstoff, der unter Verfahrensbedingungen im wesentlichen inert ist. Das Reaktionsprodukt kann in die Bettung hineinwachsen, ohne diese im wesentlichen zu stören oder zu verschieben. Es sind also keine äußeren Kräfte erforderlich, welche die Anordnung der Bettung beschädigen oder stören könnten, und es sind keine unhandlichen oder kostspieligen Hochtemperatur-, Hochdruckverfahren und -einrichtungen erforderlich, um das Reaktionsprodukt herzustellen. Das reaktive Infiltrieren des Grundmetalls in das und mit dem Borkarbid, das vorzugsweise Partikulat- oder Pulverform hat, bildet einen Verbundstoff, der im typischen Fall aus einem Grundmetallborid und einer Grundmetallboro-Verbindung besteht. Wenn Aluminium das Grundmetall ist, kann das Produkt ein Aluminiumborkarbid enthalten (z. B. $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$), und es kann auch

Metall, z. B. Aluminium, einschließen und möglicherweise andere unreaktierte oder nichtoxydierte Bestandteile des Grundmetalls. Wenn Zirkonium das Grundmetall ist, besteht der resultierende Verbundstoff aus Zirkonborid und Zirkonkarbid. Im Verbundstoff kann außerdem Zirkoniummetall vorhanden sein.

Obwohl die vorliegende Erfindung nachstehend unter besonderer Bezugnahme auf bestimmte bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben wird, in denen das Grundmetall Zirkonium oder Aluminium ist, dient das nur der Veranschaulichung. Es können auch andere Grundmetalle verwendet werden wie Silizium, Titan, Hafnium, Lanthan, Eisen, Kalzium, Vanadium, Niobium, Magnesium, Chrom und Beryllium, und Beispiele für verschiedene dieser Grundmetalle werden unten gegeben.

Es wird auf die Fig. 1 Bezug genommen. Das Grundmetall 10 als Vorläufer, z. B. Zirkonium, wird zu einem Block, Strang, Stab einer Platte oder ähnlichem geformt. Das Metall ist zumindest teilweise in Borkarbidpartikulat 12, vorzugsweise mit einer Teilchengröße zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$, eingebettet. Diese Anordnung oder Gruppe wird durch ein träges Material 14, im typischen Fall in Partikulatform, umschlossen, das unter Verfahrensbedingungen nicht durch die Metallschmelze benetzbar und nicht mit diesem reaktiv ist, und sich in einem Schmelztiegel 16 oder einem anderen feuerfesten Behälter befindet. Die obere Fläche 18 des Grundmetalls kann exponiert sein, oder das Grundmetall kann vollständig durch das Borkarbid eingebettet oder von diesem umschlossen sein, und auch das Bett aus tragem Material 14 kann weggelassen werden. Diese Gruppe wird in einen Ofen gegeben und erhitzt; vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre wie Argon, über den Schmelzpunkt des Grundmetalls, aber vorzugsweise unter den

Schmelzpunkt des gewünschten Reaktionsproduktes, so daß ein Körper oder ein Bad flüssigen Metalls gebildet werden. Es ist davon auszugehen, daß sich der anwendbare Temperaturbereich oder die bevorzugte Temperatur nicht über dieses gesamte Intervall zu erstrecken brauchen. Der Temperaturbereich ist vor allem von solchen Faktoren wie Zusammensetzung des Grundmetalls und der gewünschten Phasen im resultierenden Verbundstoff abhängig. Flüssiges Metall berührt das Borkarbid, und es wird ein Grundmetallborid (z. B. Zirkondiborid) als Reaktionsprodukt gebildet. Bei fortgesetzter Einwirkung des Borkarbids wird das restliche flüssige Metall progressiv durch das Reaktionsprodukt in Richtung auf und in die Masse gezogen, die das Borkarbid enthält, um die fortgesetzte Bildung des Reaktionsproduktes an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Metall und dem Borkarbid zu ermöglichen. Das nach diesem Verfahren hergestellte Produkt enthält das (die) Reaktionsprodukt(e) des Grundmetalls mit dem Borkarbid, oder es kann einen Keramik-Metall-Verbundstoff bilden, der außerdem einen oder mehrere unreaktierte oder nichtoxydierte Bestandteile des Grundmetalls einschließt. Eine wesentliche Menge des Borkarbids wird reagiert, um das (die) Reaktionsprodukt(e) zu bilden, vorzugsweise beträgt diese Menge wenigstens etwa 50 % und im günstigsten Fall mindestens etwa 90 %. Die durch das Verfahren als Reaktionsprodukt gebildeten keramischen Kristallite können untereinander verbunden sein, müssen es aber nicht sein, aber vorzugsweise sind sie in drei Dimensionen untereinander verbunden, und die metallischen Phasen und mögliche Hohlräume im Produkt sind normalerweise wenigstens teilweise untereinander verbunden. Jede Porosität tendiert dazu, aus einer partiellen oder annähernd vollständigen Erschöpfung der grundmetallischen Phase zugunsten der Bildung von zusätzlichem Reaktionsprodukt zu resultieren

(wie das auch dann der Fall ist, wenn stöchiometrische Reaktionsmittel oder ein Überschuß an Borkarbid vorhanden sind), aber der volumenprozentuale Anteil der Hohlräume ist von solchen Faktoren wie Temperatur, Zeit, Typ des Grundmetalls und Porösität der Masse des Borkarbids abhängig.

Es wurde festgestellt, daß Produkte, die nach dieser Erfindung unter Verwendung von Zirkonium, Titan und Hafnium als Grundmetall hergestellt wurden, ein Grundmetallborid bilden, das durch eine plättchenartige Struktur gekennzeichnet ist. Diese Plättchen sind im typischen Fall nicht ausgerichtet oder willkürlich orientiert, wie aus den Fig. 3; 4 und 5 deutlich wird. Diese plättchenartige Struktur und die metallische Phase scheinen zumindest zu einem großen Teil die Ursache für die außerordentlich hohe Bruchzähigkeit dieses Verbundstoffes, von etwa $12 \text{ MPa m}^{1/2}$ oder mehr, zu sein, das Rißablenkung und/oder Ausziehmechanismen wirksam werden.

Nach einem anderen Gesichtspunkt der Erfindung wird ein selbsttragender Körper, einschließlich von Verbundkörpern, geschaffen, der eine Matrix des Reaktionsproduktes und, wahlweise, metallische Bestandteile aufweist, die einen im wesentlichen trägen Füllstoff einbetten. Die Matrix wird durch das reaktive Infiltrieren des Grundmetalls in ein Bett oder eine Masse des Füllstoffs, der gründlich mit dem Borkarbid gemischt ist, gebildet. Das Füllmaterial kann jede Größe oder Form haben, und es kann im Verhältnis zum Grundmetall in jeder Weise ausgerichtet sein, solange die Entwicklungsrichtung des Reaktionsproduktes hin zum Füllmaterial erfolgt und wenigstens einen Teil davon umschließt, ohne diese im wesentlichen zu stören oder zu verschieben. Der Füllstoff kann zusammengesetzt sein oder bestehen aus jedem geeigneten

Material, beispielsweise keramischen und/oder Metallfasern, kurzen Fasern (Whiskern), Partikulatstoffen, Pulvern, Stäben, Drähten, Drahtgewebe, feuerfestem Gewebe, Platten, Plättchen, einer vernetzten Schaumstruktur, massiven oder hohlen Kugeln usw. Ein besonders brauchbarer Füllstoff ist Aluminiumoxid, aber es können auch andere Oxide und keramische Füllstoffe in Abhängigkeit von den Ausgangsstoffen und den gewünschten Grundeigenschaften verwendet werden. Das Volumen des Füllstoffes kann eine lose oder gebundene Anordnung oder Gruppierung sein, wobei die Anordnung Zwischenräume, Öffnungen, eingefügte Räume oder ähnliches hat, damit das Füllmaterial für die Infiltration des flüssigen Grundmetalls durchlässig ist. Außerdem kann der Füllstoff homogen oder heterogen sein. Gegebenenfalls können diese Stoffe durch ein geeignetes Bindemittel (z. B. Avicil PH 105) gebunden werden, welches die Reaktionen dieser Erfindung nicht beeinträchtigt oder unerwünschte Restnebenprodukte im fertigen Verbundprodukt hinterläßt. Ein Füllstoff, der dazu neigt, während der Verfahrensdurchführung übermäßig mit dem Borkarbid oder dem flüssigen Metall zu reagieren, kann überzogen werden, um den Füllstoff für die Verfahrensumgebung inert oder träge zu machen. Beispielsweise tendiert Kohlefaser, wenn sie als Füllstoff in Verbindung mit Aluminium als Grundmetall eingesetzt wird, zur Reaktion mit dem flüssigen Aluminium, aber diese Reaktion kann vermieden werden, wenn die Faser zuerst überzogen wird, z. B. mit Aluminiumoxid.

Ein geeigneter feuerfester Behälter, der das Grundmetall und ein Bett oder eine Menge an Füllstoff aufnimmt, welcher mit entsprechend ausgerichteten Borkarbid gemischt ist, um das reaktive Infiltrieren des Grundmetalls in das Füllstoffbett und die richtige Entwicklung des Verbundkörpers zu ermögli-

chen, wird in einen Ofen gegeben, und diese Anordnung wird auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt des Grundmetalls erhitzt. Bei diesen erhöhten Temperaturen infiltriert das flüssige Grundmetall den durchlässigen Füllstoff in einem Dochtvorgang und reagiert mit dem Boroxid, wodurch der gewünschte keramische oder Keramik-Metall-Verbundkörper entsteht. Außerdem kann ein Sperrmaterial die Vorform umschließen, um die abschließenden Bearbeitungs- oder Oberflächenbehandlungsoperationen zu verringern. Die Verwendung einer Graphitform als Sperrelement für solche Grundmetalle wie Zirkonium, Titan oder Hafnium ist besonders günstig, wenn sie in Verbindung mit Vorformen aus beispielsweise Borkarbid, Bornitrid, Bor und Kohlenstoff eingesetzt wird. Außerdem wird dadurch, daß eine entsprechende Zahl von Durchgangslöchern mit einer bestimmten Größe und Form in der genannten Graphitform angeordnet wird, das Ausmaß der Porösität, die im typischen Fall in einem nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Verbundkörper auftritt, verringert. Im typischen Fall wird eine Vielzahl von Löchern im unteren Abschnitt der Form oder in dem Abschnitt der Form angeordnet, zu dem hin das reaktive Infiltrieren erfolgt. Die Löcher dienen als Lüftungselemente, welche die Ableitung von, beispielsweise, Argongas ermöglichen, das in der Vorform eingeschlossen wurde, wenn die grundmetallreaktive Infiltrationsfront die Vorform infiltriert. Die Fig. 6 und 7 zeigen eine Vorform 42 in Kontakt mit einem Grundmetallblock 43, die sich beide in einem feuerfesten Graphitbehälter 41 befinden. Der feuerfeste Graphitbehälter 41 hat einen Bodenabschnitt 44, in welchem sich eine Vielzahl von Durchgangslöchern 45 befinden, die als Lüftungselemente dienen. Die Durchgangslöcher 45 ermöglichen es, daß jedes in der Vorform eingeschlossene Gas (z. B. Argon) entweichen kann, wenn die grundmetall-

reaktive Infiltrationsfront die Vorform infiltriert (d. h., die reaktive Infiltrationsfront dringt in der Richtung des Pfeiles "A" in der Fig. 6 in die Vorform ein). Auf diese Weise kann die Porösität in dem gebildeten Verbundkörper verringert werden.

Ein Verbundstoff, der durch Anwendung dieser Erfindung hergestellt wurde, wird in der Fig. 2 gezeigt. Das Borkarbid wird zusammen mit jedem gewünschten inerten Füllstoff zu einer Vorform geformt, deren Form der gewünschten Geometrie des fertigen Verbundstoffes entspricht. Die Vorform 20 wird durch den Grundmetallvorläufer, das Grundmetall 10, überlagert, und die Anordnung wird durch den trägen Füllstoff, das Material 14, umschlossen, der sich im Schmelztiegel 16 befindet. Die obere Fläche 18 des Grundmetalls kann, muß aber nicht exponiert sein. Die Vorform 20 kann nach jeder einer breiten Vielzahl herkömmlicher Methoden zur Bildung keramischer Körper (beispielsweise uniaxiales Pressen, isostatisches Pressen, Schlickerguß, Sedimentationsguß, Bandguß, Spritzguß, Fadenwicklung bei Fasermaterialien usw.) in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Füllstoffes hergestellt werden. Das anfängliche Binden der Füllstoffteilchen, -whisker, -fasern oder ähnlichem kann vor dem reaktiven Infiltrieren durch leichtes Sintern oder durch die Verwendung verschiedener organischer oder anorganischer Bindemittel erreicht werden, welche den Prozeß nicht beeinträchtigen oder zu unerwünschten Nebenprodukten im Endprodukt führen. Die Vorform 20 wird mit ausreichender Formintegrität und Grünfestigkeit hergestellt und sollte für den Transport des flüssigen Metalls durchlässig sein, vorzugsweise durch eine Porösität zwischen etwa 5 und 90 Vol.-% und besser noch zwischen etwa 25 und 75 Vol.-%. Bei einem Aluminiumgrundmetall gehören zu

den geeigneten Füllstoffen beispielsweise Siliziumkarbid, Titandiborid, Aluminiumoxid und Aluminiumdodekaborid (neben anderen), und sie haben als Partikulatstoffe im typischen Fall eine Maschengröße von etwa 14 bis 1000, es kann aber mit jeder Mischung von Füllstoffen und Maschengrößen gearbeitet werden. Die Vorform 20 wird dann mit dem flüssigen Grundmetall an einer oder mehreren ihrer Oberflächen für eine ausreichende Zeitspanne in Kontakt gebracht, um die Infiltration der Matrix bis zu den Oberflächengrenzen der Vorform zu ermöglichen. Das Ergebnis dieser Vorformmethode ist ein Keramik-Metall-Verbundkörper mit einer Form, die annähernd oder genau die des gewünschten Endproduktes darstellt, wodurch die aufwendigen abschließenden Bearbeitungs- und Oberflächenbehandlungsoperationen auf ein Minimum reduziert werden oder wegfallen.

Es wurde festgestellt, daß die Infiltration des durchlässigen Füllstoffs durch das Grundmetall durch das Vorhandensein eines Borkarbids im Füllstoff gefördert wird. Es wurde festgestellt, daß eine geringe Menge der Borquelle wirksam ist, das Minimum kann aber von einer Reihe von Faktoren wie Typ und Teilchengröße des Borkarbids, Typ des Grundmetalls, Typ des Füllstoffs und Verfahrensbedingungen abhängig sein. So kann eine breite Schwankung der Borkarbidkonzentrationen im Füllstoff auftreten, aber je geringer die Konzentration des Borkarbids ist, desto höher ist der Volumenprozentsatz des Metalls in der Matrix. Wenn mit sehr geringen Mengen des Borkarbids gearbeitet wird, z. B. mit ein bis drei Gewichtsprozent auf der Grundlage des Gesamtgewichts von Borkarbid und Füllstoff, besteht die resultierende Matrix aus untereinander verbundenem Metall und einer begrenzten Menge an Grundmetallborid und Grundmetallkarbid, die im Metall dispergiert

sind. Bei Fehlen von Borkarbid kann die reaktive Infiltration des Füllstoffs u. U. nicht erfolgen, und die Infiltration ist möglicherweise nicht ohne besondere Verfahren, wie die Anwendung von äußerem Druck, um das Metall in den Füllstoff zu drücken, möglich.

Da in diesem Verfahren der Erfindung ein breiter Bereich von Borkarbidkonzentrationen im Füllstoff eingesetzt werden kann, ist es möglich, die Eigenschaften des fertigen Erzeugnisses durch Veränderung der Konzentration des Borkarbids und/oder der Zusammensetzung des Bettes zu steuern oder zu modifizieren. Wenn im Verhältnis zur Menge des Grundmetalls nur eine kleine Menge Borkarbid vorhanden ist, so daß die Masse eine niedrige Dichte des Borkarbids aufweist, werden die Eigenschaften des Verbundkörpers oder der Matrix durch die Eigenschaften des Grundmetalls dominiert, im typischsten Fall Dehnbarkeit und Zähigkeit, da die Matrix vorwiegend aus Metall besteht. Ein solches Produkt kann vorteilhaft für Anwendungen mit niedrigem oder mittleren Temperaturbereich sein. Wenn mit einer großen Menge an Borkarbid gearbeitet wird, wie beispielsweise, wenn (eine) Verbindung(en) mit Karbidteilchen dicht um einen Füllstoff gepackt sind oder einen hohen Prozentsatz des Raumes zwischen den Bestandteilen des Füllstoffs einnehmen, werden die Eigenschaften des resultierenden Körpers oder der Matrix durch das Grundmetallborid und möglicherweise vorhandenes Grundmetallkarbid dahingehend dominiert, daß der Körper oder die Matrix härter oder weniger dehnbar oder weniger zäh sind. Wenn die Stöchiometrie eng kontrolliert wird, um eine im wesentlichen vollständige Umwandlung des Grundmetalls zu erreichen, enthält das resultierende Produkt nur wenig oder kein Metall, was für Hochtemperaturanwendungen des Produktes von Vorteil sein kann.

Außerdem könnte die im wesentlichen vollständige Umwandlung des Grundmetalls besonders bei einigen Hochtemperaturanwendungen signifikant sein, da das Boridreaktionsprodukt stabiler als das Borkarbid dahingehend ist, daß das Borkarbid dazu neigt, mit restlichem oder unoxydierten Metall, z. B. Aluminium, das in dem Produkt vorhanden ist, zu reagieren. Wenn das gewünscht wird, kann elementarer Kohlenstoff mit dem Borkarbidbett gemischt werden oder mit der Borkarbid und einen Füllstoff enthaltenden Vorform. Dieser überschüssige Kohlenstoff, der im typischen Fall zwischen etwa 5 und 10 % des Gesamtgewichts der Einbettung ausmacht, reagiert mit dem Grundmetall, wodurch die im wesentlichen vollständige Reaktion des Metalls gewährleistet ist. Diese Reaktion des Metalls mit dem Kohlenstoff ist zu einem großen Teil von der relativen Menge des verwendeten Kohlenstoffs, dem Typ, z. B. Kohlenstoffruß oder Graphit, und der Kristallinität abhängig. Die Auswahl zwischen diesen extremen Eigenschaften kann äußerst wünschenswert sein, um den Anforderungen für unterschiedliche potentielle Anwendungen dieser Produkte gerecht werden zu können. Beispielsweise kann durch Zusetzen von etwa 5 bis 75 %, vorzugsweise von etwa 5 bis 50 % Kohlenstoffruß zu einer B_4C -Vorform und reaktives Infiltrieren der Vorform mit einem Zirkoniummetall das Verhältnis von ZrB_2/ZrC gesenkt werden (d. h., es wird mehr ZrC gebildet).

Außerdem kann elementares Bor dem Borkarbidbett (einschließlich einem Bett mit Füllstoff) zugesetzt werden, um das reaktive Infiltrieren zu erleichtern, besonders bei der Verwendung von Aluminium als Grundmetall. Eine solche Beimischung senkt die Kosten des Bettes im Verhältnis zu einem vollständig aus Borkarbid bestehenden Bett, führt zur Bildung eines Produktes, welches ein Borokarbid wie Aluminium-

borokarbid enthält, das bestimmte mit Aluminiumborid vergleichbare Eigenschaften besitzt, und verhindert die Bildung von Aluminiumkarbid, das bei Vorhandensein von Feuchtigkeit instabil ist und daher die strukturellen Eigenschaften des Produktes mindert. In der Beimischung reagiert das Grundmetall mit dem elementaren Bor, um vorzugsweise ein Metallborid zu bilden, aber es wird auch die Boro-Verbindung gebildet.

Zusätzliche Varianten in den Kenndaten und Eigenschaften des Verbundstoffes können durch Steuerung der Infiltrationsbedingungen geschaffen werden. Zu den Variablen, die manipuliert werden können, gehören Natur und Größe der Teilchen des Borkarbidmaterials und die Temperatur und Zeit der Infiltration. Beispielsweise führt das reaktive Infiltrieren mit großen Borkarbidteilchen und minimalen Einwirkungszeiten bei niedrigen Temperaturen zu einer partiellen Umwandlung des Borkarbids in Grundmetallbor- und Grundmetallkohlenstoffverbindung(en). Infolgedessen bleibt unreaktiertes Borkarbidmaterial in der Mikrostruktur, wodurch das Endprodukt für einige Zwecke wünschenswerte Eigenschaften erhalten kann. Eine Infiltration unter Einbeziehung von Borkarbidteilchen, hohen Temperaturen und längeren Einwirkungszeiten (vielleicht sogar Beibehaltung einer erhöhten Temperatur, nachdem die Infiltration abgeschlossen ist) tendiert dazu, eine im wesentlichen vollständige Umwandlung des Grundmetalls in das Grundmetallborid und Kohlenstoffverbindung(en) zu begünstigen. Vorzugsweise beträgt die Umwandlung des Borkarbids in das Grundmetallborid, die Grundmetallboro-Verbindung(en) und das Grundmetallkarbid wenigstens etwa 50 %, vorzugsweise wenigstens etwa 90 %. Die Infiltration bei hohen Temperaturen (oder eine anschließende Hochtemperaturbehandlung) kann auch zu einer Verdichtung einiger der Verbundmaterialbestandteile durch einen Sinterprozeß

führen. Außerdem kann, wie bereits festgestellt wurde, die Verringerung der Menge des verfügbaren Grundmetalls unter die zur Bildung der Bor- und Kohlenstoffverbindung(en) notwendigen Menge und die Füllung der resultierenden Zwischenräume im Material zu einem porösen Körper führen, der auch nützliche Anwendungen haben könnte. Bei einem solchen Verbundkörper kann die Porösität zwischen 1 und 25 % und gelegentlich sogar mehr betragen, und sie ist von mehreren Faktoren oder Bedingungen abhängig, wie sie oben aufgeführt wurden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die neuartigen Reaktionsprodukte dieser Erfindung und das Verfahren, nach der sie hergestellt werden. Diese Beispiele dienen jedoch nur der Veranschaulichung und sollen in keiner Weise den beanspruchten Rahmen der Erfindung einschränken. Für die Messung bestimmter Eigenschaften der bei diesen Beispielen hergestellten Spezimen wurden folgende Testverfahren angewendet:

Die Zimmertemperatur-Vierpunkt-Biegetests wurden in einer Instron-Prüfmaschine Modell 1123 unter Anwendung bekannter Verfahren durchgeführt. Die Spezimen waren Stäbe von 3 x 4 x 50 mm. Ihre Zugflächen erhielten einen Oberflächenschliff mit einer 500 Korn-Diamantrad, und die Ecken wurden angefaßt, um Splitter und andere Defekte auszuschalten. Die Stahlbiegehalterung hatte eine Innenspannweite von 20 mm und eine Außenspannweite von 40 mm. Die Biegefestigkeiten wurden aus den Bruchspitzenlasten und den Abmessungen von Spezimen und Halterung unter Anwendung der elastischen Trärgleichungen berechnet.

Die Bruchzähigkeit wurde durch Testen von Biegestäben mit

Abmessungen von 5 x 4 x 50 mm bestimmt. Eine V-Kerbe mit einem eingeschlossenen Winkel von 60° wurde in der Mittellänge der Spezimen mit einer 0,3 mm breiten Diamantscheibe maschinell bearbeitet. Dann wurden nach denselben Verfahren, wie sie für die Biegefestigkeit beschrieben wurden, Vierpunkt-V-Kerbe-Biegetests durchgeführt.

Die Dichte wurde durch Wägen und Messung von rechteckigen Blöcken bestimmt.

Das Elastizitätsmodul wurde durch bekannte Schallresonanzverfahren bestimmt. Die Proben waren etwa 5 x 4 x 45 mm groß und wurden alle durch eine Reihe von Diamantschneid- und -schleifoperationen maschinell bearbeitet. In jedem Stab wurden getrennt drei Vibrationsmodi stimuliert, der Torsionsmodus, der Biegemodus, senkrecht zur Breite von 5 mm und der Biegemodus, senkrecht zur Breite von 4 mm. In jedem Fall wurde die harmonische Grundresonanzfrequenz bestimmt. Die Biegeresonanzen ergaben Messungen des Elastizitätsmoduls (E), und die Torsionsresonanz ergab Messungen des Schermoduls (G).

Die Härte wurde unter Verwendung der A-Skala auf einem Rockwell-Härteprüfer und unter Anwendung bekannter Verfahren bestimmt. Ziel der Versuche war es, einen Härtewert zu erhalten, der repräsentativ für den Verbundstoff als ganzes Element ist, nicht für einzelne Phasenbereiche.

Beispiel I:

Eine Vorform von 50,8 mm im Quadrat mit einer Stärke von 9,525 mm wurde durch Vermischen von 95 % B_4C (1000 Korn) und 5 % eines organischen Bindemittels (Acrawax-C) und anschlies-

sendes Kaltpressen der Zusammensetzung in einer Stahlform mit der angegebenen Geometrie bei einem Druck von 5000 351,55 kp/cm^2 hergestellt. Darauf wurde oben eine Platte aus Zirkonium von 50,8 mm und einer Stärke von 9,525 mm und in Kontakt mit der Vorform gelegt, und die B_4C -Partikulatvorform und die gesamte Anordnung wurden in eine Graphitform gegeben.

Diese Gruppe, die aus der Graphitform und deren Inhalt bestand, wurde in einen widerstandsbeheizten Vakuumofen gegeben, der mit Argongas mit einem Strom von 2 l/min gespeist wurde. Die Gruppe wurde über einen Zeitraum von 2,5 Stunden von Zimmertemperatur auf 450 °C erhitzt, um das organische Bindemittel auszubrennen. Dann wurde sie über einen Zeitraum von fünf Stunden auf eine Solltemperatur von 1950 °C erhitzt und zwei Stunden lang bei 1950 °C gehalten. Man ließ die Gruppe 5 Stunden lang abkühlen, bevor sie aus dem Ofen genommen wurde.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen wurde, wurde das unreaktierte Zirkonium mechanisch von der Oberfläche der Anordnung durch Schleifen entfernt, und es wurde eine pulverisierte Probe des darunterliegenden keramischen Verbundstoffes entfernt und einer Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse erbrachte den Nachweis für das Vorhandensein von ZrB_2 ; ZrC und Zr . Weitere Versuche zeigten, daß der keramische Verbundstoff folgende Eigenschaften hatte; eine durchschnittliche Dichte von etwa 6,2 (g/cm^3); ein Elastizitätsmodul von 380 (GPa); eine Biegefestigkeit von 875 (MPa) und einen kritischen Spannungsintensitätsfaktor (Bruchfestigkeit) von 15 $\text{MPa m}^{1/2}$.

Fig. 3 ist eine Mikrofotografie in 1000facher Vergrößerung

ein s Querschnitts durch das Verbundprodukt, in welchem ZrB_2 unter dem Bezugszeichen 22, ZrC unter dem Bezugszeichen 24 und Zr unter dem Bezugszeichen 26 zu erkennen ist. In dieser Zusammensetzung erschien die ZrB_2 -Phase in Form von Plättchen, die nicht ausgerichtet oder willkürlich orientiert sind.

Beispiel II:

Ein Block aus Zirkonmetall mit einem Durchmesser von 12,7 mm und einer Höhe von 19,05 mm wurde in Borkarbidpartikulatmaterial (B_4C 99,7 %, 1 - 5 μm) eingebettet, das sich in einem Schmelztiegel aus Aluminiumoxid befand. Die Gruppe, die aus dem Aluminiumoxidschmelztiegel und dessen Inhalt bestand, wurde in einen Induktionsofen gegeben, dem Argongas mit einer Rate von 300 $\text{cm}^3/\text{Minute}$ zugeführt wurde. Die Gruppe wurde über eine Zeitspanne von 6 Minuten auf 1800 °C erhitzt (gemessen mit einem optischen Pyrometer) und dann 4 Minuten bei 1800 °C gehalten, bevor man sie abkühlen ließ.

Nachdem Die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, wurde eine pulverisierte Probe des resultierenden keramischen Verbundstoffs entnommen und einer Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse brachte den Nachweis für das Vorhandensein von ZrB_2 ; ZrC und Zr . Die ZrB_2 -Phase in diesem Verbundstoff hatte die Form von Plättchen.

Beispiel III:

Es wurde eine Vorform mit den Abmessungen 57,15 mm im Quadrat und 12,7 mm Stärke hergestellt durch Vermischen von 93 % Borkarbidteilchen (B_4C) mit einer Maschengröße von 320

und 7 % organischem Bindemittel (Avicil PH 105) und anschließendes Kaltpressen des Gemisches in einer Stahlform mit der angegebenen Geometrie bei einem Druck von $703,1 \text{ kp/cm}^2$. Oben auf die und in Kontakt mit der B_4C -Form wurde eine Aluminiumlegierung von 50,8 mm im Quadrat und einer Stärke von 12,7 mm mit der Bezeichnung 1100 gebracht, und die gesamte Anordnung wurde in Teilchen aus Aluminiumoxid (E38 Alundum, 90 Korn) eingebettet, die sich in einem feuerfesten Behälter befanden, wie das in der Fig. 2 veranschaulicht wird.

Die Gruppe, die aus dem feuerfesten Behälter und dessen Inhalt bestand, wurde über eine Periode von zehn Stunden auf eine Solltemperatur von 1200°C erhitzt, wozu ein widerstand-beheizter Vakuumofen verwendet wurde, dem ein Gasstrom von 1 l Argongas/min zugeführt wurde. Anschließend wurde die Temperatur von 1200°C 24 Stunden lang aufrechterhalten. Man ließ die Gruppe sechs Stunden abkühlen, dann wurde sie aus dem Ofen genommen.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, wurde das unreaktierte Aluminium auf der Oberfläche der Anordnung mechanisch entfernt, und eine kleine Menge des darunterliegenden keramischen Verbundstoffs wurde zu Pulver zerkleinert. Dieses Pulver wurde einer Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen, bei welcher das Vorhandensein von Al ; B_4C ; Al_2O_3 und $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ nachgewiesen wurde. Weitere Versuche zeigten, daß der resultierende keramische Verbundstoff folgende Eigenschaften hatte: eine Dichte von $2,58 \text{ g/cm}^3$; ein Elastizitätsmodul von 180 GPa; eine Härte von 46 (Rockwell A); eine Biegefestigkeit von $254 \pm 3 \text{ MPa}$ und eine Bruchzähigkeit von $10,2 \pm 0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Beispiel IV:

Eine Vorform mit den Abmessungen 57,15 mm im Quadrat und 12,7 mm Stärke wurde aus einer einheitlichen Mischung hergestellt, die aus 94 % B_4C/B (in einer Mischung von 50 % B_4C , 320 Maschengröße, und 50 % - $38 \mu m B$) und 6 % organischem Bindemittel (Avicil PH 105) bestand. Die Vorform wurde durch Kaltpressen des Gemischs in einer Stahlform mit der angegebenen Geometrie bei $703,1 \text{ kp/cm}^2$ hergestellt. Oben auf die und in Kontakt mit der B_4C/B -Partikulatvorform wurde eine mit 1100 bezeichnete Aluminiumlegierung mit den Abmessungen 50,8 mm im Quadrat und 12,7 mm Stärke gegeben, und die gesamte Anordnung wurde in Aluminiumoxidteilchen (38 Alundum, 24 Korn) gesetzt, die sich in einem feuerfesten Behälter befanden, wie das in der Fig. 2 gezeigt wird.

Die Gruppe, die aus dem feuerfesten Behälter und dessen Inhalt bestand, wurde in einen widerstandsbeheizten Röhrenofen gegeben, der mit einem Argongasstrom von $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ gespeist wurde, und über eine Zeitspanne von zehn Stunden auf eine Solltemperatur von 1200°C erhitzt und 36 Stunden bei 1200°C gehalten. Man ließ die Gruppe zehn Stunden abkühlen, bevor sie aus dem Ofen genommen wurde.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, wurde das unreaktierte Aluminium auf der Oberfläche der Anordnung mechanisch entfernt, und eine pulverisierte Probe des darunterliegenden keramischen Verbundstoffs wurde einer Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse zeigte, daß der keramische Verbundstoff $Al_3B_{12}C_2$ und eine unidentifizierte Phase bei einem "d"-Abstand (Gitterabstand) von 2,926; 2,679; 2,087; 1,84 und 1,745 Å mit einer relati-

von Intensität von 100; 36; 40; 20 bzw. 73 enthielt. Weitere Versuche ergaben, daß der Verbundstoff folgende Eigenschaften hatte: eine Dichte von $2,58 \text{ g/cm}^3$; ein Elastizitätsmodul von 215 GPa; eine Biegefestigkeit von $196 \pm 9 \text{ MPa}$ und eine Bruchzähigkeit von $8,1 \pm 0,3 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Beispiel V:

Eine Vorform mit den Abmessungen von 57,15 mm im Quadrat und 12,7 mm Stärke wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit der Ausnahme, daß das einheitliche Gemisch in diesem Fall zu 94 % aus $\text{B}_4\text{C/B}$ (in einer Mischung von 50 % B_4C , Maschengröße 320, und 50 % B, $38 \mu\text{m}$ und feiner) und zu 6 % aus dem gleichen Bindemittel bestand. Auf die und in Kontakt mit der $\text{B}_4\text{C/B}$ -Partikulatvorform wurde eine Platte der Aluminiumlegierung Al-10Si-3Mg (10 % Si, 3 % Mg, der Rest Al) mit den Abmessungen 50,8 mm im Quadrat und 12,7 mm Stärke gegeben, und die gesamte Anordnung wurde in Aluminiumoxidteilchen (38 Alundun, 24 Korn) eingebettet, die sich in einem feuerfesten Behälter befanden, wie das in der Fig. 2 gezeigt wird.

Die Gruppe, die aus dem feuerfesten Behälter und dessen Inhalt bestand, wurde in einen widerstandsbeheizten Vakuumofen gegeben, der mit einem Strom von 1 l/min Argongas gespeist wurde. Sie wurde über eine Zeitspanne von zehn Stunden auf eine Solltemperatur von 1200°C erhitzt und zwölf Stunden lang bei 1200°C gehalten. Man ließ die Gruppe fünf Stunden lang abkühlen, bevor sie aus dem Ofen genommen wurde.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, wurde das unreaktierte Aluminium auf der Oberfläche der Anordnung

mechanisch entfernt, und es wurde eine pulverisierte Probe des darunterliegenden keramischen Verbundstoffs genommen und einer Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse zeigte, daß der keramische Verbundstoff Al ; Si ; B_4C ; $\beta\text{-AlB}_{12}$; Al_2O_3 und $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ enthielt. Weitere Versuche zeigten, daß der Verbundstoff die folgenden Eigenschaften hatte: Dichte von $2,55 \text{ g/cm}^3$; Elastizitätsmodul von 213 GPa; eine Härte von 57 (Rockwell A); eine Biegezugfestigkeit von $231 \pm 31 \text{ MPa}$ und eine Bruchzähigkeit von $9,1 \pm 0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Beispiel VI:

Ein zu 99,64 % reiner Titanmetallblock (Güte 2) mit den Abmessungen von 15,875 mm Durchmesser und 19,05 mm Höhe wurde in Borkarbidpartikulat (B_4C 99,7 %, $1 - 5 \mu\text{m}$) eingebettet, das sich in einem Schmelztiegel aus Aluminiumoxid befand. Die Baugruppe, die aus dem Aluminiumoxidschmelztiegel und dessen Inhalt bestand, wurde in einen Induktionsofen gegeben, dem Argongas mit einer Rate von $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ zugeführt wurde. Die Gruppe wurde bis zu dem Punkt erhitzt, an dem das Titan schmolz (etwa $1700^\circ - 1750^\circ\text{C}$, gemessen mit einem optischen Pyrometer), über eine Zeitspanne von vier Minuten. Anschließend ließ man sie abkühlen.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, wurde eine pulverisierte Probe des resultierenden keramischen Verbundstoffs entnommen und der Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse zeigte das Vorhandensein von TiB_2 ; TiB ; TiC und Ti .

Fig. 4 ist eine Mikrofotografie in 1500facher Vergrößerung eines Querschnitts durch das Verbundprodukt, welche TiB_2 als

Bezugszeichen 28, TiB als Bezugszeichen 30, TiC als Bezugszeichen 32 und Ti als Bezugszeichen 34 zeigt. Die TiB_2 -Phase erscheint in plättchenartiger Struktur.

Beispiel VII:

Eine zylindrische Probe aus zu 99,64 % reinem Titan (Güte 2) mit einem Durchmesser von 15,875 mm und einer Länge von 19,05 mm wurde in Borkarbid (1000 Korn) eingebettet, das sich in einem Schmelztiigel aus Aluminiumoxid befand. Die Gruppe, die aus dem Aluminiumoxidschmelztiigel und dessen Inhalt bestand, wurde in einen widerstandsbeheizten Vakuumofen gegeben, in den Argongas mit einer Rate von $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ floß. Die Gruppe wurde über eine Zeitspanne von 3 Stunden auf eine Solltemperatur von 1750°C erhitzt und dann 3 Stunden und 20 Minuten lang bei 1750°C gehalten.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden und abgekühlt war, wurde eine pulverisierte Probe des resultierenden keramischen Verbundprodukts genommen und der Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse verwies auf das Vorhandensein von TiB_2 ; TiC und Ti_3B_4 .

Beispiel VIII:

Ein Block aus zu 98,20 % reinem Hafniummetall mit einem Durchmesser von 9,525 mm und einer Höhe von 19,05 mm wurde in Borkarbidpartikulat (- 325 Maschengröße) eingebettet, das sich in einem Schmelztiigel aus Aluminiumoxid befand. Die Gruppe, die aus dem Aluminiumoxidschmelztiigel und dessen Inhalt bestand, wurde in einen Induktionsofen gegeben, dem ein Gas zugeführt wurde, das zu 1 % aus Wasserstoff und zu

99 % aus Argon bestand und mit einer Rate von $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ floß. Die Gruppe wurde über einen Zeitraum von 8 Minuten auf 2300°C (gemessen mit einem optischen Pyrometer) erhitzt. Danach ließ man die Gruppe abkühlen.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen worden war, zeigte die Untersuchung der genommenen Probe, daß dort, wo sich der Hafniumblock befunden hatte, ein sehr sauberer zylindrischer Hohlraum entstanden war. Das weist darauf hin, daß die Fähigkeit der Formreplikation bei diesem System gut ist. Eine pulverisierte Probe des keramischen Verbundproduktes, das bei diesem Experiment hergestellt worden war, wurde genommen und der Röntgen-Diffraktionsanalyse unterzogen. Diese Analyse brachte den Nachweis für das Vorhandensein von HfB_2 ; HfC ; Hf und geringfügigen Mengen von B_4C .

Fig. 5 ist eine Mikrofotografie in 1500facher Vergrößerung eines Querschnitts durch das Verbundprodukt und zeigt HfB_2 als Bezugszeichen 36, HfC als Bezugszeichen 38, B_4C als Bezugszeichen 40 und Hf als Bezugszeichen 42'. HfB_2 hatte eine plättchenartige Struktur.

Wie oben beschrieben wurde, können andere Grundmetalle, unterschiedliche Konzentrationen der Ausgangsstoffe und andere Abweichungen wie Dichte der Packung, Art der Borkarbidteilchen, Zeit und Temperatur genutzt werden, um das Endprodukt zu ändern oder zu steuern. Materialien dieses Typs wären für solche Anwendungen wie Motorkomponenten von Nutzen.

Beispiel IX:

Eine Vorform mit den Abmessungen von 50,8 mm im Quadrat und

12,7 mm Stärke wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie im Beispiel I hergestellt. Die Vorform bestand jedoch zu etwa 95 % aus B_4C (1000 Korn) und zu etwa 5 % aus Kohlenstoffruß (991-UP), der sowohl als Kohlenstoffdonatormaterial als auch als Bindemittel diente. Genauer formuliert, wurde die Vorform durch Kaltpressen der gemischten Ausgangsstoffe in einer Stahlform mit einem Druck von etwa $70,31 \text{ kp/cm}^2$ hergestellt. Eine Platte aus Zirkoniumgrundmetall von 50,8 mm Fläche im Quadrat und 9,525 mm Stärke (Güte 702 Zr) wurde oben auf die und in Kontakt mit der kaltgepreßten B_4C -Vorform gebracht. Die gesamte Anordnung wurde dann in eine Graphitform gegeben, wie das in der Fig. 6 gezeigt wird. Ganz speziell wurde die B_4C -Vorform, die Vorform 42, mit einem Zirkoniumgrundmetallblock, dem Grundmetallblock 43, in Kontakt gebracht, die sich beide in einem feuerfesten Graphitbehälter 41 (Güte ATJ) befanden, wobei der Graphitbehälter 41 Durchgangslöcher 45 aufweisen kann, aber nicht muß.

Die Gruppe, die aus der Graphitform und deren Inhalt besteht, wurde in einen widerstandsgeheizten Vakuumofen gegeben. Der Ofen wurde zuerst bei Zimmertemperatur auf einen Druck von 1×10^{-4} Torr evakuiert und dann wieder mit Argon gefüllt. Anschließend wurde der Ofen auf einen Druck von etwa 1×10^{-2} Torr evakuiert und danach über eine Zeitspanne von etwa 30 Minuten auf eine Temperatur von etwa 250°C erhitzt. Dann wurde der Ofen mit einer Rate von 100°C/h von etwa 250°C auf etwa 450°C erhitzt. Die Ofenkammer wurde wieder mit Argon gefüllt, das mit einer Rate von etwa 1 l/min floß, und wurde bei einem Druck von etwa $14,062 \times 10^{-2} \text{ kp/cm}^2$ gehalten. Der Ofen wurde über eine Zeitspanne von fünf Stunden auf eine Temperatur von etwa 1900°C erhitzt und dann etwa zwei Stunden lang bei etwa 1900°C gehalten. Dann wurde der Ofen über

etwa fünf Stunden abgekühlt.

Nachdem die Gruppe aus dem Ofen genommen wurde, wurde an dem Verbundkörper eine quantitative Bildanalyse durchgeführt. Dabei wurde speziell festgestellt, daß das Verhältnis von $\text{ZrB}_2\text{C}/\text{ZrC}$ etwa 1,03 betrug, diese Bestimmung erfolgte experimentell. Dieses Verhältnis kann mit einem Standardverhältnis von ZrB_2/ZrC verglichen werden, daß etwa 1,39 beträgt (d. h., das Verhältnis von ZrB_2/ZrC in einer Vorform, der kein Kohlenstoff zugesetzt worden war). Demzufolge ist es klar, daß das ZrB_2/ZrC -Verhältnis durch den Zusatz eines Kohlenstoffdonatormaterials zu einer B_4C -Vorform vor dem reaktiven Infiltrieren der Vorform abgestimmt werden kann.

Beispiel X:

Eine Vorform mit den Abmessungen 50,8 mm im Quadrat und 9,525 mm Stärke wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie im Beispiel I hergestellt. Die Vorform bestand zu etwa 95 % aus B_4C (1000 Korn) und etwa 5 % organischem Bindemittel (Acra-wax-C). Die Vorform wurde durch Kaltpressen der gemischten Ausgangsmaterialien bei $351,55 \text{ kp/cm}^2$ in einer Stahlform hergestellt. Oben auf die und in Kontakt mit der kaltgepreßten Vorform aus B_4C wurde eine 9,525 mm starke Zirkoniumgrundmetallplatte von 50,8 mm im Quadrat (Güte 702 Zr) aufgelegt. Die gesamte Anordnung wurde dann in eine Graphitform (Güte ATJ) gegeben, wie das in der Fig. 6 gezeigt wird. Außerdem wies ein unterer Bodenabschnitt 44 des Graphitbehälters 41 eine Vielzahl von Durchgangslöchern 45 auf. Die ungefähren Abmessungen des unteren Bodenabschnittes 44 betrugen etwa 50,8 mm x 50,8 mm. Im Bodenabschnitt 44 des Graphitbehälters 41 befanden sich neun Durchgangslöcher, jedes mit einem

Durchmesser von etwa 1,5875 mm.

Die Gruppe, die aus der Graphitform und deren Inhalt besteht, wurde in einen widerstandsbeheizten Vakuumofen gegeben. Der Ofen wurde zuerst bei Zimmertemperatur auf einen Druck von 1×10^{-4} Torr evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt. Dann wurde der Ofen auf einen Druck von etwa 1×10^{-2} Torr evakuiert und danach auf eine Temperatur von etwa 250 °C über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten erhitzt. Danach wurde der Ofen mit einer Rate von 100 °C/h von etwa 250 °C auf etwa 450 °C erhitzt. Der Ofen wurde wieder mit Argon gefüllt, das dann weiter mit einer Rate von etwa 2 l/min floß, und es wurde ein Druck von etwa $14,062 \times 10^{-2}$ kp/cm² aufrechterhalten. Der Ofen wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden auf eine Temperatur von etwa 1900 °C erhitzt und etwa zwei Stunden bei etwa 1900 °C gehalten. Dann wurde der Ofen über etwa fünf Stunden abgekühlt.

Für Vergleichszwecke wurde eine identische Anordnung geschaffen, bei der aber im unteren Abschnitt der Graphitform keine Durchgangslöcher vorhanden waren.

Nachdem die einzelnen Gruppen aus dem Ofen genommen worden waren, wurde ein Vergleich des Ausmaßes der Porösität in jedem der Verbundkörper vorgenommen. Es wurde festgestellt, daß der Umfang der Porösität in dem Verbundkörper, der mit einer Graphitform mit Durchgangslöchern hergestellt worden war, geringer war als der Umfang der Porösität in einem Verbundkörper, der mit einer Graphitform ohne Durchgangslöcher hergestellt worden war. Es ist folglich leicht ersichtlich, daß die Anbringung von Durchgangslöchern in einer Graphitform die Menge der Porösität in einem Verbundkörper, der durch reaktives Infiltrieren eines Grundmetalls in eine B₄C-Vorform hergestellt wird, verringern kann.

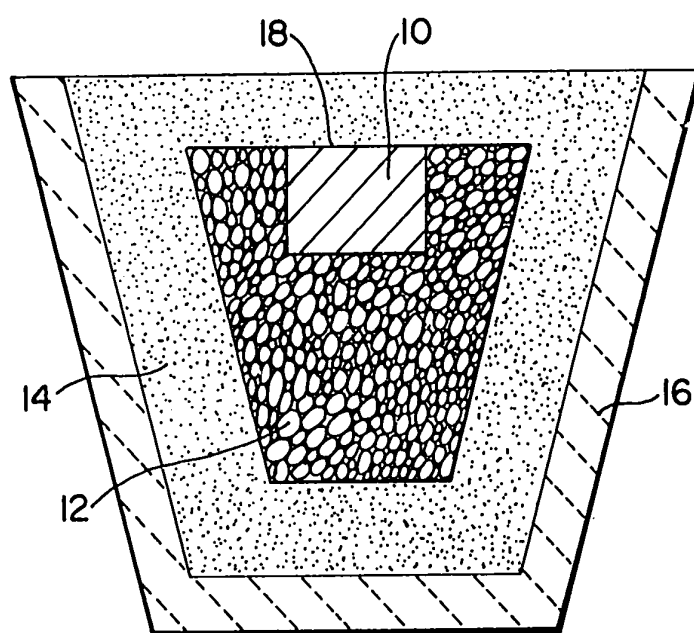


Fig. 1

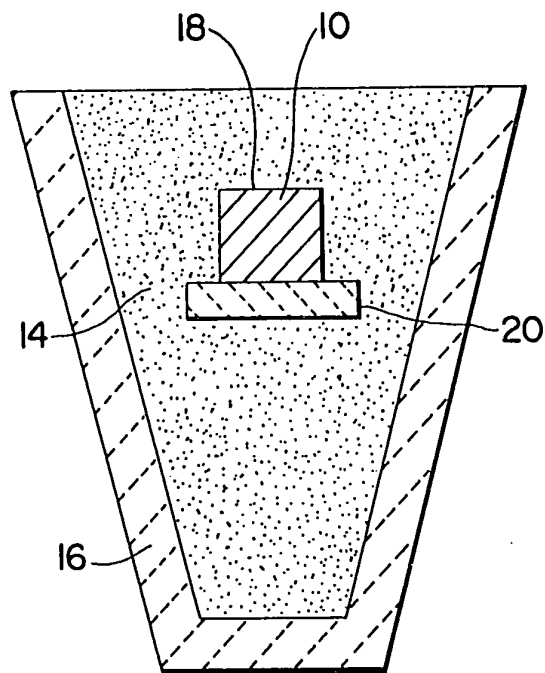


Fig. 2

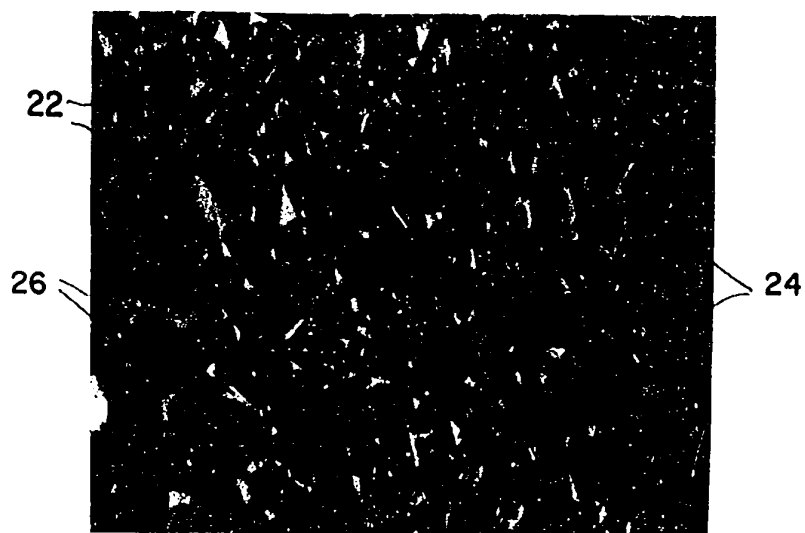


Fig. 3

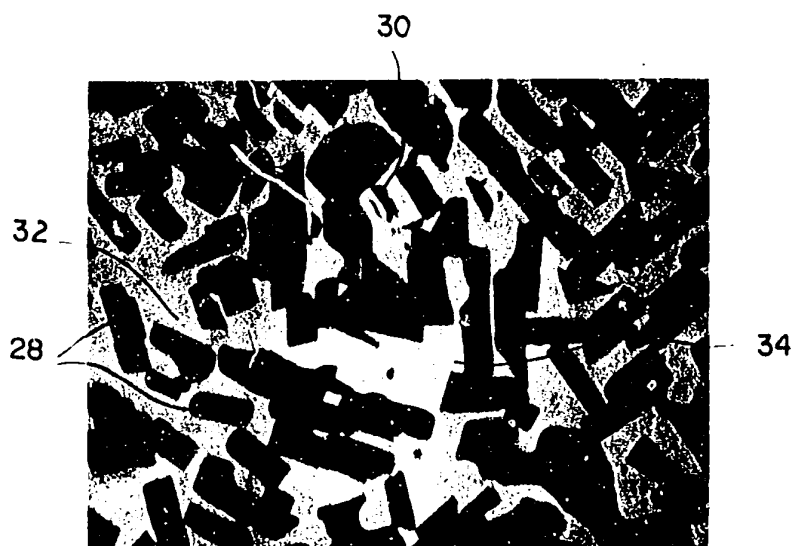


Fig. 4

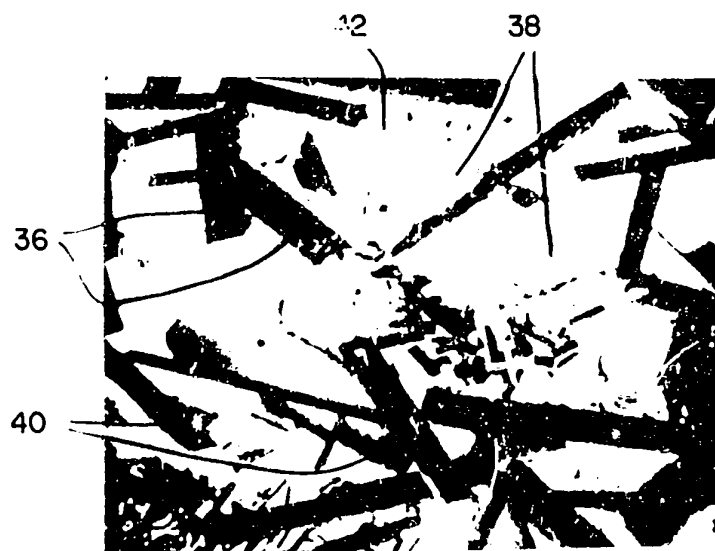


Fig. 5

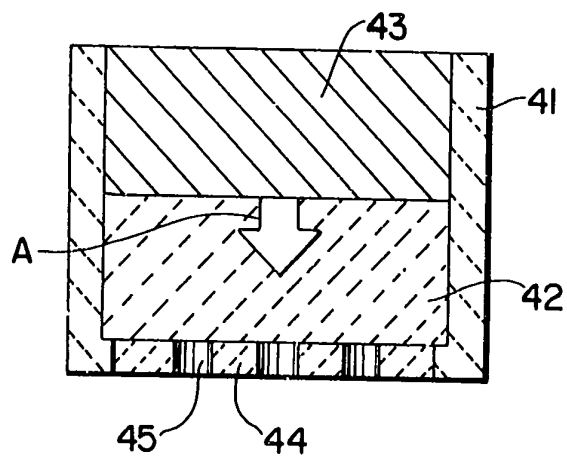


Fig. 6

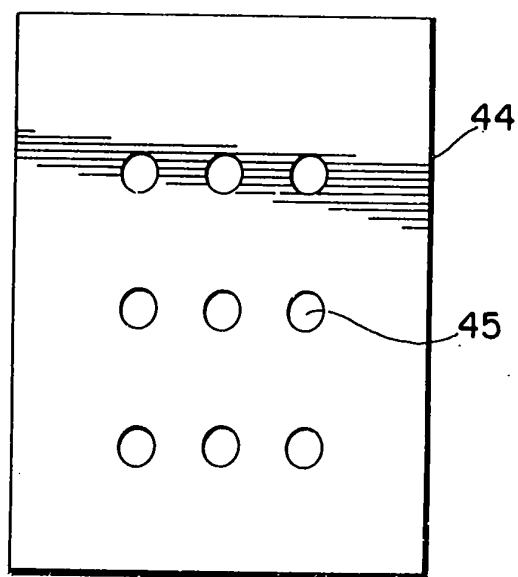


Fig. 7