



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 149628**

[C] (45) **PATENT MEDDELT**
23. MAI 1984

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/56, 35/58

(21) Patentsøknad nr. 830822

(22) Inngivelsesdag 09.03.83

(24) Løpedag 22.06.81

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr. 812121

(71)(73) Søker/Patenthaver KENNECOTT CORPORATION,
Ten Stamford Forum,
Stamford, CT 06904, USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 28.12.81

(44) Utlegningsdag 13.02.84

(72) Oppfinner YORIHURO MURATA, North Tonawanda, NY,
GARY WILLIAM WEBER, Amherst, NY, USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.06.80, USA, nr 161726.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE TIL FREMSTILLING AV
EN SINTRET KERAMISK KOMPOSITARTIKKEL.

(57) Sammendrag Fremgangsmåte til fremstilling av en sintret ke-
ramisk kompositartikkel med følgende
trinn:

- a) Man blander fra 5 til 95 vektdele silisiumkarbid med partikkelstørrelse under 1 μm , fra 5 til 95 vektdele findelt titandiborid, fra 0,5 til 5,0 vektdele karbon eller et karbonkildemateriale og fra 0,2 til 3,0 vektdele av et sintringshjelpemiddel,
- b) man former blandingen til et usintret legeme med artikkelens form, og
- c) man frysetørker og deretter vakuumentørker det usintrede legeme, og
- d) man sintrer legemet under hovedsakelig trykløse betingelser i en inert atmosfære for fremstilling av en sintret artikkel bestående av silisiumkarbid og titandiborid.

Sintringen utføres fortrinnsvis ved temperaturer mellom 1 900°C og 2 200°C.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av en sintret keramisk kompositt-artikkel basert på silisiumkarbid og titandiborid, hvilken særlig kan anvendes for elektroder ved raffinering av aluminium eller for-forbrenningskammere og bikakestrukturer, såsom de som anvendes i automobil-avløpsreguleringsenheter.

Silisiumkarbid, en krystallinsk forbindelse av silisium og karbon, har lenge vært kjent for sin hardhet, sin styrke og sin høye oksydasjons- og korrosjonsmotstand. Silisiumkarbid har en lav utvidelseskoeffisient, gode varmeoverførings-egenskaper og høy styrke ved forhøyede temperaturer. I de senere år er det blitt utviklet fremgangsmåter til fremstilling av silisiumkarbid-legemer med høy densitet ut fra silisiumkarbid-pulver. Fremgangsmåtene innbefatter reaksjonsbinding, kjemisk dampavsetning, varmpressing og trykkløs sintring (hvor artikkelen først formes og deretter sintres under hovedsakelig trykkløse betingelser). Eksempler på disse metoder er beskrevet i US-patent nr.

3 852 099, 3 853 566, 3 954 483, 3 960 577, 4 080 415, 4 124 667 og 4 179 299. De sintrede silisiumkarbid-legemer med høy densitet som erholdes, er meget gode konstruksjonsmaterialer og finner anvendelse ved fremstilling av komponenter for turbiner, varmeveksler-enheter, pumper og annet utstyr eller verktøy som utsettes for store slitasje-påkjenninger og/eller høye temperaturer.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med foretrukne utførelsesformer er angitt i kravene, og det vises til disse.

De sintrede komposittartikler fremstilles av binære blandinger av silisiumkarbid og titandiborid ved at man først blander findelt silisiumkarbid, karbon eller et karbonkildemateriale, et densifiserings- eller sintrings-hjelpemiddel, og findelt titandiborid, gir blandingen den ønskede form og deretter oppvarmer den til tilstrekkelig høye temperaturer til å danne en sintret keramisk artikkel av silisiumkarbid og titandiborid.

Silisiumkarbid-bestanddelen kan hensiktsmessig velges fra alfa- eller beta-silisiumkarbid. Blandinger av alfa-fase- og beta-fase-materiale kan anvendes. Silisiumkarbid-utgangsmaterialet krever ingen separasjon eller rensning av faser for oppnåelse av et sintringsdyktig materiale. Mindre mengder av amorf silisiumkarbid kan innbefattes uten skadelig virkning. Silisiumkarbid-bestanddelen anvendes i findelt form. Et egnet findelt

materiale kan fremstilles ved knusing, kulemøllemaling eller jet-maling av større partikler av silisiumkarbid, med påfølgende klassifisering eller fraskillelse av en bestanddel som er egnet for anvendelse i henhold til oppfinnelsen. Silisiumkarbid-utgangsmaterialet har fortrinnsvis en maksimal partikkelstørrelse på ca. 5 μm og en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,10 - 2,50 μm . Det er vanskelig å oppnå nøyaktig partikkelstørrelsesfordeling for silisiumkarbid-pulveret med en partikkelstørrelse under ca. 1 μm , og overflatearealet kan derfor anses relevant ved bestemmelse av om et materiale er egnet. De foretrukne silisiumkarbid-partikler til bruk i pulvermaterialet har således et overflateareal mellom 1 og 100 m^2/g . Innenfor dette område er det mer foretrukket at overflatearealet av partiklene ligger mellom 2 og 50 m^2/g , og innenfor dette område er et område mellom 2 og 20 m^2/g blitt funnet å være særlig godt egnet.

Karbonet eller karbonkilde-materialet som anvendes i utgangsblandingen, tilfører reagerbart karbon til blandingen som skal sintres. Karbon-bestanddelen letter den påfølgende sintningsoperasjon og bidrar til å redusere de mengder av oksyder som ellers ville finnes i det ferdige sintrede produkt. I et mer foretrukket område er det reagerbare karbon tilstede i mengder mellom 2,0 og 5,0 vektprosent, beregnet på silisiumkarbidet. Væskeformige organiske materialer eller oppløsninger eller suspensjoner av organiske materialer kan anvendes som karbonkilde. Særlig godt egnet er furfurylalkohol og harpiksmaterialer som også virker som et temporært bindemiddel under den innledende kaldpressingsoperasjon, som etterlater et karbonresiduum i det dannede legeme etter oppvarming. Et harpiksmateriale som spesielt anvendes i henhold til oppfinnelsen, er en væskeformig varmeherdnende fenol-formaldehyd-harpiks, av den type som leveres av Varcum Chemical Division of Reichhold Chemicals, Inc. under varemerket "Varcum" B-178. Disse karboniserbare organiske materialer gir i alminnelighet fra ca. 30 til ca. 50% av sin opprinnelige vekt som reagerbart karbon. Om det ønskes kan både en karbonkilde, såsom petrolkoks, findelt grafitt eller kjørnøk, og et karboniserbart bindemiddel innbefattes i blandingen. Mest foretrukket og egnet er varmeherdnende harpiksmaterialer som virker både som bindematerialer og som en karbonkilde.

De densifiserings- eller sintrerings-hjelpemidler som er

egnet til bruk i henhold til oppfinnelsen, er beskrevet i teknikkens stand, f.eks. i US-patent nr. 4 080 415, 4 124 667 og 4 179 299. Bor eller borholdige forbindelser er foretrukne densifiseringsmidler. Eksempler på egnede borholdige hjelpemidler er borkarbid, bornitrid, boroksyd, aluminium-diborid, metallisk bor og silisium-heksaborid. Densifiseringsmidler er i alminnelighet effektive i området fra 0,2 til 3,0 vektprosent. Et særlig godt egnet densifiseringsmiddel for oppfinnelsens formål er B_4C . Sintreringshjelpemiddelet kan, helt eller delvis, tilsettes ved at man utfører sintreringsprosessen i en atmosfære av et sintreringshjelpemiddel, eksempelvis bor.

Den egnede titandiborid-startbestanddel med partikkelstørrelser under $1 \mu m$ og tilfredsstillende renhet kan fremstilles ved behandling av kommersielt tilgjengelig titandiborid eller ved reaksjon mellom høyrent titandioksyd, B_2O_3 og karbon ved forhøyede temperaturer og maling av titandiborid-produktet til et findelt produkt. Titandiborid-bestanddelen anvendes fortrinnsvis i et partikkelstørrelses-område tilsvarende det størrelsesområde som er beskrevet ovenfor for silisiumkarbidbestanddelen.

Silisiumkarbid- og titandiborid-bestanddelene kan inneholde mindre mengder av forurensninger, såsom jern, kalsium, magnesium og aluminium, uten skadelig virkning på produktet.

Bestanddelene blandes grundig til en intim blanding og formes, hensiktsmessig ved koldformning eller -pressing, ved trykk mellom ca. 422 og $1\,406 \text{ kp/cm}^2$, mer foretrukket mellom 844 og $1\,266 \text{ kp/cm}^2$, til et usintret legeme. Dette blir så behandlet i ovn ved temperaturer mellom ca. $1\,900^\circ C$ og $2\,200^\circ C$ under hovedsakelig trykkløse betingelser, hvorved silisiumkarbid-bestanddelen sintres og en sintret keramisk komposittartikkel erholdes bestående av silisiumkarbid og titandiborid. Disse sintrede keramiske artikler har typisk densiteter mellom ca. 85 og ca. 98% av den teoretiske densitet for silisiumkarbid/titandiborid-kompositter (basert på $3,21 \text{ g/cm}^3$ og $4,50 \text{ g/cm}^3$ for henholdsvis SiC og TiB_2).

Foruten å være harde og tette har de keramiske komposittartikler som oppnås ifølge oppfinnelsen mange andre ønskede egenskaper, idet de er seige, motstandsdyktige mot slitasje, abrasjons-resistente og motstandsdyktige mot de fleste syrer og alkalier. Artiklenes varmesjokk-resistens øker med økende titan-

diborid-innhold, idet artikler med høyt titaninnhold har en spesielt fremragende varmesjokk-resistens.

De sintrede keramiske kompositt-artikler som inneholder høye andeler av titandiborid, såsom mellom 65 og 95 vektprosent, mer spesielt mellom 80 og 95 vektprosent, er ganske godt elektrisk ledende, idet de i alminnelighet har en elektrisk motstand under 0,2 ohm-cm, og er egnet som elektriske tenningskontakter. Artiklene er også meget motstandsdyktige mot korrosjon som skyldes smeltet aluminium eller smeltede aluminiumlegeringer. De er således godt egnet til bruk som strømledende elementer i kontakt med smeltet aluminium eller legeringer derav, som elektroder ved raffinering av aluminium. Ennvidere er artiklene også egnet som deler av pumper til bruk ved pumping av smeltet aluminium eller legeringer derav, eksempelvis stempler, sylindere og skovlhjul.

De sintrede keramiske komposittartikler som inneholder høye andeler av silisiumkarbid, såsom mellom 50 og 95 vektprosent, mer spesielt mellom 80 og 95 vektprosent, er kjennetegnet ved høy densitet og høy styrke, idet de typisk har en bøyingsfasthet på ca. 3 500 kp/cm². Artiklene oppviser overraskende en særdeles høy motstand mot varmesjokk og er spesielt godt egnet for fremstilling av for-forbrenningskammere til bruk i dieselmotorer, eller bikake-strukturer, såsom de som anvendes i automobil-avløpsreguleringsenheter, som krever en kombinasjon av høy styrke og høy motstand mot varmesjokk. Slike bikake-strukturer har typisk forskjellige cellekonfigurasjoner, med cellebredder varierende mellom ca. 0,075 og ca. 5,0 cm, veggtykkelser mellom ca. 0,0025 og ca. 0,25 cm, og lengder mellom ca. 2,5 og ca. 60 cm. Slike strukturer fremstilles vanligvis ved ekstrudering. De foreliggende materialer er godt egnet for slike formningsprosesser og gir et bikake-produkt med høy mekanisk styrke og utmerket varmesjokkresistens.

Den beste utførelsesform av oppfinnelsen

Oppfinnelsen skal nå beskrives mer detaljert, delvis under henvisning til de følgende eksempler, som ytterligere vil belyse oppfinnelsen. I eksemplene er alle deler angitt som vektdeler.

Eksempel 1

95 deler silisiumkarbid med partikkelstørrelse under 1 μm og med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ca. 0,45 μm ble

blandet med 5 deler findelt titandiborid, 0,5 del borkarbid, som hadde en partikkelstørrelse under 35 μm , og 4,0 deler "Var-cum" B-178, en flytende, varmeherdende fenol-formaldehydharpiks. Blandingen ble tilsatt aceton og kulemøllmalt i to timer i en plastkrukke under anvendelse av wolfram-karbidkuler. Blandingen ble så tørket ved romtemperatur i luft og ble deretter siktet gjennom en 80 μm silkesikt.

Blandingen ble så kaldpresset til en rund skive, diameter 3,8 cm og høyde 0,6 cm, under anvendelse av en metallform og et trykk på 1 055 kp/cm^2 . Skiven ble tatt ut av formen og sintret under hovedsakelig trykkløse betingelser i en argon-atmosfære ved en temperatur på 2 150 $^{\circ}\text{C}$ i én time.

Produktet, sintret silisiumkarbid og titandiborid, ble funnet å ha en densitet på 3,157 g/cm^3 og en relativ densitet på 97,0%. Denne relative densitet beregnes etter formelen:

$$\text{Teoretisk densitet} = 1 : \left(\frac{w_1}{d_1} + \frac{w_2}{d_2} \right)$$

hvor w_1 = vektandelen av SiC

d_1 = teoretisk densitet av SiC (3,21 g/cm^3)

w_2 = vektandelen av TiB₂ (= 1 - w_1)

og d_2 = teoretisk densitet av TiB₂ (4,50 g/cm^3)

og relativ densitet = $\frac{\text{målt densitet av legemet}}{\text{teoretisk densitet}} \times 100\%$

For dette eksempel I fås: $1 : \left(\frac{0,95}{3,21} + \frac{0,05}{4,50} \right) = 3,256$,

og den relative densitet blir 3,157 : 3,256 X 100% = 97,0%.

Produktet ble funnet å ha en porøsitet på 0,3%, bestemt ved mikroskopi. Den elektriske motstand, bestemt under anvendelse av en fire-sonder metode ved romtemperatur, ble funnet å være 294,1 ohm-cm. Titandiborid-bestanddelens gjennomsnittlige kornstørrelse ble funnet å være 6,2 μm og for silisiumkarbidet 9,0 μm . Bøyningsfastheten (MOR), bestemt under anvendelse av en fire-punkts metode ved romtemperatur, ble funnet å være 3 235 kp/cm^2 .

Eksempler II - XI ble utført på lignende måte, idet andelene av silisiumkarbid- og titandiborid-bestanddelene ble variert. Resultatene er angitt i nedenstående tabell A, hvor beregningene ble utført på samme måte som beskrevet ovenfor i eksempel I.

Eksempel XII

En blanding inneholdende 80 deler silisiumkarbid og 20 deler titandiborid ble tilberedt som i eksempel I. Blandingen ble sprøyteformet til et for-forbrenningskammer for en dieselmotor og sintret ved $2\ 150^{\circ}\text{C}$ i 1 time. Det sintrede produkt ble deretter ensartet oppvarmet ved hjelp av en gassbrenner til en temperatur på ca. 900°C og bråkjølt i kaldt vann. En visuell undersøkelse etter bråkjølingen avslørte ingen sprekker eller fragmentering. Lignende undersøkelser ble utført under anvendelse av kamre fremstilt utelukkende av sintret silisiumkarbid. De sintrede silisiumkarbid-kamre viste store sprekker og flere avskallinger.

Eksempel XIII

En blanding inneholdende 80 deler silisiumkarbid og 20 deler titandiborid fremstilles som i eksempel I og ekstruderes til et usintret legeme med bikake-utformning. Bikake-legemet hadde kvadratiske celler med en bredde på ca. 0,5 cm og en lengde på ca. 15 cm, og celleveggene var ca. 0,025 cm tykke. Slike strukturer er særdeles godt egnet ved fabrikasjon av automobil-avløpsregulerings-enheter. Det usintrede bikake-legeme blir først frysetørket ved en temperatur under 10°C og deretter vacuumtørket under et vacuum (absolutt trykk 10^{-1} til 10^{-3} mm Hg) i ca. 6 timer for å hindre sprekkdannelse eller forvridning av legemet under tørkingen. Legemet blir så sintret under hovedsakelig trykkløse betingelser ved $2\ 100^{\circ}\text{C}$ i 1 time i en argon-atmosfære. Det sintrede produkt vil finnes å ha en densitet på ca. 97% av den teoretiske, en bøyingsfasthet på over $3\ 500\ \text{kp/cm}^2$, og viser, når det underkastes den bråkjølingstest som er beskrevet i eksempel XII, utmerket varmesjokkresistens.

Som det vil ses av ovenstående, har de her beskrevne keramiske artikler, som består av små partikler av titan-diborid i en grunnmasse av sintret silisiumkarbid, en rekke forskjellige ønskede egenskaper, i avhengighet av mengden av silisiumkarbid i den opprinnelige blanding. Artikler fremstilt av blandinger inneholdende lavere mengder, mindre enn ca. 30%, og mer spesielt mindre enn ca. 20% på vektbasis, av silisiumkarbid oppviser meget høy varmesjokkresistens. Disse materialer er gode elektriske ledere, hvilket gjør dem godt egnet som materiale for tennings-

TABELL A

Eksempel nr.	Sammen- setning (vekt- prosent) SiC/TiB ₂	Legemets densitet (g/cm ³)	Teoretisk densitet (g/cm ³)	Relativ densitet (prosent)	Målt porøsi- tet	Elektrisk motstand (ohm-cm)	Korn- størrelse (μ m)	MOR (kp/cm ²)
I	95/5	3,157	3,256	97,0	0,3	294,1	6,2	3.235
II	90/10	3,185	3,304	96,4	2,1	23,9	5,6	3.073
III	80/20	3,270	3,405	96,0	1,0	2,0	8,6	3.706
IV	70/30	3,345	3,512	95,2	1,3	0,14	9,0	2.960
V	60/40	3,421	3,625	94,4	1,2	0,30	9,2	2.342
VI	50/50	3,473	3,747	92,7	4,7	0,20	12,0	2.475
VII	40/60	3,541	3,876	91,4	7,6	0,04	9,9	1.885
VIII	30/70	3,622	4,015	90,2	18,1	0,01	10,2	1.638
IX	20/80	3,693	4,165	88,7	19,9	0,172	15,2	1.203
X	10/90	3,825	4,326	88,4	43,7	0,003	30,0	1.040
XI	5/95	3,877	4,411	87,9	40,9	0,001	32,3	1.069

149628

kontakter. De er også meget motstandsdyktige mot smeltet aluminium, aluminiumlegeringer og smeltede silikater, hvilket gjør dem egnet som industrielle elektroder i smelteprosesser. Disse blandinger oppviser også ønskede egenskaper som keramiske panser-materialer. De keramiske komposittartikler som fremstilles under anvendelse av blandinger inneholdende større mengder, over 60 vektprosent, og mer spesielt over 80 vektprosent, av silisiumkarbid, er harde, tette materialer med en ekstraordinær motstand mot varmesjokk og kan anvendes som slipemidler, ved fremstilling av verktøy og andre slitasje-motstandsdyktige artikler, og spesielt i prosesser eller operasjoner hvor artikkelen undergår hurtige og ekstreme temperaturforandringer.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en sintret keramisk komposittartikkel, k a r a k t e r i s e r t v e d d e følgende trinn:

- a) Man blander fra 5 til 95 vektdeler silisiumkarbid med partikkelstørrelse under $1\ \mu\text{m}$, fra 5 til 95 vektdeler findelt titandiborid, fra 0,5 til 5,0 vektdeler karbon eller et karbonkildemateriale og fra 0,2 til 3,0 vektdeler av et sintrings-hjelpemiddel,
- b) man former blandingen til et usintret legeme med artikkelens form, og
- c) man frysetørker og deretter vakuamtørker det usintrede legeme, og
- d) man sintrer legemet under hovedsakelig trykkløse betingelser i en inert atmosfære for fremstilling av en sintret artikkel bestående av silisiumkarbid og titandiborid.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som karbonkildemateriale anvendes en fenolformaldehyd-harpiks.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som sintrings-hjelpemiddel anvendes borkarbid.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisiumkarbid-utgangsmaterialet anvendes i en mengde mellom 80 og 95 vektdeler.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisiumkarbid-utgangsmaterialet anvendes i en mengde mellom 5 og 20 vektdeler.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sintringstrinnet utføres ved temperaturer mellom 1.900°C og 2.200°C .