

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C04B 35/65

C04B 35/10

C04B 35/58 C22C 29/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87106244.5

[45]授权公告日 1997 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1036191C

[22]申请日 87.9.11 [24]颁证日 97.8.16

[21]申请号 87106244.5

[30]优先权

[32]86.9.16 [33]US[31]907,927

[73]专利权人 兰克西敦技术公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 T·丹尼斯·克拉尔

史蒂芬·D·波斯特

阿达姆·J·吉辛格

马里克·J·索布茨克

纳拉希姆哈·S·拉格哈温

达夫·K·克里布

阿兰·S·纳格尔伯格

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 张元忠 王 杰

审查员 王 强

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 一种制造含有填料的自支承陶瓷复合体的方法

[57]摘要

一种制造含有填料的自支承陶瓷复合体的方法，该方法包括在控制金属渗透速率和氧化反应速率的条件下，使一种母体金属渗入具有颗粒间孔隙体积的填料。

权 利 要 求 书

1.一种制造含有填料的自支承陶瓷复合体的方法，该方法包括：

(a) 选择母体金属，

(b) 将上述母体金属在氧化气氛中在高于其熔点的温度下加热，并使得到的熔融金属体与可渗透的填料体接触，该填料体具有颗粒间孔隙体积，

(c) 在所述的温度下保持足够的时间，以使(i)所说的填料被所说的熔融金属渗入，(ii)所说的金属与所说的气相氧化剂在这样的条件下进行氧化反应，该条件能控制所说金属渗入速率和所说的氧化反应速率以使熔融母体金属与氧化剂之间的氧化反应至少在已渗入的填料体的一部分颗粒间孔隙体积内进行，使这样在该填料体内形成的氧化反应产物与母体金属的未氧化部分（如果有未氧化物部分的话，）一起作为基体将填料颗粒埋在其中，

(d) 回收该复合体。

2.权利要求1 所述的方法，其中所述的可渗透的填料体具有颗粒内的孔隙体积，母体金属氧化反应产物既在颗粒间孔隙体积内形成又在所说的渗入体的颗粒内孔隙体积内形成。

3.权利要求2 所述的方法，其中填料颗粒的总孔隙度在20~80%范围内。

4.权利要求3 所述的方法，其中所述的孔隙度约为50%。

5.权利要求1 或2 所述的方法，其中所述填料由不粘结的颗粒

堆积层组成。

6. 权利要求1 或2 所述的方法，其中填料由粘结颗粒的预型件组成。

7. 权利要求6 所述的方法，其中填料由海绵型结构组成。

8. 权利要求5 所述的方法，其中不粘结的颗粒是须状，棒状或薄片状。

9. 权利要求1 或2 所述的方法，其中在(c) 步骤中，将静压力加到所说的熔融母体金属体上，以控制所说的渗入速率。

10. 权利要求9 所述的方法，其中所述的压力通过将气体压力加到所说的金属体上而得到提高，以提高渗入速率。

11. 权利要求9 所述的方法，其中所述的压力通过与所说的金属体相连的竖管中的熔融母体金属柱而得到提高，所说的金属在所说的竖管中的表面高于所说金属体的表面。

12. 权利要求1 或2 所述的方法，其中所述的静压力减少到1 大气压以下，以降低所说的渗入速度。

13. 权利要求12所述的方法，其中所述的静压力的降低是通过将金属体置于与其接触的填料之下使重力和毛细作用力对立，而得到实现的。

14. 权利要求1 或2 所述的方法，其中所述的气相氧化剂的分压降低到0.1 ~1 大气压。

15. 权利要求14所述的方法，其中所述的分压降低是通过用惰性气体稀释所述的氧化剂而实现的。

16. 权利要求15所述的方法，其中所述的气体是氩气。

17. 权利要求14所述的方法，其中所述的分压降低是这样实现的，即使该过程在一个密封容器内进行，在那里所述的氧化剂在所说的氧化反应期间由于形成固体反应产物而耗尽，再以控制的速率将所说的氧化剂导入所说的密封容器内。

18. 权利要求1 或2 所述的方法，其中所述的气相氧化剂的分压是通过在压力容器内进行所说的工艺而得到提高的，压力容器装有把所说的压力升高到1 ~2 个大气压的装置。

19. 权利要求1 或2 所述的方法，其中有一种掺杂剂加入到所说的氧化反应区内，以促进所说的反应。

20. 权利要求19所述的方法，其中所说的掺杂剂是与所说的母体金属熔合的合金。

21. 权利要求19所述的方法，其中所述的掺杂剂是一种涂在所说的母体金属表面的包复层并位于所说的表面和所说的填料之间。

22. 权利要求19所述的方法，其中所述的掺杂剂是以与所述的填料混合的颗粒形式使用。

23. 权利要求19所述的方法，其中所述的掺杂剂悬浮在含水或有机液体的介质中，所说的悬浮液用作所说的填料颗粒的表面涂层。

24. 权利要求1 或2 所述的方法，其中所述的气相氧化剂是氮化剂，所述的复合体包括母体金属氮化物。

25. 权利要求24所述的方法，其中所述的母体金属选自硅，铝和钛。

26. 权利要求24所述的方法，其中所述的氮化剂包括高纯氮气

或它的活性化合物。

27. 权利要求24所述的方法，其中在所说的气相氮化以前，所说的填料用氮气、氢气或惰性气体处理，以去除吸附的表面氧和/或潮气。

28. 权利要求27所述的方法，其中所述的处理是在1550~1800℃下进行1~5小时。

29. 权利要求27所述的方法，其中所述的填料包括硅、铝或钛的氮化物。

30. 权利要求24所述的方法，其中所述的填料是氮化硅或氮化铝，它是由多孔的硅或铝产物母体气相氮化制得的。

31. 权利要求24所述的方法，其中所述的母体金属是硅，并用铜或铁作掺杂剂。

32. 权利要求29所述的方法，其中所述的母体金属是铝，并用镁作为掺杂剂。

33. 权利要求1或2所述的方法，其中一部分母体金属氧化，并加入合金元素使其与母体金属的未氧化部分生成合金以使其性能产生所要求的变化。

34. 按照权利要求1的方法制造的不同形状和尺寸的陶瓷制品。

一种制造含有填料的自支承陶瓷复合体的方法

本发明涉及新型复合结构及其制造方法，尤其涉及含有被多晶基体渗入的填料的陶瓷和陶瓷—金属复合结构及用母体金属在可渗透的填料体的孔隙体积中进行就地氧化反应以制造这种结构的方法。

近年来，人们对于用陶瓷制造历史上一直由金属制造的结构兴趣日益增加。其原因是陶瓷的某些性能如耐腐蚀性、硬度、弹性模量、耐火能力比金属优越。

尤其使人感兴趣的是氮化物基体陶瓷制品，因为人们认为它可能用于高温下需要高强度的场合例如用作汽车发动机部件。在这方面氮化硅是一种特别有用的材料。切削刀具工业可能是氮化硅制品的另一个重要应用领域。

目前在生产更高强度、更可靠、坚韧性更好的陶瓷制品方面所作的努力主要集中在(1) 研究改进单块陶瓷的制造方法(2) 研究新的材料成分，特别是陶瓷基体复合体。复合结构是这样一种结构，它含有由两种或两种以上不同材料制成的多相材料、实体或制品，这些不同材料是紧密地结合在一起的，以使复合结构具有所要求的性能，例如，可以用将一种材料埋在另一种材料基体中的方法使两种不同材料紧密地结合在一起。陶瓷基体复合结构一般包含陶瓷基体，基体中含有诸如颗粒、纤维、棒等一种或一种以上不同种类的填充材料。

用陶瓷替代金属有一些众所周知的限制或困难，如设计多面性 (scaling versatility)，产生复杂形状，同时满足最终使用性能要求的能力及成本。同属本专利申请人的另外几项一起待审批的美国专利申请 (以

下称作同一所有人的专利申请)克服了这些限制或困难,并提供了能可靠地生产陶瓷材料(包括复合体)的新型方法。这种方法在同一申请人于1986年1月15日提出的818943号申请中公开,该申请则是1985年9月17日提出的776964号申请的部分继续申请,而后者又是1985年2月26日提出的705787号申请的部分继续申请,705787号申请则又是1984年3月16日提出的591392号美国申请的部分继续申请,它们都是以Marc S. New Kirk 等人的名义提出申请的,题目都是“新型陶瓷材料及其制造方法”。这些申请公开了作为由母体金属产物发展而来的氧化反应产物的自支承陶瓷体的生产方法。熔融金属与气相氧化剂反应形成氧化反应产物,金属穿过氧化产物移向氧化剂,在附近继续形成陶瓷多晶体,这种陶瓷体有相互连接的金属组分。使用合金掺杂物可以增强这一过程,例如在使铝氧化时用镁和硅掺杂,在空气中进行氧化反应以生成 α -氧化铝陶瓷结构。该方法由于将掺杂材料用于产物母体金属表面而得到改进,如1986年1月27日提出的822999号同一所有人专利申请中所描述,该申请是1985年9月17日提出的776965号申请的部分继续申请,后者是1985年6月25日提出的747788号申请的部分继续申请,747788号申请又是1984年7月20日提出的632636号申请的部分继续申请,它们全以Marc S. Newkirk等人的名义提出,题目是“制造自支承陶瓷材料的方法”。

在1986年1月17日提出的819397号同一所有人专利申请中提出利用氧化作用生产陶瓷复合体。该申请是1985年2月4日提出的697876号申请的部分继续申请。两者都以Marc S. Newkirk等人的名义提出,题目是“复合陶瓷制品及其制造方法”。这些申请公开了通过使金属产物母体的氧化反应产物逐渐长入可渗透的填料体中,从而使陶瓷基体渗入填料的生产自支承陶瓷复合体的新型方法。但由此得到的复合体没有确定的或预定的尺寸、形状或构型。

生产有预定尺寸或形状的陶瓷复合体的方法在1986年5月8日提出的861025号同一所有人专利申请中公开。根据该美国专利申请的方法，发展中的氧化反应产物是朝着一个确定的界面方向渗入可渗透的预型件中，并发现，带有隔离件的预型件更容易得到高精度，如同在1986年5月8日提出的861024号同一所有人专利申请中所公开的。该方法是靠金属产物母体的氧化反应产物逐渐向与金属隔开的、用以形成界面或表面的隔离件生长来生产成型的自支承陶瓷体，包括成型的陶瓷复合体。带有空腔的，且空腔内的几何形状与阳模子或正象图案的形状相反的陶瓷复合体在1986年1月27日提出的823542号同一所有人一起待审批的美国专利申请和1986年8月13日提出的896157号美国专利申请中公开。

这些同一所有人专利申请的共同点是都公开了一种具体的含有在一维或多维（一般为三维）相互连接的氧化反应产物和一种或多种金属组分的陶瓷体。金属一般包括未氧化的母体金属组分和/或由氧化剂或填料还原的金属。金属容量取决于这些因素，如形成氧化反应产物的温度，进行氧化反应的时间，母体金属的成分，有掺杂材料存在，有氧化剂或填料的还原组分的存在等。虽然有些金属组分可能是隔开或隔绝的，但通常情况下，很大一部分体积百分数金属是互相连接的，并可以从陶瓷体的外表面看到。已经观察到这类陶瓷体中相互连接的含金属的组分的体积百分数大约在1~40%范围内，有时更高。这样的金属组分的陶瓷制品在很多应用中具有某些好的性能或者能改善其性能，例如，陶瓷构件中有金属存在对陶瓷体的断裂韧性、导热性、回弹性或导电性是大有好处的。

上述同一所有人的专利申请公开的全部内容都在此加以引述。

本发明公开了一种生产多晶复合结构的方法，即利用熔融的母体金属渗入可渗透的填料体并在原位与气相氧化剂反应，其中金属渗入和氧化反应的速率应这样控制，使反应至少在一部分已被渗入的填料体中进行。通

过这种控制，可以改变复合体显微结构中已氧化和未氧化的母体金属的相对比例，以得到所要求的最终使用性能。

本发明提出的陶瓷制品的生产方法克服了在生产陶瓷制品中的某些传统的限制或困难，这类陶瓷制品可作为最终应用中的金属的代用品。

在说明书和权利要求书中使用的下列术语定义如下：

“氧化反应产物”是指一种或多种处于氧化状态的金属，这些金属在氧化时给出电子或与其他元素、化合物或二者的组合物共用电子。因此本定义所指的氧化反应产物包括一种或多种金属与氧化剂的反应产物。氧化剂可以是氧，氮，卤素，硫，磷，砷，碳，硼，硒，碲，及其化合物和组合物，例如氨，甲烷，乙烷，丙烷，乙炔，乙烯，丙烯（作为碳源的碳氢化物）及诸如空气、 H_2/H_2O 和 CO/CO_2 等混合物，后两种（即 H_2/H_2O 和 CO/CO_2 ）在降低环境的氧的活性方面是有用的。

“气相氧化剂”意为氧化是在含有特定气体或蒸汽的情况下进行的。它是指这样的氧化剂，即在该氧化剂中已指明的气体或蒸汽是所用的金属介质的唯一的，起主要作用的，或至少是重要的氧化剂。例如，虽然空气的主要成分是氮，但因为氧是一种比氮强得多的氧化剂，所以空气中的氧是金属产物母体的唯一的氧化剂。因此在说明书和权利要求书中使用这些术语时，空气属于“含氧气体”氧化剂，而不属于“含氮气体”氧化剂。

“含氮气体氧化剂”的实例是“混合气体”，它一般含96%（体积）的氮和约4%（体积）的氢。

“母体金属”是指与气相氧化剂反应以生成多晶氧化反应产物的金属，包括比较纯的金属或者含杂质的能大批供应的金属。当指定一种特定的金属如铝作为母体金属时，被指定的金属应以此定义解释，除非上下文另有说明。

本发明提供一种由熔融的母体金属与气相氧化剂进行氧化反应以得到

含自支承多晶材料的复合体的生产方法，该方法包括选择一种母体金属并在高于其熔点的温度下在氧化气氛中把该母体金属加热，得到的熔融金属体与一种可渗透的填料体接触，该填料由形成料层或硬预型件并具有颗粒间孔隙体积的分离的颗粒组成。保温时间应足以使(i) 熔融金属渗入填料，(ii) 金属与气相氧化剂进行氧化反应。保持控制金属渗入和金属氧化反应的速率的条件，使熔融母体金属和氧化剂之间的氧化反应至少在渗入填料体的一部分颗粒间孔隙体积中进行。由此得到的氧化反应产物与未氧化的母体金属（如果有未氧化的母体金属的话）一起作为这样生成的复合体中的填料颗粒的基体，该复合体作为最终产品回收。

氧化反应产物就在填料体内在已渗入的熔融金属和气相氧化剂之间的界面上生成。该产物沿两个相反方向扩展，相对于所说界面的方位而言，即“向外”进入气相，“向内”进入熔融金属。我们认为“向内”扩展的反应产物溶解在熔融金属中，达到饱和时，氧化反应产物从饱和液中沉淀出来。

为了控制熔融母体金属渗入填料的速率和所说的进入填料的金属的氧化速率，可分别采用或同时采用各种方法。

在本发明的一个较好的方案中，预先规定填料的颗粒大小和填料颗粒本身的孔隙率，使既在填料层中具有颗粒间孔隙又在颗粒内部具有孔隙，以控制填料体中可供熔融金属渗入及气相氧化剂透过的总孔隙体积。在此方案中，氧化反应产物既可通过向外长入气相又可通过向内长入熔融金属相而在颗粒间和颗粒内的孔隙体积中形成。小颗粒内的孔隙优先被金属充填，反应产物的形成是在金属内产生上述沉淀的结果。

在另一方案中，用气相氧化剂的分压控制氧化速率。可通过降低周围的压力或用惰性气体如氩气稀释来降低分压。在还有一种方案中，渗入速率可通过采用任一合适的方法向熔融母体金属体施加静压（例如把气体压

力加到熔融金属表面) 而进行控制。

通过采用合适的方法使熔融母体金属浸润填料介质, 如在母体金属和/ 或填料内使用掺杂剂源可使该过程加强, 该方法在同一所有人的专利申请中公开。需要时可对填料进行预处理以去除吸附填料表面上的氧和/ 或水分, 这样可浸润得更好。

本发明的另一方面包括一种通过熔融母体金属的气相氮化而制造含有氮化物基体的多晶复合体的方法。熔融金属渗入处于氮化气氛中的具有控制的颗粒间和颗粒内孔隙的填料。利用高纯度氮气或氮的活性化合物如氨提供基本上无氧、无水分的氮化介质。填料的预处理也是需要的, 如可以置于氢气中以去除吸附的表面氧化物。

本发明的另一方面是用母体金属、氮化硅填料和高纯度氮气的氮化介质制造氮化硅复合体。母体金属含硅, 有时还可含铁或铜作为掺杂剂, 填料最好用上面提到的方法进行预处理。

本发明的又一方案是用上述方法生产多晶陶瓷- 金属复合材料。其中金属渗入速率和氧化速率控制到使母体金属的氧化反应仅仅部分地完成, 未反应的金属仍留在最终产品中。在此方案中, 按照我们的一起待审批的美国专利申请No. 818, 943中的规定, 将合金添加剂加入母体金属中, 使未反应的金属乃至最终复合制品的物理性能发生所要求的变化。

图1 是本发明的工艺过程所用的反应器的横断面图。

图2 是图1 中一部分已经部分渗入的填料的A- A线剖面图, 为了清楚地显示所存在的各相进行了放大。

图3 是用本发明工艺方法制得的多晶复合体的金相照片, 其中基体主要是陶瓷。

图4 是图3 的复合体在母体金属刚开始渗入后的金相照片, 其颗粒间的孔道有一部分被多孔的氧化反应产物所充填。

图5 是用本发明的方法制得的多晶复合体的金相照片，其中基体是金属。

按照本发明，自支撑多晶陶瓷制品是在控制熔融母体金属渗入填料的速率及熔融金属和气相氧化剂之间的氧化反应速率的情况下制造的。氧化反应产物是在各填料颗粒的表面上形成的，填料颗粒含有供气相氧化剂进入的孔道，因此在任一给定时间氧化反应都可通过或在填料颗粒间孔隙体积的大部分体积中进行。熔融母体金属浸润填料颗粒，并且迅速发生与氧化反应有关的渗入。可渗入的填料体的总孔隙体积足以容纳渗入的金属和气相氧化剂。

渗入的熔融金属在各填料颗粒周围形成薄膜。氧化反应产物在已渗入的熔融金属和气相氧化剂之间的界面上形成。产物在任一给定点相对于界面的方位沿两个相反方向扩展，即“向外”长入颗粒间孔隙体积内的气相中，“向内”长入熔融金属膜内。我们认为，“向内”长入的反应产物溶解在所说的金属中，直到达到饱和为止，产物在达到饱和时从饱和溶液中沉淀出来。

参考附图1和2很容易理解上述内容。图1表示正在进行中的本发明工艺用的装置的横断面图。具有任何合适的尺寸和形状的母体金属块2埋在容器1中的不结合的填料颗粒床3中。将该容器加热到母体金属的熔点以上，部分母体金属已渗入填料中。金属块2的画阴形线部分表示留在原来位置的熔融金属。虚线4表示金属渗入填料的大致范围。

图2表示沿着图1的通过范围4的A-A线的截面图，为清楚起见已放大。填料颗粒用5、6、7、8表示，长箭头9表示气相氧化剂的流动方向。

在颗粒5和6(而不是7和8)的周围已形成渗入熔融母体金属的膜，如图上处于颗粒间孔隙体积内的所述颗粒周围的阴影带所示。母体金属已渗

入颗粒5(而不是6和7)的颗粒内孔隙体积中,如其中阴影部分所示。颗粒8是完全致密的,即没有颗粒内的孔隙体积。

短箭头10表示氧化反应产物在熔融母体金属与气相氧化剂的界面上的相应的“向内”和“向外”扩展的方向。显然,这些方向因给定点界面的方位不同而异。

由上明显可见没有平面的反应前沿,所述的反应在被渗入填料的相当大部分的颗粒间孔隙体积内进行。

本发明对先有技术的改进和重要方面是,控制可渗入的填料体内孔隙或孔道网络的孔隙体积。这些孔隙需要足够大,以便当熔融的母体金属沿着组成可渗入填料体的颗粒表面流动时,不致填满互相连接的孔道。有时金属充填的(颗粒内或颗粒间)孔隙也可少些。为使氧化反应产物在基本上遍及填料的被金属渗入的各个部分生成,大孔隙必需分布均匀。随着氧化反应的继续进行,也含小孔的孔道逐渐被氧化反应产物所充填。然后,新的母体金属填充新形成的小孔,该过程一直延续到形成基本上致密的显微结构为止。

可渗入的填料可以由下列几种之一组成:

- (1) 诸如棒、条、线、片和管的网络组合体,
- (2) 包括球、粉和其它颗粒的颗粒聚集体,其它颗粒包括薄片、晶须、细管,
- (3) 连续或不连续的纤维体如纤维、纤维束、编织布、乱纤维体如毡,
- (4) 包括多孔体、海绵或泡沫的网状结构。

在上述各种情况下,填料体的多孔性的特点一般在于孔径大小的分布。在下面的描述中,只讨论颗粒聚集体,作为其它几何形状填料的代表。

填料颗粒可以是无孔隙或含孔隙的。含孔隙的颗粒可以是固有孔隙。另外，它们可以包含较小颗粒或结晶的团块，颗粒和结晶可以是等轴的也可以是非等轴的。这种非等轴的较小的颗粒包括晶须，线，薄片等。团块中的颗粒内孔隙由构成团块的晶体或较小颗粒间的孔隙组成。

母体金属充填小的颗粒内孔隙，在粗的团块之间形成相互连接的空的孔道。如果填料由无孔隙颗粒组成，则这些颗粒要足够大，以便使颗粒间的孔道能容下浸润的金属膜和氧化气体。

填料的几何形状是控制母体金属渗入速率和氧化反应速率的决定性因素之一。氧化反应速率与气体-金属接触的总表面积、气相氧化剂通过可渗入填料体移向已渗入金属的填料部分的速率及母体金属通过填料的已渗入部分的速率有关。

金属或沿着无孔隙颗粒表面流动成膜或者充填颗粒内的孔隙，可供氧化反应利用的气体与金属接触的最初的总表面积等于填料的已渗入部分的颗粒间的表面积。该反应表面积随填料颗粒尺寸减小而增加，直到颗粒间的空间小到全被渗入的母体金属膜填满的程度。在这种情况下，反应表面积急剧地减小，并形成金属基复合物。在达到这样的程度之前，增加反应表面积会增加氧化反应速率和氧化反应产物的体积百分数。

气相氧化剂移动穿过可渗入填料体的速率与未被渗入的填料部分的总孔隙体积和孔隙大小分布及已渗入部分的剩余的颗粒间孔隙有关。增加孔隙大小和空孔隙体积能提高填料体的气体渗入性，可以使进入的气相氧化剂增多，从而在控制移动速率的情况下增加反应速率。

填料体的渗入区的扩展速率受金属流过填料体的速率的限制或受与未渗入部分相接触的区域边缘的浸润情况的限制。母体金属是通过流过填料的颗粒内孔隙或沿着颗粒表面的流动而移动的。增加颗粒内孔隙体积和/或减小颗粒间孔隙体积都使供金属流动的通路增加，因此可增加渗透速

率。

选择填料体内的合适的孔隙大小和形状分布就可控制渗透速率和氧化速率，从而得到适合要求的显微结构。在理想的情况下，渗入区向填料体内的扩展可以这样的速率进行，该速率可使氧化反应产物完全填满颗粒间的孔隙体积。当母体金属的渗透较快时就可得到多孔结构。

可使颗粒全被母体金属填满的合适的颗粒内孔隙大小为小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，最好小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，能保持网状气相氧化剂进入孔道的合适的颗粒间孔隙的横向尺寸是大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，某些情况下高达 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。选择合适的团块颗粒大小和颗粒孔隙度就可得到这种较好的孔隙大小。一般直径为 $20\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒是合适的。颗粒内的孔隙度取决于颗粒的特性，在无孔隙颗粒的0与海绵体或网状泡沫结构的约98%的范围内。等轴晶粒的团块颗粒的孔隙度在40~60%范围内，非等轴的晶须的颗粒内孔隙度可达到60~90%。一般说，具有最大孔隙度的颗粒，即颗粒内孔隙小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒是最好的。

当同时要求较大部分的母体金属发生氧化反应和小的填料颗粒尺寸时，具有颗粒内孔隙体积的填料介质是最好的。这种小的颗粒尺寸有助于得到好的机械性能的成品件。在这种较好的方案中，通过上述相应的“向外”和向内”的生长过程反应产物既在颗粒间又在颗粒内的孔隙体积内形成。通常颗粒内的孔隙决定成品件的机械性能。

如果需要，填料可由松散的不结合的颗粒的堆积层组成。另外，颗粒还可粘结在一起形成一可渗透的硬预型件，该预型件具有所需要的最终复合产品的尺寸和形状。

如上所述，假如需要的话，按照本发明还可使用别的方法控制熔融金属渗入填料的速率和金属的氧化速率。

熔融母体金属渗入填料的速率还可通过增加或减少作用在金属上的静

压力来进行控制。把气体压力加到母体金属体的熔融表面可以提高静压力。另外可将一填满熔融母体金属的竖管放在母体金属体上面并与其相联。后面几种方法中的任何一种都可增加渗入速率。把母体金属体放在填料体下面，使毛细作用力与重力相对立，可减小静压力。用这种方法可降低渗透速率并减少充填颗粒间孔道的母体金属量。

另外，母体金属的氧化反应速率还可通过控制气相氧化剂的压力来进行控制。减少气相氧化剂分压力的结果是降低了氧化反应的速率。相反，增大分压力则提高反应速率。用惰性气体稀释氧化剂可减小分压力，这会降低氧化速率。气相氧化剂是氧时，最好的气体稀释剂是氮。氧化剂是氮时，氩气是最好的稀释剂。

也可用下述方法降低压力：

(a) 将本发明的装置放在容器中，容器与真空泵连接并抽空至低压，或

(b) 把所述的装置放在真空密闭室中，在形成氧化反应产物的氧化反应过程中，容器中的气相氧化剂耗尽。再以控制的速率另外通入气相氧化剂以控制压力。

另外，为加速氧化反应速率，把装置放在可把压力上升到大气压以上的合适的装置相连接的压力容器中也可以提高所说的压力。

按照本发明为使氧化反应速率能按要求提高或减小，较好的气相氧化剂分压力的范围是0.01~2 大气压。在专门设计的热等静压容器中可得到更高的压力，这对提高“向内”长入金属而形成的氧化反应产物的百分数是有用的。

如已在我们的同一所有人的专利申请中所公开的，熔融母体金属的氧化反应速率可以通过加入合适的掺杂剂而加速。这种掺杂剂包括加入所说金属中的合金元素。此外，还包括在所说金属和填料之间的包复材料。

颗粒状的掺杂材料可以用例如与填料颗粒混合的方法掺到填料体中。另外，还可以用加在填料颗粒表面的包复层的形式将掺杂剂加入填料中。

有些掺杂剂是通过破坏氧化反应物的陶瓷部分的完整性而起作用的，从而提高氧化反应速率。有些掺杂剂则影响填料或氧化反应产物可被母体金属浸润的能力，从而控制金属的渗入速率。

本发明的另一方面涉及由氧化物基体和埋在基体中的填料组成的多晶复合材料的生产，氧化物基体由母体金属与氧，空气或含氧的气体混合物反应生成。

所有适合于与含氧气相氧化剂一起使用的母体金属和填料的种类已在同一所有人的专利申请中公开。本发明的特殊方面以铝母体金属和颗粒氧化铝填料的例子加以说明。

已经研究了母体金属合金成分、温度、氧化剂气体的成分和氧化铝填料颗粒大小的影响。研究结果表明，在一定条件下长入填料体时，能形成基本上是多孔的结构，它们由比较薄的氧化物基体膜粘合在一起，并留有可供气相氧化剂进入填料的大部分已渗入的孔道。上面提到的工艺参数的变化会引起产物显微结构的变化，在某些情况下，形成基本上致密的无孔隙的复合材料。母体金属和氧化剂气体成分对改变产物孔隙度有明显影响。氧化剂的含氧量一定时，含有较多量硅合金添加剂的铝母体合金的显微结构会比含少量硅的更为致密。而且，减少气相氧化剂的氧含量也降低氧化反应速率而产生基本上孔隙度较大的显微结构。改变温度也影响在最佳温度下可达最大速率的氧化反应速率，在最佳温度或接近最佳温度下得到的显微结构的孔隙度最小。温度也影响基体中氧化物与金属相的相对比例。较小颗粒的填料也使氧化速率稍稍降低，但其影响不像氧分压的影响那么明显。本发明的这一方面在实施例1中说明。

本发明的又一个方面是生产含氮化物基体的多晶材料。氮化物基体是

通过用气相氮化剂使母体金属氮化而制得的，所说的基体将填料埋在其中。

这种氮化反应所需要的程序与上面描述的类似，即母体金属渗入所说的填料中的速率及所说的反应速率是这样的，即在任一给定时间，所说的反应可遍及所说填料已渗入部分的大部分体积。

最好的母体金属包括硅、铝和钛。母体金属为硅时，最好的填料是氮化硅，氮化铝和氮化钛。合适的非氮化物填料中包括碳化硅和碳化钛。母体金属是铝时，适合作为填料组分的材料的实例是氮化铝、氧化铝、碳化硅、碳化钛和碳化硼。用具有相同的氮化反应产物的材料作填料是符合工业要求的。这就得到具有单一陶瓷相或者还有一些剩余的未反应的母体金属的材料。这种单一陶瓷相复合产物的实例有以氮化硅为填料的氮化硅基体，和以氮化铝为填料的氮化铝基体。另外，惰性填料也可用于制造具有复合要求的特殊性能的复合体。为此目的，不同化学成分的填料的混合物以及不同填料颗粒大小，不同填料颗粒和晶体几何形状的混合物都是有用的。例如，在由碳化硅晶须组成的等轴多孔团块颗粒的混合物内的碳化硅纤维的预型件可埋在氮化硅氮化反应产物中。

如同上文在氧化反应方面所公开的那样，复合产物基体中氮化的和未氮化的母体金属的相对量，可以通过选择具有合适的孔隙体积的适当填料来进行控制。

然而，如果不采用更多的工序，单是上述工序不会发生任何渗入或氮化陶瓷基体的扩展。这是由于填料或氮化气氛那怕是被氧或含氧化合物诸如水汽轻微污染也会干扰填料的渗入和/或母体金属的氮化。下面详细叙述为避免污染和/或消除已存在的污染而必需采取的步骤。它比起现有的制造工序来有很大的改进。

存在于填料体、母体金属或氮化气氛中的这类污染或者会妨碍母体金

属浸润填料体，或者在熔融母体金属体表面生成不可渗透的钝化层。填料体的最普通的有害杂质是吸附在填料颗粒表面或者通过水解反应进入填料的氧和水汽。

虽然氧和水汽干扰反应的机理还不完全清楚，现在假设在母体金属为硅和填料为氧化硅的情况下是由于表面吸附氧或由于水解反应而形成富二氧化硅表面。形成的二氧化硅表面与纯的氮化硅相比，不易为硅合金所浸润，而且在氮化过程中，该表面阻碍熔融金属渗入填料。氮化气氛中存在氧和水汽时，也干扰反应。这些污染物既与母体金属又与填料起作用，从而干扰浸润和氮化反应的进行。有几种可能的含氧化合物的来源。包括（1）氮化气体中残留的含氧化合物，（2）用于净化气体流的干燥柱或吸氧剂化合物失效或饱和，（3）在净化或抽空和再次充氮化气体过程中，炉隔热层中的空气未完全去掉，（4）从氮化炉隔热层表面脱附的氧或水，（5）由炉子的氧化物耐火材料或其它氧化物部件直接挥发放出的易挥发的氧化物或低价氧化物，如BO或由于与碳炉部件或与母体金属蒸汽接触而发生部分还原而放出的易挥发的氧化物或低价氧化物。即使是氧化作用最小的化合物之一的一氧化碳，它也能进一步被熔融母体金属还原，例如生成固体的金属碳化物和象易挥发的低价氧化物这样的氧化物。已观察到在熔融母体金属表面上生成这些固体碳化物，这种碳化物的生成会减少熔融金属流动和渗入填料的能力。

为形成氮化反应产物需要去除多少微量污染物，这取决于特定的母体金属/填料体的组合，其与氧和/或水解的亲合力，氧化物和氮化物与母体金属的相对浸润能力。例如，氮化铝极易氧化和水解生成氧化铝表面层。然而氧化铝和氮化铝都很容易被铝-镁母体合金所浸润。只要氧杂质含量不高到在母体合金的整个表面形成氧化物层而阻碍合金流动，该系统能容许少量氧杂质。例如含8ppm的氧和250ppm水的氮气流能起到形成氮化

铝基体复合体的有效氮化剂的作用。然而1 %的氧杂质含量不会发生氯化或填料的渗透。

在硅金属合金和氮化硅填料系统中可允许的杂质含量还未精确确定，但看来是低于铝- 氮化铝系统的。这可能是由于硅合金浸润被二氧化硅污染的氮化硅表面的亲合力较低。

氧和/ 或水汽可作为杂质存在于工业级氮气中。因此如用氮气作为气相氮化介质的一个组分，它只能用高纯度级的，在高纯度氮气中上面提到的杂质含量是十分低的。

熔融母体金属中也会有有害杂质。硅母体金属和氮化硅填料中存在的有害杂质的典型例子是硼和铝。这两种元素的氮化物都比氮化硅稳定，当母体金属中这种元素含量相当高时，在母体金属的表层形成该种元素的氮化物，从而妨碍氮化硅的生成。1 %以上的铝会与 Si_3N_4 填料反应，使 Si_3N_4 还原成硅和生成氮化铝代替 Si_3N_4 。看来铝不影响硅- 氮化硅系统的浸润能力，填料的渗透仍可进行到在母体金属上生成氮化铝表层时为止。硅中的铝含量低于1 %时不会有严重影响。含铝量约为0.5 %的冶金级硅是一种非常合适的母体合金，在氧化铝坩埚中熔炼硅锭时带入的铝杂质看来不影响反应的进行。然而硼的有害影响要大得多。它影响硅- 氮化硅系统的浸润并妨碍熔融金属渗入填料。由于填料和母体合金之间没有有效的接触，因此填料不会起化学反应，而是在熔融母体合金上形成氮化硼钝化膜。

高温预处理工序可去除填料表面的氧化物污染。可以在形成填料层或预型件之前对松散的团块形填料进行这种处理。在这种情况下，由于氮化气体或惰性气体或氢气流穿过填料的固定床或流化床而使预处理的介质和每一填料颗粒之间有有效的接触。在以后的储存、搬运、成型操作期间必须注意避免填料再次被水汽、大气中的氧或用于制成新填料的粘结剂组分

所污染。另外，可渗透的预成型的填料体可以在去除污染的预处理之前制造。用这种方法可使再污染降到最低程度，但预处理所需的时间可能要加长，因为这时的去除杂质的速率受预型件对预处理气体的可渗透性和污染物从预型件中向外扩散的限制。

从氮化硅填料颗粒表面去除氧化物杂质便是上述工序的一个实例。在市场上可买到的氮化硅有多种颗粒大小。然而较大的颗粒一般是单个晶体尺寸为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的多孔团块。大小为 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ 的等轴颗粒宜用于可渗透的填料体。从生产厂来的进厂材料可渗透的颗粒表面被表面水解所生成的二氧化硅层和吸附的氧所污染。将这些颗粒直接用作填料与硅母体金属接触时，开始时不发生金属的渗入，只是使气相氮化用的氮氢混合气体的气氛在 $1550 \sim 1650^\circ\text{C}$ 的反应温度下保持几个小时后才发生渗入。过了这段时间后达到良好的浸润状态并开始金属的渗入和氮化反应。

最好用预处理氮化硅填料的方法去除表面杂质使其表面成为马上可被熔融母体金属浸润以省掉上述保温时间。预处理是在固定床或流化床反应器中完成的，使氮化气体或惰性气体流过料层使之流化并去掉杂质。选择能与氧化硅表面层反应生成易挥发的反应产物的气相添加剂来帮助去除这些杂质。合适的添加剂是铝、硅和镁蒸汽、氢、氟、氯及氯化氢和氟化氢。上述的前四种添加剂是还原剂，它把气氛中的氧分压降到二氧化硅能分解成易挥发的 SiO_2 的程度。其他添加剂是氧化剂，它们和气氛中的氢一起与二氧化硅反应生成易挥发的 SiF_4 ， SiCl_4 和氟氧化物或氯氧化物。用机械泵降低反应器中的总压力可进一步有助于去除易挥发物。为此目的，一般 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ 大气压的真空就足够了。合适的预处理温度范围是 $1550^\circ \sim 1800^\circ\text{C}$ 。虽然较高的温度可加速去除杂质，但温度上限受氮化硅填料分解的限制。去除杂质所需的时间从1小时到5小时不等，这取决于温度、压力和气态添加剂。处理过的粉料应在惰性的干燥气氛下储存

和搬运。由于成形的粘结剂也必须是无氧的，以免再次污染。碳氢化合物如石蜡是合适的粘结剂。

制造多孔无氧氮化物预件的另一种方法是利用产物母体材料的原位反应制造这种预型件。产物母体材料可以是金属，在某些情况下甚至可以具有与随后反应渗透阶段使用的熔融母体金属相同的成分。在这种情况下，任选金属粉、切断纤维，线，须或小片与惰性填料混合，用常规的粉末成型工艺将这种混合物制成所要求的形状。然后该预型件反应生成所要求的化合物，用这样的方式保持它的尺寸和孔隙。这种反应结合的预型件的优点是它能使母体金属与预型件接触而一直不与空气或其它污染源接触。例如，反应结合的氮化硅预型件可以在低于硅的熔点的 $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 温度用氮，氨或混合气体（氮-5%氢的混合物）使硅金属粉的成型件氮化而制成。得到整体的硅-氮化硅骨架。然后升温到 1450°C 以上，熔化剩余的硅并加快氮化速率。这样生产的预型件是不含氧杂质的。

制成多孔无氧的氮化预型件的又一方法是机加工实心母体金属棒，其形状与所要求的实心母体金属的相反，并把成形的金属预型件埋在松散的惰性填料层中。然后在第一步加热中使达到反应条件，得到多孔的复合显微结构。然后从床层中取出此多孔产物，此时的多孔产物有一个与原母体金属预型件的外形相同的内腔，机械性能与普通的生陶瓷体烧成的素瓷相似。此时，其外表面可以在干燥的氮气中，用一般的素瓷加工工序加工成确切的形状，得到一个有确定的外表面和内表面且杂质最少的预型件。然后在根据上面的原则确定的最佳反应条件下使氮化反应产物渗入预型件，生成基本上致密无孔隙的显微结构。

如同一所有人专利申请中所述，在某些情况下需要加入掺杂材料，以使生成陶瓷的反应按需要的发展方式向前进行。在本发明的工艺中，虽然掺杂剂并不是硅或铝母体金属的氮化反应所必不可少的，但它们加入到熔

融母体金属或可渗透的填料体中会加速氮化反应。已知铁和铜是硅金属氮化的有用掺杂剂。由文献 (Boyer,S.M.和 Moulson,A.J.,“含铁的硅的氮化机理”J. Mat. Sci. 1978, 13, 1637~ 1646 页,和 Dawson,W.M., Arundale,P.,和 Moulson,A.J.,“反应结合的氮化硅显微结构的发展和控制”Sci.Ceram.,1977,111~118)可知铁加速熔融硅的氧化。尽管在文献中未提到铜的有益作用,但本发明的方法表明在所采用的反应条件下铁和铜起着相似的作用。在本发明中使用合金元素都高达 10% (重量) 的硅—铁合金和硅—铜合金锭,其结果是在 1550℃ 下氮化反应量与在同样条件下用纯硅得到的反应量相比是增加了。甚至更低一些的铁含量,从一般含 0.8% 铁的冶金级硅到含铁 0.0018% 的合金,也有足够的掺杂作用,产生同样好的加强氮化的作用。

镁掺杂剂可应用于铝母体金属。这种掺杂剂可用上面已公开的各种方法加入到母体金属中或者填料中。

在铝和硅母体金属中,掺杂剂的好处在于较快的反应动力学,所得的显微结构孔隙较少及母体金属变为氮化陶瓷基体的转化率较高。

如已在上文中公开的一样,母体金属的氧化(或氮化)反应条件可任意控制以限制反应产物的总量。由此产生一种金属基体的复合体,填料埋在未反应的母体金属中。

本发明的另一方面是向母体金属添加一种或多种选定的合金元素以改善金属基体,以及最终复合产品的物理性能。选定的这类元素要能形成固溶体或弥散强化金属,把金属相变成高熔点金属互化物或提高剩余金属的熔点。硅是母体金属和氮化硅是填料时,可添加铁,铜,锰,钛,镍或钙以使剩余金属适合要求。

在本发明的方法中,将所述合金元素加入到填料体或母体金属中可以使最终产品中剩余金属的组分适合要求,特别是由于这些元素不形成氮化

物，而最后成为金属中的硅化物或金属互化物相。只要需要，这类合金可以直接加入母体金属中。此外他们也可以颗粒状的可还原的化合物的形式加入填料中。

同样，当母体金属是铝，氧是气相氧化剂时，环境元素可以一种或多种能被铝还原的合金元素的氧化物（例如铜、硅或钛的氧化物）形式加入，这类氧化物可以颗粒的形式加入到填料中。另外，它们还可以是经研磨并悬浮在合适的含水的或有机介质中的细粉，用作填料颗粒的表面涂复料。

本发明又一具体方案是在填料中加入一种或几种隔离剂，作为限定所要求的复合体制品的外表面层。这种隔离剂能阻止氧化反应产物与渗入介质接触时在隔层外扩展。

合适的隔离剂可以是任何元素、组合物等。在本发明的工艺条件下，它们要有相当的完整性，不挥发，最好能被气相氧化剂渗透的，同时能够局部阻止抑制、停止、干扰，防止氧化反应产物继续生长。供铝母体金属使用的合适的隔离剂包括硫酸钙（熟石膏），硅酸钙，和卜特兰水泥及它们的混合物，一般它们是以浆状或膏状涂到填料的表面。供硅母体金属使用的合适的隔离剂包括氧化铝，二氧化硅和它们的组合物。不挥发的硼化合物如氮化硼也是合适的隔离剂。这类隔离剂也可包括一种合适的可在加热时去掉的易燃物或易挥发物或一种在加热中能分解的物质，以便增加隔离剂的孔隙度和可渗透性。更进一步，隔离剂还可包括一种合适的高熔点颗粒以减少工艺过程中可能发生的收缩和开裂。最好这种颗粒具有与填料层或预型件基本相同的膨胀系数。例如，如果预型件包含氧化铝，制成的陶瓷包含氢化铝，则隔离剂可以与氧化铝颗粒混合，颗粒的筛目大小最好为20~1000或更细。其他合适的隔离剂包括耐火陶瓷或金属壳，它们至少应一端开口，以便气相氧化剂渗入填料层并与熔融母体金属接触。

如上面所公开的，已发现氧化铝和二氧化硅是硅/氮化硅基体材料渗入填料预型件过程中的合适的隔离剂。人们认为这是由于氧化铝和二氧化硅不被硅母体金属浸润。硅酸铝矿物如富铝红柱石或高岭土也适合做隔离材料。其他比硅惰性小的因而不能被硅还原的氧化物可用作隔离剂，如碱金属和碱土金属的氧化物及它们相互的组合物及它们与氧化铝，氧化硅的组合物。选作隔离剂的氧化物组合物的熔点应高于氮化反应温度，而且在此温度下不会烧结成不能让气体渗透过的致密体。

如上面所公开的，不挥发的硼化合物如纯的氮化硼可用作限制氮化硅的渗透和生长范围的隔离材料。硼影响硅-氮化硅系统的浸润并阻止金属渗入填料。

本发明另一具体方案是通过把抑制剂加到熔融母体金属中或气体中而可以任意终止氮化反应。在采用硅母体金属的情况下，金属硼和包括氧化硼、卤化硼或氢化硼的易挥发的硼化合物都是合适的抑制材料。

加入一种能形成十分稳定的硼化合物的元素能取消抑制材料的作用。母体金属为硅时，添加钙或钙的化合物可以恢复硅母体金属的氮化。元素钙可以作为合金添加剂，以10%（重量）的浓度加到硅母体金属中，和/或作为氮化钙添加剂，以约10%（重量）的量加到氮化硅填料中。能产生这种效果是由于生成了六硼化钙固体沉淀，它把硼从母体金属中清除，并把溶液中的硼含量降低到不再形成BN，而是具有良好的浸润性能的程度。

一旦确定了对氧化反应有停止或抑制作用的掺合物，而且了解其作用之后，便可利用这些掺合物控制氧化反应。把掺合物加到熔融母体金属中或加到过热气体中，能在特定的瞬间停止反应，然后通过加入合适的合金添加剂而使反应又重新开始。

实施例1

按本发明的方法，用以商品纯铝为基、含3 %Si 和3 %Mg 的母体金属合金生产氧化铝多晶复合体。反应温度是1250℃，填料包括Norton “38 Alundum” 氧化铝。气相氧化剂是氧。

用两种颗粒大小的填料和两种氧化剂分压进行4 次试验，结果如下：

	1	2	3	4
氧化剂	100 %氧	100 %氧	10%氧 90%氮	10%氧 90%氮
填 料	200 μ m 基本致密	50 μ m 基本致密	200 μ m	50 μ m
显微结构	无孔隙	无孔隙	多孔的	多孔的
反应速率	最 快	较 快	较 慢	较 慢

提高氧分压对反应速率的影响明显大于增加填料颗粒大小的影响。流动试验的反应速率增加的次序如下：

$$4 < 3 \ll 2 < 1$$

(最慢) (较快)

实施例2

按照本发明的方法，用由高纯硅金属组成的母体金属生产氮化硅多晶复合体。反应温度1650℃，填料是Kema Nord 公司供应的氮化硅。气相氧化剂是氮。

进行两次试验：一次是使用进厂材料作为填料。该材料由任意形状的接近等轴的颗粒组成，大小为150 ~ 250 μm ，每个细晶都为10 μm 的团块。团块一般是多孔的，但各颗粒的孔隙大小的差别是很大的。另一次试验中，进厂材料在用作填料之前先磨细。由团块研磨出10 μm 的晶体。这些颗粒堆积而成的填料层不会形成粗的互相连接的孔道网络，只有小的颗粒间体积。把这些颗粒用作填料层堆积在硅锭的四周。

试验结果如下：

试验	填 料	时 间 (小时)	增 重 (理论最大值%)	基 体
1	150~250 μm 的多孔团块	16	62	氮化硅
2	10 μm 的无孔 晶体	48	38	金 属

由上可明显看出，反应温度下保持的时间即使长达3 倍，采用细填料的2*试验制得的复合体含氧化反应产物少得多，即含未反应的母体金属多得多。

图3 是1*试验中的熔融硅母体金属渗透完成后立即得到的取样品的氮化硅填料的放大100 倍的金相照片。该氮化硅填料是多孔团块形的。灰色区表示氮化硅，白色表示未反应的硅母体金属，黑色是孔隙。原来的氮化硅颗粒与已有硅金属渗入的颗粒内孔隙体积一样明显。每一颗粒四周都围着一层致密的氮化硅反应产物。颗粒间孔隙体积中仍留有孔隙。

图4 是1*试验完成氮化反应后生成的复合体的金相照片。

图5 是2*试验制得的复合体的金相照片。比图4 放大100 倍。在两张图的结构中原填料颗粒仍然很明显。图4 表明，颗粒间的孔隙在已被氮化硅反应产物所填满，形成一种基本上无孔隙的结构。

从图5 可明显看出熔融硅渗入填料层发生反应的结果是金属完全充填了填料的很大体积，自然地在该处形成渗入的金属基体复合结构。

下述实施例表明添加掺杂剂对高纯硅金属氮化的影响。

实施例3

用下述母体金属合金按本发明的方法制造氮化硅多晶复合体：

1.高纯硅（Alpha级 Gn）

2.90% 高纯硅：10% 铁掺杂剂

3.90% 高纯硅：10% 铜掺杂剂

每种情况下的反应条件都是在1550℃下保持16小时，用 Kena Nord 公司供应的150 ~250 μm 的松散的氮化硅团块作填料。

结果如下：

试验	母体金属	增重（最大理论值%）
1.	高纯 Si	65
2.	90% Si-10% Fe	85
3.	90% Si-10% Cu	75

由上明显可见，增重的提高是明显的，即硅金属氮化的程度与使用铜和铁掺杂材料有关。

说明书附图

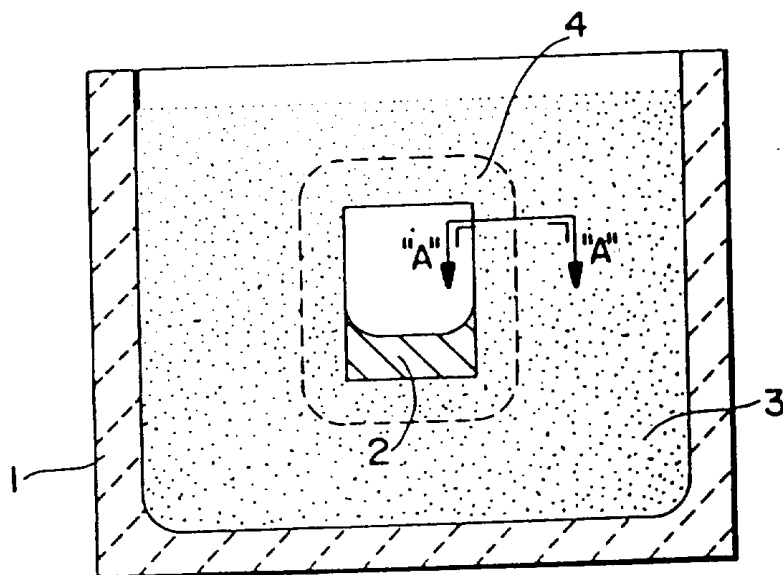


图. 1

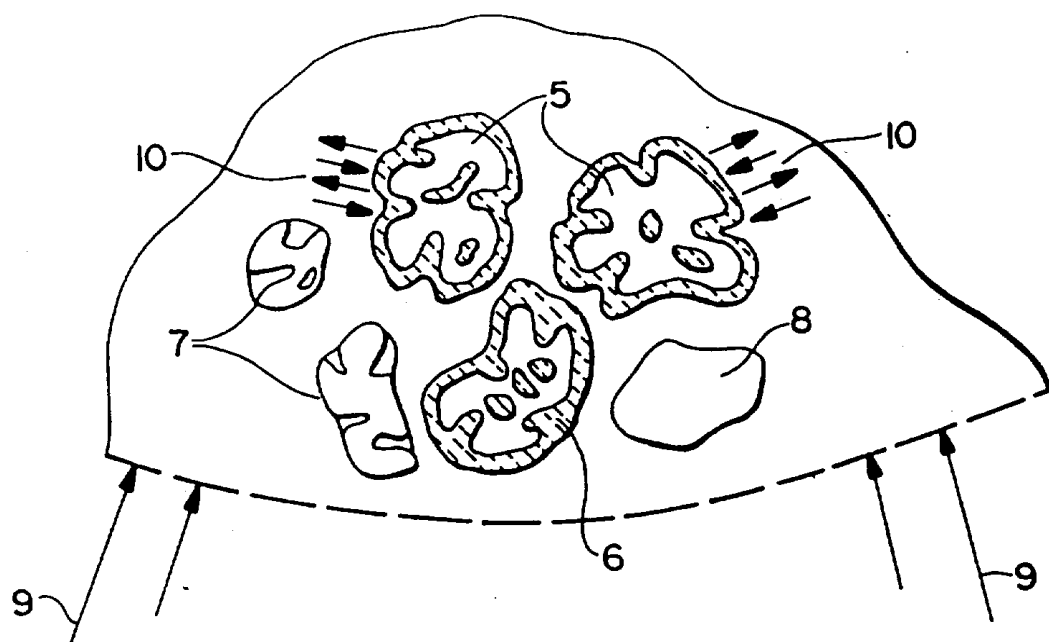


图. 2



图 . 3



图 . 4

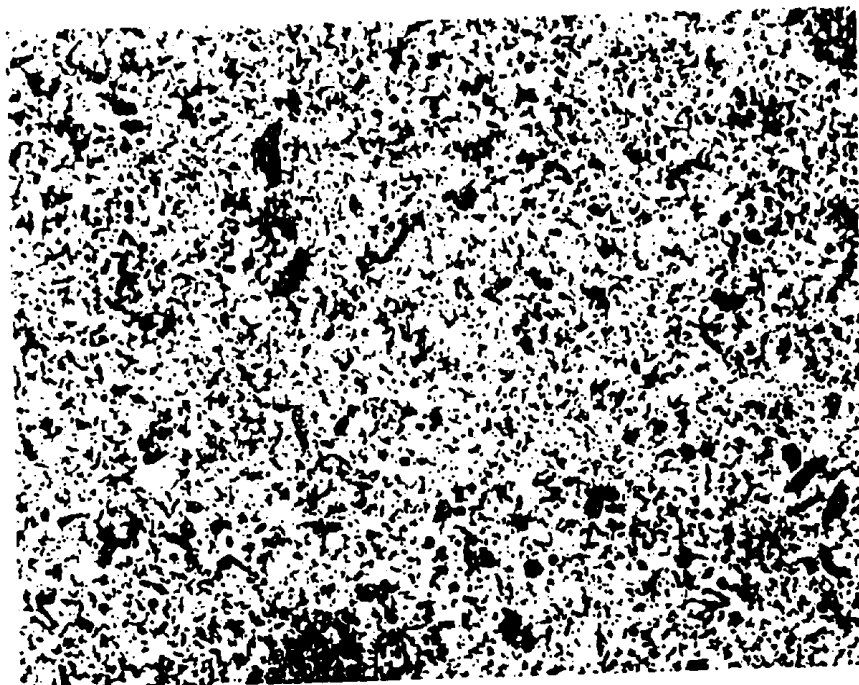


图 . 5