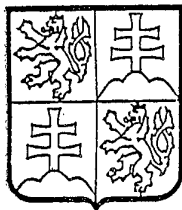


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 277178

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 6613-87
(22) Přihlášeno : 11.09.87
(30) Prioritní data : 16.09.86 - US - 86/908123
(40) Zveřejněno : 18.03.92
(47) Uděleno : 26.10.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 04 B 35/71

B 28 B 13/00

(73) Majitel patentu : LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP, Newark, Delaware, US

(72) Původce vynálezu : Newkirk Marc S., Newark, Delaware, US;
White Danny R., New Castle, Delaware, US;
Dwivedi Ratnesh K., Wilmington, Delaware, US

(54) Název vynálezu : Způsob výroby samonosného keramického kompozitního tělesa

(57) Anotace :

Připraví se polykrystalický materiál jako produkt oxidační reakce základního kovu s plynným okysličovadlem, rozmělní se na zrna, z nich se vytvoří propustná hmota jako výplň a do této výplně se nechá infiltrovat produkt oxidační reakce základního kovu a plynného okysličovadla, čímž vznikne keramický kompozit.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby samonosných keramických kompozitních těles.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech se projevuje vzrůstající zájem o náhradu kovů keramikou, protože některé vlastnosti keramiky jsou lepší než vlastnosti kovů. Nicméně existuje řada omezení nebo potíží, má-li se kov nahradit keramikou, zejména obtížná rozměrová přizpůsobivost, možnost vyrábět složité tvary, vytvořit vlastnosti potřebné pro konečné použití a náklady. Řada těchto omezení a obtíží byla odstraněna postupy navrženými v patentové literatuře, které umožňují spolehlivě vyrábět keramické materiály včetně tvarových kompozitů.

V US pat. spisech č. 4 713 360, č. 4 853 352 a č. 4 851 375 se popisují způsoby, kterými se vyrábějí polykrystalické keramické materiály nebo polykrystalické keramické kompozitní materiály oxidační reakcí mezi základním kovem a okysličovadlem v plynné fázi, to znamená mezi látkou, která je normálně plynná nebo převedená do formy par. Přitom se postupuje tak, že základní kov, např. hliník, se zahřívá nad teplotu tavení, avšak pod teplotou tavení produktu oxidační reakce, a těleso roztaveného základního kovu reaguje ve styku s plynným okysličovadlem na produkt oxidační reakce. Při této teplotě se produkt oxidační reakce nebo alespoň jeho část udržuje ve styku s tělesem z roztaveného základního kovu a s okysličovadlem a mezi nimi, a roztavený kov je vtahován nebo dopravován vzniklým produktem oxidační reakce směrem k okysličovadlu. Dopravovaný roztavený kov tvoří ve styku s okysličovadlem další produkt oxidační reakce na povrchu dříve vzniklého produktu. Jak proces pokračuje, je neustále další kov dopravován produktem oxidační reakce, čímž spojitě roste keramická struktura z propojených krystalitů. Vznikající keramické těleso může obsahovat kovové složky, např. nezoxidované složky základního kovu a/nebo dutinky. V případě, že produktem oxidační reakce je oxid, jsou vhodnými okysličovadly kyslík nebo plynné směsi obsahující kyslík včetně vzduchu, přičemž vzduchu se zpravidla dává přednost ze zřejmých ekonomických důvodů. Pojem "oxidace" se však užívá v této souvislosti v širokém slova smyslu a týká se ztráty nebo sdílení elektronů mezi kovem a okysličovadlem, které může být tvořeno jedním nebo několika prvky a/nebo sloučeninami. Jako okysličovadlo mohou tedy sloužit i jiné prvky než kyslík nebo směsi, jak bude ještě podrobně rozepsáno.

V určitých případech vyžaduje základní kov přítomnost jedné nebo několika dotovacích příměsí, které příznivě ovlivňují nebo usnadňují růst produktu oxidační reakce. Tyto dotovací příměsi se zavádějí do základního kovu jako legovací složky. V případě hliníku jako základního kovu a vzduchu jako okysličovadla se základní kov může legovat dotovacími příměsemi jako je hořčík nebo křemík, které ovšem představují pouze příklad velké řady použitelných materiálů. Výsledným produktem oxidační reakce je oxid hlinitý, typicky modifikace α .

Další rozvinutí těchto způsobů spočívá na poznatku, že pro

základní kovy vyžadující příměsi lze dosáhnout vhodných růstových podmínek tím, že se na povrch nebo povrchy základního kovu nanese jedna nebo několik dotovacích příměsí, takže není třeba těmito příměsemi základní kov legovat. V případě, že je hliník základním kovem a vzduch okysličovadlem, patří mezi tyto dotovací příměsi hořčík, zinek a křemík. Pomocí těchto příměsí je možné použít kovů nebo slitin, které jsou běžně na trhu a které by jinak neměly vhodné dotované složení. Uvedený poznatek je výhodný také tím, že keramický růst lze vyvolat na jedné nebo několika zvolených plochách základního kovu, takže způsobu lze výhodně využít např. tím, že se dotuje pouze jedna plocha nebo několik ploch povrchu základního kovu, ze kterých pak probíhá růst oxidačního produktu.

Nové keramické kompozitní struktury se vyrábějí s využitím oxidační reakce, kde produkt této reakce ve formě polykrystalické keramické matrice uzavírá v podstatě netečnou výplň. Základní kov, umístěný vedle propustné hmoty výplně, se zahřívá na těleso z roztaveného základního kovu, jež se uvede do reakce s plynným okysličovadlem a vytvoří s ním produkt oxidační reakce. Když produkt oxidační reakce roste a prorůstá do sousedního výplňového materiálu, je roztavený základní kov vtahován do dříve vzniklého produktu oxidační reakce a do propustné hmoty výplně, a reaguje s okysličovadlem neustále na další produkt oxidační reakce, který vzniká na povrchu dříve vytvořeného produktu. Výsledný produkt oxidační reakce infiltruje nebo uzavírá výplň, čímž vznikne keramická kompozitní struktura z polykrystalické keramické matrice, uzavírající výplň.

Uvedenými způsoby lze tedy vyrobit keramická nebo kompozitní keramická tělesa, která rostou do požadovaného rozměru a tloušťky, jichž se dosud nedalo dosáhnout běžnými keramickými technologiemi. Vynález představuje další zdokonalení těchto postupů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby samonosného keramického kompozitního tělesa vrůstáním produktu oxidační reakce roztaveného základního kovu s okysličovadlem do propustné výplně nebo do předlisku z výplně. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se připraví polykrystalický materiál jako produkt oxidační reakce základního kovu s plynným okysličovadlem, rozmělní se na zrna a z nich se vytvoří propustná hmota jako výplň, do které se nechá infiltrovat produkt oxidační reakce základního kovu a plynného okysličovadla, čímž vznikne keramický kompozit.

Přitom může mít polykrystalický produkt oxidační reakce, tvořící výplň, stejné nebo odlišné složení než produkt oxidační reakce tvořící keramické těleso, a může být případně smíchán s přídatným výplňovým materiálem. Tím, že se použije výplně, která je v podstatě replikou, nikoliv však nezbytně přesnou replikou keramického materiálu, a je vyrobena stejným způsobem, zvyšuje se kinetika růstu a zlepšuje morfologie růstu, jak bude ještě podrobně popsáno.

Podle vynálezu se základní kov zahřívá v přítomnosti okysličovadla v plynné fázi a vytvoří těleso z roztaveného kovu, které je ve styku s ložem propustné výplně. Když roztavený kov přijde

do styku s okysličovadlem, vzniká produkt oxidační reakce, a procesní podmínky se udržují tak, aby roztavený základní kov postupně prostupoval vzniklým produktem oxidační reakce.

Zahřívání se provádí na teploty nad teplotou tavení základního kovu, avšak pod teplotou tavení produktu oxidační reakce, a probíhá tak dlouho, jak je nezbytné pro vznik polykrystalického keramického tělesa požadovaného rozměru. Těleso může obsahovat jednu nebo několik kovových složek, například nezoxidovaný základní kov, a/nebo dutinky.

Vynález spočívá na poznatku, že lze vyrobit samonosný keramický kompozit, použije-li se jako výplně rozdrčeného polykrystalického materiálu, vyrobeného oxidační reakcí, popsanou v patentové literatuře. Takto připravený polykrystalický materiál se rozeemele, rozdrťí v prášek nebo podobně, a hmota výsledné výplně, vytvarovaná s výhodou do propustného předlisku, se umístí vedle druhého tělesa základního kovu, načež se výsledná soustava podrobí procesu oxidační reakce. Tento reakční pochod se udržuje tak dlouhou dobu, aby do alespoň části lože výplně infiltroval polykrystalický produkt oxidační reakce, vzniklý oxidací druhého základního kovu, čímž vznikne keramická kompozitní struktura požadovaných rozměrů.

Konkrétně se postupuje tak, že druhý základní kov se umístí nebo orientuje vzhledem k propustné hmotě výplňového materiálu tak, aby tvorba produktu oxidační reakce druhého základního kovu směřovala ke hmotě výplně a do ní. Rostoucí produkt oxidační reakce infiltruje výplň a uzavře ji, čímž vytvoří keramickou kompozitní strukturu. Výplň může být ve formě volných nebo spojených částic, a může mít mezery, otvory nebo mezilehlé prostory, přičemž lože nebo hmota výplně musí propouštět okysličovadlo v plynné fázi a rostoucí produkt oxidační reakce. Pod pojmem "výplň" nebo "výplňový materiál" se rozumí buď homogenní nebo heterogenní směs, sestávající ze dvou nebo několika materiálů. S výplní může být tedy smíchán jeden nebo několik přídavných výplňových materiálů, které mohou být připraveny běžnými způsoby. Základní kovy a okysličovadla, kterých je použito pro výrobu výplně, mohou být stejné nebo odlišné co do složení od látek, použitých pro výrobu výsledného kompozitního produktu.

Produkt oxidační reakce roste do výplně bez přemístění nebo porušení složek výplně, takže lze vyrobit hutnou kompozitní keramickou strukturu bez použití vysokého tlaku a vysokých teplot. Kromě toho nevyžaduje způsob podle vynálezu chemickou a fyzikální slučitelnost jednotlivých látek, což jsou podmínky, kterým se musí obecně vyhovět při výrobě keramických kompozitů beztlakovým slinováním.

Keramické kompozity, vyrobené způsobem podle vynálezu, mají velmi žádoucí elektrické, tepelné a konstrukční vlastnosti, jsou odolné proti otěru a podle potřeby se mohou obrábět, leštit, rozemlát nebo podobně na produkty, které mají v průmyslu nejrůznější aplikace.

V následujícím textu mají uvedené termíny tento význam:

"Keramika" neznámá výlučně keramické těleso v klasickém slova smyslu, to znamená těleso sestávající výlučně z nekovových a anorganických materiálů, nýbrž značí těleso, které je převážně keramické buď co do složení nebo co do hlavních vlastností, třebaže může obsahovat v menším nebo větším množství jednu nebo několik kovových složek odvozených ze základního kovu nebo redukováných z okysličovadla nebo z dotovací příměsi. Toto množství může obnášet 1 až 40 % objemu, může však být i ještě větší.

"Produkt oxidační reakce" znamená jeden nebo několik kovů v oxidovaném stavu, kde kov nebo kovy odevzdaly elektrony s jiným prvkem, sloučeninou nebo jejich kombinací. Produkt oxidační reakce podle této definice zahrnuje tedy produkt reakce jednoho nebo několika kovů s okysličovadlem jako je kyslík, dusík, halogen, síra, fosfor, arsen, uhlík, bor, selen, tellur, jejich sloučeniny a kombinace jako například methan, ethan, propan, acetylen, ethylen, propylen, a směsi jako je vzduch, H_2/H_2O a CO/CO_2 , kde poslední dvě směsi jsou výhodné tím, že snižují aktivitu kyslíku v prostředí.

"Okysličovadlo" nebo "okysličovadlo v plynné fázi", což značí, že okysličovadlo obsahuje určitý plyn nebo páry nebo z něj sestává, znamená takovou látku, v níž je uvedený plyn nebo pára jediným, hlavním nebo alespoň význačným oxidačním činidlem základního kovu v podmínkách reakce podle vynálezu. Třebaže tedy dusík je hlavní složkou vzduchu, je pro základní kov jediným oxidačním činidlem kyslík ve vzduchu, protože kyslík je podstatně silnější okysličovadlo než dusík. Vzduch tedy spadá pod okysličovadla, tvořená plynem s obsahem dusíku. Příkladem takového oxidačního činidla, které je tvořeno plynem obsahujícím dusík, je formovací plyn, který typicky obsahuje 96 % objemu dusíku a asi 4 % objemu vodíku.

"Základní kov" značí tento kov, například hliník jako prekursor polykrystalického produktu oxidační reakce a zahrnuje tento kov jako poměrně čistý kov, jako komerční kov s nečistotami a/nebo s legovacími složkami nebo jako slitinu, v níž je kovový prekursor hlavní složkou. Všude tam, kde se jako základní kov uvádí určitý kov, například hliník, je tomuto údaji třeba rozumět podle uvedené definice, pokud to z kontextu nevyplývá jinak.

Vynález bude popsán v souvislosti s výkresy, kde značí obr. 1A a 1B fotografie, znázorňující vnější morfologii růstu vzorků, vyrobených oxidací hliníkové slitiny do lože částic, které je v případě obr. 1A připraveno z oxidu hlinitého, vyrostlého oxidační reakcí a rozdrčeného, a v případě obr. 1B roztaveného oxidu hlinitého, a obr. 2A a 2B fotografie, znázorňující morfologii vnějšího růstu vzorků, připravených oxidací hliníku o čistotě 99,7 % do lože částic, připravených v případě obr. 2A z vyrostlého a rozdrčeného oxidu hlinitého a v případě obr. 2B z roztaveného oxidu hlinitého.

Při způsobu podle vynálezu se základní kov zahřívá na roztavené těleso v přítomnosti plynného okysličovadla, čímž vzniká produkt oxidační reakce, který infiltruje do lože nebo hmoty výplň. Použitou výplň jsou rozdrčené částice polykrystalického

materiálu, vyrobeného předem v podstatě stejným způsobem. Tato výplň jeví afinitu pro produkt oxidační reakce, rostoucí během postupu podle vynálezu za účelem vzniku konečného kompozitního produktu. Tato afinita je pravděpodobně vyvolána afinitou mezi dvěma podobnými látkami v procesních podmínkách. To znamená, že existuje zřejmá afinita rostoucího reakčního produktu a jeho analogu. V důsledku této afinity se projevuje zvýšená kinetika růstu, takže růst probíhá o něco rychleji než v podstatě stejný postup, kdy se však nepoužije analogické výplně. Kromě toho byla pozorována zlepšená morfologie růstu, která přispívá k tomu, že keramické těleso velmi přesně kopíruje tvar základního kovu.

Jedním z faktorů, které pravděpodobně přispívají k tomuto zlepšení, je přítomnost dotovacího materiálu, který je důkladně spojen s výplní. Když například vzniká oxidační reakcí hliníku ve vzduchu oxid hlinitý jako produkt oxidační reakce, používá se v kombinaci s hliníkem jako základním kovem typicky dotovacího materiálu. Dotovací materiál nebo jeho část se nemusí úplně spotřebovat v reakčním systému a disperguje se tedy v části polykrystalického materiálu nebo ve veškerém polykrystalickém materiálu. V takovém případě může být dotovací materiál koncentrován na iniciační ploše nebo vnější ploše polykrystalického materiálu, nebo může být těsně vázán v mikrostruktuře produktu oxidační reakce, nebo může být legován do kovové složky polykrystalického materiálu. Když se pak polykrystalický materiál roze-mele a použije jako výplň, tato dotovací příměs, tvořící část výplně, slouží jako užitečná dotovací látka při výrobě konečného kompozitního produktu. Například křemík je užitečnou dotovací příměsí při oxidaci hliníku ve vzduchu, a značné procento křemíku tvoří legovací příměs v kovové fázi polykrystalického materiálu. Použije-li se tohoto polykrystalického materiálu jako výplně, obsahuje vnitřní dotovací příměs, které se využije pro výrobu kompozitu z oxidu hlinitého.

Keramické těleso, vyrobené jako zdroj výplně pro konečný kompozitní produkt, se rozmělní na požadovaný rozměr například v nárazovém mlýně, válcovém mlýně, kuželovém mlýně nebo v jiném vhodném zařízení, což závisí především na požadované velikosti částic a na složení polykrystalického materiálu. Rozdrcený nebo rozemletý keramický materiál se rozdělí podle velikosti a použije jako výplň. Zpravidla je žádoucí, aby se keramické těleso nejprve rozdrtilo na větší kousky o velikosti 6 mm až 12 mm, například v čelistovém drtiči, kladivovém mlýně apod., a potom na jemnější částice o zrnitosti 50 mesh i menší, například v nárazovém mlýně. Vhodné výplně mohou mít zrnitost od 100 do 500 mesh i jemnější, což závisí na keramickém kompozitu, jenž se má vyrobit, a na jeho účelu použití.

Jak bylo uvedeno, může polykrystalický materiál obsahovat kovové složky, například neoxidovaný základní kov. Množství kovu může kolísat v širokém rozmezí mezi 1 až 40 % objemu a může být i vyšší, což závisí do značné míry na stupni přeměny základního kovu během oxidace. Může být vhodné oddělit alespoň část tohoto kovu, zejména větší kusy, od produktu oxidační reakce dřív, než se ho použije jako výplně. Toto oddělení lze snadno provést po rozdrcení nebo rozemletí polykrystalického materiálu. Produkt oxidační reakce se drtí nebo rozemílá snadněji než kov, takže je

možné v určitých případech částečně oddělit obě tyto složky rozdrčením a prosátím.

Nezoxidovaný základní kov, přítomný ve výplni, je v zrnité formě, a když se ho použije při výrobě výsledného produktu, dochází k jeho oxidaci, čímž vzniknou v keramické matici dutinky, odpovídající rozměrem částicím kovu. Takové dutinky, rozložené uvnitř keramické matrice, mohou nebo nemusí být žádoucí podle vlastností, které má mít kompozit a podle jeho účelu použití. Když má konečný produkt mít vysoké objemové procento dutinek, například pro zvýšení tepelně-izolačních vlastností kompozitu, je výhodné použít výplně obsahující značné množství nezoxidovaného základního kovu. Tuto vlastní pórovitost lze omezit pouze na část kompozitu tím, že se vytvoří vrstvené lože výplně, které obsahuje jednak výplňový materiál s kusy základního kovu a jednak poměrně čistý výplňový materiál, tedy s odstraněným kovem, nebo výplň z jiného zdroje.

Podle vynálezu může být základní kov, použitý pro výrobu výplně, v podstatě stejný nebo odlišný od základního kovu sloužícího pro výrobu konečného keramického kompozitního produktu. To může být žádoucí z toho důvodu, že lze použít výplně se shora zmíněnými výhodnými vlastnostmi, jejíž produkt oxidační reakce má však odlišné chemické složení než produkt oxidační reakce v konečném produktu. Podle tohoto provedení je například možné vyrobit keramické těleso z oxidu hlinitého tím, že se podrobí oxidační reakci hliník jako základní kov v kyslíkové atmosféře a použije se pak jako výplň pro keramickou matici z nitridu hliníku, vzniklou oxidací hliníku jako základního kovu v atmosféře dusíku.

Podle alternativního provedení je výplň, použitá pro výrobu finálního kompozitního produktu, sama odvozena z keramického kompozitu, vzniklého oxidační reakcí, a pak je rozemleta a prosátá. První výplň, sloužící k výrobě keramického kompozitu, jenž je prekursorem výplně pomocného produktu, se může zvolit tak, aby zdůrazňovala nebo zlepšovala vlastnosti konečného produktu. Lze toho dosáhnout tím, že se zvolí výplň odlišná co do složení od produktu oxidační reakce, takže vzniklý precursor bude složen ze dvou složek nebo bude obsahovat dvě složky, které mohou být důkladně propojeny jako mikrokompozit. Při výrobě keramického kompozitní struktury tímto způsobem se první zdroj základního kovu a propustná hmota nebo lože prvního výplňového materiálu orientují vzájemně tak, aby tvorba produktu oxidační reakce směřovala k loži výplňového materiálu a do něho. První zdroj základního kovu se pak zahřívá v přítomnosti okysličovadla v plynné fázi, čímž se kov roztaví a reaguje s okysličovadlem v uvedeném teplotním rozmezí na produkt oxidační reakce. Produkt oxidační reakce je ve styku s roztaveným základním kovem a okysličovadlem a leží mezi nimi, takže roztavený kov je postupně vtahován do produktu oxidační reakce směrem k okysličovadlu a do hmoty výplňového materiálu. Následkem toho se na rozhraní mezi okysličovadlem a dříve vzniklým produktem oxidační reakce tvoří neustále další produkt oxidační reakce. Reakce se udržuje tak dlouho, až do lože výplňového materiálu nebo alespoň do jeho části infiltruje polykrystalický materiál, obsahující produkt oxidační reakce a případně jednu nebo několik kovových složek,

například nezoxidovaný základní kov. Vzniklý polykrystalický kompozit se rozdrtí na zrnitost vhodnou k použití jako druhá výplň, a propustná hmota této druhé výplně, která může mít jiné složení než první výplň, se orientuje vzhledem ke druhému zdroji základního kovu tak, aby produkt oxidační reakce rostl směrem do hmoty této druhé výplně. Oxidační reakce se pak opakuje uvedeným způsobem a udržuje se tak dlouho, až produkt oxidační reakce infiltruje alespoň do části hmoty druhé výplně, čímž vznikne výsledný keramický kompozitní produkt.

Vlastnosti keramických kompozitních produktů mohou být vzájemně velice odlišné v závislosti na takových činitelích, jako je volba základního kovu, složení výplně a okysličovadlo. Typické vlastnosti, které mají mít takové kompozity a které lze upravit podle potřeby, zahrnují tvrdost, pevnost v ohybu, houževnatost při lomu a modul pružnosti. Kompozitní produkty lze upravit nebo přímo vyrobit jako komerční předměty, přičemž úprava může spočívat v osoustružení nebo jiném mechanickém opracování, v leštění, rozebrání apod. Tyto kompozity zahrnují bez omezení průmyslová, konstrukční a technická keramická tělesa pro aplikace, kde jsou důležité nebo výhodné určité elektrické, tepelné, konstrukční nebo jiné vlastnosti, například odolnost proti otěru.

Třebaže vynález je popisován v souvislosti se systémy, kde se jako základního kovu používá hliník nebo jeho slitin a zamýšleným produktem oxidační reakce je oxid hlinitý, jde pouze o příklad a je třeba vzít v úvahu, že při způsobu podle vynálezu může být základním kovem i jiný kov než hliník, například cín, křemík, titan, zirkonium apod. Zamýšleným produktem oxidační reakce může být oxid, nitrid, borid, karbid a podobná sloučenina základního kovu.

Pokud jde o konkrétní provedení vynálezu, lze základní kov, který může být dotován příměsími a tvoří prekursor produktu oxidační reakce, ve tvaru ingotu, brany, tyče, desky apod., umístit do netečného lože v kelímku nebo jiné žárovzdorné nádobě, jež se pak vloží společně s obsahem do pece, kde atmosféru tvoří plynné okysličovadlo. Soustava se zahřívá na teplotu pod teplotou tavení produktu oxidační reakce, avšak nad teplotou tavení základního kovu a vzduchu jako okysličovadla v plynné fázi leží toto teplotní rozmezí obecně mezi 850 °C až 1450 °C a s výhodou mezi 900 °C a 1350 °C. V tomto teplotním rozmezí vznikne těleso nebo lázeň z roztaveného kovu, který ve styku s okysličovadlem reaguje a vytváří vrstvu produktu oxidační reakce. Při neustálém působení oxidační atmosféry je roztavený kov postupně vtahován a prostupuje dříve vzniklým produktem oxidační reakce směrem k okysličovadlu. Ve styku s okysličovadlem reaguje roztavený základní kov a vytváří další a další produkt oxidační reakce. Tím vzniká postupně silnější produkt oxidační reakce, přičemž případně mohou být v polykrystalickém materiálu kovové složky. Reakce roztaveného kovu s okysličovadlem se udržuje tak dlouho, až produkt oxidační reakce doroste do požadované hranice nebo do požadované tloušťky.

V provedení podle vynálezu, kdy se vyrábí keramický kompozit, jenž pak slouží jako prekursor výplně, se základní kov a propustná hmota první výplně umístí vedle sebe a orientují

vzájemně tak, aby růst produktu oxidační reakce směřoval do výplňového materiálu, tak aby alespoň část výplně byla infiltrována rostoucím produktem oxidační reakce a byla v něm uzavřena. Toto vzájemné umístění a orientaci základního kovu a první výplně lze například realizovat tím, že se těleso ze základního kovu uloží do lože zrnitého prvního výplňového materiálu, nebo že se jedno nebo několik těles základního kovu vloží do lože nebo vedle lože výplňového materiálu. Přitom je vzájemné uspořádání takové, aby směr růstu produktu oxidační reakce byl do první výplně, tak aby infiltroval alespoň její část. První výplň může obsahovat například prášky nebo jiný zrnitý materiál, agregát, žárovzdorná vlákna, trubičky, drátky, kuličky, destičky apod. nebo jejich kombinací. Mezi výhodné materiály výplně patří například oxidy, nitridy a karbidy kovů, jako je oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid hafničitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku, nitrid křemíku, nitrid titanu, nitrid zirkonia a podobné sloučeniny.

Vzniklý polykrystalický materiál může mít póry, které mohou tvořit částečnou nebo úplnou náhradu kovové fáze, avšak objemové procento pórů závisí do značné míry na procesních podmínkách jako je teplota, doba reakce, typ základního kovu a koncentrace příměsí. V těchto polykrystalických keramických strukturách jsou krystality produktu oxidační reakce typicky propojeny ve více než jednom rozměru, s výhodou ve třech rozměrech, přičemž kov může být propojený alespoň částečně.

Polykrystalický keramický materiál nebo případně kompozitní materiál se pak rozemele a proseje na zrnitost vhodnou k tomu, aby sloužil jako výplň pro výrobu konečného kompozitního produktu. Ze zrnité výplně, která může být smíchána ještě s jiným výplňovým materiálem, se vytvoří propustné lože, s výhodou ve formě tvarového předlisku. Propustné lože a druhý základní kov se pak vzájemně orientují tak, aby vznikající produkt oxidační reakce rostl směrem k loži a prorůstal jím. V podstatě se opakují popsané kroky. Reakce se udržuje tak dlouho, až produkt oxidační reakce infiltruje alespoň do částí lože nebo do požadované hranice předlisku, čímž vznikne keramický kompozit.

Obzvláště výhodný způsob k provádění postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se z výplně vytvoří předlisek, jehož tvar odpovídá požadovanému tvaru výsledného kompozitního produktu. Předlisek lze připravit kterýmkoliv ze známých běžných způsobů keramické technologie, například jednoosým lisováním, isostatickým lisováním, litím břecíky, sedimentačním litím, vstřikováním, ovíjením vláken vláknitého materiálu apod., což závisí především na charakteristikách výplně. Počáteční vazbu před infiltrací produktu oxidační reakce lze například vytvořit lehkým slinováním nebo pomocí různých organických nebo anorganických pojiv, která nebrání postupu podle vynálezu ani nevytvářejí v konečném materiálu nežádoucí vedlejší produkty. Předlisek musí mít dostatečnou tvarovou stálost a pevnost za syrova a musí být tedy samonosný. Současně musí být předlisek propustný pro postupující produkt oxidační reakce. S výhodou má předlisek pórovitost obnášející 5 až 90 % jeho objemu a ještě výhodněji asi 25 až 50 % objemu. Lze rovněž použít směsi výplňových materiálů a směsi různých zrnitostí. Předlisek se pak uvede do styku s roztaveným základním kovem na jedné nebo několika svých plochách po dostatečně dlouhou dobu,

aby došlo k úplnému růstu a infiltraci předlisku až k jeho mezním plochám.

Ve spojení s výplňovým materiálem nebo předliskem lze použít bariéry, která brání růstu produktu oxidační reakce za tuto bariéru. Vhodnou bariérou může být jakýkoliv materiál, sloučenina, prvek, směs apod., který v procesních podmínkách podle vynálezu si udržuje jistou soudržnost, je netěkavý a s výhodou propouští okysličovadlo v plynné fázi, přičemž má schopnost místně inhibovat, zastavovat, znemožňovat nebo bránit pokračujícímu růstu produktu oxidační reakce. Pro hliník jako základní kov patří mezi vhodné bariéry síran vápenatý neboli pálená sádra, křemičitan vápenatý, portlandský cement a jejich směsi, které se nanášejí nejlépe jako kaše nebo pasta na povrch výplně. Bariérové materiály mohou rovněž obsahovat hořlavé nebo těkavé látky, které se odstraním zahřátím, nebo materiál, jenž se rozkládá při ohřevu, aby se zvýšila propustnost a pórovitost bariéry. Mimoto může obsahovat bariéra vhodné žárovzdorné částice, aby se zmenšilo nebezpečí smrštění a popraskání, k němuž může dojít během zahřívání. Obzvláště vhodná je zrnitá látka, která má stejný součinitel teplotní roztažnosti jako lože výplně nebo předlisk. Když například předlisk obsahuje oxid hlinitý a výsledný keramický produkt obsahuje rovněž oxid hlinitý, může být do bariéry přimíchán oxid hlinitý v zrnité formě, s výhodou o zrnitosti 20 až 1000 mesh nebo i jemnější. Ke vhodným bariérám patří i žárovzdorné keramické materiály a kovové obaly, které jsou otevřené alespoň na jednom konci, aby umožnily průchod okysličovadla v plynné fázi ložem a jeho styk s roztaveným základním kovem.

Při použití předlisku, zejména v kombinaci s bariérou, se vyrobí keramický produkt přesného tvaru, čímž se sníží na minimum nebo úplně odstraní drahé konečné opracování nebo leštění.

Proces oxidační reakce lze příznivě ovlivnit přidáváním dotovacích materiálů ve spojení se základním kovem. Funkce dotovacích příměsí závisí na řadě jiných faktorů než je samotná příměs. Mezi tyto faktory patří například určitý základní kov, požadovaný konečný produkt, určitá kombinace dotovacích příměsí, použití příměsí nanášené z vnějšku v kombinaci s příměsí tvořící legovací složku, koncentrace příměsí, oxidační prostředí a procesní podmínky.

Příměs nebo příměsí, použité ve spojení se základním kovem, mohou tvořit legovací složku základního kovu, mohou být naneseny alespoň na část povrchu základního kovu nebo mohou být aplikovány do lože výplně nebo do předlisku. Lze použít jakékoliv kombinace těchto postupů. Tak například se může příměs ve formě legovací složky použít v kombinaci s příměsí nanášenou z vnějšku. V případě aplikace dotovacích příměsí do lože výplně nebo do předlisku lze tento postup provést jakýmkoliv vhodným způsobem, například rozptýlením příměsí v části předlisku nebo v celé hmotě předlisku, která sousedí se základním kovem. Aplikace dotovacích příměsí do předlisku se dá například realizovat pomocí vrstvy dotovacích materiálů na předlisk nebo do předlisku, a to do jeho vnitřních mezer, kanálků, mezilehlých prostorů apod., které činí předlisk propustný. Vhodně se například postupuje tak, že se celé lože ponoří do kapalného roztoku dotovacího příměsí. Jak bylo uvedeno,

lze dotovací příměs vnést do výplně, která slouží k výrobě konečného kompozitního produktu. Zdroj příměsi lze například uspořádat tak, že se pevné těleso z příměsi umístí do styku alespoň s částí povrchu základního kovu a s předliskem, to znamená mezi ně. Například lze na povrch základního kovu položit tenkou destičku z křemenného skla, které je vhodné jako dotovací příměs pro hliník jako základní kov. Když se hliník, tvořící základní kov a případně vnitřně dotovaný hořčíkem, a překrytý materiálem obsahujícím křemík, taví v oxidačním prostředí, například ve vzduchu při teplotě 850 °C až 1450 °C, s výhodou v rozmezí 900 °C a 1350 °C, dochází k růstu polykrystalického keramického materiálu do propustného předlisku. V případě, kdy se dotovací příměs nanáší z vnějšku alespoň na část povrchu základního kovu, roste polykrystalická oxidová struktura uvnitř propustného předlisku značně za vrstvu dotovací příměsi, to znamená do větší hloubky. V každém případě lze na povrch základního kovu a/nebo na propustný předlisk nanést z vnějšku jednu nebo několik příměsí. Kromě toho lze množství příměsi, kterou byl legován základní kov a/nebo která byla z vnějšku nanesena na základní kov, zvýšit příměsí nanášenou na předlisk nebo vnesenou do předlisku. Nedostatečnou koncentrací dotovacích příměsí, kterými je legován základní kov a/nebo které jsou naneseny na jeho povrch, lze tedy doplnit příslušnou příměsí, nanesenou na předlisk nebo do předlisku, a naopak.

Mezi vhodné dotovací příměsi pro hliník jako základní kov, zejména při použití vzduchu jako okysličovadla, patří například hořčík, zinek a křemík, a to ve vzájemné kombinaci nebo v kombinaci s dalšími příměsemi. Těmito kovy nebo jejich vhodným zdrojem lze legovat základní kov na bázi hliníku v jednotlivé koncentraci asi 0,1 až 10 %, vztaženo k celkové hmotnosti dotovaného kovu. Jeví se, že koncentrace v tomto rozmezí vyvolávají růst keramiky, podporují pronikání kovu a příznivě ovlivňují morfologii růstu výsledného produktu oxidační reakce. Rozmezí koncentrace kterékoliv příměsi závisí na kombinaci příměsí a na pracovní teplotě.

Mezi další příměsi, které účinně podporují růst polykrystalického produktu oxidační reakce v systémech na bázi hliníku jako základního kovu patří například germanium, cín a olovo, zejména v kombinaci s hořčíkem nebo zinkem. Jedním nebo několika z těchto kovů nebo jejich vhodným zdrojem lze legovat hliník jako základní kov v jednotlivé koncentraci asi od 0,5 do 15 %, vztaženo k celkové hmotnosti legované slitiny. Ještě lepší kinetiky růstu a jeho morfologie se dosáhne při koncentraci 1 až 10 % hmotnosti. Olovem jako dotovací příměsí se obecně leguje základní kov na bázi hliníku při teplotě nejméně 1000 °C, protože olovo se špatně rozpouští v hliníku. Přídavek jiných legovacích složek, například cínu, však obecně zvyšuje rozpustnost olova v hliníku a umožňuje tedy jeho přidávání při nižší teplotě.

Jak bylo vysvětleno, lze použít podle okolností jednu nebo několika dotovacích příměsí. V případě hliníku jako základního kovu a vzduchu jako okysličovadla je obzvláště vhodná kombinace dotovacích příměsí hořčík a křemík nebo hořčík, zinek a křemík. V těchto případech je nejvýhodnější koncentrace hořčíku v rozmezí asi 0,1 až 3 % hmotnostní, zinku v rozmezí asi 1 až 6 % hmotnostních a křemíku asi 1 až 10 % hmotnostních.

Jako další příklady dotovacích materiálů, vhodných pro hliník jako základní kov, lze uvést sodík, lithium, vápník, bor, fosfor a yttrium, kterých lze použít jednotlivě nebo v kombinaci s jednou nebo několika jinými příměsemi, což závisí na okysličovací a na procesních podmínkách. Sodíku a lithia lze použít v nepatrných množstvích řádu ppm, typicky v množství 100 až 200 ppm, přičemž každého z nich lze použít jednotlivě nebo společně nebo v kombinaci s jinými příměsemi. Vhodnou příměsí je rovněž prvek vzácných zemin jako cer, lanthan, praseodym, neodym a samarium, obzvláště v kombinaci s jinými příměsemi.

Jak bylo uvedeno, nemusí být dotovacím materiálem základní kov legován. Například selektivní nanesení jedné nebo několika dotovacích příměsí v tenké vrstvě na část povrchu základního kovu umožňuje lokální růst keramiky z této části základního kovu, takže polykrystalický keramický materiál prorůstá do propustného lože nebo předlisku ve zvolených místech. Růst polykrystalického keramického materiálu lze tedy regulovat lokalizovaným umístěním dotovací příměsí na povrch základního kovu. Povlak nebo vrstva dotovací příměsí je poměrně tenká oproti tloušťce tělesa základního kovu, přičemž růst produktu oxidační reakce do propustné výplně nebo do předlisku sahá za vrstvu dotovací příměsí, tedy do větší hloubky, než jakou má její vrstva. Vrstvu dotovacího materiálu lze nanášet natíráním, ponořením, sítotiskem, napařováním nebo jiným způsobem, při kterém se dotovací materiál nanáší v kapalně nebo těstovité formě, dále rozprašováním nebo jednoduchým uložením vrstvy pevné zrnité příměsí nebo tenkého filmu nebo fólie dotovací příměsí na povrch základního kovu. V dotovacím materiálu mohou být obsažena organická nebo anorganická pojiva, nosiče, rozpouštědla a/nebo zahušťovadla. Účelně se dotovací materiál nanáší ve formě prášků na povrch základního kovu nebo disperguje alespoň do části výplně. Nanášení příměsí na povrch základního kovu lze obzvláště účelně provádět tak, že se na povrch základního kovu nastříká kapalný roztok dotovacích příměsí ve směsi vody a organického pojiva, čímž vznikne dobře ulpívající povlak, který usnadňuje manipulaci s dotovaným základním kovem před vlastní oxidací.

Dotovací látky nanášené z vnějšku se obvykle ukládají na část povrchu základního kovu jako stejnoměrný povlak. Množství dotovací příměsí je účinné v širokém rozmezí vzhledem k množství základního kovu, na který se příměs nanáší, a v případě hliníku jako základního kovu nedokázaly pokusy ani horní ani dolní pracovní mez. Když se například nanáší z vnějšku jako dotovací příměs oxid křemičitý na základní kov na bázi hliníku při oxidaci vzduchem nebo kyslíkem, stačí 0,00003 g křemíku na 1 g základního kovu, nebo 0,0001 g křemíku na 1 cm² plochy základního kovu, společně s druhou příměsí, obsahující zdroj hořčíku a/nebo zinku, k tomu, aby došlo k růstu polykrystalického keramického produktu. Také bylo zjištěno, že lze keramickou strukturu vyrobit z hliníku jako základního kovu, obsahujícího křemík při oxidaci vzduchem nebo kyslíkem, použije-li se jako dotovací příměs oxidu hořečnatého v množství větším než asi 0,0008 g hořčíku na 1 g základního kovu, a větším než 0,0003 g hořčíku na 1 cm² plochy základního kovu, na kterou se oxid hořečnatý nanáší. Zdá se, že zvětšení množství dotovacího materiálu může do určitého stupně zkrátit

reakční dobu, nezbytnou ke vzniku keramického kompozitu, ale závisí to i na jiných faktorech jako je typ dotovací příměsi, základní kov a reakční podmínky.

Když je základním kovem hliník, dotovaný vnitřně hořčíkem a oxidačním činidlem je vzduch nebo kyslík, dochází k tomu, že hořčík alespoň z části oxiduje ze slitiny při teplotách v rozmezí asi 820 °C až 950 °C. V těchto případech hliníku dotovaného hořčíkem tvoří hořčík na povrchu roztavené hliníkové slitiny oxid hořečnatý a/nebo hlinitan hořečnatý spinelového typu a během růstu zůstávají tyto sloučeniny hořčíku primárně v počáteční oxidové ploše slitiny základního kovu, tedy na iniciační ploše v rostoucím keramickém produktu. V takových systémech dotovaných hořčíkem vzniká tedy struktura na bázi oxidu hlinitého a mimoto poměrně tenká vrstva hlinitanu hořečnatého spinelového typu na iniciační ploše. Podle potřeby lze tuto iniciační vrstvu snadno odstranit osoustružením, obroušením, vyleštěním nebo otryskáním.

Vynález bude vysvětlen v následujících příkladech.

Příklad 1

Keramická tělesa, připravená oxidací roztaveného základního kovu s okysličovadlem, byla rozdrovena a rozemleta na výplňovém materiálu, použité pro růst keramických kompozitů. Konkrétně byly tyčky z komerční hliníkové slitiny přeměněny na keramiku oxidací ve vzduchu při teplotě 1080 °C. Oxidace trvala 72 hodiny, což stačilo k úplnému zreagování hliníku jako základního kovu. Během oxidace byly tyčky podepřeny v loži částic z oxidu hlinitého se zrnitostí 90 mesh a oxidace probíhala z volné plochy kovu směrem do atmosféry. Po ochlazení na okolní teplotu byly vyrostlé keramické předměty odděleny od volně ulpívajících částic lože, byly zbaveny tenké oxidové vrstvy, která vyrostla na ostatních plochách kovového tělesa a zbývajících kovu, který zůstal v loži. Tato vyrostlá keramická tělesa byla rozdrovena a rozemleta, aby jich mohlo být použito jako kompozitní výplně. Materiály byly nejprve rozdroveny v čelistovém drtiči na maximální rozměr 6,3 mm a potom rozemlety ve vibračním mlýnu, což trvalo 24 hod. Vzniklý prášek byl prosát, aby se oddělila frakce -100/+200 mesh, která tvořila kompozitní výplň.

Jako kontrolní nebo srovnávací materiál byly částice tavené aluminy, které měly původně zrnitost 14 mesh, rozdroveny ve válcovém drtiči, potom rozemlety v kulovém mlýně za sucha a prosáty k oddělení frakce -100/+200 mesh, tedy stejné frakce jako vyrostlý a rozdrovený výplňový materiál.

Ke srovnání byla připravena z obou odlišných výplní keramická kompozitní tělesa. Dva vysoké kelímky z žárovzdorného oxidu hlinitého byly nejprve naplněny do výšky asi 12,7 mm rovnou vrstvou wolastonitu, což je materiál, který působí jako bariéra při oxidační reakci. Na vrstvu wolastonitu byla do každého kelímku vložena tyčka z hliníkové slitiny o rozměrech 228,6.50,8.12,7 mm. Tato slitina obsahuje kromě hliníku jmenovitě asi 7,5 až 9,5 % křemíku, 3,0 až 4,0 % mědi, méně než 2,9 % zinku, méně než 1,0 % železa, méně než 0,5 % manganu, méně než 0,5 % niklu, méně než 0,35 % cínu a méně než 0,1 % hořčíku, přičemž jde o % hmotnostní. Vzorky této slitiny však podle přezkoušení obsahovaly přibližně 0,17 až 0,18 % hmotnosti hořčíku, což je podstatná odchylka od

jmenovitého složení, protože hořčík je uznávaná dotovací příměs nebo promotor oxidační reakce. Tyčky ze slitiny pak byly ze všech stran obklopeny částicemi výplňového materiálu do hloubky alespoň 12,7 mm, přičemž jeden kelímek obsahoval vyrostlou a rozdrčenou výplň a druhý kelímek výplň z taveného oxidu hlinitého.

Naplněné žárovzdorné kelímky byly pak vloženy do pece se vzduchovou atmosférou a zahřívány na teplotu 1000 °C, přičemž zahřívací cyklus trval 5 hodin, udržování na této teplotě trvalo 60 hodin a chlazení 5 hodin. Potom byl vyrostlý keramický kompozit oddělen od bariéry a od zbytků materiálu lože a volně ulpívající částice byly odstraněny lehkým otryskáním.

Analýza hmotnostního přírůstku obou dvou vzorků, vypočtená jako změna hmotnosti žárovzdorného kelímku a jeho obsahu, dělená původní hmotností hliníkové slitiny, ukázala, že do obou výplní probíhal přibližně stejný stupeň reakce. Konkrétně byl přírůstek kyslíku 59 % v případě vyrostlé a rozdrčené výplně a 56 % pro roztavenou aluminiovou výplň. Jak však ukazuje srovnání obr. 1A a obr. 1B, růst do vyrostlého a rozdrčeného výplňového materiálu byl podstatně stejnoměrnější, což je značná výhoda způsobu podle vynálezu.

Srovnání mechanických vlastností vzorků, připravených z obou odlišných materiálů, rovněž ukazuje podstatné rozdíly, které jsou shrnuty v tabulce 1. V této tabulce byl modul pružnosti určen metodou rychlosti zvuku, houževnatost při lomu byla měřena běžnou vrubovou zkouškou s vrubem ve tvaru V a modul při přetržení byl stanoven čtyřbodovým ohybem. Údaje v tabulce dokazují značně lepší mechanické vlastnosti materiálu, připraveného růstem keramické matrice do vyrostlé a rozdrčené výplně.

Tabulka 1 - porovnání vlastností

vlastnost	výplňový materiál	
	vyrostlý a rozdrčený	tavená alumina
tvrdost (podle Rockwella A)	84	71
modul pružnosti (GPa)	316	202
houževnatost při lomu (MPa m ^{1/2})	4,67	2,74
pevnost při přetržení (MPa)	256	67

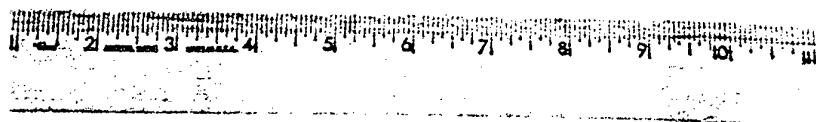
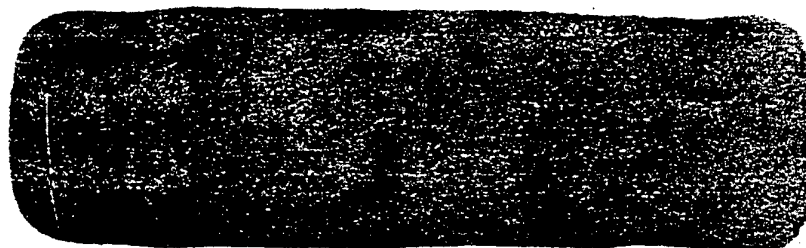
Příklad 2

Byl opakován postup z příkladu 1 s tím rozdílem, že jako základního kovu bylo použito místo uvedené slitiny čistého hliníku o čistotě 99,7 %. V tomto případě probíhal rychle růst do rostlého a rozdrčeného výplňového materiálu, přičemž přírůstek hmotnosti, měřený jako v příkladě 1, byl 65 % a morfologie růstu byla velice stejnoměrná, jak ukazuje obr. 2A. Naproti tomu do roztavené aluminové výplně produkt neprorůstal a pro tento vzorek, znázorněný na obr. 2, byl hmotnostní přírůstek záporný, což pravděpodobně lze vysvětlit unikem menších množství tékavých

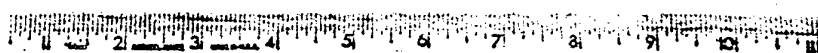
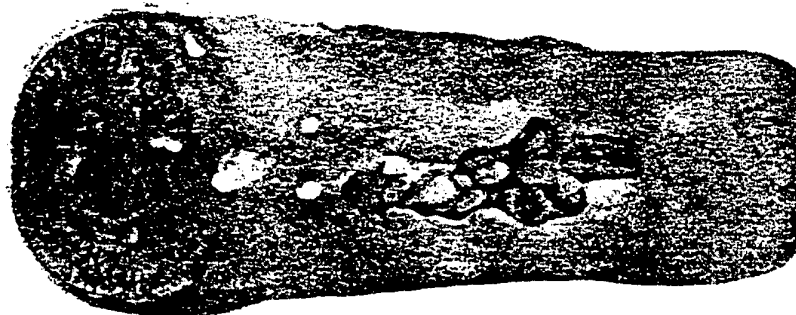
složek z kelímku a výplňového materiálu. Podle tohoto příkladu byl tedy růst keramické matrice do rostlé a rozdrcené výplně podstatně příznivější než růst do běžné roztavené aluminu ve formě částic. Mechanické vlastnosti kompozitu vzniklého růstem do rostlého a rozdrceného výplňového materiálu byly velice podobné nebo nepatrně vyšší než vlastnosti téhož materiálu v produktu vyrobeném podle příkladu 1.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

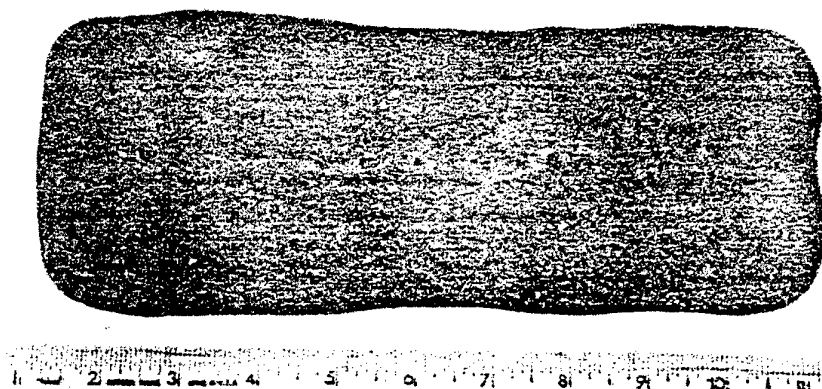
1. Způsob výroby samonosného keramického kompozitního tělesa vrůstáním produktu oxidační reakce roztaveného základního kovu s okysličovadlem do propustné výplně nebo do předlisku z výplně, vyznačující se tím, že se připraví polykrystalický materiál jako produkt oxidační reakce základního kovu s plynným okysličovadlem, rozmělní se na zrna a z nich se vytvoří propustná hmota jako výplň, do které se nechá infiltrovat produkt oxidační reakce základního kovu a plynného okysličovadla, čímž vznikne keramický kompozit.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polykrystalický produkt oxidační reakce, tvořící výplň, má stejné složení jako produkt oxidační reakce tvořící keramické kompozitní těleso.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že výplň z roztaveného produktu oxidační reakce se smíchá s přídavným výplňovým materiálem.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že základní kov se zvolí ze skupiny zahrnující hliník, cín, křemík, titan, zirkonium a jejich slitiny.
5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se při něm použije jako okysličovadla alespoň zčásti vzduchu.
6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačujících se tím, že základní kov při první a/nebo druhé přípravě oxidačního produktu obsahuje přísadu.
7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že zdroje základního kovu, používané při první a druhé oxidaci, se vzájemně liší.
8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že oxidační činidla se v první a druhé oxidaci od sebe liší.



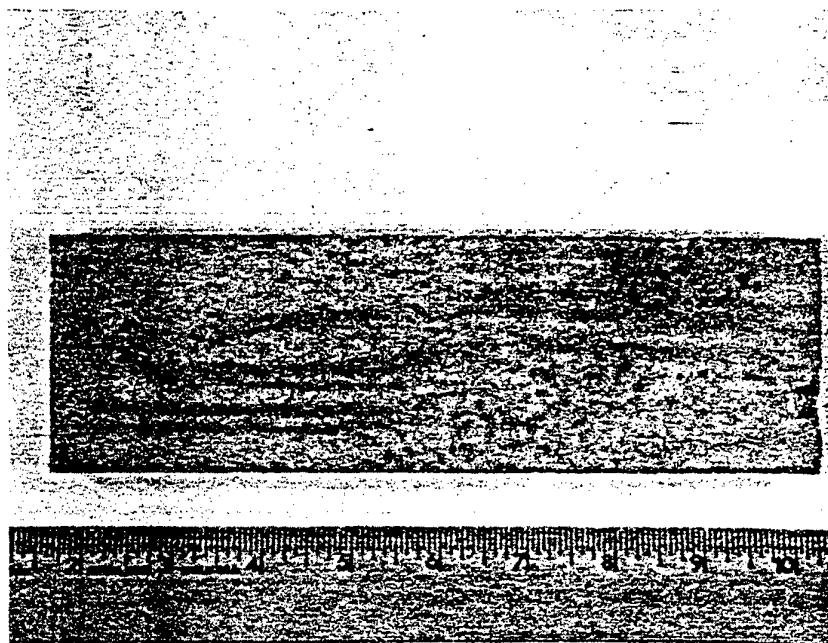
obr. 1A



obr. 1B



obr. 2A



obr. 2B