



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133193

(51) Int. Cl.² C 04 B 35/58

(21) Patentsøknad nr. 4698/72

(22) Inngitt 20.12.72

(23) Løpedag 20.12.72

(41) Alment tilgjengelig fra 25.06.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.12.75

(30) Prioritet begjært 22.12.71, Frankrike, nr. 7146212

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av porøst, ledende keramisk materiale.

(71)(73) Søker/Patenthaver GROUPEMENT ATOMIQUE ALSACIENNE ATLANTIQUE,
20 Avenue Edouard Herriot,
F-92350 Le Plessis Robinson,
Frankrike.

(72) Oppfinner CARBONNEL, Henri, Antony,
HAMON, Ludovic, Paris,
Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowetz,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 1963576

133193

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av poröse og ledende keramiske materialer.

Det er kjent at ved flere tekniske prosesser, som f.eks. støpningsprosesser, som omfatter transport eller behandling av flytende materialer, er veggene i de innretninger som befinner seg i kontakt med det flytende metall vanligvis utført av et keramisk material med følgende egenskaper:

Vedkommende keramiske material må først og fremst være passivt, hvilket vil si at det ikke må reagere med metall;

Videre må det keramiske material være i stand til å motstå sterke termiske sjokk; og det må derfor være poröst;

Endelig må materialet være vanskelig å oksydere.

Det er fra søkerens side forsøkt å tilvirke keramiske materialer med de ovenfor angitte egenskaper, såvel som den egenskap at det lett kan føres elektrisk strøm gjennom materialet til det smeltede metall. Dette innebærer da forholdsvis liten elektrisk motstand i det keramiske material, samt god vætning av materialet med det flytende metall.

I henhold til oppfinnelsen foreslås en fremgangsmåte som muliggjør fremstilling av meget poröse og ledende keramiske materialer med de ovenfor angitte egenskaper.

Denne fremgangsmåte går ut på sintring av et utgangsmaterial bestående av diborid av titan, zirkonium, hafnium eller wolfram, fortrinnsvis blandet med disilisid av titan, zirkonium, hafnium eller

133193

wolfram og har som særtrekk i henhold til oppfinnelsen at en viss mengde av nevnte utgangsmaterial i form av fint pulver oppdeles i to deler, hvorav den ene, som utgjør 20-80% av den totale mengde, utsettes for en for-sintring under trykk og ved en temperatur i området 1000-2000°C, og deretter knuses til granuler som blandes med den annen del av pulvermengden, hvorpå blandingen eltes sammen med 1-6 % fluorid av et metall fra gruppe Ia eller Ib i det periodiske system og det hele vibreres for sintringen, som utføres i en form ved en temperatur i området 1000-1500°C uten overtrykk og i inert atmosfære, f.eks. av argon.

Det er i mange tilfeller en fordel å tilblende en viss prosentmengde (0 - 25%) av et disilisid av et metall tilhørende samme gruppe som nevnte diborid, idet en sådan blanding av diborid og disilisid oksyderes ved en vesentlig høyere temperatur enn diboridet alene.

Ved en angitte blanding av fint pulver og knuste korn med lignende sammensetning som pulveret, idet andelen av korn i blandingen ligger mellom 20 og 80%, vil den elektriske motstand i det keramiske material bli vesentlig redusert.

Det nevnte diborid kan f.eks. være et diborid av titan, zirkonium, hafnium eller wolfram. Disilisidet kan være et disilisid av et av de samme eller et forskjellig metall.

Blanding av pulver og korn eltes sammen med 1 - 6% av et fluorid, og utsettes så for vibrasjon under en kort tid i en støpeform.

Når fluoridet oppvarmes påvirker fluoridionene pulveret og kornene av diborid og disilisid, således at sintringen kan utføres ved en lavere temperatur enn den ellers ville være nødvendig, uten at dette nødvendigvis medfører en sintring under trykk. Denne sintring utføres i en atmosfære av inert gass. For å unngå sprekkdannelser i det keramiske material under avkjøling, dekkes den nedre del av støpeformen enten med grafittfilt eller et grafitisk pappskikt, som markedsføres under varemerket "PAPYEX." Fluoridet forefinnes ikke lenger i den dannede keramiske substans.

133193

De følgende utførelseseksempler er bare angitt for å anskueliggjøre foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1.

En blanding av fint pulver (hver partikkel er noen få μ i diameter) omfatter 85% titan-diborid og 15% titan-disilisid. Denne blanding oksyderes ved 1250°C sammenlignet med en oksyderingstemperatur på 600°C for titan-diborid alene.

60% av pulverblandingen ble sintret under trykk og meget høy temperatur, nemlig 1800°C , for derved å oppnå et meget kompakt produkt med nesten ingen porøsitet. Ved knusingen av dette produkt, ble det oppnådd korn med noen få mm diameter, og som ble tilført de gjenværende 40% av den fine pulverblanding.

Den således oppnådde blanding ble eltet sammen med 3% litiumfluid og deretter utsatt for vibrasjoner i en form.

Etter sintring av blandingen ble det oppnådd et produkt med en porøsitet større enn 40%, og dette forbedret i vesentlig grad dens motstandsevne mot termisk sjokk. For dette formål ble grafittformen og den tilførte blanding i denne bragt til en temperatur på 1350° og varmebehandlet i 2 timer i en argonatmosfære.

Keramiske materialer som omfatter titan-diborid og titan-disilisid og er fremstilt ved ovenfor angitte fremgangsmåter, er gode elektriske ledere, forblir passive i nærvær av flytende metall, muliggjør god fuktning, samt har stor motstandsevne mot termiske sjokk og oksyderes først ved høy temperatur.

Eksempel 2.

En annen prøve er fremstilt ved samme fremgangsmåte ved anvendelse av hafniumdiborid og litiumfluorid. Ettersom hafnium-diborid oksyderes ved høy temperatur, var det ikke nødvendig å tilsette disilisid til hafnium-diboridpulveret.

133193

En blanding som omfattet 95% store korn av hafnium-diborid, fremstilt ved sintring under trykk og en temperatur på 2000°C og 35% av fint pulver av samme substans, ble tildannet.

95% av denne blanding ble så tilsatt 4% av litiumfluorid, hvoretter den således oppnådde sammensetning ble utsatt for vibrasjoner i en grafittform. Denne ble så i argonatmosfære bragt opp til en temperatur på 1000°C i 1 time, hvoretter den umiddelbart ble utsatt for en temperatur på 1350°C i 2 timer.

Det keramiske hafniumdiborid-material som ble oppnådd ved denne fremgangsmåte, hadde en porøsitet på 30 - 35 %, alt etter prøvestykket, og hadde god mekanisk fasthet.

Anvendelse av meget poröst og ledende keramisk material er en særskilt fordel i pumper for flytende metall, i elektrolyse-apparater, nærmere bestemt for tilvirkning av elektroder, eller også for lettere fremstilling av varmeelementrør for oppvarmning under utnyttelse av Joule-effekten.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av poröst, elektrisk ledende keramisk material ved sintring av et utgangsmaterial bestående av diborid av titan, zirkonium, hafnium eller wolfram, fortrinnsvis blandet med disilisid av titan, zirkonium, hafnium eller wolfram, k a r a k t e r i s e r t v e d at en viss mengde av nevnte utgangsmaterial i form av fint pulver oppdeles i to deler, hvorav den ene, som utgjør 20-80% av den totale mengde, utsettes for en for-sintring under trykk og ved en temperatur i området $1000-2000^{\circ}\text{C}$, og deretter knuses til granuler som blandes med den annen del av pulvermengden, hvorpå blandingen eltes sammen med 1-6% fluorid av et metall fra gruppe Ia eller Ib i det periodiske system og det hele vibreres for sintringen, som utføres i en form ved en temperatur i området $1000-1500^{\circ}\text{C}$ uten overtrykk og i inert atmosfære, f.eks. av argon.

133193

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at nevnte diborid og disilisid
er salter av samme metall.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2,
karakterisert ved at prosentandelen av disilisid
i blandingen av fint diborid- og disilisid-pulver er mindre enn 20%.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 3,
karakterisert ved at det anvendte fluorid er
litium-fluorid.