



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0435/87

(51) Int.Cl.5

C 04 B 35/65

(22) Indleveringsdag: 27 jan 1987

(41) Alm. tilgængelig: 28 jul 1987

(44) Fremlagt: 19 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 jan 1986 US 823542

(71) Ansøger: *Lanxide Technologi Company LP.; Tralee Industrial Park; Newark; Delaware 19711, US

(72) Opfinder: Marc S. *Newkirk; US, Andrew W. *Urquhart; US, H. Daniel *Leshner; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af sammensatte keramiske genstande med ønsket form samt ved fremgangsmåden fremstillede genstande

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

435-87

Fremgangsmåde til fremstilling af et selv bærende keramisk kompositlegeme, hvori der er mindst en hulhed, som omvendt kopierer geometrien af en positiv støbeform af modermetal. Ved fremgangsmåden indlejres støbeformen af modermetal i et tilpasningsdygtigt leje af fyldmateriale for deri at tilvejebringe en hulhed formet og fyldt af støbeformen. Arrangementet opvarmes til smeltning af modermetalstøbeformen, f.eks. en aluminiummodermetalstøbeform, og bringes i kontakt med et oxidationsmiddel for at oxidere det smeltede modermetal til dannelse af et polykrystallinsk materiale, der vokser gennem det omgivende fyldmateriale, idet smeltet metal trækkes gennem det voksende polykrystallinske materiale for at blive oxideret ved grænsefladen mellem oxidationsmidlet og tidligere dannet oxidationsreaktionsprodukt, hvorved den hulhed, der tidligere var opfyldt af støbeformen af modermetal, til sidst evakueres for metal. Der tilbagebliver en hulhed, hvis form omvendt kopierer støbeformens oprindelige form. Fremgangsmåden giver keramiske kompositgenstande, hvori der er mindst en hulhed, der omvendt kopierer formen af den støbeform, der leverer modermetallet til oxidation.

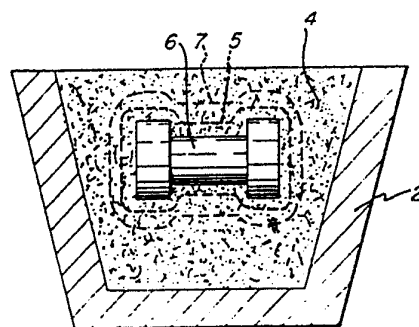


FIG. 1

Den foreliggende opfindelse angår bredt sammensatte keramiske legemer, i det følgende også betegnet keramiske kompositlegemer, som har en eller flere udformede hulheder deri samt fremgangsmåder til fremstilling deraf. Nærmere bestemt angår opfindelsen keramiske kompositlegemer, der omfatter en polykrystallinsk matriks, hvori der er indlejret et fyldstof, og som har mindst en hulhed af udvalgt geometri dannet deri, samt fremgangsmåder til fremstilling af kompositterne ved gennemsivning af et leje af fyldstof med oxidationsreaktionsproduktet af et modermetal, der i forvejen er udformet som en positiv støbeform, som omvendt kopieres til dannelse af den keramiske komposits hulhed.

Genstanden med den foreliggende opfindelse er beslægtet med genstanden for dansk patentansøgning nr. 546/86, der angår en hidtil ukendt fremgangsmåde til fremstilling af en selvbærende keramisk komposit ved at lade et oxidationsreaktionsprodukt af et modermetal "vokse" ind i en permeabel masse af fyldstof. Den resulterende komposit har imidlertid ikke nogen afgrænset eller i forvejen fastlagt konfiguration.

Fremgangsmåden til at lade et keramisk produkt vokse ved en oxidationsreaktion er generelt beskrevet i dansk patentansøgning nr. 1193/85. Ved anvendelse af et i den nævnte danske patentansøgning beskrevet oxidationsfænomen, der kan fremmes ved anvendelse af et legeret tilsætningsstof, kan der fremstilles selvbærende keramiske legemer, der vokser som oxidationsreaktionsproduktet fra et forstadiemodermetal. Denne fremgangsmåde blev forbedret ved anvendelse af udvendige tilsætningsstoffer påført på overfladen af forstadiemodermetallet som beskrevet i dansk patentansøgning nr. 3169/85.

I de seneste år har der været en stigende interesse for anvendelsen af keramiske materialer til strukturelle anvendelser, hvor man hidtil har anvendt metaller. Incitamentet til denne interesse har været keramik's overlegenhed med hensyn til visse egenskaber, såsom korrosionsmodstand, hårdhed, elasticitetsmo-

dul og ildfasthed, når man sammenligner det med metaller. Imidlertid er der stadig et vigtigt behov tilbage for forbedret styrke under strækbelastning, større tolerance mod beskadigelse (sejhed) og forbedret præstationspålidelighed, hvis keramiske komponenter skal nyde fuld kommerciel succes.

Igangværende bestræbelser på fremstilling af keramiske genstande med højere styrke, større pålidelighed og større sejhed er i høj grad fokuseret på (1) udvikling af forbedrede bearbejdningstekniker til fremstilling af monolitisk keramik og (2) udviklingen af nye materialesammensætninger, navnlig kompositter med keramisk matriks. En kompositstruktur er en struktur, der omfatter et legeme eller en genstand af et heterogent materiale fremstillet af to eller flere forskellige materialer, der er intimt kombineret til opnåelse af kompositens ønskede egenskaber. F.eks. kan to forskellige materialer være intimt kombineret ved at indlejre det ene i en matriks af det andet. En kompositstruktur med keramisk matriks omfatter typisk en keramisk matriks, som omslutter et eller flere forskellige typer fyldstofmateriale, såsom partikelformet materiale, fibre, stænger eller lignende.

De traditionelle metoder til fremstilling af keramiske genstande indbefatter følgende generelle trin: (1) Fremstilling af et matriksmateriale i pulverform. (2) Forming af pulvere til opnåelse af meget fine partikler. (3) Udformning af pulvere til et legeme med den ønskede geometri (med hensyntagen til krympning under den efterfølgende bearbejdning). F.eks. kan dette trin udføres ved uniaksial presning, isostatisk presning, sprøjtestøbning, båndstøbning, slikkerstøbning eller en hvilken som anden af forskellige andre metoder. (4) Fortætning af legemet ved opvarmning til en forhøjet temperatur, således at de enkelte pulverpartikler flyder sammen til dannelse af en sammenhængende struktur. Fortrinsvis udføres dette trin uden påføring af tryk (dvs. ved trykløs sintring), selvom der i nogle tilfælde kræves en yderligere drivende kraft, som kan tilvejebringes ved påføring af ydre tryk enten uniaksialt

(dvs. varmpresning) eller isostatisk, dvs. isostatisk varmpresning. (5) Færdiggørelse, hyppigt ved diamantslibning efter behov.

5 En betydelig mængde igangværende arbejde er rettet mod forbedrede pulverbearbejdningsmetoder, og selvom disse bestræbelser har givet forbedringer med hensyn til keramiks ydeevne, er de også kompliceret, og de er sædvanligvis for dyre til at være omkostningseffektive. Hovedvægten inden for sådanne metoder
10 har været på to områder: (1) forbedrede metoder til fremstilling af ultrafine, ensartede pulvermaterialer under anvendelse sol-gel-teknik, plasmateknik og laserteknik, og (2) forbedrede metoder til fortætning og kompakt dannelse, indbefattet forbedrede metoder til sintring, varmpresning og isostatisk varmpresning. Formålet med disse bestræbelser er at fremstille
15 tætte, finkornede, fejlfrie mikrostrukturer, og der er faktisk på nogle områder opnået nogle forbedringer med hensyn til ydeevnen hos keramiske materialer. Imidlertid har disse udviklinger tendens til at give dramatiske forøgelser af prisen for de
20 fremstillede keramiske strukturer. Således bliver prisen en hovedbegrænsning for den kommercielle anvendelse af keramik.

En anden begrænsning ved anvendelsen af keramiske materialer inden for teknikken, som er forværret ved moderne keramiske
25 fremstillingsforbedringer, ligger i spørgsmålet om der er mulighed for anvendelse i forskellige målestoksforhold. Konventionelle fremgangsmåder, der tilstræber en fortætning (dvs. fjernelse af hulrum mellem pulverformede partikler) er uforlignelige med muligheden for at anvende keramiske materialer i
30 store strukturer i et stykke. En forøgelse af genstandsstørrelsen giver adskillige problemer indbefattet f.eks. forøgede procesopholdstider, strenge krav til ensartede procesbetingelser over et stort procesrumfang, revnedannelse i dele på grund af ikke-ensartet fortætning eller varmefremkaldte spændinger,
35 forkastning og nedhængning af dele under sintring, meget store sammenpresningskræfter og matricedimensioner, hvis der anvendes varmpresning, og meget store trykbeholderomkostninger på

grund af krav til indre rumfang og vægtykkelse, hvis der benyttes isostatisk varmpresning.

Når disse traditionelle fremgangsmåder anvendes til fremstilling af kompositmaterialer med keramisk matriks, fremkommer der yderligere vanskeligheder. Muligvis fremkommer de alvorligste problemer ved fortætningstrinnet (4) ovenfor. Den normalt foretrukne metode, trykløs sintring, kan være vanskelig eller umulig med partikelformede kompositter, hvis materialerne ikke er i høj grad forligelige. Af større betydning er, at normal sintring er umulig i de fleste tilfælde, hvor der anvendes fiberkompositter, selv når materialerne er forligelige, da sammenflydning eller sammensmeltning af partiklerne forhindres af fibrene, der har tendens til at forhindre de nødvendige forskydninger af de fortættende pulverpartikler. Disse vanskeligheder har i nogle tilfælde været delvis overvundet ved at forcere fortætningsprocessen ved påføring af ydre tryk ved høj temperatur. Imidlertid kan sådanne procedurer fremkalde mange problemer, indbefattet brud og beskadigelse af de armerende fibre ved de ydre påførte kræfter, begrænset mulighed for at fremstille komplicerede former (navnlig i tilfælde af uniaksial varmpresning) og generelt højere omkostninger som resultat af en lav produktivitet ved fremgangsmåden og på grund af de omfattende færdiggørelsesprocesser, der i visse tilfælde kræves.

Yderligere vanskeligheder kan også fremkomme ved blanding af pulvere med børster eller fibre og ved trinnet til udformning af legemet, trin (3) ovenfor, hvor det er vigtigt at opreholde en ensartet fordeling af komposittens anden fase i matriksen. F.eks. ved fremstillingen af en børstearmeret keramisk komposit kan de processer med strømning af pulver og børster, der er involveret ved blandingsprocessen og ved udformningen af legemet, resultere i manglende ensartethed og uønskede orienteringer af de armerende børster med deraf følgende tab i produktets karakter og egenskaber.

De ovennævnte danske patentansøgninger beskriver nye fremgangsmåder, der løser nogle af disse problemer ved traditionel keramisk teknik, som beskrevet mere detaljeret i beskrivelserne dertil. Den foreliggende opfindelse kombinerer disse fremgangsmåder med yderligere ideer til fjernelse af en yderligere begrænsning ved keramisk teknologi, nemlig dannelsen af komplekse strukturer i ren eller næsten ren form, og nærmere bestemt vanskeligheder ved dannelse af former med komplicerede indre hulheder og navnlig former med indadgående hulheder. Med sådanne former kan de metoder til udformning af keramiske legemer (trin (3) ovenfor), som man normalt ville anvende, ikke bruges, fordi den nødvendige indre støbeform til at etablere den ønskede delgeometri ikke kan fjernes, efter at legemet er dannet omkring den. Selvom sådanne delgeometrier kan fremstilles ved slibning af den ønskede form ud fra et færdiggjort keramisk råemne benyttes denne vej sjældent på grund af de uacceptable omkostninger ved keramisk slibning.

Den foreliggende opfindelse gør det muligt at fabrikere keramiske kompositter med en bestemt i forvejen fastlagt indre geometri ved anvendelse af et usædvanligt oxidationsfænomen, der overvinder vanskelighederne og begrænsningerne, der er forbundet med kendte fremgangsmåder. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver formede hulhedsholdige keramiske legemer, der typisk har høj styrke og brudsejhed, ved hjælp af en mekanisme, der er mere direkte, mere alsidig og billigere end konventionelle forsøg på at opnå de ønskede resultater.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer også midler til på pålidelig måde at producere keramiske legemer med udformede hulheder deri af en størrelse og tykkelse, som er vanskelig eller umulig at mangfoldiggøre med den for tiden tilgængelige teknologi.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Det selvbærende keramiske kompositlegeme ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 16's kendetegnende del angivne.

5 Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der en fremgangsmåde til fremstilling af en selvbærende keramisk kompositlegeme, hvori der er mindst en hulhed, som er en omvendt kopi af geometrien af et positivt mønster eller en positiv støbeform (i det følgende "støbeform"). Den keramiske komposit omfatter en keramisk matriks, hvori der er indlejret et fyld-

10 materiale, hvilken matriks er opnået ved oxidation af et modermetal til dannelse af et polykrystallinsk materiale, der i det væsentlige består af oxidationsreaktionsproduktet vundet ved oxidation af modermetallet med et oxidationsmiddel, f.eks. med et oxidationsmiddel i dampfase, og eventuelt en eller fle-

15 re ikke-oxiderede bestanddele af modermetallet. Fremgangsmåden omfatter følgende trin: Modermetallet formes til tilvejebringelse af en støbeform og indlejres derefter i et tilpasningsdygtigt fyldstofmateriale, som omvendt kopierer det formede modermetals geometri. Fyldmaterialet (1) er permeabelt for oxidationsmidlet, når dette ønskes, som i det tilfælde, hvor oxidationsmidlet er et oxidationsmiddel i dampfase, og det er under alle omstændigheder permeabelt for gennemsivning ved udviklingen af oxidationsreaktionsproduktet; (2) det har tilstrækkelig tilpasningsdygtighed til at det i et opvarmnings-

20 temperaturinterval kan give plads for eller rumme varmeudvildelsesforskellen mellem fyldmaterialet og modermetallet plus smeltepunktsrumfangsændringen for metallet; og (3) det er i det mindste i en bærezon deraf, som omslutter støbeformen, selvbindende som følge af dets indre natur alene over en tem-

25 peratur, som er over modermetallets smeltepunkt, men under og fortrinsvis meget tæt på oxidationsreaktionstemperaturen, idet fyldmaterialet har tilstrækkelig sammenhængsstyrke til at fastholde den omvendt kopierede geometri i lejet ved vandring af modermetallet, som beskrevet nedenfor. Det indlejrede formede modermetal opvarmes til et temperaturområde, der ligger

30 over dets smeltepunkt, men under oxidationsreaktionsproduktets smeltepunkt til dannelse af et legeme af smeltet modermetal,

35

og det smeltede modermetal omsættes i dette temperaturområde eller temperaturinterval med oxidationsmidlet til dannelse af oxidationsreaktionsproduktet. I det mindste en del oxidationsreaktionsproduktet holdes i dette temperaturområde og i kontakt med og mellem legemet af smeltet metal og oxidationsmidlet, hvorved smeltet metal mere og mere trækkes fra legemet af smeltet metal gennem oxidationsreaktionsproduktet under dannelsen af hulheden i takt med, at oxidationsreaktionsproduktet fortsætter med at blive dannet inden i lejet af fyldstofmateriale ved grænsefladen mellem oxidationsmidlet og tidligere dannet oxidationsreaktionsprodukt. Denne reaktion fortsættes i temperaturområdet i et tilstrækkeligt tidsrum til i det mindste delvis at indlejre fyldmaterialet i oxidationsreaktionsproduktet ved vækst af sidstnævnte til dannelse af det sammensatte legeme med den ovennævnte hulhed deri. Til sidst adskilles det resulterende selvbærende kompositlegeme fra eventuelt overskud af fyldmaterialet.

Ifølge et yderligere træk ved den foreliggende opfindelse tilvejebringes der et selvbærende keramisk kompositlegeme, hvori der er en hulhed, som omvendt kopierer formen eller geometrien af en støbeform af modermetalforstadiematerialet, og som omfatter en keramisk matriks med et fyldmateriale indkorporeret deri. Matriksen består i det væsentlige af et polykrystallinsk oxidationsreaktionsprodukt med indbyrdes forbundne krystallitter dannet ved oxidation af modermetalforstadiematerialet og eventuelt en metallisk bestanddel eller porer eller begge dele, som beskrevet ovenfor.

Materialerne ifølge opfindelsen kan bringes til at vokse med i det væsentlige ensartede egenskaber gennem hele deres tværsnit til en tykkelse, som hidtil har været vanskelig at opnå ved konventionelle fremgangsmåder til fremstilling af tætte keramiske strukturer. Fremgangsmåden, der giver disse materialer, undgår også de høje omkostninger, der er forbundet med konventionelle keramiske produktionsmetoder, som indbefatter fremstilling af et fint ensartet pulver med høj renhed, dannelse

af et ubrændt legeme, udbrænding af bindemiddel, sintring, varmepresning og varm isostatisk presning. Produkterne ifølge opfindelsen kan tilpasses eller fabrikeres til anvendelse som handelsprodukter, hvilket i nærværende sammenhæng indbefatter, 5 men ikke er begrænset til, industrielle, strukturelle og tekniske keramiske legemer til sådanne anvendelser, hvor elektriske egenskaber, slidegenskaber, varmeegenskaber, strukturelle egenskaber eller andre træk eller egenskaber er vigtige eller gunstige, og det er ikke tænkt at skulle indbefatte genbrugsmaterialer eller spildmaterialer, som dem der kan fremstilles som uønskede biprodukter ved bearbejdning af smeltede metaller. 10

Som anvendt i nærværende beskrivelse og krav defineres de nedenfor angivne betegnelser på følgende måde: 15

"Keramik" eller "keramisk materiale" skal ikke med urette forstås som begrænset til et keramisk legeme i den klassiske betydning, dvs. i den betydning, at det udelukkende består af 20 ikke-metalliske og uorganiske materialer, idet betegnelsen i stedet for refererer til et legeme, som er overvejende keramisk med hensyn til enten sammensætning eller dominerende egenskaber, selvom legemet kan indeholde mindre eller betydelige mængder af en eller flere metalliske bestanddele opnået 25 fra modermetallet eller reduceret fra oxidationsmidlet eller et tilsætningsstof, mest typisk i området fra ca. 1 til ca. 40 rumfangs%, men det kan godt indeholde endnu mere metal.

"Oxidationsreaktionsprodukt" betyder generelt et eller flere 30 metaller i en hvilken som helst oxideret tilstand, hvor et metal har overgivet elektroner til eller deler elektroner med et andet grundstof, en anden forbindelse eller en kombination deraf. Således indbefatter et "oxidationsreaktionsprodukt" under denne definition reduktionsproduktet mellem et eller flere 35 metaller, og et oxidationsmiddel, som dem der beskrives i nærværende ansøgning.

"Oxidationsmiddel" betyder et eller flere passende elektronaccepterende eller elektrondelende midler og kan være et fast stof, en væske eller en gas (damp) eller en kombination deraf (f.eks. et fast stof og en gas) ved procesbetingelserne.

5

"Modermetal" benyttes i nærværende beskrivelse og krav som reference til det metal, f.eks. aluminium, som er forstadiematerialet til det polykrystallinske oxidationsreaktionsprodukt og indbefatter dette metal som et forholdsvis rent metal, et i handelen tilgængeligt værende metal med urenheder og/eller legeringsbestanddele eller en legering, hvori metalforstadiematerialet er den større bestanddel; og når et specifikt metal nævnes som modermetallet, f.eks. aluminium, skal det identificerede metal læses med denne definition i tankerne, med mindre der i sammenhængen er angivet en anden betydning.

15

"Hulhed" har den sædvanlige brede betydning for et uopfyldt rum i en masse eller et legeme, er ikke begrænset af nogen specifik udformning af rummet og indbefatter både lukkede og åbne rum. Dvs. at begrebet indbefatter hulheder, som er fuldstændigt aflukket fra forbindelse til det ydre af den masse eller det legeme, der indeholder hulheden, såsom en hulhed der definerer det indre af et lukket, hult legeme. Den definerede betegnelse indbefatter også hulheder, der er åbne til en sådan forbindelse, f.eks. ved en eller flere passager eller åbninger, der fører til det ydre af den masse eller det legeme, der indeholder hulheden samt hulheder, der i sig selv er passager eller åbninger. Den sidstnævnte type af hulheder indbefatter f.eks. en simpel boring gennem et cylindrisk legeme med åbninger i hver ende af dette.

20

25

30

I det følgende gives en kort beskrivelse af tegningen, på hvilken

35

fig. 1 er et skematisk, lodret tværsnit, der viser et arrangement med støbeform af formet modermetal indlejret i et leje af partikelformet fyldmateriale og begrænset inden i en ildfast beholder,

fig. 2 er et perspektivbillede i svagt forstørret målestok af støbeformen af formet modermetal, der anvendes i arrangementet på fig. 1,

5 fig. 3 er et planbillede i delvis tværsnit af et selvbærende keramisk kompositlegeme fremstillet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse,

10 fig. 4 er et fotografi af en keramisk komposit fremstillet ifølge eksempel 1 og gennemskåret for at vise den indvendige geometri, der er kopi af formen af en gevindskåret stang som modermetal, og

15 fig. 5 er et fotografi af en keramisk komposit med toppen og bunden fjernet for at vise formkopieringen af en gevindskåret metalblok.

Ved udøvelse af den foreliggende opfindelse tilvejebringes modermetallet i form af en støbeform, hvis geometri skal kopieres omvendt som en hulhed inden i den færdige keramiske komposit. Ved udøvelse af den foreliggende opfindelse kan komplicerede former kopieres omvendt inden i den færdige keramiske komposit under dannelse af eller vækst af keramikken i stedet for ved formning eller maskinbearbejdning af et keramisk legeme. Betegnelsen "kopieret omvendt" betyder, at hulheden i den keramiske komposit opnået ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen afgrænses af den keramiske komposits indre overflader, der er kongruente med formen hos støbeformen af modermetal. Støbeformen af modermetal kan hensigtsmæssigt være formet ved hjælp af et hvilket som helst passende middel, f.eks. kan et stykke metal, såsom en stang, barre eller blok, på passende måde maskinbearbejdes, støbes, formes, ekstruderes eller på anden måde formes til tilvejebringelse af den formede støbeform. Modermetallet kan som støbeform have furer, borer, recesser, 20 felter, fremspring, flanger, knaster, gevind og lignende dannet deri ligesom det kan have kraver, bøsninger, skiver, bjælker eller lignende fastgjort dertil til tilvejebringelse af 35

støbeforme af praktisk talt en hvilken som helst ønsket udformning. Modernmetalstøbeformen kan omfatte et eller flere enhedsstykker af metal passende udformet således, at når de lejreres i et tilpasningsdygtigt leje af fyldstofmateriale, afgrænser støbeformen en formet hulhed inden i lejet og optager hulheden inden i massen af fyldmateriale. Når modernmetallet, der optager hulheden, til sidst smeltes og vandrer ud af den fyldte hulhed, udvikler der sig en formet hulhed i det resulterende keramiske kompositlegeme. Således opnås ifølge et træk ved den foreliggende opfindelse fordelene ved at fremstille hulhedsformen ved maskinbearbejdning eller formning af et metal i stedet for ved slibning eller maskinbearbejdning af et keramik, hvilket er en betydeligt mere vanskelig og omkostningsfuld proces.

Selvom opfindelsen nedenfor beskrives i detaljer med specifik henvisning til aluminium som det foretrukne modernmetal, er der andre velegnede modernmetaller, der opfylder kriterierne ved den foreliggende opfindelse, hvilke andre modernmetaller indbefatter, men ikke er begrænset til, silicium, titan, tin, zirconium og hafnium.

Der kan som nævnt ovenfor anvendes et fast oxidationsmiddel, et flydende oxidationsmiddel eller et oxidationsmiddel i dampfase eller en kombination af sådanne oxidationsmidler. F.eks. indbefatter, uden begrænsning, typiske oxidationsmidler oxygen, nitrogen, et halogen, svovl, phosphor, arsen, carbon, bor, selen, tellur og forbindelser og kombinationer deraf, f.eks. siliciumdioxid (som en oxygenkilde), methan, ethan, propan, acetylen, ethylen og propylen (som en carbonkilde) og blandinger, såsom luft, H_2/H_2O og CO/CO_2 , idet sidstnævnte to (dvs. H_2/H_2O og CO/CO_2) er anvendelige til at reducere miljøets oxygenaktivitet.

Selvom der kan anvendes ethvert velegnet oxidationsmiddel, er specifikke udførelsesformer for opfindelsen beskrevet nedenfor med henvisning til anvendelse af oxidationsmidler i dampfase.

Hvis der anvendes et gasformigt eller dampformigt oxidationsmiddel, dvs. et oxidationsmiddel i dampfase, er fyldmaterialet permeabelt for oxidationsmidlet i dampfase, således at når lejet af fyldmateriale udsættes for oxidationsmidlet, trænger oxidationsmidlet i dampfase ind i lejet af fyldmateriale for at komme i kontakt med det smeltede modermetal deri. Betegnelsen "oxidationsmiddel i dampfase" betyder et fordampet eller normalt gasformigt materiale, der giver en oxiderende atmosfære. F.eks. er oxygen eller gasblandinger, der indeholder oxygen (indbefattet luft), foretrukne oxidationsmidler i dampfase, som i det tilfælde hvor aluminium er modermetallet, idet luft sædvanligvis foretrækkes mest af nærliggende økonomiske grunde. Når et oxidationsmiddel identificeres som indeholdende eller omfattende en særlig gas eller damp betyder dette et oxidationsmiddel, hvori den identificerede gas eller damp er den eneste, den overvejende eller i det mindste et signifikant oxidationsmiddel for modermetallet under de betingelser, der opnås i det anvendte oxiderende miljø. Skønt f.eks. den største bestanddel af luft er nitrogen, er luftens oxygenindhold det eneste eller det dominerende oxidationsmiddel for modermetallet, da oxygen er et signifikant kraftigere oxidationsmiddel end nitrogen. Luft falder derfor inden for definitionen for et "oxygenholdig gas"-oxidationsmiddel, men ikke inden for definitionen af et "nitrogenholdig gas"-oxidationsmiddel. Et eksempel på et nitrogenholdig-gas-oxidationsmiddel, som anvendt i nærværende beskrivelse og krav, er "formgas", der indeholder 96 rumfangs% nitrogen og 4 rumfangs% hydrogen.

Når der anvendes et fast oxidationsmiddel er det sædvanligvis dispergeret over hele lejet af fyldmateriale eller over en del af lejet, der ligger ved siden af modermetallet, i form af partikler blandet med fyldmaterialet eller eventuelt som belægninger på fyldstofpartiklerne. Der kan anvendes et hvilket som helst velegnet fast oxidationsmiddel indbefattet sådanne grundstoffer som bor eller carbon, eller reducerbare forbindelser såsom siliciumdioxid eller visse borider med lavere termodynamisk stabilitet end modermetallets boridreaktionspro-

dukt. Når der f.eks. anvendes bor eller et reducerbart borid som et fast oxidationsmiddel til et aluminiummodermetal, er det resulterende oxidationsreaktionsprodukt aluminiumborid.

- 5 I nogle tilfælde kan oxidationsreaktionen forløbe så hurtigt med et fast oxidationsmiddel, at oxidationsreaktionsproduktet har tendens til at smelte på grund af processens exoterme natur. Hvis dette sker kan der ske en nedbrydning af det keramiske legemes mikrostrukturelle ensartethed. Denne hurtige
- 10 exoterme reaktion kan undgås ved at man i materialet blander forholdsvis inaktive fyldmaterialer, der udviser lav reaktionsdygtighed. Sådanne fyldstoffer absorberer reaktionsvarmen for at nedsætte enhver virkning, der får varmen til at løbe løbsk. Et eksempel på et sådant velegnet inaktivt fyldmateriale
- 15 er et, der er identisk med det ønskede oxidationsreaktionsprodukt.

- Hvis der anvendes et flydende oxidationsmiddel, bliver hele lejet af fyldmateriale eller en del deraf, der ligger ved siden af det smeltede metal, belagt eller gennemvædet ved ned-
- 20 dypning i oxidationsmidlet for at imprægnere fyldstoffet. Når der refereres til et flydende oxidationsmiddel, menes et der er flydende under oxidationsreaktionsbetingelserne, og et sådant flydende oxidationsmiddel kan have et fast forstadie, såsom et salt, som smeltes ved oxidationsreaktionsbetingelserne.
- 25 Alternativt kan det flydende oxidationsmiddel være et flydende forstadie, f.eks. en opløsning af et materiale, der anvendes til at imprægnere en del af eller hele fyldmaterialet, og som smeltes eller sønderdeles ved oxidationsreaktionsbetingelserne
- 30 til tilvejebringelse af en passende oxidationsmiddeldel. Eksempler på flydende oxidationsmidler som defineret i nærværende beskrivelse og krav indbefatter lavtsmeltende glasser.

- Det tilpasningsdygtige fyldmateriale, der anvendes ved udøvelse
- 35 af opfindelsen, kan være et eller flere blandt mange forskellige materialer, der er egnede til formålet. Som anvendt i beskrivelsen og kravene benyttes betegnelsen "tilpasningsdyg-

5 " om fyldmaterialet i den betydning, at fyldmaterialet er et, der kan pakkes omkring, lægges op imod eller vikles omkring en støbeform og vil tilpasse sig til geometrien af den støbeform, der indlejret inden i fyldmaterialet. Hvis f.eks. fyldmaterialet omfatter partikelformet materiale, såsom fine korn af ildfast metaloxid, indlejres støbeformen i fyldmaterialet på en sådan måde, at støbeformen afgrænser en fyldt hulhed (fyldt eller optaget af støbeformen). Det er imidlertid ikke nødvendigt, at fyldmaterialet er i fin partikelform.

10 F.eks. kan fyldmaterialet omfatte tråde, fibre eller børster eller sådanne materialer, som metaluld. Fyldmaterialet kan også omfatte enten en heterogen eller en homogen kombination af to eller flere sådanne bestanddele eller geometriske konfigurationer, f.eks. en kombination af små partikelformede korn og

15 børster. Det er kun nødvendigt, at den fysiske konfiguration af fyldmaterialet er således, at det tillader støbeformen af modermetal at blive indlejret med eller inden i en masse af fyldmaterialet, hvor fyldmaterialet er tilpasset tæt til støbeformens overflader. Der refereres i nærværende beskrivelse og krav til modermetalstøbeformen som en "støbeform", fordi

20 den hulhed, der til sidst dannes i kompositten, er den negative geometri af støbeformen. Støbeformen danner således i begyndelsen en (fyldt) hulhed inden i lejet af tilpasningsdygtigt fyldmateriale, idet hulheden ved starten formes og ud-

25 fyldes af støbeformen.

Det tilpasningsdygtige fyldmateriale, der kan anvendes ved udøvelse af opfindelsen, er et, der under opfindelsens oxidationsreaktionsbetingelser som beskrevet nedenfor er permeabelt,

30 når oxidationsmidlet er et oxidationsmiddel i dampfase til passage af oxidationsmidlet igennem fyldmaterialet. I alle tilfælde er fyldmaterialet også permeabelt for vækst eller udvikling af oxidationsreaktionsproduktet igennem fyldmaterialet. Fyldmaterialet har også ved den temperatur, ved hvilken

35 oxidationsreaktionen gennemføres, tilstrækkelig sammenhængsstyrke, der er dannet eller udviklet i starten eller hurtigt dannes, således at det fastholder den geometri, der omvendt

kopieres deri ved tilpasning af fyldmaterialet til støbeformen, idet smeltet modermetal fra støbeformen vandrer fra den ved starten af støbeformen fyldte hulhed for i takt hermed (med vandringen) at danne hulheden. Under oxidationsreaktionen ses det, at smeltet modermetal vandrer gennem det oxidationsreaktionsprodukt, der er ved at blive dannet, til næring af reaktionen. Dette oxidationsreaktionsprodukt er generelt impermeabel for den omgivende atmosfære, og derfor kan ovenatmosfæren, f.eks. luft, ikke indtræde i den hulhed, der er ved at udvikle sig. På denne måde udvikler der sig et område med lavt tryk inden i den hulhed, der er ved at blive dannet, ved vandrings af det smeltede modermetal. Den under udvikling værende hud af oxidationsreaktionsprodukt er sædvanligvis i starten for svag til at bære den trykforskel, der således udvikler sig på tværs af den kombineret med tyngdekrafter, således at det uunderstøttet har tendens til at falde sammen indad under opfyldelse af i det mindste en del af de områder, der evakueres af det smeltede modermetal, hvorved der sker tab af formen af den hulhed, der er etableret indvendigt ved hjælp af støbeformen. I tilfælde, hvor der anvendes et oxidationsmiddel på dampfase, har sammenfald af hulheden endvidere tendens til at udsætte modermetallets væskeoverfladeniveau i hulheden for oxidationsmidlet, således at der skabes en ny afgrænset ydre overflade inden for den oprindelige hulhed, som selv går i gang med oxidation og hulhedsdannelsesproces, hvorved man fuldstændigt mister den oprindeligt ønskede formkorrekthed af det under udvikling værende keramiske kompositlegeme. Det er endog muligt, at dette forløb gentages flere gange, hvilket skaber et forkert formet legeme, der indeholder en indre superstruktur i legemets hulhed med ringe eller ingen lighed med den oprindelige form af modermetalstøbeformen. For at undgå dette tab af geometri vælges et fyldmateriale, som ved en temperatur, der ligger over modermetallets smeltepunkt og tæt ved (men under) oxidationsreaktionstemperaturen partielt sintrer eller på en anden måde binder sig til sig selv og til det voksende lag af oxidationsreaktionsprodukt i tilstrækkeligt omfang til at give en strukturel styrke fra hulhedens yderside

til at fastholde støbeformens kopierede geometri ved udviklingen af hulheden i det mindste indtil det voksende oxidationsreaktionsprodukts struktur når tilstrækkelig tykkelse til at blive selv bærende mod den udviklede trykforskel på tværs af hulhedens væg.

Et passende selvbindende fyldmateriale er et, som ved den pågældende temperatur - enten i sig selv sintrer eller kan bringes til at sintre eller binde ved hjælp af passende tilsætningsstoffer eller ved overflademodifikationer af fyldmaterialet. F.eks. omfatter et passende fyldmateriale til anvendelse med et aluminiummodermetal under anvendelse af luftoxideringsmiddel aluminiumoxidpulver med et tilsat siliciumdioxidbindemiddel, som fine partikler eller støbeemner på aluminiumoxidpulveret. Sådanne blandinger af materialer vil partielt sintre eller binde ved eller under de oxidationreaktionsbetingelser, ved hvilke den keramiske matriks vil dannes. Uden siliciumdioxidtilsætningen kræver aluminiumoxidpartiklerne væsentligt højere temperaturer til binding. En anden velegnet klasse af fyldmaterialer indbefatter partikler eller fibre, som under fremgangsmådens oxidationsreaktionsbetingelser danner en reaktionsprodukthud på deres overflader, som har tendens til at binde til partiklerne i det ønskede temperaturområde. Et eksempel på denne klasse af fyldmaterialer i tilfældet, hvor aluminium anvendes som modermetal og luft som oxidationsmiddel, er fine siliciumcarbidpartikler (f.eks. 500 mesh og finere), som danner siliciumdioxidhud, der binder dem selv sammen i det passende temperaturområde for aluminiumoxidationsreaktionen.

Det er ikke nødvendigt, at hele massen eller lejet af fyldmateriale omfatter et sintringsdygtigt eller selvbindende fyldmateriale eller indeholder et sintringsmiddel eller bindemiddel, selvom et sådant arrangement ligger inden for den foreliggende opfindelses rammer. Det selvbindende fyldmateriale og/eller bindingsmidlet eller sintringsmidlet kan dispergeres alene i den del af lejet af fyldmateriale, der grænser op til

og omgiver støbeformen af modermetal til en dybde, der er tilstrækkelig til ved sintring eller binding på anden måde at forme en omslutning af den under udvikling værende hulhed, som har tilstrækkelig tykkelse og mekanisk styrke til at forhindre sammenfald af hulheden (og deraf følgende tab af den korrekte gengivne form i det fremvoksede keramiske legeme af modermetalstøbeformens form), før der er fremkommet en tilstrækkelig tykkelse af oxidationsreaktionsproduktet. Det er således tilstrækkeligt, hvis en "bærezone" af fyldmateriale, som omslutter støbeformen, omfatter et fyldmateriale, som i sit inderste væsen er sintringsdygtigt eller selvbindende inden for det pågældende temperaturområde eller indeholder et sintringsmiddel eller bindemiddel, som er effektivt i det pågældende temperaturområde. Som anvendt i nærværende beskrivelse og krav er en "bærezone" af fyldmateriale den tykkelse af fyldmaterialet, der omslutter formen, efter, ved binding, i det mindste er tilstrækkelig til at give den strukturelle styrke, der er nødvendig for at fastholde støbeformens kopierede geometri, indtil det voksende oxidationsreaktionsprodukt bliver selv bærende mod sammenfald af hulheden som beskrevet ovenfor. Størrelsen af bærezonen af fyldmateriale vil variere i afhængighed af størrelsen og konfigurationen af støbeformen og den mekaniske styrke, der opnås af det sintringsdygtige eller selvbindende fyldmateriale i bærezonen. Bærezonen kan strække sig fra støbeformens overflade ind i fyldmaterialelejet i en afstand på mindre end den, hvortil oxidationsreaktionsproduktet vil vokse eller i hele vækstafstanden. Bærezonen kan faktisk i nogle tilfælde være ganske tynd. Selvom f.eks. bærezonen af fyldmateriale kan være et leje af fyldmateriale, der omsluttet støbeformen og i sig selv er omsluttet i et større leje af ikke-selvbindende eller ikke-sintringsdygtigt fyldmateriale, kan bærezonen i passende tilfælde omfatte blot en belægning af selvbindende eller sintringsdygtige partikler klæbet til støbeformen ved hjælp af et passende klæbemiddel eller belægningsmiddel. Et eksempel på denne belægningsteknik gives nedenfor.

I alle tilfælde bør fyldmaterialet ikke sintre, smelte eller reagere på en sådan måde, at der dannes en impermeabel masse, således at der blokeres for gennemsivningen af oxidationsreaktionsprodukt derigennem eller, når der anvendes et oxidationsmiddel i dampfase, passage af et sådant oxidationsmiddel i dampfase derigennem. Endvidere bør enhver sintret masse som dannes, ikke blive dannet ved en så lav temperatur, at der sker brud på grund af den ikke-tilpassede ekspansion mellem metallet og fyldmaterialet før væksttemperaturen nås, hvilket skaber en ikke-homogen komposit under udviklingen af matriksen, på grund af at matriksen efterfølgende alene udfylder revnerne eller bruddene i det bundne fyldmateriale. F.eks. underkastet aluminiummodermetal ikke blot varmeudvidelse ved opvarmning af det faste eller det smeltede metal, idet der også sker en betydelig rumfangsforøgelse ved smeltning. Dette gør det nødvendigt, at det leje af fyldmateriale, hvori modermetalstøbformen er indlejret, ikke sintrer eller på anden måde selvbindes til dannelsen af en stiv struktur, der omslutter modermetalstøbformen, før der sker en forskellig udvidelse deraf i forhold til fyldmaterialet for at ikke udvidelsen skal revne den selvbundne struktur. Hvis dette sker, går den kopierede form af støbformen tabt, eller mere typisk udvikler der sig en ikke-homogen komposit ved gennemsivning af det brudte leje af fyldmateriale ved vækst af oxidationsreaktionsprodukt fra modermetallet.

Som tidligere nævnt kan der inkluderes et bindemiddel eller sintringsmiddel som en bestanddel i fyldmaterialet i de tilfælde, hvor fyldmaterialet ellers ikke ville have tilstrækkelig iboende selvboende eller sintrende egenskaber til at forhindre sammenfald af den hulhed, der dannes ind i det rumfang, der tidligere var optaget af støbformen. Dette bindemiddel kan være dispergeret overalt i fyldmaterialet eller alene i bærezonen. Velegnede materialer til dette formål indbefatter organometalliske materialer, som under de oxidationsbetingelser, der kræves til dannelsen af oxidationsreaktionsproduktet, i det mindste delvis vil dekomponere og binde fyldmaterialet

tilstrækkeligt til at give den ønskede mekaniske styrke. Bindemidlet bør ikke have nogen skadelig indvirkning på oxidationsreaktionsprocessen eller efterlade uønskede restbiprodukter i det keramiske kompositprodukt. Bindemidler, der er egnede til dette formål, er velkendte inden for teknikken. F.eks. er tetraethylorthosilikat et eksempel på et egnet organometallisk bindemiddel, som ved oxidationsreaktionstemperaturen efterlader en siliciumdioxidbelægning, som effektivt binder fyldmaterialet med den nødvendige sammenhængsstyrke.

Ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opvarmes opstillingen af modermetal og leje i et oxiderende miljø til en temperatur over metallets smeltepunkt, men under oxidationsreaktionsproduktets smeltepunkt, hvilket giver et legeme eller en pøl af smeltet metal. Ved kontakt med oxidationsmidlet vil det smeltede metal reagere til dannelsen af et lag af oxidationsreaktionsprodukt. Ved fortsat udsættelse for det oxiderende miljø, inden for et passende temperaturområde, trækkes det tilbageværende smeltede metal gradvist ind i og igennem oxidationsreaktionsproduktet i retning mod oxidationsmidlet og ind i lejet af fyldmateriale, og der dannes, ved kontakt med oxidationsmidlet, yderligere oxidationsreaktionsprodukt. I det mindste en del af oxidationsreaktionsproduktet holdes i kontakt med og mellem det smeltede modermetal og oxidationsmidlet, således at der fremkaldes fortsat vækst af det polykrystallinske oxidationsreaktionsprodukt i lejet af fyldmateriale, hvorved fyldmaterialet indlejres i det polykrystallinske oxidationsreaktionsprodukt. Det polykrystallinske matriksmateriale fortsætter med at vokse, så længe der opretholdes velegnede oxidationsreaktionsbetingelser.

Fremgangsmåden fortsættes indtil oxidationsreaktionsproduktet har gennemsvivet og indlejret den ønskede mængde fyldmateriale. Det resulterende keramiske kompositprodukt indbefatter fyldmateriale indlejret i en keramisk matriks, der omfatter et polykrystallinsk oxidationsreaktionsprodukt og eventuelt indbefatter en eller flere ikke-oxiderede bestanddele af modermetallet

eller tomrum eller begge dele. I disse polykrystallinske keramiske matrikser er typisk oxidationsreaktionsproduktets krystallitter indbyrdes forbundet i mere end en dimension, fortrinsvis i tre dimensioner, og metalinklusionerne eller tomrummene kan være partielt indbyrdes forbundne. Når fremgangsmåden ikke gennemføres ud over udtømmningen af modermetal er den opnåede keramiske komposit tæt og i det væsentlige fri for tomrum. Når fremgangsmåden gennemføres til fuldendelse, dvs. når så meget af metallet som muligt er blevet oxideret under fremgangsmådebetingelserne, vil der være dannet porer i stedet for det indbyrdes forbundne metal i den keramiske komposit. Det resulterende keramiske kompositprodukt ifølge opfindelsen har i det væsentlige den oprindelige støbeforms oprindelige dimensioner og geometriske konfiguration tilpasset med hensyn til forskellige rumfangsændringer ved smeltepunktet og ved varmeudvidelse hos modermetallet under bearbejdning med hensyn til det dannede og afkølede kompositlegeme.

Idet der nu henvises til tegningen viser fig. 1 en ildfast beholder 2, såsom en aluminiumoxidbeholder, der indeholder et leje af fyldmateriale 4, hvori der er indlejret en støbeform 6 af modermetal. Som vist på fig. 1 og 2 har støbeformen 6 en midtersektion 8, som har en generel cyklindrisk udformning, og som forener et par endesektioner 8a, 8b, som er aksialt kortere, men af større diameter end midtersektionen 8. Generelt har støbeformen 6 en håndvægtlignende udformning omfattende generelt cirkulære skiveformede endesektioner forbundet med en midtersektion med en mindre diameter.

Ved opvarmning af arrangementet på fig. 1 til en tilstrækkelig høj temperatur til at smelte metallet vil et oxidationsmiddel i dampfase, som trænger gennem lejet af fyldmateriale 4, og som er i kontakt med det smeltede metal, oxidere det smeltede metal og væksten af det derved resulterende oxidationsreaktionsprodukt vil trænge gennem det omgivende leje af fyldmateriale 4. Når f.eks. modermetallet er et aluminiummodermetal, og luft er oxidationsmidlet, kan oxidationsreaktionstemperaturen

være fra ca. 850°C til ca. 1450°C, fortrinsvis fra ca. 900°C til ca. 1350°C, og oxidationsreaktionsproduktet er typisk α -aluminiumoxid. Det smeltede metal vandrer gennem den under dannelse værende hud af oxidationsreaktionsprodukt fra det rumfang, der tidligere blev optaget af støbeformen 6, hvilket vil resultere i et nedsat tryk i dette rumfang på grund af manglende permeabilitet for den omgivende atmosfære gennem den voksende hud af oxidationsreaktionsprodukt og et nettotryk, der virker på den beholderlignende hud af oxidationsreaktionsprodukt. Imidlertid er det leje af fyldmateriale 4 (eller en bærezonzone deraf), der omgiver støbeformen 6, i sit inderste væsen selvbindende ved eller over en selvbindingstemperatur, der ligger over modermetallets smeltepunkt og tæt ved, men under oxidationsreaktionstemperaturen. Fyldmaterialet eller en bærezonzone deraf, efter at det er blevet opvarmet til dets selvbindingstemperatur, men ikke før, bliver således sintret eller på anden måde bundet til sig selv og fastgjort tilstrækkeligt til det voksende oxidationsreaktionsprodukt til at give tilstrækkeligt styrke til det fyldmateriale, der omgiver den under dannelse værende hulhed, dvs. fyldmaterialets bærezonzone, til at modstå trykforskellen og derved i lejet af fyldmateriale 4, at fastholde geometrien af den fyldte hulhed, der er dannet deri ved tilpasning af fyldmaterialet til støbeformens 6 form. Hvis som beskrevet detaljeret ovenfor, fyldmaterialet ville selvbinde betydeligt før udvidelsen af modermetallet ved opvarmning og smeltning deraf er tilendebragt, ville det selvbundne fyldmateriale revne eller bryde ved metallets udvidelse. Ved en udførelsesform, hvori kun en bærezonzone af fyldmaterialet 4 indeholder eller omfatter et sintringsdygtigt eller selvbindende fyldmateriale eller et bindingsmiddel eller sintringsmiddel, angiver den punkterede linie 5 på fig. 1 omfanget af bærezonen i lejet af fyldmateriale 4. Efterhånden som reaktionen fortsætter, er hulheden inden i lejet 4, der tidligere var fyldt med støbeformen 6, i det væsentlige fuldstændigt evakueret ved vandring af smeltet modermetal gennem oxidationsreaktionsproduktet til dets ydre overflade, hvor det kommer i kontakt med oxidationsmidlet i dampfase og oxideres til dan-

nelse af yderligere oxidationsreaktionsprodukt. Oxidationsreaktionsproduktet omfatter et polykrystallinsk keramisk materiale, som kan indeholde inklusioner deri af uoxiderede bestanddele af det smeltede modermetal. Efter tilendebringelse af reaktionen og evakuering af det rumfang, der tidligere var optaget af støbeformen 6, får arrangementet lov til at køle, og den resulterende keramiske komposit, hvis dimensioner er angivet med en punkteret linie 7 på fig. 1, adskilles fra eventuelt overskydende fyldmateriale, der er tilbage i beholderen 2.

10 Sådant overskydende fyldmateriale eller dele deraf kan danne et sammenhængende legeme på grund af sintringen eller selvbindingen, og det kan let fjernes fra den keramiske komposit, som det omslutter, ved sandblæsning, slibning eller lignende. En økonomisk teknik er at anvende sandblæsning under anvendelse

15 af sandkornspartikler af et materiale, der er velegnet som fyldmaterialet eller som en bestanddel af fyldmaterialet, således at det fjernede fyldmateriale og sandkorn kan genanvendes som fyldmateriale ved en efterfølgende operation. Det er vigtigt at erkende, at graden af styrke hos det selvbundne

20 fyldmateriale, som er nødvendigt til at forhindre sammenfald af hulhed under bearbejdning, typisk er betydeligt mindre end styrken hos den resulterende komposit. Det er derfor ganske let at fjerne overskydende selvbindende fyldmateriale ved sandblæsning, uden at der er nogen betydelig grund til at bekymre sig for beskadigelse af den resulterende komposit. I alle tilfælde kan den keramiske kompositstruktur, der har hulheden dannet deri, yderligere formes ved maskinbearbejdning eller slibning eller ved formning på anden måde deraf til en ydre ønsket form. F.eks. vist, som vist på fig. 3, er den keramiske komposit 10, blevet slebet til en form af en cirkulær

30 cylinder, der har en ydre overflade 12, modstående endeflader 14a, 14b, og deri en hulhed 16, som er afgrænset af overflader, der er kongruente med overfladerne hos støbeformen 6. Således er formen af hulheden 16 en omvendt kopi af formen af

35 støbeformen 6, idet hulheden 16 er afgrænset af endesektioner 18a, 18b, og en forbindende midtersektion 18 med mindre diameter end endesektionerne 18a, 18b. Til mange anvendelser kan

det keramiske legeme være anvendeligt, sådan som det er formet efter fjernelse af overskydende, ikke-medført fyldmateriale uden yderligere behov for slibning eller maskinbearbejdning.

5 Ved at udvælge et passende fyldmateriale og holde oxidationsreaktionsbetingelserne i et tidsrum, der er tilstrækkelig til at evakuere i det væsentlige alt smeltet modermetal fra den fyldte hulhed, der i begyndelsen er optaget af støbeformen 6, opnås der en tro omvendt kopi af geometrien af støbeformen 6 i
10 form af hulheden 16. Selvom den viste form af støbeformen 6 (og dermed hulheden 16) er forholdsvis simpel, kan der dannes hulheder i den keramiske komposit, som er omvendte kopier med tro gengivelse af formerne af støbeforme af betydeligt mere kompliceret geometri end støbeformen 6 ved udøvelse af den foreliggende opfindelse. De ydre overflader af den keramiske komposit 10 kan om ønsket slibes og maskinbearbejdes eller på
15 anden måde formes til en hvilket som helst ønsket størrelse eller form, der er forenelig med størrelsen og formen af den deri dannede hulhed 16.

20

Det skal forstås, at egenskaberne hos fyldmaterialet med hensyn til at være permeabelt, tilpasningsdygtigt og selvbindende, som beskrevet ovenfor, er egenskaber hos den samlede sammensætning af fyldmaterialet, og at de enkelte bestanddele i
25 fyldmaterialet ikke behøver at have alle og enhver af disse egenskaber. Således kan fyldmaterialet omfatte enten et enkelt materiale, en blanding af partikler af det samme materiale, men med forskellig sigtestørrelse, eller blandinger af to eller flere materialer. I det sidstnævnte tilfælde kan nogle af
30 fyldmaterialets bestanddele f.eks. ikke være tilstrækkelig selvbindende eller sintringsdygtige ved oxidationsreaktionstemperaturen, men det fyldmateriale, hvori det er en bestanddel, vil have de nødvendige selvbindende eller sintrende egenskaber ved og over dets selvbindingstemperatur på grund af
35 nærværelsen af andre materialer. Et stort antal materialer, der er anvendelige som fyldmaterialer i den keramiske komposit, ved at de giver de ønskede egenskaber hos kompositten,

vil også have de ovenfor beskrevne permeable, tilpasningsdygtige og selvbindende egenskaber. Sådanne passende materialer vil forblive usintrede eller ubundne i tilstrækkeligt omfang ved temperaturer under oxidationsreaktionstemperaturen, således at det fyldmateriale, hvori støbeformen er indlejret, kan give plads for varmeudvidelse og smeltepunktsrumfangsændring og alligevel vil sintre eller på anden måde selvbinde kun når man når op på en selvbindingstemperatur, der ligger over modermetallets smeltepunkt; men tæt ved og under oxidationsreaktionstemperaturen i tilstrækkeligt omfang til at give den nødvendige mekaniske styrke for at forhindre sammenfald af den under dannelse værende hulhed under de indledende stadier af vækst eller udvikling af oxidationsreaktionsproduktet.

Med hensyn til fyldmaterialelets enkelte bestanddele indbefatter en velegnet klasse fyldmaterialebestanddele sådanne kemiske stoffer, som under processens temperatur og oxidationsbetingelser ikke er flygtige, er termodynamisk stabile og ikke reagerer med eller opløses i overdrevet omfang i det smeltede modermetal. Talrige materialer vides af fagfolk at opfylde sådanne kriterier i tilfælde, hvor der anvendes aluminiummodermetal og luft eller oxygen som oxidationsmiddel. Sådanne materialer indbefatter enkeltmetaloxider af: aluminium, Al_2O_3 ; cerium, CeO_2 ; hafnium, HfO_2 ; lanthan, La_2O_3 ; neodym, Nd_2O_3 ; praseodym, forskellige oxider; samarium, Sm_2O_3 ; scandium, Sc_2O_3 ; thorium, ThO_2 ; uran, UO_2 ; yttrium, Y_2O_3 ; og zirconium, ZrO_2 . Desuden er et stort antal binære, ternære og højere ordens metalforbindelser, såsom magnesiumaluminatspinel, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, indeholdt i denne klasse af stabile ildfaste forbindelser.

En anden klasse af velegnede fyldmaterialebestanddele er sådanne, der ikke i deres indre væsen er stabile i de oxiderende omgivelser med høj temperatur ifølge den foretrukne udførelsesform, men som på grund af forholdsvis langsom kinetik ved nedbrydningsreaktionerne, kan inkorporeres som en fyldmaterialefase i det voksende keramiske legeme. Et eksempel er sili-

ciumcarbid. Dette materiale ville oxidere fuldstændigt under de betingelser, der er nødvendige for at oxidere f.eks. aluminium med oxygen eller luft i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, hvis ikke der var et beskyttende lag af siliciumoxid, som dannes og dækker siliciumcarbidpartiklerne for at begrænse yderligere oxidation af siliciumcarbide. Det beskyttende siliciumoxidlag gør det også muligt for siliciumcarbidpartikler at sintre eller binde sig til sig selv og til andre bestanddele i fyldmaterialet under oxidationsreaktionsbetingelserne ved fremgangsmåden for aluminiummodermetal med luft eller oxygen som oxidationsmiddel.

En tredje klasse af velegnede fyldmaterialebestanddele er sådanne, såsom carbonfibre, som af termodynamiske eller kinetiske grunde ikke forventes at overleve det oxiderende miljø eller udsættelsen for smeltet aluminium, som er involveret ved en foretrukket udførelsesform, men som kan gøres forenelige med processen, hvis 1) miljøet gøres mindre aktivt, f.eks. ved anvendelse CO/CO₂ som de oxiderende gasser, eller 2) ved anvendelsen af en belægning derpå, såsom aluminiumoxid, som gør sådanne materialer kinetisk ikke-reaktionsdygtige i det oxiderende miljø.

Som en yderligere udførelsesform for opfindelsen, og som forklaret i de ovennævnte danske patentansøgninger, kan tilsætning af tilsætningsmaterialer til metallet påvirke oxidationsreaktionsprocessen på gunstig måde. Tilsætningsmaterialets funktion eller funktioner kan afhænge af et antal andre faktorer end selve tilsætningsmaterialet. Disse faktorer indbefatter f.eks. det pågældende modermetal, det ønskede slutprodukt, den særlige kombination af tilsætningsstoffer, når der anvendes to eller flere tilsætningsstoffer, anvendelsen af et ydre påført tilsætningsstof i kombination med et legeret tilsætningsstof, koncentrationen af tilsætningsstoffet, det oxiderende miljø og procesbetingelserne.

Tilsætningsstoffet eller tilsætningsstofferne (1) kan tilvejes bringes som legeringsbestanddele i modermetallet, (2) kan på-

føres på i det mindste en del af modermetallets overflade, eller (3) kan påføres fyldmaterialet eller en del af fyldmaterialelejet, f.eks. fyldmaterialets bærezon, eller der kan anvendes en hvilken som helst kombination af to eller flere af metoderne (1), (2) og (3). F.eks. kan et legeret tilsætningsstof anvendes i kombination med et udvendigt påført tilsætningsstof. I tilfælde metode (3), hvor et tilsætningsstof eller tilsætningsstoffer påføres til fyldmaterialet, kan påføringen udføres på en hvilken som helst passende måde, såsom ved dispergering af tilsætningsstofferne overalt i en del af eller i hele massen af fyldmateriale i form af belægninger eller i partikelform, fortrinsvis indbefattet i det mindste i en del af det leje af fyldmateriale, der støder op til modermetallet. Påføring af et hvilket som helst af tilsætningsstofferne til fyldmaterialet kan også gennemføres ved påføring af et lag af et eller flere tilsætningsmaterialer til og i lejet, indbefattet et hvilket som helst af dets indre åbninger, mellemrum, passager, mellemliggende rum eller lignende, som gør det permeabelt. En hensigtsmæssig måde til påføring af et hvilket som helst tilsætningsmateriale er blot at gennemvæde hele lejet i en væske (f.eks. en opløsning) af tilsætningsmaterialet. En kilde af tilsætningsstof kan også tilvejebringes ved at anbringe et stift legeme af tilsætningsstof i kontakt med og mellem i det mindste en del af modermetallets overflade og fyldmaterialelejet. F.eks. kan et tyndt ark af siliciumholdigt glas (der er anvendeligt som tilsætningsstof for oxidationen af et aluminiummodermetal) placeres på en overflade af modermetallet. Når aluminiummodermetallet (som indvendigt er tilsat med Mg) med det siliconeholdige materiale anbragt derpå smeltes i et oxiderende miljø (f.eks. i tilfælde af aluminium i luft mellem ca. 850°C og ca. 1450°C, fortrinsvis ca. 900°C til ca. 1350°C) sker der vækst af det polykrystallinske keramiske materiale ind i det permeable leje. I det tilfælde, hvor tilsætningsstoffet påføres udvendigt på i det mindste en del af modermetallets overflade vokser den polykrystallinske oxidstruktur generelt inden for det permeable fyldmateriale, der hovedsageligt ligger ud over tilsætningsstoflaget (dvs. til ud

over dybden af det påførte tilsætningsstoflag). I alle tilfælde kan et eller flere af tilsætningsstofferne påføres udvendigt til modermetaloverfladen og/eller til det permeable leje. Desuden kan tilsætningsstoffer legeret i modermetallet og/eller udvendigt påført til modermetallet forstærkes med et eller flere tilsætningsstoffer påført til fyldmaterialelejet. Således kan en hvilken som helst koncentrationsutilstrækkelighed af tilsætningsstofferne legeret i modermetallet og/eller udvendigt påført til modermetallet forstærkes ved yderligere koncentration af det eller de respektive tilsætningsstoffer påført til lejet, og omvendt.

Anvendelige tilsætningsstoffer for et aluminiummodermetal, navnlig med luft som oxidationsmiddel, indbefatter f.eks. magnesiummetal og zinkmetal i kombination med hinanden eller i kombination med andre tilsætningsstoffer, som beskrevet nedenfor. Disse metaller eller en passende kilde af metallerne kan legeres i det aluminiumbaserede modermetal i koncentrationer for hver på mellem ca. 0,1 og 10 vægt% regnet på den samlede vægt af det resulterende tilsætningsstofholdige metal. Koncentrationen for hvert enkelt tilsætningsstof vil afhænge af sådanne faktorer som kombinationen af tilsætningsstoffer og processtemperaturen. Koncentrationer inden for dette område ses at igangsætte den keramiske vækst, forøge metaltransporten og gunstigt påvirke vækstmorfologien hos det resulterende oxidationsreaktionsprodukt.

Andre tilsætningsstoffer, der er effektive til at fremme den polykrystallinske oxidationsreaktionsvækst er for aluminiumbaserede modermetalsystemer f.eks. silicium, germanium, tin og bly, især når de anvendes i kombination med magnesium eller zink. Et eller flere af disse tilsætningsstoffer eller en passende kilde deraf legeres i aluminiummodermetalsystemet i koncentrationer for hver på fra ca. 0,5 til ca. 15 vægt% af den samlede legering; imidlertid opnås mere ønskelig vækstkinetik og vækstmorfologi med tilsætningsstofkoncentrationer i området fra ca. 1 til ca. 10 vægt% af den samlede modermetallegering.

Bly som et tilsætningsstof legeres generelt ind i det aluminiumbaserede modermetal ved en temperatur på mindst 1000°C, således at der tages hensyn til dets lave opløselighed i aluminium; imidlertid vil tilsætning af andre legeringsbestanddele, såsom tin, sædvanligvis forøge blys opløselighed og muliggøre
5 tilsætning af legeringsmateriale ved en lavere temperatur.

Der kan anvendes et eller flere tilsætningsstoffer i afhængighed af omstændighederne, som forklaret ovenfor. I tilfælde af
10 et aluminiummodermetal med luft som oxidationsmiddel indbefatter f.eks. særligt nyttige kombinationer af tilsætningsstoffer (a) magnesium og silicium og (b) magnesium, zink og silicium. I sådanne eksempler falder foretrukne magnesiumkoncentrationer inden for området fra ca. 0,1 til ca. 3 vægt%, for zink i området fra ca. 1 til ca. 6 vægt% og for silicium i området fra
15 ca. 1 til ca. 10 vægt%.

Yderligere eksempler på tilsætningsmaterialer, der er nyttige med et aluminiummodermetal indbefatter natrium, lithium, calcium, bor, phosphor og yttrium, som kan anvendes individuelt eller i kombination med et eller flere tilsætningsstoffer i afhængighed af oxidationsmidlet og procesbetingelserne. Natrium og lithium kan anvendes i meget små mængder i området dele per million, typisk ca. 100-200 dele per million, og de kan
20 hver anvendes alene eller sammen eller i kombination med et eller flere andre tilsætningsstoffer. Sjældne jordarter, såsom cerium, lanthan, praseodym, neodym og samarium er også nyttige tilsætningsstoffer, og her igen især når de anvendes i kombination med andre tilsætningsstoffer.

30 Som nævnt ovenfor er det ikke nødvendigt at legerer tilsætningsmateriale ind i modermetallet. F.eks. vil selektiv påføring af et eller flere tilsætningsmaterialer i et tyndt lag på enten hele eller en del af modermetallets overflade muliggøre lokal keramisk vækst fra modermetaloverfladen eller dele deraf, og derved kan der fremkaldes vækst af polykrystallinsk keramisk materiale i det permeable fyldmateriale i udvalgte om-

råder. Således kan vækst af det polykrystallinske keramiske materiale ind i det permeable leje kontrolleres ved lokaliseret anbringelse af tilsætningsmateriale på modermetaloverfladen. Den påførte belægning eller det påførte lag af tilsætningsstof er tyndt i forhold til tykkelsen af modermetallegemet, og væksten eller dannelsen af oxidationsreaktionsproduktet ind i det permeable leje strækker sig væsentligt ud over tilsætningsstoflaget, dvs. forbi dybden af det påførte tilsætningsstoflag. Et sådant lag af tilsætningsmateriale kan påføres ved maling, dypning, silketryk, fordampning eller påføring på en anden måde af tilsætningsmaterialet i flydende form eller pastaform eller ved katodeforstøvning eller ved simpelthen at anbringe et lag af fast partikelformet tilsætningsstof eller fast tyndt ark eller film af tilsætningsstof på modermetallets overflade. Tilsætningsmaterialet kan, men behøver ikke, indbefatte enten organiske eller uorganiske bindemidler, vehicler, opløsningsmidler og/eller fortykningsmidler. Mere foretrukket påføres tilsætningsmaterialerne som pulvere på overfladen af modermetallet eller de dispergeres i det mindste i en del af fyldmaterialet. En særligt foretrukket metode til påføring af tilsætningsstoffer til modermetaloverfladen er at anvende en flydende suspension af tilsætningsstofferne i en blanding af vand og organisk bindemiddel, sprøjtet på modermetaloverfladen for at opnå en vedhængende belægning, der letter håndteringen af det tilsætningsstofbehandlede modermetal før behandlingen.

Når tilsætningsmaterialerne anvendes udvendigt, påføres de sædvanligvis til en del af modermetallets overflade som en ensartet belægning derpå. Mængden af tilsætningsstof er effektiv over et bredt område i forhold til mængden af modermetal, på hvilket det er påført, og i tilfælde af aluminium har man ved forsøg ikke kunnet fastslå hverken en øvre eller en nedre operationsdygtig grænse. Når der f.eks. anvendes silicium i form af siliciumdioxid udvendigt påført som tilsætningsstof til et aluminiumbaseret modermetal under anvendelse af luft eller oxygen som oxidationsmiddel, fremkalder mængder så lave

som 0,0001 g silicium per g modermetal sammen med et andet tilsætningsstof med en kilde til magnesium og/eller zink det polykrystallinske keramiske vækstfænomen. Det har også vist sig, at der kan opnås en keramisk struktur ud fra et aluminiumbaseret modermetal under anvendelse af luft eller oxygen som oxidationsmiddel ved anvendelse MgO som tilsætningsstof i en mængde på over 0,0005 g tilsætningsstof per g modermetal, som skal oxideres, og større end 0,005 g tilsætningsstof per cm² modermetaloverflade, på hvilken der er påført MgO. Det ses, at en stigning i mængden af tilsætningsmaterialer i en vis grad vil nedsætte den reaktionstid, der er nødvendig til fremstilling af den keramiske komposit, men dette vil afhænge af sådanne faktorer som typen af tilsætningsstof, modermetal og reaktionsbetingelser.

Når modermetallet er aluminium, hvortil der indvendigt er tilsat magnesium, og det oxiderende medium er luft eller oxygen, er det observeret, at magnesium i det mindste delvis oxideres ud af legeringen ved temperaturer fra ca. 820 til 950°C. Under sådanne omstændigheder med magnesiumtilsatte systemer danner magnesiumet en fase af magnesiumoxid og/eller magnesiumaluminatspinel på overfladen af den smeltede aluminiumlegering, og under vækstprocessen forbliver sådanne magnesiumforbindelser primært ved den oprindelige oxidoverflade af modermetallegeringen (dvs. "startoverfladen") i den voksende keramiske struktur. I sådanne magnesiumtilsatte systemer fremstilles der således en aluminiumoxidbaseret struktur, bortset fra det forholdsvis tynde lag af magnesiumaluminatspinel ved startoverfladen. Hvis det ønskes, kan denne startoverflade let fjernes ved slibning, maskinbearbejdning, polering eller sandblæsning.

De keramiske kompositstrukturer opnået ved udøvelse af den foreliggende opfindelse vil sædvanligvis være en tæt sammenhængende masse, hvori mellem ca. 5 og ca. 98 rumfangs% af kompositstrukturens samlede rumfang udgøres af et eller flere fyldmaterialebestanddele indlejret i en polykrystallinsk keramisk matriks. Når modermetallet er aluminium, og luft eller oxygen

er oxidationsmidlet, udgøres den polykrystallinske keramiske matriks sædvanligvis af ca. 60 til ca. 99 vægt% (af vægten af den polykrystallinske matriks) indbyrdes forbundet α -aluminiumoxid og ca. 1 til 40 vægt% (på samme basis) ikke-oxiderede metalliske bestanddele, såsom bestanddele fra modermetallet.

Opfindelsen illustreres yderligere ved hjælp af følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

10

15

20

For at illustrere kopieringen af en kompliceret geometri i en komposit med keramisk matriks indeholdende siliciumcarbidpartikler blev en gevindskåret stang med en diameter på 2,54 cm og en længde på 15,2 cm af aluminium indeholdende 10% silicium og 3% magnesium fuldstændigt nedsænket i et leje af siliciumcarbid (Norton Co. 39 Crystalon, 90 mesh) og opvarmet til en procesindstillingstemperatur på 1125°C i 72 timer i luft. Den samlede oventid var 87 timer med en cyklus på 5 timers opvarmning og 10 timers nedkøling.

25

Det resulterende kompositmateriale blev skåret igennem for at vise kopieringen af den gevindskårne stang i kompositmaterialet af keramisk aluminiumoxidmatriks/siliciumcarbid og er som sådan vist på fig. 4. Den resulterende komposits sammensætning blev bekræftet ved røntgenstrålepulverdiffraktionsanalyse.

30

I dette tilfælde blev selvbinding af lejet iagttaget, og dette antages at være en konsekvens af partiel oxidation af siliciumcarbidpartiklerne ved behandlingstemperaturen til dannelse af et lag af siliciumdioxidbindingsmateriale.

EKSEMPEL 2

35

For at illustrere kopieringen af en kompliceret geometri i en komposit med keramisk matriks indeholdende aluminiumoxidpartikler påførtes et lag af siliciumdioxidpartikler med et orga-

nisk bindemiddel til overfladen af en gevindskåret stang på 5 cm af aluminium indeholdende 10% silicium og 3% magnesium. Stangen blev derefter fuldstændigt indlejret i et leje af aluminiumoxid (Norton Co. 38 Alundum, 220 mesh) og opvarmet til en procesindstillingstemperatur på 1250°C i 50 timer. Den samlede oventid var 60 timer med en cyklus omfattende 5 timer opvarmning og 5 timer nedkøling.

Den gennemskårne stang viste kopiering af den gevindskårne stang og er som sådan vist på fig. 5. Det resulterende kompositmateriale sammensætning blev bekræftet ved røntgenstrålepulverdiffraktionsanalyse. I dette tilfælde antages det, at laget påført til legeringsoverfladen båndt til hinanden og til de tilstødende aluminiumoxidpartikler til dannelse af en "bærezone" for at muliggøre overfladekopieringsprocessen.

Det skal bemærkes, at den gevindgeometri, der vist på fig. 4 og 5, ville være særlig vanskelig at fremstille ved en hvilken som helst af de traditionelle keramiske fremstillingsmetoder, men den kan fremstilles ganske let ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 3

Denne særlige udførelsesform for den foreliggende opfindelse illustrerer dannelsen af en kompliceret geometri i en komposit med keramisk matriks under anvendelse af et leje af aluminiumoxidpartikler i et bindemiddel og en bærezone. Ved dette forsøg anvendtes en 22 gauge rustfri stålcyllinder som beholderen til opstillingen af modermetal og fyldmateriale. Beholderen havde en indre diameter på 8,3 cm og 1,6 mm perforering til tilvejebringelse af 40% åbent areal til diffusion af et oxidationsmiddel i dampfase ind i lejet af fyldmateriale. Denne beholder var foret med en rustfri stålskræm med huller med en diameter på 0,4 mm og 30% åbent areal for at forhindre fyldmaterialet i at slippe ud gennem beholderens perforeringer. Denne beholder forseglede i den nedre ende med en rustfri stål-

hætte og fyldtes med et i forvejen brændt heterogent fyldmateriale sammensat af 95 vægt% α -aluminiumoxidpartikler (Norton Co. 38 Alundum, 90 mesh) og 5 vægt% siliciumdioxid (overvejende af størrelsen 100 mesh eller derover). En stang af aluminium med en længde på 66 cm og en diameter på 2,7 cm og legeret med 10% silicium og 3% magnesium støbtes, således at den over de midterste 2/3 af dens længde på overfladen havde 16 finnelignende fremspring, som benyttedes til at demonstrere den tro formkopiering af en mere kompliceret støbeform. Stangen dækkedes ensartet over hele dens overflade med siliciumdioxid (overvejende af størrelsen 100 mesh eller derover) påført derpå med et organisk bindemiddel. Stangen nedsænkedes i det ovenfor beskrevne fyldmateriale indeholdt i beholderen, således at vækst af keramisk matriks ville blive symmetrisk og aksialt mod væggene af den rustfrie stålbeholder.

Det ovenfor beskrevne system opvarmedes til en indstillings-temperatur på 1250°C i 225 timer. Den samlede ovntid var 265 timer med en cyklus med 10 timers opvarmning og 30 timers nedkøling.

Den ovennævnte fremgangsmåde gav et sammenhængende kompositmateriale med en α -aluminiumoxid-matriks, hvori fyldmaterialets α -aluminiumoxid-partikler er indlejret, hvilket eftervistes ved røntgenstrålepulverdiffraktionsanalyse. Hulheden udviste en overordentlig tro, omvendt kopiering af den støbte aluminiumstangs geometri.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et selvbærende keramisk kompositlegeme, hvori der er mindst en hulhed, som er en omvendt kopi af en støbeforms geometri, hvilket kompositlegeme omfatter (1) en keramisk matriks opnået ved oxidation af et modermetal til dannelsen af et polykrystallinsk materiale, der

i det væsentlige består af (i) det ved oxidationen af modermetallet med et oxidationsmiddel opnåede oxidationsreaktionsprodukt og eventuelt (ii) en eller flere metalliske bestanddele, og (2) et i matriksen indlejret fyldmateriale, k e n -
5 d e t e g n e t ved, at man

(a) former modermetallet til tilvejebringelse af en støbeform af formet modermetal;

10 (b) indlejrer det formede modermetal i et leje af tilpasningsdygtigt fyldmateriale for deri omvendt at kopiere det formede modermetals geometri, hvilket fyldmaterialet er karakteriseret ved (1) at det er permeabelt for oxidationsmidlet, når det
15 ønskes at oxidationsmidlet kommer i kontakt med det smeltede modermetal i trin (c), og at det er permeabelt for gennemsvining ved oxidationsreaktionsproduktets vækst gennem fyldmaterialet, (2) at det bibeholder tilstrækkelig tilpasningsdygtighed til at kunne give plads for modermetallets smeltepunkts-
20 rumfangsændring og varmeudvidelsesforskellen mellem modermetallet og fyldmaterialet, og (3) at i det mindste en bærezone deraf, som omslutter støbeformen, kun ved en temperatur, der ligger over modermetallets smeltepunkt, men under og tilstrækkeligt tæt ved oxidationsreaktionstemperaturen i sit inderste
25 væsen er selvbindende, således at det kan tillade den nævnte given plads, idet fyldmaterialet har tilstrækkelig sammenhængsstyrke til at bibeholde den omvendt kopierede geometri i lejet ved vandring af modermetallet som defineret nedenfor;

(c) opvarmer det indlejrede formede modermetal til en temperatur, der ligger over dets smeltepunkt, men under oxidationsreaktionsproduktets smeltepunkt, til dannelse af et legeme af smeltet modermetal, og ved denne temperatur

35 (1) omsætter det smeltede modermetal med oxidationsmidlet til dannelse af oxidationsreaktionsproduktet,

(2) holder i det mindste en del af oxidationsreaktionsproduktet i kontakt med og mellem legemet af smeltet metal

og oxidationsmidlet for mere og mere at trække smeltet metal fra legemet af smeltet metal gennem oxidationsreaktionsproduktet og ind i lejet af fyldmateriale til dannelse af hulheden i lejet af fyldmateriale i takt med, at oxidationsreaktionsproduktet fortsat dannes ved grænsefladen mellem oxidationsmidlet og tidligere dannet oxidationsreaktionsprodukt, og

(3) fortsætter omsætningen i et tidsrum, der er tilstrækkelig til i det mindste delvis at indlejre fyldmaterialet i oxidationsreaktionsproduktet ved vækst af sidstnævnte til dannelse af kompositlegemet med hulheden deri; og

(d) adskiller det resulterende selvbærende kompositlegeme fra eventuelt overskydende fyldmateriale.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsmidlet er et oxidationsmiddel i dampfase.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at modermetallet er valgt blandt aluminium, silicium, titan, tin, zirconium og hafnium.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsmidlet er et fast stof eller en væske ved den nævnte temperatur og eventuelt anvendes i kombination med et oxidationsmiddel i dampfase.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det faste oxidationsmiddel er valgt blandt siliciumdioxid, bor og et reducerbart borid.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at oxidationsmidlet er valgt blandt en oxygenholdig gas, en nitrogenholdig gas, et halogen, svovl, phosphor, arsen, carbon, bor, selen, tellur, en H₂/H₂O-blanding, methan, ethan, propan, acetylen, ethylen,

propylen og en CO/CO₂-blanding eller forbindelser eller blandinger deraf.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved,
5 at oxidationsmidlet er luft eller formgas (96 rumfangs% N₂ og 4 rumfangs% H₂).

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at fyldmaterialet indbefatter
10 ter et fast oxidationsmiddel som en bestanddel deraf.

9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at fyldmaterialet indbefatter materialer valgt blandt siliciumdioxid, siliciumcarbid og
15 aluminiumoxid.

10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at modermetallet er aluminium, at oxidationsmidlet er en oxygenholdig gas, og at den
20 nævnte temperatur er fra ca. 850°C til ca. 1450°C.

11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et tilsætningsstof i forbindelse med modermetallet.
25

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at mindst et tilsætningsstof er legeret ind i modermetallet, eller at et eller flere tilsætningsstoffer er påført som et lag af tilsætningsmateriale på en overflade af modermetallet
30 og danner oxidationsreaktionsproduktet væsentligt ud over dybden af det påførte lag af tilsætningsmateriale, eller at mindst et tilsætningsmateriale er tilvejebragt i det mindste partielt i fyldmaterialet, eller en hvilken som helst kombination deraf.

35

13. Fremgangsmåde ifølge krav 11 eller 12, k e n d e t e g n e t ved, at tilsætningsstoffet omfatter en kilde til to el-

ler flere valgt blandt magnesium, zink, silicium, germanium, tin, bly, bor, natrium, lithium, calcium, phosphor, yttrium og et metal fra de sjældne jordarter.

- 5 14. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man inkorporerer et bindemiddel i fyldmaterialet, i det mindste i fyldmaterialets bærezone.
- 10 15. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det polykrystallinske materiale yderligere indbefatter en startoverflade af et spinel dannet som et oxidationsreaktionsprodukt af modermetallet, tilsætningsstoffet og oxidationsmidlet.
- 15 16. Selvbærende keramisk kompositlegeme, k e n d e t e g n e t ved, at det har en hulhed deri og omfatter en polykrystallinsk matriks, hvori der er inkorporeret et fyldmateriale, hvilket kompositlegeme er opnået fra et leje af fyldmateriale,
- 20 som i starten i sit inderste væsen er selvbindende alene ved en temperatur, der ligger over smeltepunktet, men under og tilstrækkelig tæt ved oxidationsreaktionstemperaturen for et modermetalforstadie til at kunne give plads for modermetalforstadiematerialets smeltepunktstrumfangsændring og varmeudvidelsesforskellen mellem modermetalforstadiematerialet og fyldmaterialet; hvilket modermetalforstadiemateriale har en i forvejen fastlagt geometri og er anbragt i en startplacering inden i lejet; hvilket metalforstadiemateriales geometri er kopieret omvendt af hulheden ved evakuering af metalforstadiematerialet fra dets oprindelige placering til dannelse af hulheden i takt med oxidationsreaktionen for det smeltede metalforstadiemateriale, der er vandret fra den oprindelige placering til dannelse af den polykrystallinske matriks, hvilken matriks i det væsentlige består af (i) det ved oxidationen af metalforstadiematerialet med et oxidationsmiddel dannede oxidationsreaktionsprodukt, og eventuelt (ii) et eller flere metal-
- 30 liske bestanddele.
- 35

17. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16, k e n d e t e g -
n e t ved, at den polykrystallinske matriks er oxidationsre-
aktionsproduktet af metalforstadiematerialet og et oxidations-
middel i dampfase, og at lejet af fyldmateriale er permeabelt
5 for oxidationsmidlet i dampfase.
18. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at det indeholder mindst en rumfangs%
metalliske bestanddele.
- 10 19. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at metalforstadiematerialet er alumini-
um, og at oxidationsreaktionsproduktet er α -aluminiumoxid.
- 15 20. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at metalforstadiematerialet er alumini-
um, og at oxidationsreaktionsproduktet er aluminiumnitrid.
21. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
20 d e t e g n e t ved, at metalforstadiematerialet er titan, og
at oxidationsreaktionsproduktet er titannitrid.
22. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at metalforstadiematerialet er silicium,
25 og at oxidationsreaktionsproduktet er siliciumcarbid.
23. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at oxidationsreaktionsproduktet er valgt
blandt oxider, nitrider, carbider, borider og oxynitrider.
- 30 24. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at oxidationsreaktionsproduktet valgt
blandt aluminiumoxid, aluminiumnitrid, siliciumcarbid, silici-
umborid, aluminiumborid, titannitrid, zirconiumnitrid, titan-
35 borid, zirconiumborid, zirconiumcarbid, siliciumnitrid, molyb-
dænsilicid, titancarbid, hafniumcarbid, hafniumborid, tinoxid
og aluminiumoxynitrid.

25. Keramisk kompositlegeme ifølge krav 16 eller 17, k e n -
d e t e g n e t ved, at fyldmaterialet omfatter et materiale
valgt blandt en eller flere blandt aluminiumoxid, siliciumdi-
oxid, siliciumcarbid, siliciumaluminiumoxynitrid, zirconium-
5 oxid, bariumtitanat, bornitrid, siliciumnitrid, magnesiumalu-
minat, jernlegeringer, jern-chrom-aluminiumlegering, carbon og
aluminium.

10

15

20

25

30

35

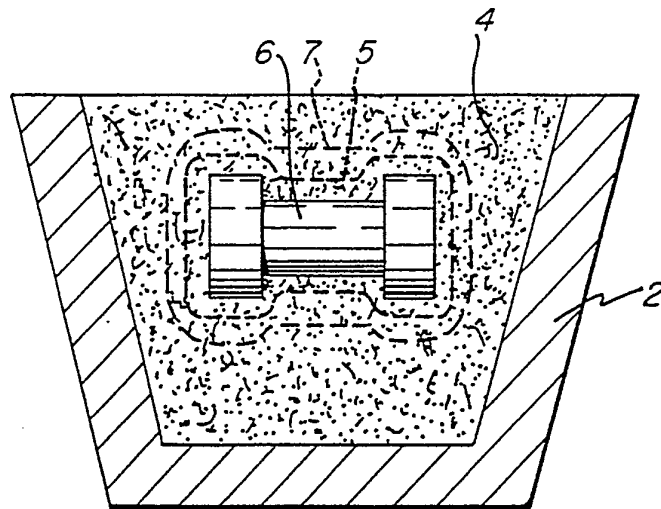


FIG. 1

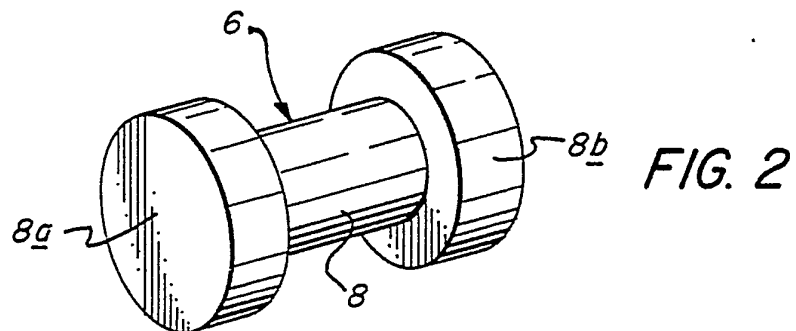


FIG. 2

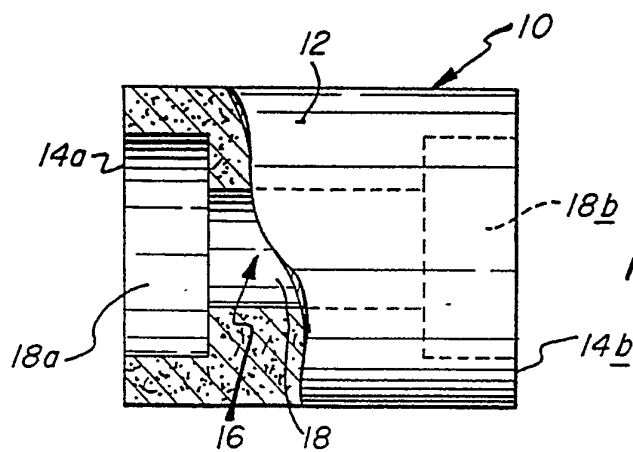


FIG. 3

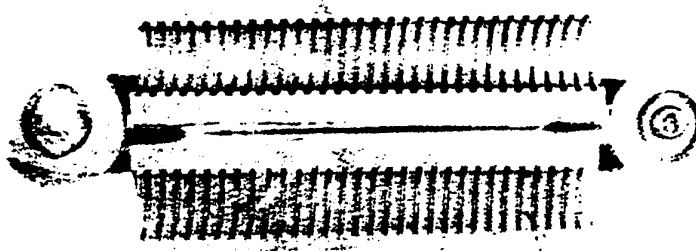


FIG. 4



FIG. 5