

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 873883 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **873883**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C04B 35/65
C04B 35/60

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.09.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.09.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.06.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

16.09.1986 US 907927

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Lanxide Technology Company LP, Tralee Industrial Park, Newark, Del. 19711, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Claar, T. Dennis, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Gesing, Adam J., Canada, KANADA, (CA)

3 • Raghavan, Narasimha S., Canada, KANADA, (CA)

4 • Nagelberg, Alan S., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

5 • Poste, Steven D., Canada, KANADA, (CA)

6 • Sobczyk, Marek J., Canada, KANADA, (CA)

7 • Creber, Dave K., Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä täytemateriaaleja sisältävien keramiikka- ja keramiikka-metalli-yhdistelmäkappaleiden valmistamiseksi.

Förfarande för tillverkning av keramik- och keramik-metall-kompositartiklar innehållande fyllnadsmaterial.

211

Menetelmä täyteaineita sisältävien keraamisten ja
keraamismetallisten sekarakennekappaleiden tuottamiseksi
Förfarande för produktion av keramiska och keramisk-
metalliska kompositartiklar innehållande fyllnadsmaterial

5

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat uudet menetelmät uusien seka-
rakenteiden valmistamiseksi. Tarkemmin sanottuna keksinnön kohteena on
menetelmä keraamisten ja keraamismetallisten sekarakennekappaleiden
10 valmistamiseksi, joissa täyteaine on suodattunut monikiteisellä matrii-
silla, joissa menetelmissä perusmetallin hapettumisreaktio tapahtuu
paikan päällä täyteaineen läpäisevän massan huokostilavuudessa.

Viime vuosina on esiintynyt yhä lisäntyvää mielenkiintoa keramiikan
15 käyttöön rakennesovelluksissa, joissa on aikaisemmin käytetty metalle-
ja. Sysäyksenä tälle mielenkiinnolle on ollut keramiikan tiettyjen
ominaisuuksien paremmuus, kuten ruosteenkesto, kovuus, kimmokerroin ja
tulenkesto-ominaisuudet, niitä metallien ominaisuuksiin verrattaessa.

Erityisesti nitridimatriisiset keraamiset artikkelit ovat varteenotet-
tavia vaihtoehtoja sovelluksissa, joissa vaaditaan suurta lujuutta kor-
keissa lämpötiloissa, kuten esimerkiksi auton moottoreiden komponent-
teissa. Piinitridi on erityisen hyödyllinen materiaali tällaisissa
kohteissa. Leikkaavia työkaluja käyttävä teollisuus on piinitridiartik-
25 keiden toinen mahdollisesti tärkeä sovellusalue.

Nykyiset yritykset tuottaa lujempia, luotettavampia ja sitkeämpiä ke-
raamisia kappaleita keskittyvät pääasiassa (1) monoliittisen kerami-
kan parempien prosessointimenetelmien kehittämiseen ja (2) uusien mate-
30 riaalirakenteiden, nimenomaan keraamisten matriisisekarakenteiden ke-
hittämiseen. Sekarakenne on sellainen rakenne, joka käsittää hetero-
geenisen materiaalin, kappaleen tai artikkelin valmistettuna kahdesta
tai useammasta erilaisesta materiaalista, jotka ovat läheisesti yhdisty-
neitä sekarakenteen toivottujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Kaksi
35 erilaista materiaalia voidaan yhdistää läheisesti esimerkiksi sulkemal-
la toinen toisen matriisiin. Keraaminen matriisisekarakenne käsittää
tyypillisesti keraamisen matriisin, joka sisältää yhden tai useamman

erityyppisen täyteaineen esimerkiksi hiukkasina, kuituina, tankoina tai vastaavina.

Useat vaikeudet tai rajoitukset ovat tunnettuja haluttaessa korvata
 5 metalleja keramiikalla, kuten mitoittaminen, kyky tuottaa monimutkaisia, lopulliselta käyttökohteelta vaadittavien ominaisuuksien täyttämisen sekä kustannukset. Useissa vireillä olevissa US-patenttihakemuksissa, jotka kuuluvat samalle hakijalle kuin tämä hakemus (ja joihin tämän jälkeen viitataan hakijan patenttihakemuksina), voitetaan nämä rajoitukset tai vaikeudet ja esitetään uusia menetelmiä, joiden avulla voidaan luotettavasti tuottaa keraamisia materiaaleja, mukaanlukien sekarakenteet. Menetelmä on esitetty yleisesti hakijan US-patentissa 4,713,360, joka on hyväksytty 15.12.1987 ja vastaa suomalaista patenttihakemusta nro 851043 nimellä Marc S. Newkirk et al ja nimeltään "Uudet keraamiset aineet ja menetelmiä niiden valmistamiseksi". Tässä patentissa kuvataan menetelmä itsekantavien keraamisten kappaleiden tuottamiseksi kasvatettuina hapettumisreaktiotuotteena perusmetallin esiasteesta. Sulan metallin annetaan reagoida kaasufaasihapettimen kanssa muodostamaan hapettumisreaktiotuote, ja metalli siirtyy hapettumisreaktiotuotteen läpi kohti hapetinta kehittäen näin jatkuvasti keraamista monikiteistä kappaletta, joka voidaan tuottaa yhtenäisellä metallisella ainesosalla varustettuna. Prosessia voidaan edistää käyttämällä lejeerattua lisäainetta, jota käytetään esimerkiksi hapetettaessa magnesiumia ja piitä sisältävää alumiinia ilmassa tapahtuvassa
 10 hapettumisreaktiossa, jotta voidaan muodostaa alfa-alumiinoksidisia keraamisia rakenteita. Tätä menetelmää parannettiin lisäämällä lisäaineita esiastemetallin pintaan, kuten on kuvattu hakijan US-patentissa 4,853,352, joka on hyväksytty 1.8.1989 ja vastaa suomalaista patenttihakemusta 852831 nimellä Marc S. Newkirk et al ja nimeltään "Menetelmä itsekantavien keraamisten materiaalien valmistamiseksi".
 20
 25
 30

Tätä hapettumisilmiötä käytettiin hyväksi keraamisia sekarakennekappaleita tuotettaessa, kuten on kuvattu hakijan patentissa 4,851,375, joka on hyväksytty 25.7.1989 ja vastaa suomalaista hakemusta 860491 nimellä Marc S. Newkirk et al ja nimeltään "Keraamiset sekarakenteet ja menetelmä niiden valmistamiseksi". Tässä patentissa esitetään uusia mene-
 35

telmiä itsekantavan keraamisen sekarakenteen tuottamiseksi kasvattamalla hapettumisreaktiotuote perusmetallin esiasteesta täyteaineen läpäisevään massaan suodattamalla täyteaine näin keraamisella matriisilla. Saatavalla sekarakenteella ei kuitenkaan ole mitään määritettyä tai
 5 ennalta määrättyä geometriaa, muotoa tai konfiguraatiota.

Menetelmä keraamisten sekarakennekappaleiden tuottamiseksi, joilla on ennalta määritetty geometria tai muoto, on esitetty hakijan US-patenttihakemuksessa sarjanumeroltaan 861 025, joka on jätetty 8.5.1986 ja
 10 vastaa suomalaista patenttihakemusta 872021. Tämän US-patenttihakemuksen menetelmän mukaisesti kehittyvä hapettumisreaktiotuote suodattuu läpäisevään esimuottiin kohti määritetyn pintarajan suuntaa. Havaittiin, että luotettavuus saavutetaan helpommin varustamalla esimuotti rajoittimella, kuten on esitetty hakijan patentissa 4,923,832, joka on
 15 hyväksytty 8.5.1990 ja vastaa suomalaista patenttihakemusta 872020. Tällä menetelmällä tuotetaan muotoiltuja itsekantavia keraamisia kappaleita, mukaanlukien muotoillut keraamiset sekarakenteet, kasvattamalla metallin esiasteen hapettumisreaktiotuote metallista erillään olevaan rajoittimeen, jotta voidaan saada aikaan raja tai pinta. Keraamiset
 20 sekarakenteet, joissa on ontelo, jonka sisäpuolinen geometria toistaa käänteisesti positiivisen muotin tai mallin muodon, on esitetty hakijan US-patentissa 4,828,785, joka on hyväksytty 9.5.1989 ja vastaa suomalaista patenttihakemusta 870336, ja US-patentissa 4,859,640, joka on
 25 hyväksytty 22.8.1989 ja vastaa suomalaista hakemusta 872664.

Yhteistä kaikille näille hakijan patenttihakemuksille on keraamisen kappaleen suoritusmuotojen esittäminen, joka kappale käsittää hapettumisreaktiotuotteen yhdessä tai useammassa ulottuvuudessa (tavallisesti kolmessa ulottuvuudessa) yhdistettynä sekä yhden tai useamman metallisen ainesosan tai komponentin. Metallin tilavuus, joka sisältää tyypillisesti perusmetallin hapettumattomia ainesosia ja/tai hapettimesta tai täyteaineesta pelkistynyttä metallia, riippuu sellaisista tekijöistä kuin hapettumisreaktiotuotteen muodostumislämpötila, ajanjakso, jonka aikana hapettumisreaktion annetaan edetä, perusmetallin koostumus,
 30 lisäaineiden läsnäolo, minkä tahansa hapettimen tai täyteaineen pelkistyneiden ainesosien läsnäolo, jne. Vaikka jotkut metalliset ainesosat

voivat olla eristettyjä tai ympäröityjä, tapahtuu usein, että olennainen tilavuusprosentti metallia on yhtenäistä ja ulottuu keraamisen kappaleen ulkopinnalle. Näiden keraamisten kappaleiden yhteydessä on havaittu, että tämän yhtenäisen metallia sisältävän komponentin tai ainesosan osuus voi vaihdella alueella noin 1-40 tilavuusprosenttia ja voi olla joskus korkeampikin. Tällainen metallinen ainesosa voi antaa keraamisille kappaleille tiettyjä suotuisia ominaisuuksia tai parantaa keraamisten kappaleiden suorituskykyä monissa tuotesovelluksissa. Metallin läsnäolo keraamisessa rakenteessa voi vaikuttaa erityisen suotuisasti esimerkiksi siten, että se parantaa keraamiseen kappaleeseen murtolujuutta, lämmönjohtavuutta, iskusitkeyttä tai sähköjohtavuutta.

Kaikkien yllämainittujen hakijan patenttihakemusten koko kuvauksiin viitataan nimenomaan tämän hakemuksen yhteydessä.

15

Tämä keksintö kuvaa menetelmän monikiteisten sekarakenteiden tuottamiseksi, joissa sula perusmetalli suodattuu täyteaineen läpäisevään massaan ja reagoi paikan päällä kaasufaasihapettimen kanssa, jolloin metallin suodattumisen ja hapettumisreaktion vastaavia määriä kontrolloidaan siten, että reaktio tapahtuu ainakin osassa suotautunutta täyteainemassaa. Tällaisen kontrollin avulla hapettuneen ja hapettumattoman perusmetallin suhteellisia osuuksia sekarakenteen mikrorakenteessa voidaan vaihdella lopullisen käyttökohteen toivottujen ominaisuuksien aikaansaamiseksi.

25

Näiden keksintöjen menetelmillä, joilla tuotetaan keraamisia kappaleita, voitetaan joitakin tavanomaisia rajoituksia tai vaikeuksia, joita esiintyy tuotettaessa keraamisia artikkeleita korvikkeiksi metalleille lopullisiin käyttökohteisiin.

30

Tämän jälkeen tässä erittelyssä ja patenttivaatimuksissa käytettyinä allaolevat termit määritetään seuraavasti:

35

"Hapettumisreaktiotuote" tarkoittaa yhtä tai useampaa metallia missä tahansa hapettuneessa tilassa, jossa metalli tai metallit ovat luovuttaneet elektroneja toiselle alkuaineelle, yhdisteelle tai näiden yhdis-

telmälle tai jakaneet elektroneja viimeksimainittujen kanssa. Tämän määritelmän mukaan "hapettumisreaktiotuote" siis sisältää yhden tai useamman metallin reaktion tuotteen hapettimen kanssa, joita ovat happi, typpi, halogeeni, rikki, fosfori, arseeni, rikki, boori, seleeni, telluuri ja näiden yhdisteet tai yhdistelmät kuten ammoniakki, metaani, etaani, propaani, asetyleeni, eteeni, propyleeni (hiilivety hiilen lähteenä) ja seokset kuten ilma, H_2/H_2O ja CO/CO_2 , joista kaksi jälkimmäistä (eli H_2/H_2O ja CO/CO_2) ovat hyödyllisiä vähentämään ympäristön happiaktiiviteettia.

10

"Kaasufaasihapetin", joka tunnistaa hapettumisen tietyn kaasun tai höyryn sisältäväksi tai käsittäväksi, tarkoittaa hapetinta, jossa tunnistettu kaasu tai höyry on käytettävän metallisen ympäristön ainoa, hallitseva tai ainakin merkittävin hapetin. Vaikka esimerkiksi ilman pääainesosa on typpi, ilman happipitoisuus on perusmetallin esiasteen ainoa hapetin, koska happi on huomattavasti voimakkaampi hapetin kuin typpi. Tämän vuoksi ilma määritetään "happea sisältäväksi kaasuhapettimeksi", kuten näitä termejä tässä yhteydessä ja patenttivaatimuksissa käytetään. Esimerkki "tyypeä sisältävästä kaasuhapettimesta" on muodostuskaasu, joka sisältää tyypillisesti noin 96 tilavuusprosenttia typpeä ja noin 4 tilavuusprosenttia vetyä.

20

"Perusmetalli" viittaa metalliin, joka reagoi kaasufaasihapettimen kanssa muodostaen monikiteisen hapettumisreaktiotuotteen ja sisältää tämän metallin suhteellisen puhtaana metallina tai kaupallisesti saatavana metallina epäpuhtauksineen; ja kun tietty metalli mainitaan perusmetallina, esim. alumiini, tunnistettu metalli tulisi tulkita tämä määritelmä mielessä, ellei tekstin asiasisältö muuta osoita.

25

Tämän keksinnön mukaisesti on järjestetty menetelmä sekarakennekappaleen tuottamiseksi käsittäen itsekantavan monikiteisen materiaalin, joka on saatu sulan perusmetallin hapettumisreaktiolla kaasufaasihapettimen kanssa, jossa menetelmässä valitaan perusmetalli ja kuumennetaan sanottu perusmetalli hapettavassa ilmakehässä sen sulamispisteen yläpuolella olevassa lämpötilassa. Saatava sula metallimassa saatetaan kosketukseen täyteaineen läpäisevän massan kanssa, joka käsittää eril-

30

35

lisiä hiukkasia muodostettuina pediksi tai jäykäksi esimuotiksi ja jossa on hiukkasten välistä huokostilavuutta. Lämpötilaa pidetään yllä niin kauan, että saadaan aikaan (i) täyteaineen suodattuminen sulalla metallilla ja (ii) metallin hapettumisreaktio kaasufaasihapettimen kanssa. Pidetään yllä olosuhteita, jotka säätelevät metallin suodattumisen ja metallin hapettumisreaktion asteita siten, että sulan perusmetallin ja hapettimen välinen hapettumisreaktio tapahtuu ainakin osassa täyteaineen suodattuneen massan hiukkasten välisestä huokostilavuudesta. Perusmetallin hapettumisreaktiotuote, joka on näin saatu yhdessä hapettumattoman osan kanssa, tuottaa täyteainehiukkasille matriisin näin muodostuneeseen sekarakenteeseen, joka otetaan tämän jälkeen talteen lopputuotteena.

Hapettumisreaktion tuote muodostuu paikallisesti täyteaineen massa- suodattuneen sulan metallin ja kaasufaasihapettimen väliselle rajapinnalle. Tämä tuote kasvaa kahteen vastakkaiseen suuntaan suhteessa sanotun rajapinnan suuntaan, nimittäin "ulospäin" kaasufaasiin ja "sisäänpäin" sulaan metalliin. "Sisäänpäin" kasvavan reaktiotuotteen uskotaan liukenevan sulaan metalliin. Kun kyllästäminen on saavutettu, hapettumisreaktiotuote saostuu kyllästetystä liuoksesta.

Erilaisia tapoja voidaan käyttää erikseen tai yhdessä säätelemään sulan perusmetallin suodattumisen nopeutta täyteaineeseen ja sanotun metallin hapettumisen nopeutta täyteaineeseen.

Yhdessä keksinnön suositeltavassa suoritusmuodossa täyteaineen hiukkaskoko ja täyteainehiukkasten huokoisuus ovat sinänsä ennaltamäärättyjä hiukkasten välisten huokosten saamiseksi täyteainepetiin ja hiukkasten sisäisten huokosten aikaansaamiseksi, jotta voidaan säädellä täyteainemassassa saatavissa olevaa kokonaishuokostilavuutta sulan metallin suodattumista ja kaasufaasihapettimen läpäisemistä varten. Tässä suoritusmuodossa hapettumisreaktiotuotteen muodostuminen voi tapahtua sekä hiukkasten välisessä että hiukkasten sisäisessä huokostilavuudessa ulospäin suuntautuvan kasvun avulla kaasufaasiin ja sisäänpäin suuntautuvan kasvun avulla sulan metallin faasiin. Pieni hiukkasten sisäi-

nen huokoisuus täytetään mielellään metallilla, ja reaktiotuotteen muodostuminen on tulosta yllämainitusta saostumisesta tähän metalliin.

Toisessa suoritusmuodossa hapetuksen nopeutta säädellään kaasufaasi-
 5 hapettimen osapaineella. Osapainetta voidaan vähentää joko vähentämäl-
 lä ympäröivää painetta tai laimentamalla inerttisellä kaasulla kuten argonilla. Vielä yhdessä suoritusmuodossa suodattumisen nopeutta voi-
 daan säädellä asettamalla hydrostaattinen paine sulan perusmetallin
 10 massaan millä tahansa sopivalla menetelmällä, kuten asettamalla kaasu-
 paine sulan metallin pintaan.

Prosessia voidaan edistää kostuttamalla täyteaine sopivalla tavalla su-
 lalla perusmetallilla, kuten käyttämällä lisääaineen lähdettä perusme-
 tallissa ja/tai täyteaineessa, kuten on selvitetty yhteisesti omiste-
 15 tuissa patenttihakemuksissa ja patenteissa. Kostutusta voidaan halutta-
 essa edistää täyteaineen esikäsittelyllä täyteaineen pintaan sulkeutu-
 neen hapen ja/tai kosteuden poistamiseksi.

Keksinnössä voidaan myös valmistaa monikiteinen sekarakenne, jolla on
 20 sulan perusmetallin kaasufaasinitrauksella aikaansaatu nitridimatriisi.
 Sula metalli suodattuu täyteaineeseen, jossa on säädettyä hiukkasten
 välistä ja sisäistä huokoisuutta, sijoitettuna nitridoivaan ilmakehään.
 Nitridoiva aine, joka on olennaisesti vapaa hapesta ja kosteudesta,
 tuotetaan käyttämällä erittäin puhdasta typpikaasua tai typen reaktii-
 25 vista yhdistettä, esimerkiksi ammoniakkia. Täyteaineen esikäsittely voi
 olla myös toivottavaa saattamalla se esimerkiksi alttiiksi vetykaasulle
 sulkeutuneiden pintaoksidien poistamiseksi.

Keksinnön lisäsuoritusmuodossa tuotetaan perusmetallista piinitridi-
 30 sekarakenne, joka sisältää piitä, valinnaisesti rautaa ja kuparia lisä-
 aineena, piinitriditäyteaineen, joka on mielellään esikäsitelty, kuten
 yllä on selvitetty, ja erittäin puhtaasta typpikaasusta koostuvan nit-
 ridointiaineen.

Vielä yhdessä keksinnön lisäsuoritusmuodossa monikiteinen keraamis-
 35 metallinen sekarakennemateriaali tuotetaan yllä kuvattujen menetelmien

avulla, jossa metallisen suodattumisen ja hapettumisen astetta säädetään siten, että perusmetallin hapettumisreaktio viedään ainoastaan osittain loppuun, ja reagoimatonta metallia jää lopulliseen tuotteeseen. Tässä suoritusmuodossa perusmetalliin sekoitetaan lisäaineita US-

5 patentin 4,713,3360 mukaan siten, että saavutetaan toivotut muutokset reagoimattoman metallin fysikaalisiin ominaisuuksiin ja tätä myötä lopulliseen sekarakennepaleeseen.

Kuvio 1 on pystypoikkileikkaus reaktioastiasta, jossa keksinnön prosessi voidaan suorittaa.

10

Kuvio 2 esittää kuvion 1 linjan A-A osaa osittain suotautuneen täyteaineen osan läpi, ja se on selvyuden vuoksi moninkertaisesti suurennettu läsnä olevien eri vaiheiden esittämiseksi.

15

Kuvio 3 on mikrovalokuva monikiteisestä sekarakenteesta, joka on saatu keksinnön prosessin avulla ja jossa matriisi on pääasiassa keraaminen.

Kuvio 4 on mikrovalokuva kuvion 3 sekarakenteesta välittömästi perusmetallin suodattumisen alettua, jossa hiukkasten väliset kanavat ovat osittain huokoisen hapettumisreaktiotuotteen täyttämiä.

20

Kuvio 5 on mikrovalokuva monikiteisestä sekarakenteesta, joka on saatu keksinnön prosessin avulla ja jossa matriisi on metallinen.

25

Tämän keksinnön mukaisesti tuotetaan itsekantava monikiteinen keraaminen kappale säätämällä täyteaineen suodattumisen nopeutta sulalla perusmetallilla sekä hapettumisreaktion nopeutta sulan metallin ja kaasufaasihapettimen kanssa. Hapettumisreaktiotuotteen muodostuminen tapahtuu yksittäisten täyteainehiukkasten pinnalla jättäen jälkeensä tulo-

30 kanavia kaasufaasihapettimelle siten, että hapettumisreaktio tapahtuu minä tahansa määrättynä aikana täyteaineen hiukkasten välisen huokostilavuuden olennaisen tilavuuden läpi tai olennaisessa tilavuudessa. Sula perusmetalli kostuttaa täyteainehiukkaset, ja suodattuminen tapahtuu nopeasti suhteessa hapettumisreaktioon. Läpäisevän täyteaineen massan

35

kokonaishuokostilavuus on riittävä suodattuvalla metallille ja kaasufaasihapettimelle.

Suodattuva sula metalli muodostaa kalvon täyteainehiukkasten ympärille.

5 Hapettumisreaktiotuote muodostuu suodatetun sulan metallin ja kaasufaasihapettimen väliselle rajapinnalle. Tuote kasvaa kahteen vastakkaiseen suuntaan suhteessa rajapinnan suuntautumiseen missä tahansa pisteessä, nimittäin "ulospäin" kaasufaasiin hiukkasten välisessä huokostilavuudessa ja "sisäänpäin" sulan metallin kalvoon. "Sisäänpäin"

10 kasvavan reaktiotuotteen uskotaan liukenevan sanottuun metalliin, kunnes kyllästysvaihe on saavutettu, jolloin tuote saostuu kyllästetystä liuoksesta.

Ylläoleva voidaan helposti ymmärtää katsomalla kuvioista 1 ja 2. Kuviossa 1 esitetään kaaviomainen poikkileikkaus laitteen läpi, jossa keksinnön prosessi etenee. Perusmetallikappale 2, jolla on mikä tahansa sopiva koko ja muoto, upotetaan sitoutumattomien täyteainehiukkasten 3

15 petiin astiaan 1. Sanottu astia kuumennetaan perusmetallin sulamispisteen yläpuolelle, josta perusmetallista osa on suodattunut täyteaineeseen. Metallikappaleen ristiviivoin varjostettu osa osoittaa sulaa metallia, joka jää alkuperäiseen paikkaansa. Katkoviiva 4 osoittaa metallin suodattumisen summittaisen rajan täyteaineeseen.

20

Kuviossa 2 esitetään kuvion 1 linjaa A-A pitkin kulkeva osa rajan 4 poikki, joka on moninkertaisesti suurennettu asian selventämiseksi.

25 Täyteainehiukkaset on esitetty numeroilla 5,6,7 ja 8, ja kaasufaasihapettimen virtaussuunta on esitetty pitkin nuolin 9.

Suodattuneen sulan perusmetallin kalvo on muodostunut hiukkasten 5 ja 6 ympärille (muttei hiukkasten 7 ja 8 ympärille), kuten on osoitettu viivoitetulla kehänauhalla, joka kulkee sanottujen hiukkasten ympäri hiukkasten välisessä huokostilavuudessa. Perusmetalli on suodattunut hiukkasten 5 (muttei hiukkasten 6 ja 7) hiukkasten sisäiseen huokostilavuuteen, kuten viivoituksella on osoitettu. Hiukkanen 8 on täysin tiheä,

30 eli siinä ei ole hiukkasten sisäistä huokostilavuutta.

35

Lyhyet nuolet 10 osoittavat hapettumisreaktiotuotteen "sisäänpäin" ja "ulospäin" suuntautuvan kasvun vastaavat suunnat sulan perusmetallin ja kaasufaasihapettimen välisellä rajapinnalla. On ilmeistä, että nämä suunnat vaihtelevat rajapinnan suuntautumisen mukaan missä tahansa pisteessä.

Ylläolevan perusteella on ilmeistä, että ei ole olemassa tasoreaktiorintamaa ja että sanottu reaktio tapahtuu huomattavassa osassa suodattuneen täyteaineen hiukkasten välistä huokostilavuutta.

Parannuksena aikaisempaan tekniikan tasoon nähden ja tämän keksinnön huomattavana piirteenä on se, että säädellään kanava- tai huokosverkon huokostilavuutta täyteaineen läpäisevässä massassa. Huokosten ei tarvitse olla niin suuria, että kun sulan perusmetallin kalvo virtaa pitkin läpäisevän täyteaineen massan hiukkasten pintaa, yhdistyneet kanavat eivät täysin täyty perusmetallilla. Valinnaisesti voidaan käyttää pienempää (hiukkasten sisäistä tai välistä) huokoisuutta, jonka perusmetalli täyttää. Jotta hapettumisreaktiotuotteen muodostuminen tapahtuisi olennaisesti läpi täyteaineen metallin suodattaman osan, suuren huokoisuuden on jakauduttava tasaisesti. Hapettumisreaktion jatkuessa kanavat täyttyvät yhä enemmän hapettumisreaktiotuotteesta, joka sisältää myös pieniä huokosia. Uusi perusmetalli täyttää tämän jälkeen näin muodostuneet pienet huokokset, ja prosessi jatkuu, kunnes saadaan tuotetuksi olennaisesti tiheä mikrorakenne.

Läpäisevä täyteaine voi käsittää mitä tahansa seuraavista:

(1) kappaleiden hilarakenne, kuten sauvat, tangot, langat, levyt ja putket,

(2) hiukkasaggregaatit, kuten pedit, jotka koostuvat palloista, jauheista ja muista hiukkasista, mukaanlukien levykkeet, karvat ja putket,

(3) jatkuvat tai jatkumattomat kuitukappaleet, kuten kuidut, kuitukimput tai -liuskat, kudelmät, sekakuitukappaleet kuten huopa,

(4) verkkomaiset rakenteet, kuten huokoiset kappaleet, sienet ja/tai vaahdot.

- 5 Kaikissa yllämainituissa tapauksissa täyteainemassan huokoisuudella on tunnusomainen huokoskokojen jakaantuminen. Seuraavassa kuvauksessa käsitellään ainoastaan hiukkasmaisia aggregaatteja muina täyteaineen geometrioina.
- 10 Täyteainehiukkaset voivat olla huokosettomia tai sisältää huokosia. Huokosia sisältävät hiukkaset voivat olla luontaisesti huokoisia. Ne voivat vaihtoehtoisesti käsittää koosteen pienemmistä hiukkasista tai kristalliiteista, jotka voivat olla tai eivät ole sama-akselisia. Tällaiset pienemmät hiukkaset, jotka eivät ole sama-akselisia, voivat
- 15 käsittää karvoja, lankoja, levykkeitä tai vastaavia. Koosteissa oleva hiukkasten sisäinen huokoisuus käsittää kristalliittien tai pienempien hiukkasten väliset tilat käsittäen agglomeraatit.

- 20 Perusmetalli täyttää pienten hiukkasten sisäisen huokoisuuden, ja yhdistyneet tyhjät kanavat muodostuvat karkeiden agglomeraattien väliin. Jos täyteaine koostuu huokosettomista hiukkasista, näiden on oltava niin suuria, että hiukkasten väliset kanavat pystyvät sisältämään sekä kostuttavan metallikalvon että hapettavan kaasun.

- 25 Täyteaineen geometria on yksi niistä kriittisistä tekijöistä, jotka säätelevät perusmetallin suodattumisen ja hapettumisreaktion suhteellisia nopeuksia. Hapettumisreaktion nopeus liittyy kaasumetalli-kontaktin kokonaispinta-alaan, kaasufaasihapettimen kulkunopeuden läpäisevän täyteaineen massan läpi sen metallilla suotautuneeseen osaan sekä
- 30 perusmetallin kulkunopeuteen täyteaineen suodatetun osan läpi.

- 35 Metallin joko virtaa kalvona pitkin huokosettomien hiukkasten pintaa tai täyttää hiukkasten sisäisen huokoisuuden, ja hapettumisreaktiolle saatavissa oleva, kaasumetalli-kontaktin alkuperäinen kokonaispinta-ala on sama kuin täyteaineen suodattuneen osan hiukkasten välinen pinta-ala. Tämä reaktiopinta-ala lisääntyy täyteaineen hiukkaskoon pienetes-

sä siihen asti, kunnes hiukkasten väliset tilat ovat niin pieniä, että ne täyttyvät täysin suodattuvan perusmetallin kalvolla. Tällaisessa tapauksessa reaktiopinta-ala pienenee romahdusmaisesti, ja muodostuu metallimatriisin sekarakenne. Tähän asti reaktiopinta-alan suurentuminen pyrkii lisäämään hapettumisreaktion nopeutta ja hapettumisreaktiotuotteen tilavuusosuutta.

Kaasufaasihapettimen kulkunopeus läpi täyteaineen läpäisevän massan liittyy kokonaishuokostilavuuteen ja huokoskokojakaumaan täyteaineen suodattumattomassa osassa ja jäljelle jäävään hiukkasten väliseen huokoisuuteen suodattuneessa osassa. Huokoskoon ja huokostilavuuden lisäys nostavat täyteainemassan kaasuläpäisevyyttä mahdollistaen kaasufaasihapettimen lisäläpäisevyyden, mikä lisää reaktionopeutta, kun tällaisen kuljetuksen nopeutta säädellään.

15

Täyteainemassan suodatuksen etenemisnopeutta suodatusvyöhykkeessä rajoittaa joko metallin virtausnopeus täyteaineen läpi tai kostutusolosuhteet, jotka vallitsevat suodattumattoman osan kanssa kosketuksessa olevan vyöhykkeen reunalla. Perusmetalli kulkeutuu virtauksen avulla täyteaineen hiukkasten sisäisen huokoisuuden läpi tai pitkin hiukkasten pintaa. Hiukkasten sisäisen huokoisuuden tilavuuden lisäys ja/tai hiukkasten välisen huokostilavuuden vähentyminen pidentävät metallivirtaukselle käytettävissä olevaa tietä ja voivat näin nostaa suodattumisnopeutta.

25

Sopivalla täyteaineen massan huokoskoon ja -muodon jakauman valinnalla voidaan säätää suodattumis- ja hapettumisnopeuksia, millä voidaan vaikuttaa tuloksena olevaan mikrorakenteeseen. Ihannetapauksessa suodattuneen vyöhykkeen eteneminen täyteaineen massaansa tapahtuu nopeudella, joka sallii hiukkasten välisen huokostilavuuden täyttymisen hapettumisreaktiotuotteella. Huokoisia rakenteita voidaan saada aikaan silloin, kun perusmetalli suodattuu nopeammin.

30

Sopivia hiukkasten sisäisiä huokoskokoja, jotka mahdollistavat hiukkasten täydellisen täyttymisen perusmetallilla, ovat alle 20 μm ja suositeltavasti alle 5 μm . Hiukkasten välisten huokosten sopiva poikkimitta,

35

jolla voidaan ylläpitää kaasufaasihapettimen pääsykanavat, on enemmän kuin 20 μm ja joissakin tapauksissa jopa 100 μm . Nämä suositeltavat huokoskoot saavutetaan valitsemalla sopiva aggregaattihiukkaskoko ja huokoisuus. Halkaisijaltaan 20-2000 μm olevat hiukkaset ovat tyypillisesti sopivia. Hiukkasten sisäinen huokoisuus riippuu hiukkasen ominaisuuksista, jotka vaihtelevat nollasta huokosettomien hiukkasten yhteydessä lähes 98 %:in sieni- tai verkkomaisten vaahtorakenteiden yhteydessä. Sama-akselisten rakeiden agglomeraattihiukkasten huokoisuus vaihtelee välillä 40-60 %, ja sellaisen karvojen tapauksessa, jotka eivät ole sama-akselisia, saadaan 60-90-prosenttiset hiukkasten sisäiset huokoisuudet. Max. huokoisuuden omaava hiukkanen, jonka hiukkasten sisäinen huokoskoko on vähemmän kuin 5 μm , on tyypillisesti suositeltava.

15 Täyteaineet, joilla on hiukkasten välistä huokostilavuutta, ovat suositeltavia, kun vaaditaan sekä perusmetallin pääosan hapettumisreaktiota että pientä täyteainehiukkaskokoa. Tällainen pieni hiukkaskoko edistää lopullisen komponentin hyvien mekaanisten ominaisuuksien kehittymistä. Tässä suositeltavassa suoritusmuodossa reaktiotuote voidaan muodostaa sekä hiukkasten väliseen että hiukkasten sisäiseen huokostilavuuteen vastaavien "ulospäin" ja "sisäänpäin" suuntautuvien kasvuprosessien avulla, kuten yllä on kuvattu. Hiukkasten sisäiset huokokset ovat normaalisti vaikuttavat lopullisen komponentin mekaanisia ominaisuuksia.

25 Täyteaine voi haluttaessa käsittää irtonaisista, sitoutumattomista hiukkasista koostuvan tiivistetyn pedin. Hiukkaset voivat vaihtoehtoisesti olla sitotuneita toisiinsa läpäiseväksi jäykäksi esimuotiksi, jolla voi olla toivotun lopullisen sekarakennetuotteen koko ja muoto.

30 Kuten yllä on selvitetty, tämän keksinnön mukaisesti voidaan toivottaessa käyttää muitakin keinoja säätämään sulan perusmetallin suodattumista täyteaineeseen ja metallin hapettumisnopeutta.

35 Sulan perusmetallin suodattumisnopeutta täyteaineeseen voidaan lisäksi säätää käyttämällä nousevaa tai laskevaa hydrostaattista painetta, joka vaikuttaa metalliin. Hydrostaattista painetta voidaan nostaa asettamal-

la kaasupaine perusmetallin massan sulaan pintaan. Vaihtoehtoisesti voidaan sijoittaa massan yläpuolelle sulalla perusmetallilla täytetty nousukanava ja sen kanssa kosketukseen. Kummassakin jälkimmäisessä tapauksessa suodattumisnopeus kiihtyy. Hydrostaattista painetta voidaan

5 laskea sijoittamalla perusmetallin massa täyteainemassan alapuolelle siten, että kapillaarivoimat ovat gravitaatiovoimia vastaan. Tämä vähentää suodattumisnopeutta, ja hiukkasten välisiä kanavia täyttävä perusmetallin määrä vähenee.

- 10 Perusmetallin hapettumisreaktion nopeutta voidaan lisäksi säätää säätämällä kaasufaasihapettimen painetta. Kaasufaasihapettimen osapaineen vähentämisen vaikutuksesta hapettumisreaktion nopeus alenee. Osapaineen nostaminen puolestaan lisää reaktionopeutta. Osapainetta voidaan alen-
- 15 taa laimentamalla hapetinta inerttisellä kaasulla, mikä puolestaan alentaisi hapettumisnopeutta. Kun kaasufaasihapettimena on happi, suositeltava kaasulaimennin on typpi, kun hapettimena on typpi, argon on suositeltava laimennin.

Painetta voidaan myös alentaa:

20

(a) sijoittamalla keksinnön yhteydessä käytettävä laite tyhjiöpumppuun yhdistettyyn kammioon ja pumppaamalla paine alas, tai

25

(b) sijoittamalla mainittu laite tiivistettyyn tyhjiön pitävään kammioon, jossa kaasufaasihapetin kulutetaan hapettumisreaktion aikana hapettumisreaktiotuotteen muodostuessa, ja painetta säädetään päästämällä lisää kaasufaasihapetinta säädetyssä tahdissa.

30

Hapettumisreaktionopeuden kiihdyttämiseksi sanottua painetta voidaan vaihtoehtoisesti nostaa sijoittamalla laite sopivaan laitteeseen yhdistettyyn painekammioon, jolloin paine voidaan nostaa ilmanpaineen yläpuolelle.

35

Keksinnön mukaisesti kaasufaasihapettimen osapaineen suositeltava alue, jolla saadaan aikaan hapettumisreaktionopeuden toivottu nousu tai las-

ku, on 0,01-2 ilmakehää. Korkeampia paineita voidaan saavuttaa erityi-

sesti suunnitelluissa isostaattisissa kuumapuristuskammioissa, ja ne voivat olla hyödyllisiä nostamaan hapettumisreaktiotuotteen osaa, joka on muodostunut metallin "sisään" suuntautuvan kasvun välityksellä.

5 Kuten hakjan patenttihakemuksissa ja patenteissa on jo selvitetty, sulan perusmetallin hapettumisreaktionopeutta voidaan kiihdyttää sopivalla lisäaineella. Tällainen lisäaine voi käsittää sanottuun metalliin lisätyn lisäkomponentin. Se voi vaihtoehtoisesti käsittää päällysteen, joka on asetettu sanotun metallin ja täyteaineen väliin. Hiukkasmai-

10 sessa muodossa olevat lisäaineet voidaan lisätä täyteainemassaan esimerkiksi sekoittamalla ne täyteainehiukkasten kanssa. Lisäaine voidaan vaihtoehtoisesti lisätä täyteaineeseen päällysteenä, joka levitetään täyteainehiukkasten pintoihin.

15 Jotkut lisäaineet vaikuttavat hajottavasti hapettumisreaktiotuotteen keraamisen osan yhtenäisyyteen, mikä kiihdyttää hapettumisreaktionopeutta. Toiset lisäaineet vaikuttavat joko täyteaineen tai hapettumisreaktiotuotteen kostutettavuuteen perusmetallilla ja säättävät näin metallin suodattumisnopeutta.

20

Tämä keksintö suuntautuu edelleen monikiteisen sekarakennemateriaalin tuottamiseen käsittäen oksidimatriisin, joka on tuotettu perusmetallin reaktiolla hapen, ilman tai happea sisältävien kaasuseosten sekä tämän matriisin sisäänsä sulkeman täyteaineen kanssa.

25

Perusmetallit ja täyteaineet, jotka sopivat käytettäväksi happea sisältävän kaasufaasihapettimen kanssa, on esitetty täydellisesti hakijan patenttihakemuksissa. Keksinnön tätä erityispiirrettä havainnollistetaan alumiiniperusmetallia ja hiukkasmaista alumiinioksiditäyteainetta käytettäessä.

30

Perusmetalliseoksen, lämpötilan, hapetinkaasun koostumuksen ja alumiinioksiditäyteaineen hiukkaskoon vaikutuksia on tutkittu. On todettu, että tietyissä olosuhteissa täyteaineen massa kasvatettuina voidaan

35 tuottaa olennaisesti huokoisia rakenteita, joita sitoo yhteen oksidimatriisin suhteellisen ohut kalvo, mikä jättää jälkeensä kanavia kaasu-

- faasihapettimen pääsyyllä täyteainepedin suodattuneen osan olennaiseen osaan. Muutokset yllämainituissa prosessiparametreissa johtavat muutoksiin tuotteen mikrorakenteessa tuottaen joissakin tapauksissa tiheää, huokosetonta sekarakennemateriaalia. Perusmetallin ja hapetinkaasun
- 5 koostumuksilla on hallitseva vaikutus tuotteen huokoisuuden muuttumiseen. Alumiiniperusmetalliseokset, jotka sisältävät enemmän piitä lisäaineena, pyrkivät tuottamaan tiheämpiä mikrorakenteita, kuin ne jotka sisältävät vähemmän piitä hapettimen tiettyä happipitoisuutta kohden. Kaasufaasihapettimen happipitoisuuden aleneminen alentaa lisäksi hapet-
- 10 tumisreaktionopeutta ja johtaa olennaisesti huokoisempaan mikrorakenteeseen. Lämpötilan muuttaminen vaikuttaa myös hapettumisreaktionopeuteen siten, että optimilämpötilassa saavutetaan maksiminopeus. Minimihuokoisuudella varustetut mikrorakenteet tuotetaan optimissa tai lähellä sitä olevissa lämpötiloissa. Lämpötila vaikuttaa myös matriisissa
- 15 olevien oksidi- ja metallifaasien suhteelliseen osuuteen. Täyteaineen pienempi hiukkaskoko alentaa myös lievästi hapettumisnopeutta, mutta vaikutus ei ole niin selvä kuin hapen osapaineen vaikutus. Keksinnön tätä piirrettä on havainnollistettu esimerkissä 1.
- 20 Keksinnön kohteena on edelleen monikiteisten materiaalien tuottaminen, jotka käsittävät nitridimatriisin tuotettuna perusmetallin reaktiivisella nitridoinnilla kaasufaasinitridointiainetta käyttäen, joka matriisi sulkee sisäänsä täyteaineen.
- 25 Tällaisen reaktiivisen nitridoinnin edellyttämä tapahtumaketju on samanlainen kuin yllä on kuvattu, ja se tapahtuu siten, että perusmetallin täyteaineeseen suodattumisen ja reaktion suhteelliset nopeudet ovat sellaiset, että minä tahansa annettuna ajankohtana reaktio tapahtuu täyteaineen suodattuneen osan olennaisen tilavuuden läpi.
- 30 Suositeltavia perusmetalleja ovat pii, alumiini ja titaani. Kun perusmetallina on pii, suositeltavia täyteaineita ovat piinitridi, alumiininitridi ja titaaninitridi. Sopivia ei-nitridisiä täyteaineita ovat muun muassa pii- ja titaanikarbidit. Kun perusmetallina on alumiini, alumiininitridi, alumiinioksidi, piikarbiidi, titaanikarbiidi ja boorikarbiidi ovat esimerkkejä täyteainekomponenteiksi soveltuvista materiaaleis-
- 35

ta. Materiaalit, joilla on sama nitridointireaktiotuote kuin täyteai-
neella, ovat kaupallisesti suositeltavia. Tällöin saadaan materiaali,
jolla on yksi ainoa keraaminen faasi sekä valinnaisesti jonkin verran
jäljelle jäänyttä reagoimatonta perusmetallia. Esimerkkejä tällaisista
5 yhdellä keraamisella faasilla varustetuista sekarakennetuotteista ovat
piinitridimatriisi piinitriditäyteaineen kanssa ja alumiininitridimat-
riisi alumiininitriditäyteaineen kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan käyt-
tää inerttisiä täyteaineita, mikä mahdollistaa sekarakenteen tiettyjen
ominaisuuksien muotoilemisen. Erilaisilla kemiallisilla koostumuksilla
10 varustettujen täyteaineiden seokset ja erilaiset hiukkaskokojen yhdis-
telmät sekä erilaiset hiukkas- ja kristalliittigeometrit voivat olla
hyödyllisiä tähän tarkoitukseen. Esimerkiksi piikarbidikuiduista koos-
tuva esimuotti sama-akselisten huokoisten agglomeraattihiukkasten seok-
sessa, joka koostuu piikarbidikarvakristalliiteista, voidaan sisällyt-
15 tää piinitridin nitridointireaktiotuotteeseen.

Kuten yllä on hapettumisreaktiosta yleisesti esitetty, nitridoituneen
ja nitridoitumattoman perusmetallin suhteellisia määriä sekarakenne-
tuotteen matriisissa voidaan säätää valitsemalla sopivia täyteaineita,
20 joilla on sopiva huokostilavuus.

Ellei kuitenkaan suoriteta mitään lisätoimenpiteitä, ylläkuvattu menet-
tely ei ehkä yksin johda keraamisen nitridimatriisin suodattumiseen tai
kasvuun. Tämä johtuu siitä, että täyteaineen tai nitridoivan ilmakehän
25 vähäinen saastuminen joko hapen tai happea sisältävien yhdisteiden,
kuten vesihöyryn vaikutuksesta, saattaa häiritä täyteaineen suodat-
tumista ja/tai perusmetallin nitridoitumista. Toimenpiteet, jotka on
suoritettava saastumisen välttämiseksi ja/tai jo tapahtuneen saastumi-
sen poistamiseksi on esitetty alla yksityiskohtaisesti, ja niillä saa-
30 daan aikaan merkittävä parannus alan tämän hetkiseen tilanteeseen ver-
rattuna.

Saasteet, joita voi olla täyteainemassassa, perusmetallissa tai nitri-
doivassa ilmakehässä, joko estävät täyteainemassan kostuttamisen perus-
metallilla tai aiheuttavat passivoivan läpäisemättömän päällysteen muo-
35 dostumisen sulan perusmetallin massan pintaan. Täyteainemassan yleisim-

mät vahingolliset epäpuhtaudet ovat happi ja vesihöyry, jotka ovat imeytyneet täyteainehiukkasten pintaan tai sisältyvät täyteaineeseen hydrolyysireaktion välityksellä.

- 5 Vaikka mekanismia, jolla happi tai vesihöyry häiritsevät reaktiota, ei olla vielä täysin selvitetty, tällä hetkellä väitetään, että piiperusmetallin ja piinitriditäyteaineen yhteydessä muodostuu hyvin piidioksidipitoinen pinta joko hapen imeytymisen tai hydrolyysireaktion välityksellä. Saatavaa piidioksidipintaa on vaikeampaa kostuttaa piiseoksilla
- 10 kuin puhdasta piinitridiä, ja nitridointiprosessiolosuhteissa se estää sulan perusmetallin suodattumisen täyteaineeseen. Kun happea ja vesihöyryä on läsnä nitridoivassa ilmakehässä, ne häiritsevät jälleen reaktiota. Nämä epäpuhtaudet reagoivat sekä perusmetallin että täyteaineen kanssa ja häiritsevät kostuttamista ja nitridointireaktion etenemistä.
- 15 Happea sisältävien yhdisteiden mahdollisia lähteitä on useita. Näitä ovat (1) jäännepitoisuus nitridointikaasussa; (2) kuivauspylvään tai happea imevien yhdisteiden loppuunkulunut kyky tai kyllästyminen, joita käytetään kaasuvirtauksen puhdistamiseen; (3) epätäydellinen ilmanpoisto uunin eristyksestä käytettäessä nitridoivaa kaasua joko puhdistuksessa tai tyhjenyksessä tai uudelleentäytössä; (4) hapen tai veden desorptio nitridointiuunin eristyksen pinnasta; (5) haihtuvat oksidi-
- 20 tai suboksidilajikkeet, jotka kehittyvät oksidiuunin tulenkestävistä aineista tai muista oksidiuunin komponenteista suoran haihtumisen välityksellä, esim. B_2O_3 , tai osittaisen pelkistymisen vuoksi tullessaan kosketukseen hiiliuunin komponenttien tai perusmetallin höyryjen kanssa. Jopa hiilimonoksidi, yksi tehottomimmista hapettavista yhdisteistä, voi edelleen pelkistyä sulalla metallilla, mikä johtaa esimerkiksi kiinteän metallikarbidin muodostumiseen sekä oksidin muodostumiseen haihtuvana suboksidina. Näiden kiinteiden karbidien muodostuminen sulan
- 30 perusmetallin pinnalle on havaittu, ja ne saattavat heikentää sulan metallin kykyä virrata ja suodattua täyteaineeseen.

- Epäpuhtauksien määrä, joka on poistettava nitridireaktiotuotteen muodostumisen sallimiseksi, vaihtelee riippuen käytetystä perusmetallin ja täyteainemassan yhdistelmästä, sen affiniteetista hapelle ja/tai hydrolyysille ja oksidin ja nitridin suhteellisesta kostutuskäyttäytymisestä

suhteessa perusmetalliin. Esimerkiksi alumiininitridi hapettuu ja hydrolysoituu hyvin helposti muodostaen alumiinioksidipintakerroksen. Sekä alumiinioksidi ja alumiininitridi voidaan kuitenkin kostuttaa melko helposti alumiini-magnesium-perusmetalliseoksella, ja tämä yhdistelmä

5 kestää alhaisia happisaastutustasoja, elleivät tasot ole niin korkeita, että perusmetalliseoksen yläpuolelle muodostuu oksidipussi, joka estää seosta virtaamasta. Esimerkiksi typpikaasuvirta, joka sisältää 8 miljoonasosaa happea ja 250 miljoonasosaa vettä, toimii tehokkaana nitridointiaineena ja johtaa alumiininitridisten matriisisekarakenteiden

10 muodostumiseen. Jos hapen saastutustaso on kuitenkin 1 %:n tasolla, nitridoitumista tai täyteaineen suodattumista ei tapahdu.

Sallittavia hapensaastuttamistasoja piimetalliseoksen ja piinitriditäyteaineen yhteydessä ei kuitenkaan ole vielä tarkasti määritetty,

15 mutta ne ovat ilmeisesti alhaisempia kuin alumiini-alumiininitridijärjestelmissä. Tämän on ajateltu johtuvan piiseosten alhaisemmasta taipumuksesta kostuttaa piinitridin piidioksidin saastuttama pinta.

Happea ja/tai kosteutta voi epäpuhtauksina löytyä kaupallisesti saatavassa typpikaasussa. Jos typpikaasua käytetään kaasufaasinitridointiaineen ainesosana, tulisi käyttää ainoastaan erittäin puhdasta sellaista, jossa yllämainittuja epäpuhtauksia on läsnä hyvin pieninä määrinä.

25 Vahingollisia epäpuhtauksia voi olla myös sulassa perusmetallissa. Tyypillisiä esimerkkejä piiperusmetallin ja piinitriditäyteaineen yhteydessä ovat boori ja alumiini. Molemmissa näissä alkuaineissa nitridit ovat stabiilimpia kuin piinitridissä, ja kun näitä on läsnä perusmetalliseoksessa riittävän suurina pitoisuuksina, ne muodostavat omat nitridinsä perusmetallin päällä olevasta kerroksesta, mikä heikentää piinitridin muodostumista. Yli 1 %:n pitoisuuksina oleva alumiini pyrkii reagoimaan Si_3N_4 -täyteaineen kanssa pelkistäen sen piiksi ja muodostaen alumiininitridiä Si_3N_4 :n sijasta. Alumiini ei näytä vaikuttavan pii-piinitridi-järjestelmän kostutuskäyttäytymiseen, ja täyteaineen

30 suodattuminen tapahtuu yhä siinä määrin, missä alumiininitridikalvon muodostuminen perusmetallin päälle sitä rajoittaa. Alle 1 %:n alumiini-

35

pitoisuudet piissä eivät vaikuta kovin voimakkaasti. Metallurginen pii, joka sisältää noin 0,5 % alumiinia, on erittäin sopiva perusmetalliseos, ja alumiinisaastutus, joka syntyy sulatettaessa piiharkkoja alumiinoksidiupokkaissa, ei näytä vaikuttavan reaktion etenemiseen. Boorilla on kuitenkin paljon vahingollisempi vaikutus. Se vaikuttaa koston-
 5 tukseen pii-piinitridi-järjestelmässä ja estää täyteaineen suodattumisen sulalla metallilla. Kun täyteaineen ja perusmetalliseoksen välillä ei ole tehokasta kosketusta, vaihtoreaktio ei vaikuta täyteaineeseen, vaan passivoiva boorinitridikalvo muodostuu sulan perusmetalliseoksen
 10 päälle.

Täyteaineen pinnan saastuminen oksidiepäpuhtauksien vaikutuksesta voidaan poistaa korkealämpötilaisella esikäsittelyllä. Tämä voidaan tehdä ennen kuin täyteaineen päälle muodostuu täyteainepeti tai esimuodostunut massa irtonaisen kasauman muodossa. Tässä tapauksessa esikäsitellyn ympäristön ja kunkin täyteainehiukkasen välille voidaan saada aikaan tehokas kosketus käyttämällä nitridoivan tai inerttisen ilma-
 15 kehän tai vetykaasun virtausta täyteaineen kiinteän pedin tai fluidoidun pedin läpi. Tämän jälkeen tapahtuvan varastoinnin, käsittelyn ja
 20 muotoilutoimenpiteiden aikana on huolehdittava siitä, että vältetään täyteaineen uudelleensaastuminen kosteudella, ilmakehän hapella tai sideaineiden ainesosilla, joita on käytetty raakakappaleen muodostamiseksi. Lämpäisevä esimuodostettu täyteaineen massa voidaan vaihtoehtoisesti valmistaa ennen saastumista poistavaa esikäsittelyä. Uudelleensaastuminen voidaan näin minimoida, mutta vaadittava esikäsittely-
 25 aika voi pidentyä, koska epäpuhtauksien poist nopeutta rajoittavat nyt esimuotin läpäisevyys esikäsittelyilmakehälle ja epäpuhtauksien hajoaminen esimuotista.

Oksidiepäpuhtauksien poistaminen piinitriditäyteainehiukkasten pinnasta esittää esimerkin yllä kuvatuista menettelytavasta. Piinitridi on kaupallisesti saatavissa eri hiukkaskokoina. Suuremmat hiukkaset ovat
 30 tyypillisesti kuitenkin huokoisia agglomeraatteja koostuen yksittäisistä kristalliiteista kooltaan 1-10 mikronia. 50-150 mikronin sama-akseliset hiukkaset ovat suositeltavia käytettäväksi lämpäisevissä täyteainemassoissa. Valmistajalta tullessaan näiden hiukkasten pinnat ovat
 35

piidioksidikerroksen saastuttamia, joka on syntynyt pintahydrolyysin ja imeytyneen hapen vaikutuksesta. Kun näitä hiukkasia käytetään suoraan täyteaineena kosketuksessa piiperusmetallin kanssa, metallin suodattumista ei aluksi tapahdu, vaan se tapahtuu useita tunteja myöhemmin

5 reaktiolämpötilassa 1550-1650°C käyttämällä muodostuskaasun ilmakehää kaasufaasinitridoitumiselle. Suotuisat kostutusolosuhteet saavutetaan tämän ajanjakson jälkeen, ja metallin suodattuminen ja nitridointireaktio alkavat.

- 10 On suositeltavaa eliminoida yllämainittu inkubointiaika esikäsittelmällä piinitriditäyteaine pintasaastumisen poistamiseksi, minkä jälkeen pinta voidaan välittömästi kostuttaa sulalla perusmetallilla. Tämä esikäsittely toteutetaan joko kiinteäpohjaisessa tai nestepohjaisessa reaktorissa käyttämällä nitridoivan tai inerttisen ilmakehän virtausta
- 15 pedin läpi sen fluidoimiseksi ja epäpuhtauksien poistamiseksi. Tällaisen epäpuhtauksien poistamista edistävät kaasufaasilisäaineet, jotka valitaan siten, että ne reagoivat piidioksidipintakerroksen kanssa muodostaen haihtuvia reaktiotuotteita. Sopivia lisäaineita ovat alumiini-, pii- ja magnesiumhöyryt, vety, fluori, kloori sekä kloorivety ja
- 20 fluorivety. Ensimmäiset neljä yllämainituista lisäaineista ovat pelkistimiä, jotka alentavat hapen osapaineen ilmakehässä pisteeseen, jossa piidioksidi, SiO_2 , hajoaa haihtuvaksi SiO :ksi. Muut lisäaineet ovat hapettavia aineita, jotka yhdessä ilmakehässä olevan vedyn kanssa reagoivat piidioksidin kanssa muodostaakseen haihtuvaa SiF_4 :ä, SiCl_4 :ä ja
- 25 oksifluoridia tai oksikloridia. Haihtuvien tuotteiden poistoa voidaan edelleen edistää alentamalla reaktorin kokonaispainetta mekaanisella pumpulla. 1×10^{-4} - 1×10^{-5} ilmakehän tyhjiö on tavallisesti riittävä tähän tarkoitukseen. Sopiva lämpötila-alue esikäsittelylle on 1550-1800°C. Vaikka korkeammat lämpötilat kiihdyttävät epäpuhtauksien poistoa, korkeita lämpötiloja rajoittaa piinitriditäyteaineen hajoaminen.
- 30 Puhdistamiseen vaadittava aika vaihtelee yhdestä viiteen tuntiin riippuen lämpötilasta, paineesta ja kaasumaisista lisäaineista. Käsitelty jauhe tulisi varastoida ja käsitellä inerttisessä, kuivassa ilmakehässä. Muotoiluun käytettävien sideaineiden on myös oltava hapettomia
- 35 uudelleensaastumisen välttämiseksi. Hiilivedyt, kuten parafiini, ovat sopivia sideaineita.

Vaihtoehtoinen tapa järjestää huokoinen hapeton nitridiesimuotti on tuottaa tällainen esimuotti esiastemateriaalin paikan päällä tapahtuvalla reaktiolla. Esiastemateriaali voi olla metallinen ja joissakin tapauksissa sillä voi jopa olla sama koostumus kuin sulalla perusmetallilla, jota käytetään myöhemmin reaktiivisessa suodattumisvaiheessa. Tässä tapauksessa metallista jauhetta, silputtuja kuituja, lankaa, karvoja tai hiutaleita sekoitetaan valinnaisesti inerttisen täyteaineen kanssa, ja saatava seos muodostetaan toivottuun muotoon käyttämällä mitä tahansa tavanomaista jauheenmuodostustekniikkaa. Tämän jälkeen esimuotin annetaan reagoida toivotun yhdisteen muodostamiseksi siten, että se säilyttää ulottuvuutensa ja huokoisuutensa. Tällaisen reaktiosidonnaisen esimuotin etuna on, että se voidaan järjestää siten, että perusmetalli saatetaan kosketukseen esimuotin kanssa altistamatta sitä koskaan kosketukselle ilman tai muiden saastumislähteiden kanssa. Reaktiosidonnainen piinitridiesimuotti voidaan esimerkiksi valmistaa nitridoimalla piimetallijauheen muotoiltu massa käyttämällä kaasumaista tyyppiä, ammoniakkia tai muodostuskaasua (typpi - 5 %:n vetyseos) 1200-1400°C:en lämpötilassa piin sulamispisteen alapuolella. Muodostuu kiinteä pii-piinitridi-rakenne. Tämän jälkeen lämpötila nostetaan 1450°C:en yläpuolelle, joka sulattaa jäljellä olevan piin ja kiihdyttää nitridoitumista. Näin muodostettu esimuotti ei ole hapen saastuttama.

Huokoinen hapeton nitridiesimuotti voidaan vaihtoehtoisesti tuottaa myös työstämällä kiinteä perusmetallitanko ja toivotun muotoisen kiinteän perusmetallin negatiivi ja sisällyttämällä saatava metallin esimuotti irtonaiseen inerttiseen täyteainepetiin. Ensimmäisessä kuumenusvaiheessa reaktio-olosuhteet järjestetään siten, että saadaan tuotteksi huokoinen sekarakenteinen mikrorakenne. Huokoinen tuote poistetaan tämän jälkeen pedistä, ja tässä pisteessä tuotteella on sisäinen ontelo, joka toistaa alkuperäisen perusmetallin esimuotin ulkoisen muodon, ja sen mekaaniset ominaisuudet ovat samanlaiset kuin esikuumennetulla tavanomaisella keraamisella raakakappaleella. Ulkopinta voidaan tässä vaiheessa valinnaisesti biskittityöstää tarkkaan muotoon kuivassa typpi-ilmakehässä tavallisilla biskittityöstömenetelmillä, jolloin saadaan esimuotti, jossa on määritetyt ulko- ja sisäpinnat sekä

minimimäärä saastumista. Tämän jälkeen esimuotti suodatetaan nitridointireaktiotuotteella reaktio-olosuhteissa, jotka optimoidaan yllä kuvattujen periaatteiden mukaisesti olennaisesti tiheään ja huokosettoman mikrorakenteen aikaansaamiseksi.

5

Kuten hakijan patenttihakemuksissa ja patenteissa on selvitetty, joissakin tapauksissa vaaditaan lisäaineiden lisäämistä, mikä mahdollistaa keramiikanmuodostusreaktion etenemisen toivotulla progressiivisella tavalla. Vaikka lisäaineet eivät tämän keksinnön mukaisessa prosessissa
 10 ole välttämättömiä pii- tai alumiiniperusmetallien reaktiiviselle nitridoitumiselle, niiden lisääminen sulaan perusmetalliin tai läpäisevään täyteainemassaan kiihdyttää nitridoitumisreaktiota. Raudan ja kuparin on havaittu olevan hyödyllisiä lisäaineita piiperusmetallin nitridoitumiselle. Alan kirjallisuudessa (Boyer, S.M. ja Moluson, A.J., "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon", J. Mat. Sci.,
 15 1978, 13, pp. 1637-1646, ja Dawson, W.M., Arundale, P., ja Moulson, A.J., "Development and Control of Microstructure in Reaction Bonded Silicon Nitride", Sci. Ceram., 1977, 9, pp. 111-118) on tunnettua, että rauta kiihdyttää piin nitridoitumista. Tämän keksinnön menetelmä on
 20 osoittanut, että sekä raudalla että kuparilla on samanlainen vaikutus käytetyissä reaktio-olosuhteissa, vaikka kirjallisuudessa ei ole esiintynyt viitteitä kuparin hyödyllisistä vaikutuksista. Tämän keksinnön yhteydessä pii-rauta-seoksesta ja pii-kupari-seoksesta koostuvien harkkojen käyttö, jotka sisältävät seostavaa alkuainetta 10 %:in asti kum-
 25 massakin tapauksessa, johtaa nitridointireaktion kiihtymiseen 1550°C:ssa verrattuna reaktioasteeseen, joka on saavutettu puhtaalla piillä vastaavissa olosuhteissa. Vähäisemmätkin rautamäärät, kuten 0,8 %, joka esiintyy tyypillisesti metallurgisessa piissä, ja 0,0018 % rautaa sisältävät seokset, tuottavat riittävän lisäaineaktiiviteetin johtaen nitridoinnin samaan hyödylliseen lisääntymiseen.

30

Magnesiumlisäaine on sovellettavissa alumiiniperusmetallille. Tällaiset lisäaineet voidaan lisätä perusmetalliin tai täyteaineeseen monella eri tavalla, kuten yllä on jo selvitetty.

35

Lisäaineiden edut sekä alumiini- että piiperusmetalleissa johtuvat nopeammasta reaktiokineetikasta, vähemmän huokoisesta saatavasta mikrorakenteesta ja perusmetallin korkeammasta muuttumisasteesta keraamiseksi nitridimatriisiksi.

5

Perusmetallin hapettumisreaktio- tai nitridointireaktio-olosuhteet voidaan valinnaisesti järjestää siten, että ne rajoittavat reaktiotuotteen määrää, kuten yllä on jo selvitetty. Näin saadaan tuotetuksi metallinen matriisisekarakenne, jossa reagoimaton perusmetalli sulkee sisäänsä

10

Keksinnön piirteisiin kuuluu myös, että metallimatriisin fysikaalisia ominaisuuksia, ja tätä myötä lopullisen sekarakennetuotteen ominaisuuksia, voidaan parantaa lisäämällä perusmetalliin yksi tai useampi valittu seostava alkuaine. Tällaiset alkuaineet voidaan valita siten, että niillä saadaan aikaan metallin jähmeä liuos tai saostumisen voimistuminen, metallisen faasin muuntuminen korkeasulatteisiksi metallien välisiksi yhdisteiksi tai jäljellä olevan metallin sulamispisteen kohoneminen. Kun pii on perusmetalli ja piinitridi on täyteaine, jäljelle jäävää metallia voidaan muokata lisäämällä rautaa, kuparia, mangaania, titaania, nikkeliä tai kalsiumia.

20

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä sanottujen seostavien alkuaineiden lisäämistä täyteaineen massaan tai perusmetalliin voidaan käyttää lopullisessa tuotteessa jäljellä olevan metallin koostumuksen muokkaamiseen erityisesti siksi, että nämä alkuaineet eivät muodosta nitridejä vaan muodostuvat lopulta silisideiksi tai metallien välisiksi faaseiksi metalliin. Tällaisten lisäaineiden lisääminen voidaan haluttaessa suorittaa suoraan perusmetalliin. Ne voidaan vaihtoehtoisesti sisällyttää täyteaineeseen hiukkasmaisessa muodossa pelkistyvinä yhdisteinä.

25

30

Kun perusmetalli on alumiini ja happi on kaasufaasihapetin, lisäaineet voidaan samalla tavoin lisätä alumiinilla pelkistettävissä olevan toivotun lisäaineen yhden tai useamman oksidin muodossa, joita ovat esimerkiksi kupari-, pii- tai titaanioksidit. Tällaiset oksidit voidaan

35

sisällyttää täyteaineeseen hiukkasten muodossa. Ne voidaan vaihtoehtoisesti jauhaa hienoksi, suspendoida sopivaan vesipitoiseen tai orgaaniseen väliaineeseen ja levittää päällysteenä täyteainehiukkasten pintoihin.

5

Vielä yhdessä keksinnön suoritusmuodossa yksi tai useampi rajoitinyhdiste voidaan sisällyttää täyteaineeseen kerroksena, joka määrittää vaadittavan sekarakenneartikkelin ulkopinnat. Tällaiset rajoitinyhdisteet estävät oksidireaktiotuotteen kasvun tai kehittymisen rajoittimen ulkopuolelle sen tullessa kosketukseen suodattavan väliaineen kanssa.

10

Sopiva rajoitin voi olla mikä tahansa alkuaine, kooste tai vastaava, joka keksinnön prosessiolosuhteissa säilyttää osan yhtenäisyyttään, ei ole haihtuva ja on mielellään läpäisevä kaasufaasihapettimelle sekä pystyy paikallisesti ehkäisemään, negatiivisesti aktivoimaan, pysäyttämään, häiritsemään, estämään, jne. hapettumisreaktiotuotteen jatkuvan kasvun. Alumiiniperusmetallin yhteydessä sopivia rajoittimia ovat kalsiumsulfaatti (kipsi), kalsiumsilikaatti, portlandsemenetti ja näiden seokset, jotka levitetään tyypillisesti lietteenä tai pastana täyteaineen pintaan. Piiperusmetallin yhteydessä sopivia rajoittimia ovat alumiinioksidi, piidioksidi ja niiden yhdisteet. Sopivia ovat myös haihtumattomat booriyhdisteet kuten boorinitridi. Nämä rajoittimet voivat myös sisältää sopivan haihtuvan tai palavan materiaalin, joka eliminoiduu kuumennettaessa, tai materiaalin, joka hajautuu kuumennettaessa, jolloin rajoittimen huokoisuus ja läpäisevyys lisääntyy. Rajoittimet voivat lisäksi sisältää sopivia tulenkestäviä hiukkasia mahdollisen kutistumisen tai halkeilemisen vähentämiseksi, jota muutoin voi esiintyä prosessin aikana. Hiukkaset, joilla on olennaisesti sama laajenemiskerroin kuin täyteainepedillä tai esimuotilla, ovat erityisen suositeltavia. Jos esimuotti esimerkiksi käsittää alumiinioksidin ja saatava keramiikka käsittää alumiinioksidin, rajoitin voidaan sekoittaa alumiinioksidihiuksien kanssa, joiden seulamitta on mielellään noin 20-1000 tai hienompi. Tämä vastaa noin 10-850 mikronin keskimääräistä hiukkaskokoa. Muita sopivia rajoittimia ovat tulenkestävä keramiikka tai metallikotelot, jotka ovat ainakin toisesta päästään avoimia sal-

25

30

35

liakseen kaasufaasihapettimen läpäistä pedin ja tulla kosketukseen sulan perusmetallin kanssa.

Kuten yllä on selvitetty, alumiinioksidin ja piidioksidin on havaittu olevan sopivia rajoittimia suodatettaessa täyteaine-esimuotteja pii-piinitridimatriisimateriaalilla. Tämän uskotaan pitävän paikkansa, koska piiperusmetalli ei kostuta alumiinioksidia eikä piidioksidia. Alumosilikaattimineraalit, kuten Mullite tai Kaolin, voivat myös olla sopivia rajoitinmateriaaleja. Muiden metallien oksideja, jotka eivät ole yhtä jaloja kuin pii, eivätkä tämän vuoksi ole pelkistettävissä piillä, voidaan käyttää rajoittimina, kuten alkalien ja alkalimaametallien oksideja ja niiden yhdisteitä toistensa kanssa sekä alumiinioksidin ja piidioksidin kanssa. Rajoittimeksi valitun oksidiyhdisteen sulamispisteen tulisi olla nitridointireaktiolämpötilan yläpuolella, ja tässä lämpötilassa sen ei tule sintrautua kiinteään kappaleeseen, joka on läpäisevä kaasulle.

Kuten yllä on selvitetty, haihtumattomia booriyhdisteitä, kuten puhdasta boorinitridiä, voidaan käyttää rajoittimenä, joka rajoittaa piinitridin kasvun ja suodattumisen alueen. Boori vaikuttaa pii-piinitridijärjestelmässä tapahtuvaan kostutukseen ja estää täyteaineen suodattumisen metallilla.

Nitridointireaktio voidaan lopettaa missä tahansa vaiheessa lisäämällä estomateriaali joko sulaan perusmetalliin tai kaasumaiseen ilmakehään. Piiperusmetallin yhteydessä sopivia estomateriaaleja ovat metallinen boori ja haihtuvat booriyhdisteet käsittäen boorioksidit, halidit tai hybridit.

Estomateriaalien toiminta voidaan kääntää päinvastaiseksi lisäämällä alkuaine, joka muodostaa erittäin stabiileja boridiyhdisteitä. Piiperusmetallin yhteydessä kalsiumin tai kalsiumyhdisteiden lisääminen johtaa piiperusmetallin nitridoitumisen jatkumiseen. Alkeiskalsiumia voidaan lisätä lisääaineena piiperusmetalliin noin 10 painoprosentin pitoisuutena ja/tai kalsiumnitridilisäaineena noin 10 painoprosentin pitoisuutena piinitriditäyteaineeseen. Vaikutus johtuu kalsiumheksabo-

ridin kiinteiden saostumien muodostumisesta, jotka huuhtelevat boorin perusmetalliseoksesta ja vähentävät sen pitoisuutta nesteliuoksessa vaiheeseen, jossa boorinitridin muodostuminen ei enää ole vallalla ja suotuisat kostutusolosuhteet hallitsevat.

5

Kun epäpuhtaudet, joilla on pysäyttävä tai estävä vaikutus hapettumisreaktioon, on tunnistettu ja vaikutus on ymmärretty, näitä epäpuhtauksia voidaan käyttää hyväksi hapettumisreaktion säätämiseen. Reaktio voidaan pysäyttää tietyllä hetkellä lisäämällä saastuttava aine sulaan perusmetalliin tai kaasumaiseen ilmakehään ja aloittaa uudelleen li-

10

säämällä sopiva lisäaine.

Esimerkki 1

15

Perusmetalliseosta, joka perustui kaupallisesti puhtaaseen alumiiniin ja sisälsi 3 % Si:ta ja 3 % Mg:tä, käytettiin alumiinioksidisen monikiteisen sekarakenteen tuottamiseen keksinnön prosessin mukaisesti. Reaktiolämpötila oli 1250°C ja täyteaine käsitti Norton 38 Alundum-alumiinioksidin. Kaasufaasihapettimena oli happi.

20

Tehtiin neljä koetta, joissa käytettiin kahta eri täyteainehiukkaskokoa ja kahta hapettimen osapaineen tasoa, ja tulokset olivat seuraavat.

25

	1.	2.	3.	4.
Hapetin	100 %:n happi	100 %:n happi	10 % happea 90 % argonia	10 % happea 90 % argonia
Täyteaine	200 μm suht.tiheä	50 μm suht.tiheä	200 μm	50 μm
Mikrorakenne	Huokoseton	Huokoseton	Huokoinen	Huokoinen
Reaktionopeus	Nopein	Nopeampi	Hitaampi	Hitaampi

30

Hapen osapaineen nostamisen vaikutus reaktionopeuteen oli huomattavasti suurempi kuin täyteaineen hiukkaskoon lisäämisen vaikutus. Virtausko-

35

keiden lisääntyvän reaktionopeuden järjestys voidaan tämän vuoksi esittää seuraavasti:

4 < 3 << 2 < 1
(hitain) (nopeampi)

5 Esimerkki 2

Erittäin puhtaasta piimetallista koostuvaa perusmetallia käytettiin piinitridisen monikiteisen sekarakenteen tuottamiseksi keksinnön prosessin mukaisesti. Reaktiolämpötila oli 1650°C ja täyteaine käsitti Kema Nord Companyn toimittaman piinitridin. Kaasufaasihapettimena oli typpi.

Tehtiin kaksi koetta: toisessa kokeessa täyteaineena käytettiin toimitettua materiaalia. Tämä materiaali koostuu sattumanvaraisesti muotoiluista, lähes sama-akselisista hiukkasista kooltaan 150-250 μm , joista kukin on hienojen kristalliittien agglomeraatti kooltaan 1-10 μm . Agglomeraatit ovat tyypillisesti huokoisia, mutta huokoisuuden määrä vaihtelee laajasti hiukkasesta toiseen. Toisessa kokeessa toimitettu materiaali jyrättiin, ennen kuin sitä käytettiin täyteaineena. Jyräminen vapauttaa yksittäiset 10 μm :n kristalliitit agglomeraateista. Näiden hiukkasten tiivistäminen täyteainepediksi ei johda karkeiden yhdistyneiden kanavien verkoston muodostumiseen, vaan tuloksena on pikemminkin ainoastaan pieni hiukkasten välinen koko. Näitä hiukkasia käytettiin täyteainepedinä tiivistettynä piharkon ympärille.

Koetulokset olivat seuraavat:

Koe	Täyteaine	Aika (h)	Painon lisäys (% teor. maksimista)	Matriisi
1	150-250 μm huokoiset agglomeraatit	16	62	piinitridi
2	10 μm huokosettomat kristalliitit	48	38	metalli

Yllä olevan perusteella on selvää, että vaikka aika reaktiolämpötilassa olisi kolminkertainen, kokeessa 2 tuotettu sekarakennekappale, jossa

kokeessa käytettiin hienoa täyteainetta, sisälsi huomattavasti vähemmän hapettumisreaktiotuotetta, eli huomattavasti enemmän reagoimatonta perusmetallia.

- 5 Kuvio 3 on 100 kertaa suurennettu mikrovalokuva piinitriditäyteainenäytteestä huokoisten agglomeraattien muodossa, joka näyte on otettu välittömästi sulan piiperusmetallin suodattumisen päätyttyä kokeessa 1. Harmaat alueet osoittavat piinitridin, valkoiset alueet reagoimattoman piiperusmetallin ja mustat alueet huokoisuuden. Alkuperäiset piinitridihiukkaset näkyvät selvästi samoin kuin hiukkasten sisäinen huokostilavuus, johon piimetalli on suodattunut. Kutakin hiukkasta ympäröi tiheä piinitridireaktiotuotekerros. Huokoisuus jää hiukkasten väliseen huokostilavuuteen.
- 10
- 15 Kuvio 4 on mikrovalokuva kokeessa 1 tuotetusta sekarakenteesta nitridointireaktion päättymisen jälkeen.

- Kuvio 5 on mikrovalokuva kokeessa tuotetusta sekarakenteesta. Molemmat mikrovalokuvat ovat 100 kertaa enemmän suurennettuja kuin kuvion 3 mikrovalokuva. Alkuperäiset täyteainehiukkaset näkyvät silti selvästi molempien kuvioden rakenteissa. Kuvio 4 osoittaa, että hiukkasten väliset huokokset ovat täyttyneet piinitridireaktiotuotteella tuottaen olennaisesti huokosettoman rakenteen.
- 20

- 25 Kuviosta 5 selviää, että yritys suodattaa reaktiivisesti tämä täyteainepeti sulalla piillä johti siihen, että suuri osa täyteaineesta täyttyi täydellisesti metallilla, mikä muodosti paikallisesti spontaanisti suodattuneen metallimatriisisekarakenteen.

- 30 Seuraavat esimerkit osoittavat lisättyjen lisäaineiden vaikutuksen erittäin puhtaan piimetallin nitridoitumiseen.

35

Esimerkki 3

Piinitridiset monikiteiset sekarakenteet tuotettiin esimerkissä 2 kuvatu-
 5 tun keksinnön prosessin mukaisesti käyttäen seuraavia perusmetalliseok-
 sia:

1. Erittäin puhdas pii (alfa-6n)
2. 90 %:sesti puhdas pii: 10 % rautalisäainetta
3. 90 %:sesti puhdas pii: 10 % kuparilisäainetta

10 Reaktio-olosuhteet kussakin tapauksessa olivat 1550°C, 16 tuntia, 150-
 250 µm:n erillisiä agglomeraatteja piinitridiä, jonka oli toimittanut
 Kema Nord Company täyteaineeksi. Käytetty hapetin oli tyypeä sisältävä
 kaasufaasihapetin kuten esimerkissä 2.

15 Tulokset olivat seuraavat:

Koe	Perusmetalli	Painon lisäys (% teoreettisesta maksimista)
20 1	erittäin puhdas Si	65
2	90 % Si - 10 % Fe	85
3	90 % Si - 10 % Cu	75

25 Yllä olevan perusteella on selvää, että huomattava painon lisäys, eli
 piimetallin nitridoitumisen määrä, liittyi kuparin ja raudan käyttöön
 lisäaineina.

J 12

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä keraamisen komposiitin valmistamiseksi hapettamalla neste-
faasissa olevaa perusmetallia läsnäolevan kaasufaasihapettimen muodos-
5 tamissa hapettavissa olosuhteissa täyteainetta sisältävän monikiteisen
hapetusreaktiotuotteen muodostamiseksi, joka keraaminen komposiitti
koostuu olennaisesti (1) matriisista, joka muodostuu olennaisesti (i)
nestefaasissa olevan perusmetallin ja kaasufaasissa olevan hapettimen
monikiteisestä hapetusreaktiotuotteesta ja (ii) yhdestä tai useammasta
10 perusmetallin hapettumattomasta aineosasta, ja (2) yhdestä tai useam-
masta matriisin sisäänsä sulkemasta olennaisesti inertistä täyteaine-
esta, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet, jossa:

(a) valitaan perusmetalli,

15

(b) kuumennetaan perusmetalli hapettavassa ilmakehässä sen sulamispis-
teen yläpuolella olevassa lämpötilassa, ja saatetaan saatava sulan
metallin massa kosketukseen täyteaineen läpäisevän massan kanssa,
jossa massassa on huokostilavuutta hiukkasten välillä,

20

(c) pidetään mainittua lämpötilaa yllä niin kauan, että mahdollistetaan
metallin hapettumisreaktio kaasufaasihapettimen kanssa siten, että
näin muodostunut hapettumisreaktiotuote yhdessä perusmetallin hapet-
tumattoman osan kanssa, jos sitä on jäljellä, tuottavat matriisin,
25 joka sulkee sisäänsä täyteainehiukkaset, ja

(d) otetaan sekarakennekappale talteen,

30

t u n n e t t u siitä, että metallin hapettumisreaktio kaasufaasissa
olevan hapettimen kanssa tapahtuu mainitussa massassa olosuhteissa,
jotka valitaan massassa tapahtuvan metallin suodattumisen nopeuden ja
perusmetallin ja hapettimen välisen hapettumisreaktion nopeuden säätä-
miseksi, joka reaktio tapahtuu ainakin osassa täyteaineen läpäisevän
massan hiukkasten välistä tilavuutta niin, että saadaan ennalta määri-
35 tetyt hapetetun ja hapettumattoman perusmetallin suhteelliset osuudet
lopulliseen keraamiseen sekarakenteeseen, jolloin metallin suodautumi-

sen nopeuden säätö täyteaineen massaan ja täyteaineen massassa tapahtuvan hapetusreaktion nopeuden säätö suoritetaan jollakin seuraavista menetelmistä:

- 5 - täyteaineen hiukkaskoko ja täyteainehiukkasten huokoisuus määrätään ennalta täyteainemassan saatavissa olevan kokonaishuokostilavuuden säätämiseksi sulan perusmetallin suodattumista varten ja kaasufaasissa olevan hapettimen läpäisemistä varten, ja/tai
- kaasufaasissa olevan hapettimen osapainetta säädetään, ja/tai
- 10 - asettamalla paine sulaan perusmetalliin, joka on suurempi tai pienempi kuin 1 atmosfääri ja/tai
- käyttämällä hapetusreaktion vyöhykkeen yhteydessä lisäaineita, joiden koostumusta ja konsentraatiota vaihdellaan.

- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että täyteaineen läpäisevässä massassa on hiukkasten sisäistä huokostilavuutta ja perusmetallin hapettumisreaktiotuotteen muodostuminen tapahtuu sekä hiukkasten välisessä huokostilavuudessa että suodattuneen massan hiukkasten sisäisessä huokostilavuudessa.

- 20 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että täyteainehiukkasten kokonaishuokoisuus on alueella 20-80 %.

- 25 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että huokoisuus on noin 50 %.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että täyteaine muodostuu sitoutumattomien hiukkasten tiivistäytystä pedistä.

- 30 6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että täyteaine muodostuu toisiinsa sitoutuneiden hiukkasten esimuotista.

- 35 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että täyteaine muodostuu sienimäisestä rakenteesta.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että sitoutumattomat hiukkaset ovat karvojen, tankojen tai levykkeiden muodossa.

5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että hydrostaattista painetta nostetaan asettamalla kaasupaine sanottuun massa suodattumisnopeuden kiihdyttämiseksi.

10 10. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että painetta nostetaan sulan perusmetallin kolonnilla, joka sijaitsee perusmetallin kanssa yhteydessä olevassa nousulinjassa siten, että nousulinjassa olevan metallin pinta on korkeammalla kuin perusmetallin pinta.

15 11. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että hydrostaattinen paine lasketaan 1 ilmakehän alapuolelle suodattumisnopeuden hidastamiseksi.

20 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että laskeminen toteutetaan sijoittamalla perusmetalli täyteaineen alapuolelle sen kanssa kosketukseen siten, että gravitaatio- ja kapillaarivoimat ovat vastaiset.

25 13. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasihapettimen osapaine alennetaan 0,1-1 ilmakehään.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että alennettu osapaine saadaan aikaan laimentamalla hapetin inerttisellä kaasulla.

30 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että inerttinen kaasu on argon.

35 16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että alennettu osapaine saadaan aikaan suorittamalla keksinnön mukainen menetelmä tiivistetyssä kammiossa, jossa hapetin kulutetaan hapettumis-

reaktion aikana kiinteän reaktiotuotteen muodostumisen avulla, ja pääs-
tämällä hapetin säädetyssä nopeudessa tiivistettyyn kammioon.

17. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u
5 siitä, että kaasufaasihapettimen osapainetta nostetaan suorittamalla
prosessi paineastiassa, joka on varustettu siten, että paine voidaan
nostaa 1-2 ilmakehään.

18. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u
10 siitä, että lisäaine yhdistetään perusmetalliin.

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että lisäaine lisätään päällysteenä perusmetallin pintaan ja pinnan
täyteaineen väliin.

20. Patenttivaatimuksen 17 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että lisäaine lisätään hiukkasten muodossa sekoitettuna täyteaine-
seen.

21. Patenttivaatimuksen 17 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
20 että lisäaine suspensoidaan vesipitoiseen tai orgaaniseen nesteeseen ja
suspensio levitetään pintapäällysteenä täyteaineen hiukkasiin.

22. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u
25 siitä, että kaasufaasihapetin on nitridointiaine ja sekarakenne käsit-
tää perusmetallin nitridin.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että perusmetalli valitaan piiksi, alumiiniksi tai titaaniksi.

24. Patenttivaatimuksen 22 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
30 että nitridointiaine käsittää erittäin puhtaan typpikaasun tai sen
reaktiivisen yhdisteen.

25. Patenttivaatimuksen 22 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
35 että kaasufaasinitridointia ennen täyteaine käsitellään typpikaasulla,

vedyllä tai inerttisellä kaasulla absorboituneen pintahapen ja/tai -
kosteuden poistamiseksi.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
5 että käsittely suoritetaan 1550-1800°C:ssa 1-5 tunnin aikana.

27. Patenttivaatimuksen 25 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että täyteaine käsittää piin, alumiinin tai titaanin nitridin.

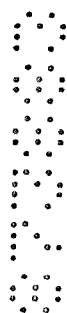
10 28. Patenttivaatimuksen 22 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että täyteaine on piinitridi tai alumiininitridi tuotettuna pii- tai
alumiiniesiastemetallien huokoisen massan kaasufaasinitridoinnilla.

29. Patenttivaatimuksen 22 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
15 että perusmetalli on pii ja kuparia tai rautaa käytetään lisäaineina.

30. Patenttivaatimuksen 27 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä,
että perusmetalli on alumiini ja magnesiumia käytetään lisäaineena.

20 31. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u
siitä, että osa perusmetallista hapetetaan ja lisäaineita sekoitetaan
metallin hapettumattoman osan kanssa sen ominaisuuksiin vaikuttamiseksi.

25



J 15

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en keramisk komposit genom oxidation
av en grundmetall i vätskefas vid oxidativa förhållanden som bildas av
5 en närvarande gasfasoxidant för att bilda en polykristallin oxida-
tionsreaktionsprodukt som innehåller fyllnadsämne, vilken keramisk
komposit väsentligen består av (1) en matris, som väsentligen består av
(i) en polykristallin oxidationsreaktionsprodukt av grundmetallen i
vätskefas och oxidanten i gasfas av och (ii) en eller flera icke-oxide-
10 rade beståndsdelar av grundmetallen, och (2) en eller flera väsentligen
inerta fyllnadsämnen innanför matrisen, vilket förfarande innefattar
att:

(a) man väljer en grundmetall,

15

(b) man hettar upp grundmetallen i en oxiderande atmosfär vid en tempe-
ratur ovanför dess smältpunkt och bringar den resulterande smälta
metallkroppen i kontakt med en permeabel massa av fyllnadsämne,
varvid massan uppvisar porvolym mellan partiklarna,

20

(c) man upprätthåller nämnda temperatur för en tid som räcker till för
att åstadkomma en oxidationsreaktion av metallen med gasfasoxidan-
ten så att oxidationsreaktionsprodukten som sålunda bildats innan-
för nämnda massa, åstadkommer tillsammans med den icke-oxiderade
25 andelen av grundmetallen, om sådan finns, en matris som bäddar in
partiklarna av fyllnadsämnet, och

(d) man återvinner nämnda sammansatta struktur,

30

k ä n n e t e c k n a t av, att oxidationsreaktionen mellan metallen
och gasfasoxidanten sker innanför nämnda massa i förhållanden som väljs
för kontroll av respektive hastigheter av metallinfiltreringen innanför
massan och oxidationsreaktionen mellan grundmetallen och oxidanten in-
nanför åtminstone en del av porvolymen mellan partiklarna av den per-
35 meabla massan av fyllnadsämne på ett sådant sätt, att en på förhand
bestämd relativ andel av oxiderad grundmetall i förhållande icke-oxide-

rad åstadkommes innanför den slutgiltiga keramiska sammansatta strukturen, varvid regleringen av respektive hastigheter av metallinfiltreringen innanför massan av fyllnadsämne och oxidationsreaktionen innanför massan av fyllnadsämne utförs på något av följande sätt:

5

- storleken och porositeten av de individuella partiklarna av fyllnadsämne bestäms för att reglera den totala porvolymen innanför massan av fyllnadsämne för infiltrering av den smälta grundmetallen och genomträngning av gasfasoxidanten, och/eller
- 10 - partialtrycket av gasfasoxidanten regleras, och/eller
- ett tryck som är högre eller lägre än 1 atmosfär appliceras på kroppen av smält grundmetall på olika sätt; och/eller
- sammansättningen och koncentrationen av tillsattsämnena i oxidationsreaktionszonen varierar.

15

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda permeabla massa av fyllnadsämne uppvisar porvolym mellan partiklarna och uppkomst av en grundmetall-oxidationsreaktionsprodukt äger rum innanför både porvolymen mellan partiklarna och nämnda porvolym
20 inne i partiklarna i den infiltrerade massan.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att totalporositeten av fyllnadsämnespartiklarna är inom området 20-80 %.

25

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att porositeten är ca 50 %.

30

5. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsämnet består av en packad bädd av icke-bundna partiklar.

6. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsämnet består av en förform av bundna partiklar.

35

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsämnet består av en svampaktig struktur.

8. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att de obundna partiklarna är i form av hår, stänger eller skivor.

5 9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det hydrostatiska trycket ökas genom påsättning av ett gastryck över nämnda kropp i avsikt att öka infiltreringshastigheten.

10 10. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att trycket ökas med hjälp av en kolonn av smält grundmetall i en uppstigningslinje som samverkar med grundmetallen, varvid nämnda metall i uppstigningslinjen har en yta som ligger högre än ytan av grundmetallen.

15 11. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det hydrostatiska trycket minskas till att bli mindre än 1 atmosfär i avsikt att minska infiltreringshastigheten.

20 12. Förfarande enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda minskning påsätts genom att lägesinställa nämnda grundmetall nedanom fyllnadsämnet i kontakt med detta så att gravitations- och kapillärkrafterna är motsatta.

25 13. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det partiella trycket av gasfasoxidanten sänks till 0,1-1 atmosfär.

30 14. Förfarande enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att det nedsänkta partiella trycket åstadkommes genom utspädning av nämnda oxidant med en inert gas.

15. Förfarande enligt patentkrav 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta gasen är argon.

35 16. Förfarande enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda sänkta partiella tryck åstadkommes genom att utföra förfa-

randet enligt uppfinningen i en sluten kammare där oxidanten konsumeras under nämnda oxidationsreaktion genom uppkomst av en fast reaktionsprodukt, och genom att släppa ut nämnda oxidant med en kontrollerad hastighet till nämnda slutna kammare.

5

17. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det partiella trycket av nämnda gasfasoxidant höjs genom att utföra nämnda process i ett tryckkärl som försetts med organ för att höja nämnda tryck till 1-2 atmosfär.

10

18. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsämnet legeras med grundmetallen.

15

19. Förfarande enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsämnet tillsätts som en beläggning på grundmetallytan och placeras mellan ytan och fyllnadsämnet.

20

20. Förfarande enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsämnet tillsätts i partikelform blandad med nämnda fyllnadsämne.

25

21. Förfarande enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsämnet suspenderas i ett vatten- eller organiskt vätskemedium och suspensionen bredds ut som en ytbeläggning till partiklarna av fyllnadsämnet.

30

22. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda gasfasoxidant är en nitrideringsämne och nämnda sammansatta kropp innefattar grundmetallnitrid.

35

23. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda grundmetall är kisel, aluminium eller titan.

24. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att nitrideringsämnet innefattar mycket ren kvävgas eller en reaktiv förening av denna.

25. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t därav,
att före nitrideringen av gasfasen behandlas fyllnadsämnet med kväv-
gas, väte eller en inert gas för att avlägsna absorberad ytskyre och/el-
5 ler fukt.

26. Förfarande enligt patentkrav 25, k ä n n e t e c k n a t därav,
att nämnda behandling utförs vid 1550-1800°C under en period av 1-5
10 timmar.

27. Förfarande enligt patentkrav 25, k ä n n e t e c k n a t därav,
att fyllnadsämnet innefattar en nitrid av kisel, aluminium eller titan.

28. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t därav,
15 att fyllnadsämnet är kiselnitrid eller aluminiumnitrid som produceras
genom gasfasnitridering av en porös kropp av kisel- eller aluminiumfö-
regångarmetaller.

29. Förfarande enligt patentkrav 22, k ä n n e t e c k n a t därav,
20 att grundmetallen är kisel och koppar eller järn används som tillsat-
sämnen.

30. Förfarande enligt patentkrav 27, k ä n n e t e c k n a t därav,
att grundmetallen är aluminium och magnesium används som tillsatsämne.
25

31. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
därav, att en del av grundmetallen oxideras och tillsatsämnen legeras
med den icke-oxiderade andelen av metallen för att påverka dess egens-
30 kaper.

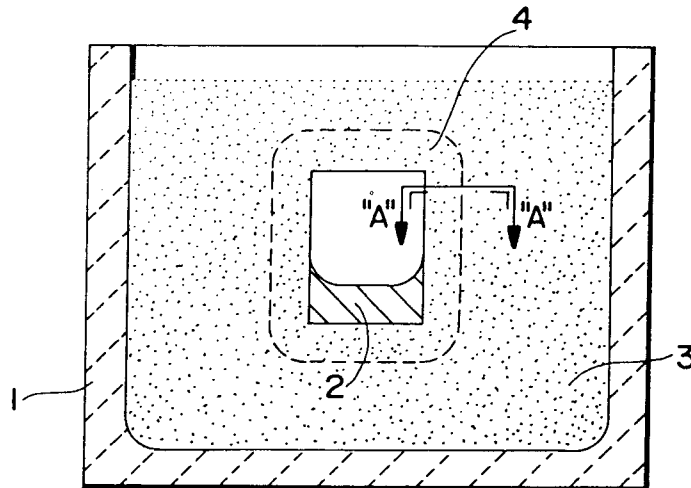


FIG. 1

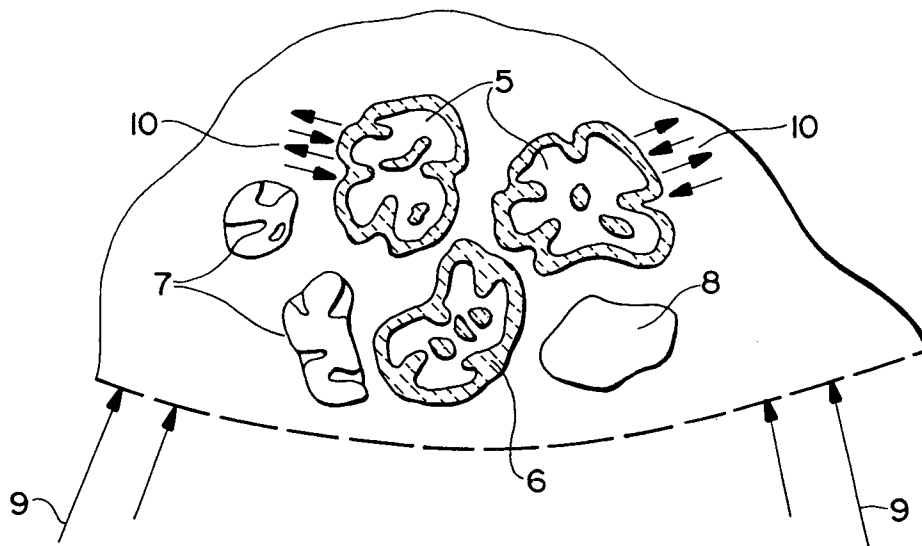


FIG. 2

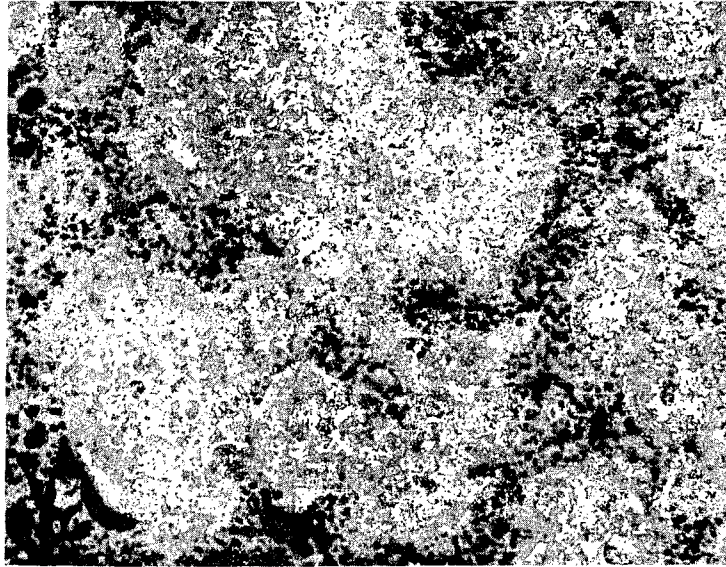


FIG. 3

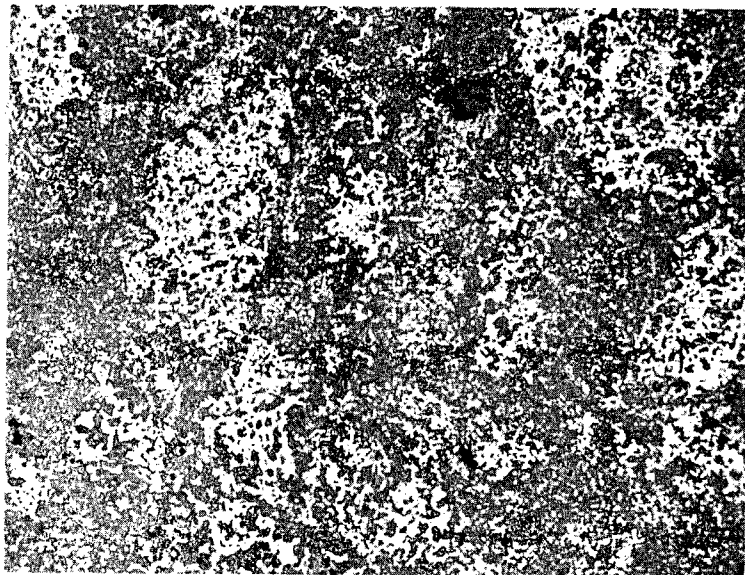


FIG. 4

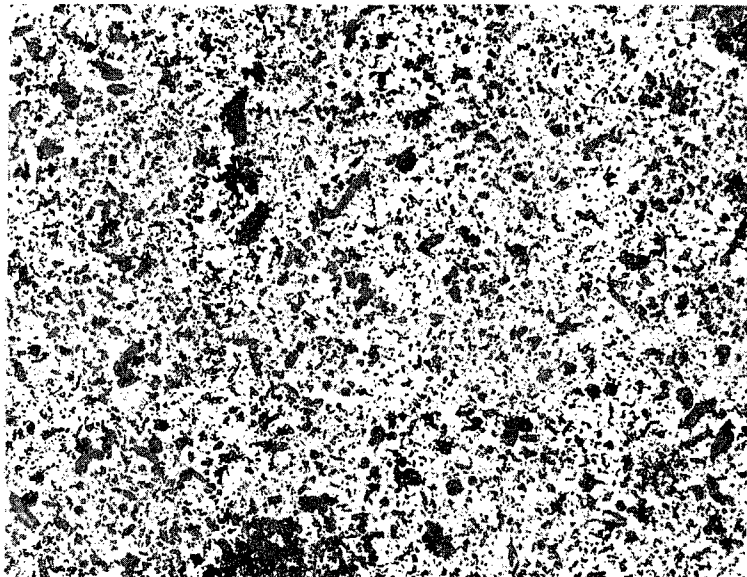


FIG. 5