



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176397**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 04 B 35/00, 35/58, 35/65, C 22 C 29/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	883091	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	11.07.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	11.07.88	(30) Prioritet	15.07.87, US, 73533
(41) Alm. tilgj.	16.02.89		
(44) Utlegningsdato	19.12.94		
(71) Patentsøker	Lanxide Technology Company LP, Tralee Industrial Park, Newark, DE 19711, US		
(72) Oppfinner	Danny R. White, Elkton, MD, US Michael K. Aghajanian, Bel Air, MD, US T. Dennis Claar, Newark, DE, US		
(74) Fullmektig	Curo AS, Lundamo		

(54) **Benevnelse** **Komposittmateriale samt framgangsmåte for framstilling av et selvbærende legeme**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 193292

(57) **Sammendrag**

Selvbærende legemer produseres ved reaktiv innfiltrasjon av et hovedmetall inn i borkarbid karakteristisk resulterende i en kompositt omfattende en borinnholdende forbindelse og metall. Massen som skal innfiltreres kan inneholde et eller flere inerte fyllmaterialer blandet med borkarbidet for å produsere en kompositt ved reaktiv innfiltrering, hvis kompositt omfatter en matrise av metall og borinnholdende forbindelse omsluttende fyllmaterialet. De relative mengder av reaktanter og prosessbetingelser kan forandres eller kontrolleres for å gi et legeme inneholdende varierende volumprosent av keram, metall og/eller porøsitet.

Den foreliggende oppfinnelsen angår et komposittmateriale omfattende en metallfase og en fase som omslutter metallholdige forbindelser, samt en framgangsmåte for framstilling av samme.

5 Bakgrunn.

I de senere år har det vært en økende interesse for bruk av keramer til konstruksjonsformål hvor det tidligere har vært brukt metaller. Drivkraften for denne interessen har vært overlegenheten til keramer når det gjelder visse egenskaper, slik som korrosjonsmotstand, hårdhet, slitasjemotstand, elastisitetsmodul, og

10 varmemotstandsevne sammenlignet med metaller.

Imidlertid er en hovedbegrensning for bruken av keramer for slike formål gjennomførbarheten og produksjonskostnadene for den ønskete keramiske konstruksjon. F.eks. er framstillingen av keramiske boridlegemer ifølge framgangsmåten bestående av varmpressing, reaksjonssintring, og

15 reaksjonsvarmpressing velkjente. Når det gjelder varmpressing, komprimeres partikler av fint pulver av det ønskete borid ved høye temperaturer og trykk.

Reaksjonsvarmpressing innbefatter for eksempel pressing ved høye temperaturer og trykk av bor eller et metallborid med et passende metallinnholdende pulver. US-patentskrift 3,937,619 (Clougherty) beskriver framstilling av et boridlegeme ved

20 varmpressing av en blanding av pulverisert metall med et pulverisert diborid, og US-patentskrift 4,512,946 (Brun) beskriver varmpressing av keramisk pulver med bor og et metallhydrid for å danne en boridkompositt.

Imidlertid krever varmpressingsframgangsmåtene spesiell håndtering og kostbart spesialutstyr, de er begrenset med hensyn til størrelse og form på den keramiske delen framstilt, og de innbefatter typisk lav tilvirkingsproduktivitet og høye framstillingskostnader.

En andre hovedbegrensning for bruken av keramer for konstruksjons-anvendelser er deres generelle mangel på seighet (dvs. skadetoleranse eller motstand mot sprekking). Dette karakteristiske trekk synes å resultere i plutselig, lett forårsakete katastrofale sammenbrudd av keramer i anvendelser som involverer selv ganske moderate strekkspenninger. Denne mangel på seighet synes å være særlig vanlig i monolittiske keramiske boridlegemer.

En framgangsmåte for å overvinne dette problemet har vært å forsøke å bruke keramer i kombinasjon med metaller, f.eks. som kermet eller metallmatrise-kompositter. Formålet for denne framgangsmåten er å oppnå en kombinasjon av de beste egenskapene til keramen (dvs. hårdhet og/eller stivet) og metallet (dvs. duktilitet). US patentskrift 4,585,618 (Fresnel et al.) beskriver en framgangsmåte for framstilling av et kermet hvormed en reaksjonsblanding i bulk av partikulære reagenser, som reagerer for å danne et sintret selvbærende keramisk legeme, bringes til å reagere mens den er i kontakt med et smeltet metall. Det smeltede metallet infiltrerer i det minste en del av det resulterende keramiske legemet. Et eksempel på en slik reaksjonsblanding inneholder titan, aluminium og boroksid (alle i partikkelform), som oppvarmes mens den er i kontakt med en damp av smeltet aluminium. Reaksjonsblandingen reagerer til å danne titandiborid og aluminiumoksid som den keramiske fase, som infiltreres av det smeltete aluminium. Således, bruker denne framgangsmåte aluminium i reaksjonsblandingen i hovedsak som et reduserende middel. Videre, brukes ikke den eksterne dammen av smeltet aluminium som en kilde til utgangsmetall for en boriddannende reaksjon, men brukes i stedet som et middel til å fylle porene i den resulterende keramiske konstruksjon. Dette danner kermet som er fuktbare og som står imot smeltet aluminium. Disse kermets er særlig nyttige i aluminiumframstillingsceller som komponenter som er i kontakt med det smeltede aluminium produsert, men forblir fortrinnsvis uten kontakt med den smeltede kryolitt. Det er videre ingen bruk av borkarbid i denne framgangsmåten.

EP patentsøknad 113 249 (Reeve, et al.) beskriver en framgangsmåte for framstilling av et kermet ved først in situ å danne dispergerte partikler av en keramisk fase i en smeltet metallfase, for deretter å bibeholde denne smeltede tilstand i tilstrekkelig lang tid til å la et sammenvokst keramisk nettverk dannes. Dannelse av den keramiske fase belyses ved å la et titan-salt reagere med et bor-salt i et smeltet metall slik som aluminium. Et keramisk borid utvikles in situ og blir til et sammenvokst nettverk. Der er imidlertid ingen infiltrasjon, og videre dannes boridet som en utfelling i det smeltede metallet. Begge eksemplene i søknaden uttrykker spesifikt at ingen korn av $TiAl_3$, AlB_2 eller AlB_{12} ble dannet, men i stedet ble det dannet TiB_2 som viser det faktum at aluminium ikke er utgangsmetallet for boridet.

Der er videre ikke noe forslag til å bruke borkarbid som utgangsmateriale i framgangsmåten.

US patentskrift 3,864,154 (Gazza et al), beskriver et keram-metallsystem, framstilt ved infiltrasjon. En kompakt masse av AlB_{12} ble impregnert med smeltet aluminium under vakuum for å danne et system av disse komponentene. Andre materialer framstilt innbefatter SiB_6 -Al, B-Al; B_4C -Al/Si; og AlB_{12} -B-Al. Der er overhodet ingen hentydninger om en reaksjon, og ingen forslag om å framstille kompositter innbefattende en reaksjon med det infiltrerende metallet, heller ingen reaksjonsprodukter som omslutter et inert fyllmateriale eller som er del av kompositten.

US patentskrift 4,605,440 (Halverson et al), beskriver at for å oppnå B_4C -Al kompositter, utsettes en kompakt masse av B_4C -Al (dannet ved kaldpressing av en homogen blanding av B_4C og Al-pulveret) for sintring enten i vakuum eller i en argonatmosfære. Det er ingen infiltrasjon av smeltet metall fra en dam eller et legeme av smeltet utgangsmetall inn i et emne. Videre er det ikke nevnt noe reaksjonsprodukt som innkapsler et inert fyllmateriale for å danne kompositter som drar nytte av de fordelaktige egenskapene til fyllmaterialet.

Formål.

Mens disse konseptene for framstilling av kermet-materialer i noen tilfeller har framvist lovende resultater, er det et generelt behov for mer effektive og økonomiske framgangsmåter for å framstille borid-inneholdende materialer.

Oppfinnelsen.

Dette formål oppnås med et komposittmateriale og en framgangsmåte som angitt i den karakteriserende del av henholdsvis patentkrav 1 og 4. Ytterligere fordelaktige trekk framgår av de tilhørende uselvstendige kravene.

Ifølge den foreliggende oppfinnelsen er selvbærende keramiske legemer framstilt ved hjelp av en hovedmetallinfiltrasjon og reaksjonsframgangsmåte (dvs. reaktiv infiltrasjon) under tilstedeværelse av borkarbid. Et leie eller en mengde borkarbid infiltreres med smeltet hovedmetall, og leiet kan innbefatte kun borkarbid, som resulterer i et selvbærende legeme innbefattende en eller flere hovedmetall-bor-

- inneholdende forbindelser, hvilke forbindelser innbefatter et hovedmetallborid eller et hovedmetall-borkarbid, eller begge, og kan typisk også innbefatte et hovedmetallkarbid. Alternativt kan massen som skal infiltreres inneholde ett eller flere inerte fyllmaterialer sammenblandet med borkarbidet for å gi en kompositt ved reaktiv
- 5 infiltrasjon, hvilken kompositt innbefatter en matrise av en eller flere borinneholdende forbindelser og kan også innbefatte et hovedmetallkarbid. I begge utførelsene kan sluttproduktet innbefatte et metall som en eller flere metalliske bestanddeler av hovedmetallet. Reaktantkonsentrasjonene og framgangsmåtebetingelsene kan forandres eller kontrolleres for å gi et legeme inneholdende
- 10 varierende volumprosjenter av keramiske forbindelser, metall og/eller porøsitet.
- I henhold til den foreliggende framgangsmåten plasseres generelt en mengde bestående av bor-karbid inntil eller i kontakt med et legeme av smeltet metall eller metallegering, som smeltes i et i det vesentligste inert miljø innenfor et bestemt temperaturområde. Det smeltede metallet infiltrerer massen og reagerer med
- 15 borkarbidet for å danne et eller flere reaksjonsprodukter. Borkarbidet er reduserbart, i det minste delvis, med hjelp av det smeltede hovedmetallet for å danne den borinneholdende hovedmetallforbindelsen, dvs. et hovedmetallborid og/eller borforbindelse, under temperaturbetingelsene for framgangsmåten. Typisk dannes det også et hovedmetallkarbid, og i visse tilfeller dannes det et hovedmetall bor-karbid. I
- 20 det minste en del av reaksjonsproduktet bibeholdes i kontakt med metallet, og smeltet metall trekkes eller transporteres mot det ureagerte borkarbidet ved en vekeeffekt eller kapilærpåvirkning. Dette transporterte metallet danner tilleggshovedmetallborid, karbid, og/eller bor-karbid, og dannelsen eller utviklingen av et keramisk legeme fortsetter inntil hovedmetallet eller borkarbidet er brukt opp, eller inntil
- 25 reaksjonstemperaturen er forandret til å ligge utenfor reaksjonstemperaturområdet. Den resulterende konstruksjonen innbefatter ett eller flere hovedmetallborider, en hovedmetall-borforbindelse, et hovedmetallkarbid, et metall (hvilket som brukt heri er ment å innbefatte legeringer og intermetaller), eller hulrom, eller en kombinasjon av disse, og disse forskjellige fasene kan eventuelt være forbundet i en eller flere
- 30 dimensjoner. De endelige volumfraksjoner av den borinneholdende forbindelse (dvs. borid og borforbindelser), karboninneholdende forbindelse, og metalliske faser, og graden av sammenbinding, kan kontrolleres ved forandring av en eller flere

betingelser, slik som den opprinnelige tetthet av borkarbidlegemet, i relative mengder av borkarbid og hovedmetall, legering av hovedmetallet, fortynning av borkarbidet med et fyllmateriale, temperatur og tid. Typisk vil borkarbidmassen være i det minste noe porøs for å tillate oppsuging av hovedmetallet gjennom reaksjons-

- 5 produktet. Oppsuging opptrer tilsynelatende enten på grunn av at enhver volumforandring ved reaksjon ikke fullstendig lukker porer gjennom hvilke hovedmetall kan fortsette å bli oppsugd, eller fordi reaksjonsproduktet forblir permeabelt for det smeltede metall på grunn av slike faktorer som overflateenergi-forhold som levner i det minste noen av dets korngrenser permeable for
- 10 hovedmetallet.

- I en annen utførelse framstilles en kompositt ved transport av smeltet hovedmetall inn i et leie av borkarbid sammenblandet med ett eller flere inerte fyllmaterialer. I denne utførelsen er borkarbid innkorporert i et passende fyllmateriale, som deretter plasseres inntil eller i kontakt med det smeltede hovedmetallet. Denne oppbygning
- 15 kan utføres på eller i et separat leie som i det vesentligste ikke er fuktbart av og ikke reaktivt med det smeltede metall under betingelsene ved framgangsmåten. Det smeltede hovedmetall infiltrerer borkarbid-fyllmateriale-blandingen og reagerer med borkarbidet for å danne en eller flere borinnholdende forbindelser. Den resulterende selv bærende keram-metall-kompositt er typisk en tett mikrostruktur som innbefatter
- 20 et fyllmateriale omsluttet av en matrise innbefattende (1) bor-inneholdende forbindelse(r), og kan også innbefatte et karbid og metall. Bare en liten mengde borkarbid er nødvendig for å påskynde den reaktive infiltrasjonsprosessen. Den således resulterende matrisen kan variere i innhold fra en bestående primært av metalliske bestanddeler for derved å framvise visse karakteristiske egenskaper til
- 25 hovedmetallet; til tilfeller hvor det er brukt en høy konsentrasjon av borkarbidet i framgangsmåten, for derved å danne en fase med et betydelig innhold av bor-forbindelse(r), som sammen med enhver karboninnholdende forbindelse dominerer egenskapene til matrisen. Fyllmaterialet kan tjene til å forbedre egenskapene til kompositten, senke råstoffkostnadene for kompositten, eller moderere
- 30 kinetikken til de bor-inneholdende forbindelser og/eller karbon-inneholdende forbindelsers dannelsesreaksjoner og den tilhørende varmeutviklingshastighet.

I en videre utførelsesform er matrialet som skal infiltreres formet til et emne

tilsvarende geometrien til den ønskede ferdige kompositt. Påfølgende reaktiv infiltrasjon av emnet med det smeltede hovedmetall resulterer i en kompositt som har en ren eller nærmest ren geomtri tilsvarende emnet, for derved å minimalisere kostbar ettermaskinering og sluttbearbeiding.

5

Definisjoner.

Slik som brukt i foreliggende beskrivelse og krav, er uttrykkene nedenfor definert som følger:

- "*Hovedmetall*", for eksempel zirkonium, som er utgangsmaterialet for det
- 10 polykrystalline oksidasjonsreaksjonsproduktet, dvs. hovedmetallboridet eller annen hovedmetallborforbindelse, og inkluderer et metall som er et rent eller relativt rent metall, et kommersielt tilgjengelig metall med forurensninger og/eller legerende bestanddeler deri, og en legering hvori det utgangsmateriale-metallet er hovedbestanddelen; og når et spesifikt metall er nevnt som hovedmetallet, f.eks.
- 15 zirkonium, skal det aktuelle metallet forstås med bakgrunn i denne definisjonen med mindre angitt på annen måte ifølge sammenhengen.

- "*Hovedmetallborid*" og "*hovedmetall-borforbindelse*" angir et reaksjonsprodukt inneholdende bor dannet ved reaksjon mellom borkarbid og hovedmetallet og innbefatter en binær forbindelse av bor med hovedmetallet såvel som ternære
- 20 forbindelser eller forbindelser av høyere orden.

"*Hovedmetallkarbid*" betyr et reaksjonsprodukt inneholdende karbon dannet ved reaksjon mellom karbid og hovedmetall.

Figurbeskrivelse.

- 25 Fig. 1 er et skjematisk oppriss i snitt som viser en hovedmetall-barre innesluttet i en partikkelmasse av borkarbid i en ildfast digel, klar for behandling ifølge oppfinnelsen.

- Fig. 2 er et skjematisk oppriss i snitt som viser en hovedmetall-barre plassert inntil et emne av borkarbid og innesluttet i et inert leie rommet av en ildfast digel, for
- 30 behandling ifølge oppfinnelsen.

Fig. 3 er et mikrofotografi med 1000x forstørrelse av en del av en keramisk kompositt dannet ifølge framgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

Fig. 4 er et mikrofotografi med 1500x forstørrelse av et parti av en keramisk kompositt dannet ifølge framgangsmåten beskrevet i eksempel 6.

Fig. 5 er et mikrofotografi med 1500x forstørrelse av en keramisk kompositt dannet ifølge framgangsmåten i eksempel 8.

5

- Ifølge oppfinnelsen framstilles et selv bærende legeme ved reaktiv infiltrasjon av et smeltet hovedmetall med borkarbid for å danne et polykrystallinsk keram-inneholdende legeme innbefattende reaksjonsproduktet (reaksjonsproduktene) av hovedmetallet med borkarbid, og kan også inkludere en eller flere bestanddeler av
- 10 hovedmetallet. Borkarbidet, typisk et fast stoff ved betingelsene under framgangsmåten, er fortrinnsvis i fine partikler eller pulverform. Omgivelsene eller atmosfæren for framgangsmåten er valgt til å være relativt inerte eller ureaktive under betingelsene for framgangsmåten. For eksempel vil argon eller vakuum være passende atmosfærer for framgangsmåten. Det resulterende produktet innbefatter en
- 15 eller flere av (a) et hovedmetallborid, (b) en borforbindelse, (c) vanligvis et hovedmetallkarbid, og (d) metall. Bestanddelene og proposjonene i produktet avhenger i stor grad av valget og sammensetningen av hovedmetall og framgangsmåte-betingelsene. I tillegg kan det selv bærende legemet fremstilt fremvise porøsitet eller hulrom.
- 20 I den foretrukne utførelsesformen av den foreliggende oppfinnelsen, plasseres hovedmetallet og en mengde eller et leie av borkarbid inntil hverandre slik at reaktiv infiltrasjon vil være i retning mot og inn i leiet. Leiet, som kan være formet på forhånd, kan innbefatte et fyllmateriale, slik som armerende fyllmateriale, som i hovedsak er inert under betingelsene for framgangsmåten. Reaksjonsproduktet kan
- 25 vokse inn i leiet uten særlig forstyrrelse eller forskyvning av det. Ingen eksterne krefter er således nødvendige som kan skade eller forstyrre anordningen av leiet og ingen ubekvemme eller kostbare høytemperaturmetoder, høytrykksmetoder eller -utstyr er nødvendig for å danne reaksjonsproduktet. Reaktiv infiltrering av hovedmetallet inn i og med borkarbidet, som fortrinnsvis er i partikkel- eller
- 30 pulverform, danner en kompositt som typisk innbefatter et hovedmetallborid og en hovedmetall-borforbindelse. Med aluminium som hovedmetallet, kan produktet innbefatte et aluminiumborkarbid (for.eks. $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$), og kan også

inkludere metall, for eksempel aluminium, og muligens andre ureagerte eller uoksiderte bestanddeler av hovedmetallet. Dersom zirkonium er hovedmetallet, innbefatter den resulterende kompositt zirkoniumborid og zirkoniumkarbid.

Zirkoniummetall kan også være til stede i kompositten.

- 5 Selv om den foreliggende oppfinnelsen i det følgende beskrives med særlig henvisning til visse foretrukne utførelsesformer hvori hovedmetallet er zirkonium eller aluminium, er dette bare for illustrerende formål. Andre hovedmetaller kan også brukes slik som silisium, titan, hafnium, lantan, jern, kalsium, vanadium, niob, magnesium og beryllium, og eksempler for flere slike hovedmetaller er gjengitt
10 nedenfor.

- Med henvisning til fig.1 er hovedmetallet 10 som utgangsmateriale, for eks. zirkonium, formet til en barre, stang, plate eller lignende. Metallet er i det minste delvis innesluttet i partikkelformet borkarbid 12, fortrinnsvis med en partikkelstørrelse på fra 0.1 mikrometer til 100 mikrometer. Dette arrangementet
15 eller sammenstillingen omgis av et inert materiale 14, typisk i partikkelform, som ikke er fuktbart av og ikke reaktivt med det smeltede metall under betingelsene ved framgangsmåten, og rommes i en digel 16 eller annet ildfast kar. Den øvre overflaten 18 på hovedmetallet kan være eksponert, eller hovedmetallet kan være fullstendig innesluttet i eller omgitt av borkarbidet, og det inerte leiet 14 kan også
20 være utelatt. Denne sammenstillingen plasseres i en smelteovn og oppvarmes, fortrinnsvis i en inert atmosfære slik som argon, over smeltepunktet for hovedmetallet men fortrinnsvis under smeltepunktet for det ønskede reaksjonsprodukt for å danne et legeme eller et basseng med smeltet metall. Det bør være klart at det opererbare temperaturområde eller den foretrukne temperatur ikke kan strekke seg
25 over hele dette intervallet. Temperaturområdet vil i stor utstrekning avhenge av slike faktorer som sammensetningen av hovedmetallet og de ønskede fasene i den resulterende kompositt. Smeltet metall bringes i kontakt med borkarbidet, og et hovedmetall borid (f.eks. zirkoniumdiborid) dannes som reaksjonproduktet. Ved vedvarende eksponering for borkarbidet, blir det gjenværende smeltede metallet
30 progressivt trukket gjennom reaksjonsproduktet i retning av og inn i massen inneholdende borkarbidet, for å gi vedvarende dannelse av reaksjonsprodukt på grenseflaten mellom det smeltede metall og borkarbidet. Produktet framstilt i følge

denne framgangsmåte innbefatter reaksjonsproduktet (reaksjonsproduktene) av hovedmetallet og borkarbidet, eller kan innbefatte en keram-metallkompositt som videre inkluderer en eller flere ureagerte eller uoksiderte bestanddeler av hovedmetallet. En betydelig mengde av borkarbidet er brakt til å reagere for å danne reaksjonsprodukt (reaksjonsproduktene), fortrinnsvis er denne mengde minst 50% og mest ønskelig minst 90%. De keramiske krystallittene dannet som reaksjonsproduktet ifølge framgangsmåten kan evt. være forbundet, og er fortrinnsvis forbundet i tre dimensjoner, og de metalliske fasene og eventuelle hulrom i produktet er vanligvis i det minste delvis sammenbundne. Porøsitet synes å skrive seg fra delvis eller nesten fullstendig forbruk av hovedmetallfasen i favør av dannelsen av mer reaksjonsprodukt (som i tilfellet hvor støkiometriske reaktanter eller overskudd av borkarbid er til stede), men volumprosenten av hulrom vil avhenge av slike faktorer som temperatur, tid, type hovedmetall, og porøsiteten i massen av borkarbid.

Det er observert at produkter fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelsen ved bruk av zirkonium, titan og hafnium som hovedmetall danner et hovedmetallborid karakterisert ved en platelignende struktur. Disse platene er karakteristisk ikke innrettede eller tilfeldig orientert, slik som det kan sees i fig. 3, 4 og 5. Denne platelignende struktur og den metalliske fase synes i det minste å svare for en stor del for den ekstraordinært høye bruddstyrke for denne kompositt, omtrent $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ eller høyere, på grunn av sprekkavbøyning og/eller uttrekningsmekanismer.

I et annet aspekt under oppfinnelsen, er der fremskaffet et selv bærende legeme, inkludert komposittlegeme, innbefattende en matrise av reaksjonsprodukt og valgfrie metalliske bestanddeler, innesluttende i det vesentligste inert fyllmateriale. Matrisen er dannet ved den reaktive infiltrasjonen av et hovedmetall inn i et leie eller en masse av fyllmaterialet grundig blandet med borkarbid. Fyllmaterialet kan være av hvilken som helst størrelse eller form, og kan være orientert i forhold til hovedmetallet på hvilken som helst måte så lenge som retningen av utviklingen av reaksjonsproduktet vil være mot og vil oppsluke i det minste en del av fyllmaterialet uten vesentlig å forstyrre eller forskyve det. Fyllmaterialet kan være sammensatt av eller innbefatte hvilket som helst passende materiale, slik som keramiske og/eller metalliske fibre "whiskers", partikler, pulvere, stenger, tråder, trådduk, ildfast duk, flater, flak, nettlignende skumstruktur, fylte eller hule kuler, etc. Et særlig nyttig

- fyllmateriale er aluminiumoksid, men andre oksider og keramiske fyllmaterialer kan brukes avhengig av utgangsmaterialene og de ønskede sluttegenskaper. Volumet av fyllmaterialet kan være en løs eller bundet oppsett eller arrangement, hvilket arrangement har mellomrom, åpninger, mellomliggende rom, eller lignende, for å
- 5 gjøre fyllmaterialet permeabelt for infiltrasjonen av smeltet hovedmetall. Videre kan fyllmaterialet være homogent eller heterogent. Om ønskelig kan disse materialene være bundet med et hvilket som helst egnet bindemiddel (for.eks. Avisil PH 105, fra FMC Co.) som ikke forstyrrer reaksjonene under den foreliggende oppfinnelse eller gjenlater noen uønskede rester av biprodukter inne i det ferdige komposittproduktet.
- 10 Et fyllmateriale som vil synes å reagere i for stor utstrekning med borkarbidet eller med det smeltede metall under framgangsmåten kan belegges for å gjøre fyllmaterialet inert mot prosessmiljøet. F.eks. vil karbonfiber, dersom brukt som et fyllmateriale i forbindelse med aluminium som hovedmetallet, ha en tendens til å reagere med smeltet aluminium, men denne reaksjonen kan unngås dersom fibrene
- 15 først er belagt, f. eks. med aluminiumoksid.

- En egnet ildfast beholder inneholdende hovedmetallet og et leie eller volum av fyllmateriale blandet med borkarbid korrekt orientert for å tillate reaktiv infiltrasjon av hovedmetallet inn i fyllmateriale-leiet og korrekt utvikling av kompositten, plasseres i en smelteovn, og dette arrangementet varmes til en temperatur over
- 20 smeltepunktet for hovedmetallet. Ved disse høye temperaturene infiltrerer det smeltede hovedmetallet det permeable fyllmaterialet ved en oppsugningsprosess og reagerer med borkarbidet, for derved å danne det ønskede keramiske eller keram-metallkomposittlegemet.

- En kompositt framstilt ved utøvelse av den foreliggende oppfinnelsen er illustrert i
- 25 fig.2. Borkarbidet, sammen med hvilke som helst ønskede inerte fyllmaterialer, bearbeides til et emne med form tilsvarende den ønskede geometri på den ferdige kompositt. Hovedmetall-utgangsmaterialet 10 plasseres over emnet 20 og sammenstillingen omgis av det inerte materialet 14 i digelen 16. Den øvre overflaten 18 på hovedmetallet kan være eller er ikke eksponert. Emnet 20 kan være framstilt
- 30 ved hjelp av en rekke konvensjonelle formingsframgangsmåter for keramiske legemer (slik som uniaksial pressing, isostatisk pressing, glidestøping, utfellingsstøping, båndstøping, injeksjonsforming, trådvikling for fiberlignede materiale, etc.)

Avhengig av fyllmaterialets egenskaper kan det foretas en initiell binding av fyllmaterialepartiklene "whiskers", fibre, eller lignende, før reaktiv infiltrering, ved lett sintring eller ved bruk av forskjellige organiske eller uorganiske bindematerialer som ikke interfererer med framgangsmåten eller bidrar med uønskede biprodukter til

5 det ferdige materialet. Emnet 20 framstilles for å ha tilstrekkelig formintegritet og initiell styrke, og skal være permeabelt for tranporten av smeltet metall, og skal fortrinnsvis ha en porositet mellom 5 og 90 volumprosent, helst mellom 25 og 75 volumprosent. I tilfelle med et aluminiumhovedmetall, inkluderer egnede fyllmaterialer, f.eks, silisiumkarbid, titandiborid, aluminiumoksid og

10 aluminiumdodekarborid (blant andre), og som partikler med typisk kornstørrelse fra 15 mikrometer til 1.5 mm (14-1000 mesh), men hvilken som helst blanding av fyllmaterialer og kornstørrelser kan brukes. Emnet 20 bringes deretter i kontakt med smeltet hovedmetall på en eller flere av dets overflater i en tid tilstrekkelig til fullstendig infiltrasjon av matrisen til grenseoverflatene av emnet. Resultatet av

15 denne framgangsmåten med emnet er et keramikk-metallkomposittlegeme med form nær eller nøyaktig den samme som ønskes for det ferdige produktet, for således å minimalisere eller eliminere kostbare maskinerings- eller slipeoperasjoner.

Det er oppdaget at infiltrasjon av det permeable fyllmaterialet med hovedmetallet påskyndes ved tilstedeværelsen av et borkarbid i fyllmaterialet. En liten mengde

20 borkildemateriale har vist seg å være effektivt, mens minimum kan avhenge av et antall faktorer slik som type og partikkelstørrelse av borkarbidet, type hovedmetall, type fyllmateriale, og betingelser for framgangsmåten. Således kan store variasjoner av borkarbidkonsentrasjonen i fyllmaterialet anvendes, men jo lavere konsentrasjon av borkarbid dess høyere volumprosenten av metall i matrisen. Når det brukes svært

25 små mengder av borkarbidet, for eks. 1 til 3 vektprosent basert på totalvekten av borkarbid pluss fyllmateriale, er den resulterende matrise sammenbundet metall og en begrenset mengde av hovedmetallborid og hovedmetallkarbid dispergert i metallet. I fravær av borkarbid kan reaktiv infiltrasjon av fyllmaterialet ikke oppstå, og infiltrasjonen er ikke mulig uten spesielle framgangsmåter, slik som anvendelse av

30 eksternt trykk for å tvinge metallet inn i fyllmaterialet.

Fordi et vidt område av borkarbidkonsentrasjoner i fyllmaterialet kan brukes i framgangsmåten under den foreliggende oppfinnelsen, er det mulig å kontrollere eller

modifisere egenskapene til det ferdige produkt ved å variere konsentrasjonen av borkarbid og/eller sammensetningen i leiet. Når bare en liten mengde borkarbid er tilstede sett i forhold til mengden av hovedmetall, slik at massen innbefatter en lav tetthet med borkarbid, domineres komposittlegemets eller matrisens egenskaper av egenskapene til hovedmetallet, særlig duktilitet og seighet, fordi matrisen i hovedsak er metall. Et slikt produkt kan være fordelaktig for anvendelser ved lav eller middels temperatur. Når det brukes en stor mengde borkarbid, som for eksempel når (en) sammensetning(er) med borkarbidpartikler er tett pakket rundt et fyllmateriale eller opptar en stor prosent av rommet mellom bestanddeler av fyllmaterialet, synes egenskapene til det resulterende legemet eller matrisen å være dominert av hovedmetallborider og ethvert hovedmetallkarbid, ved at legemet eller matrisen er hårdere eller mindre duktil eller mindre seig. Dersom støkiometrien kontrolleres nøye for å oppnå i det vesentligste fullstendig omvandling av hovedmetallet, vil det resulterende produktet inneholde lite eller intet metall, som kan være fordelaktig ved høytemperaturanvendelse av produktet. I det vesentligste fullstendig konversjon av hovedmetallet kan også være vesentlig særlig i visse høytemperaturanvendelser, fordi borid-reaksjonsproduktet er mer stabilt enn borkarbid ved at borkarbid synes å ville reagere med gjenværende eller uoksidert metall, f. eks. aluminium, tilstede i produktet. Hvor det er ønskelig kan elementært karbon blandes inn i borkarbidleiet eller emnet inneholdende borkarbid og et fyllmateriale. Dette overskuddet av karbon, typisk varierende fra 5 til 10 vektprosent av det totale leie, reagerer med hovedmetallet for derved å sikre i det vesentligste fullstendig reaksjon av metallet. Denne reaksjonen av metallet med karbonet vil i stor grad avhenge av den relative mengde karbon brukt, type, f.eks. sot eller grafitt, og krystallinitet. Valg mellom disse ekstreme karakteristika kan være svært ønskelige for å møte behovene for forskjellige potensielle anvendelser for disse produktene.

Elementært bor kan også blandes inn i borkarbidleiet (inkludert et leie med fyllmateriale) for å forenkle reaktiv infiltrering, særlig når aluminium brukes som hovedmetallet. Slik innblanding reduserer kostnadene for leiet i forhold til bare bor, resulterer i dannelsen av et produkt inneholdende et borkarbid slik som aluminiumborkarbid som innehar visse egenskaper sammenlignbare med aluminiumborid, og forhindrer dannelsen av aluminiumkarbid som er ustabilt i

nærvær av fuktighet, og degraderer derfor de strukturelle egenskapene til produktet. I blandingen reagerer hovedmetallet med elementært bor for fortrinnsvis å danne et metallborid, men borforbindelsen dannes også.

Ytterligere variasjoner i karakteristika og egenskaper til kompositten kan

- 5 frambringes ved å kontrollere infiltrasjonsbetingelsene. Variabler som kan manipuleres inkluderer form og størrelse av partiklene av borkarbidmaterialet, og temperaturen og tiden for infiltrasjon. For eksempel vil reaktiv infiltrasjon innbefattende store borkarbidpartikler og minimale eksponeringstider ved lave temperaturer resultere i delvis omdannelse av borkarbid til hovedmetall-bor- og
- 10 hovedmetall-karbon-forbindelse(r). Som en følge forblir ureagert borkarbidmateriale i mikrostrukturen, som kan tilføre ønskede egenskaper til det ferdige materiale for enkelte formål. Infiltrasjon innbefattende borkarbidpartiklene, høye temperaturer og lange eksponeringstider (kanskje til og med å holde temperaturen etter infiltrasjonen er fullstendig) synes å ville favorisere i det vesentligste fullstendig konvertering av
- 15 hovedmetallet til hovedmetallboridet og karbonforbindelse(r). Fortrinnsvis er konverteringen av borkarbidet til hovedmetallboridet, hovedmetallboro-forbindelse(r) og hovedmetallkarbid minst 50% og særlig å foretrekke minst 90%. Infiltrering ved høye temperaturer (eller påfølgende høytemperaturbehandling) kan også resultere i fortetning av noen av kompositt-bestanddelene ved en sintringsprosess. I tillegg kan,
- 20 som tidligere angitt, reduksjonen av mengden av tilgjengelig hovedmetall under det nødvendige for å danne bor og karbonforbindelsen(ene) og fylle de resulterende mellomrom i materialet resultere i et porøst legeme som også kan ha nyttige anvendelser. I en slik kompositt kan porøsiteten variere fra 1 til 25 volumprosent, og av og til høyere, avhengig av flere faktorer eller betingelser spesifisert ovenfor.
- 25 Følgende eksempler illustrerer de nye reaksjonsproduktene fra dette og framgangsmåten hvormed de fremstilles. Framgangsmåten for måling av visse egenskaper til prøver framstilt for disse eksemplene var som følger:

Firepunkts bøyningstester ble utført ved romtemperatur i en modell 1123 Instron testmaskin ifølge framgangsmåter beskrevet i U.S.Army MIL-STD-1942 (MR).

- 30 Prøvene var staver som målte 3 x 4 x 50 mm. Deres strekkoverflater ble overflateslipt med et diamanthjul med finhet opp til 25 mikrometer (500 grit), og deres hjørner skråslipt for å eliminere skår og andre defekter. Bøynings-

festeapparatet i stål hadde en innvendig spennvidde på 20 mm og en utvendig spennvidde på 40 mm. Bøyningsstyrken ble beregnet fra maksimale bruddbelastninger og prøvens og festeapparatets dimensjoner ved å bruke ligninger for en elastisk bjelke.

- 5 Bruddseigheten ble bestemt ved prøving av bøyningstaver som målte 5 x 4 x 50 mm. En V-fuge med vinkel på 60° ble maskinert på midten av prøvestykkene med et 0.3 mm bredt diamantblad. Deretter ble firepunkts V-fuge-bøyningstester utført i følge den samme framgangsmåte beskrevet for bøyningsstyrkene. Tettheten ble bestemt ved veiling og måling av regulære blokker.
- 10 Elastisitetsmodulen ble bestemt med sonisk resonansteknikk, ved å bruke framgangsmåten beskrevet i ASTM C623-71. Prøvene målte omtrent 5 x 4 x 45 mm, og ble alle maskinert med en serie av diamant-skjære- og -slipeoperasjoner. Tre vibrasjonstilstander ble separat påkjent hver stav, nemlig vridningstilstanden, bøyningstilstand vinkelrett på 5 mm bredden, og bøyningstilstanden vinkelrett på 4
- 15 mm bredden. I hvert tilfelle ble den grunnleggende harmoniske resonansfrekvens bestemt. Bøyningsresonansene frembringer målinger av Youngs modul (E), og vridningsresonansen frembringer målinger av skjærmodul (G).

Hårdheten ble bestemt ved å bruke A-skalaen på en Rockwell hårdhetstester i følge framgangsmåten beskrevet i ASTM E18-84. Formålet med prøvene var å bestemme

20 en verdi for hårdheten representativ for hele kompositten heller enn til områder med de enkelte fiber.

Eksempel 1.

- Et 50.8 mm i firkant og 16 mm tykt emne ble framstilt ved blanding av 95
- 25 vektprosent B₄C (ca. 15 mikrometer/1000 grit) og 5 vektprosent av et organisk bindemiddel (Acrawax-C fra Lonza, Inc.), for så å koldpresse sammensetningen i en stålform med den speisfiserte geometrien ved 351 kg/cm². En 50.8 mm i firkant og 16 mm tykk plate av zirkonium ble plassert på toppen av, og i kontakt med det partikkelformede B₄C-emnet og hele sammenstillingen ble plassert i en grafittform.
- 30 Sammenstillingen bestående av grafittformen med dens innhold ble plassert i en motstands-oppvarmet vakuumsmelteovn tilført 2 liter/minutt strømmende argongass. Sammenstillingen ble oppvarmet fra romtemperatur til 450°C i løpet av en periode

på 2.5 timer for å brenne bort det organiske bindemidlet. Det ble så oppvarmet til en innstillingstemperatur på 1950°C i løpet av en periode på 5 timer og bibeholdt ved 1950°C i 2 timer. Sammenstillingen ble avkjølt i 5 timer før den ble fjernet fra smelteovnen.

- 5 Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, ble det ureagerte zirkoniumet mekanisk fjernet fra overflaten fra sammenstillingen ved sliping, og en pulverformet prøve av den underliggende keramiske kompositt ble samlet opp og analysert ved hjelp av røtgendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste tilstedeværelsen av ZrB_2 , ZrC , og Zr . Videre prøver avslørte at den
- 10 keramiske kompositt hadde følgende egenskaper: en gjennomsnittlig tetthet (g/cm^3) på omtrent 6.2; en elastisitetsmodul (GPa) på 380; en bøyingsfasthet (MPa) på 875; og en kritisk spenningskonsentrasjonsfaktor (bruddseighet) på 15 ($\text{MPa m}^{1/2}$).

Fig.3 er et mikrofotografi med 1000x forstørrelse av et tverrsnitt av komposittproduktet som viser ZrB_2 ved 22, ZrC ved 24, og Zr ved 26. ZrB_2 -fasen i

15 denne kompositten fremsto i form av plater, som ikke er innrettet eller tilfeldig orientert.

Eksempel 2.

- En zirkoniummetall-barre som målte 12.7 mm i diameter og 19 mm i høyden ble
- 20 omsluttet i partikkelformet borkarbid (Atlantic Equipment Engineers, Bergenfield, N.J., B_4C 99.7%, 1-5 mikron) inneholdt i en aluminiumoksiddigel. Sammenstillingen bestående av aluminiumoksiddigelen og dens innhold, ble plassert i en induksjonssmelteovn tilført $300 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ strømmende argongass. Sammenstillingen ble oppvarmet til 1800°C (målt med et optisk pyrometer) i løpet av en periode på 6
- 25 minutter og så bibeholdt ved 1800°C i 4 minutter før den fikk avkjøle seg.

Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen ble det samlet opp en pulverformet prøve av den resulterende keramiske kompositten og analysert med røtgendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste tilstedeværelse av ZrB_2 , ZrC og Zr . ZrB_2 -fasen i denne kompositten fremsto i form av plater.

Eksempel 3.

Et emne som målte 57.1 mm i firkant og 12.7 mm i tykkelse ble fremstilt ved blanding av 93 vektprosent borkarbid-partikler (B_4C) med kornstørrelse ca. 45 mikrometer (320 mesh) og 7 vektprosent av et organisk bindemiddel (Avicil PH 105 fra FMC Co.) og deretter koldpressing av blandingen i en stålform med dens speisfiserte geometri ved 703 kg/cm². En 50.8 mm i firkant og 12.7 mm tykk aluminiumlegering, betegnet 1100 ble plassert på toppen av og i kontakt med emnet av B_4C , og hele sammenstillingen ble omsluttet av aluminiumoksidpartikler (E38 Alundum fra Norton Co., ca. 0.15 mm/90 grit) inneholdt i et ildfast kar, som illustrert i fig.2.

Sammenstillingen bestående av det ildfaste karet og dets innhold, ble oppvarmet til en innstillingstempertur på 1200°C, i løpet av en 10 timers periode, i en motstandsoppvarmet vakuumsmelteovn tilført 1 liter/minutt strømmende argongass. Etter at temperaturen på 1200°C var bibeholdt i 24 timer, ble sammenstillingen avkjølt i 6 timer før den ble fjernet fra smelteovnen.

Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, ble det ureagerte aluminium på overflaten av sammenstillingen fjernet mekanisk og en liten mengde av den underliggende keramiske kompositt ble redusert til pulver. Dette pulveret ble analysert med røntgendiffraskjonsanalyse som viste tilstedeværelse av Al, B_4C , Al_2O_3 og $Al_8B_4C_7$. Videre prøver viste at den resulterende keramiske kompositt hadde følgende egenskaper: en tetthet (g/cm³) på 2.58; en elastisitetsmodul (GPa) på 189; en hårdhet (Rockwell A) på 46; en bøyningstivhet (MPa) på 254 ± 3 ; og en bruddseighet (MPa·m^{1/2}) på 10.2 ± 0.1 .

Eksempel 4.

Et emne som målte 57.1 mm i firkant og 12.7 mm i tykkelse ble fremstilt fra en homogen blanding bestående av 94 vektprosent B_4C/B (i en blanding av 50 vektprosent 45 mikrometer (320 mesh) B_4C ; og 50 vektprosent 0.4 mm (38 mikrometer) og finere B), og 6 vektprosent av et organisk bindemiddel (Avicil PH 105 fra FMC Co.) Emnet ble fremstilt ved koldpressing av blandingen i en stålform med den spesifiserte geometri ved 703 kg/cm². En 50.8 mm i firkant og 12.7 mm tykk aluminiumlegering, betegnet 1100, ble plassert på toppen av og i kontakt med

det partikkelformede emnet av B_4C/B , og hele sammenstillingen ble omsluttet av aluminiumoksidpartikler (38 Alundum fra Norton, Co., ca. 0.7 mm/(24 grit) inneholdt i et ildfast kar, som illustrert i fig.2.

5 Sammenstillingen bestående av det ildfaste karet og dets innhold ble plassert i en motstands-oppvarmet rørmelteovn tilført $300 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ strømmende argongass, oppvarmet til en innstillingstemperatur på 1200°C i løpet av en 10 timers periode, og bibeholdt ved 5200°C i 36 timer. Sammenstillingen fikk avkjøle seg i 10 timer før fjerning fra smelteovnen.

Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, ble det ureagerte aluminium
10 på overflaten av sammenstillingen fjernet mekanisk og en pulverformet prøve av den underliggende keramiske kompositt ble analysert med røntgendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste at den keramiske kompositt inneholdt Al, AlB_{12} , $Al_3B_{48}C_2$, og en uidentifisert fase, med en "d"-avstand (gitteravstand) på 2.926, 2.679, 2.087, 1.84 og 1.745 Å med relative intensiteter på henholdsvis 100, 36, 40, 20 og 73.0
15 Videre tester fastslo at kompositten hadde følgende egenskaper: en tetthet (g/cm^3) på 2.58; en elastisitetsmodul (GPa) på 215; en bøyningstivhet (MPa) på 196 ± 9 ; og en bruddseighet ($\text{MPa m}^{1/2}$) på 8.1 ± 0.3 .

Eksempel 5.

20 Et emne som målte 57.1 mm i firkant og 12.7 mm i tykkelse ble fremstilt ifølge framgangsmåten beskrevet i eksempel 1 med unntak av at den homogene blandingen her besto av 94 vektprosent B_4C/B (i en blanding av 50 vektprosent 45 mikrometer/320 mesh B_4C ; og 50 vektprosent 0.4 mm/38 mikron og finere B), og 6 vektprosent av det samme bindemidlet. En 50.8 mm i firkant og 12.7 mm tykk plate
25 av aluminiumlegering Al-10Si-3Mg (10 vektprosent Si, 3 vektprosent Mg, og resten Al) ble plassert på toppen av og i kontakt med, emnet av partikkelformet B_4C/B og hele sammenstillingen ble omsluttet av aluminiumoksidpartikler (38 Alundum fra Norton, Co, ca. 0.7 mm/24 grit) inneholdt i et ildfast kar, som illustrert i fig.2.

Sammenstillingen bestående av det ildfaste karet og dets innhold ble plassert i en
30 motstands-oppvarmet vakuumsmelteovn tilført 1 liter/minutt strømmende argongass, oppvarmet til en innstillingstemperatur på 1200°C i løpet av en 10 timers periode, og bibeholdt ved 1200°C i 12 timer. Sammenstillingen ble avkjølt i 5 timer før fjerning

fra smelteovnen.

Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, ble det ureagerte aluminium på overflaten av sammenstillingen fjernet mekanisk, og en pulverformet prøve av den underliggende keramiske kompositt ble samlet opp og analysert med røntgen-

- 5 diffraksjonsanalyse. Denne analysen viste at den keramiske kompositt inneholdt Al, Si, B_4C , AlB_{12} , Al_2O_3 , og $Al_8B_4C_7$. Videre prøver viste at kompositten hadde følgende egenskaper: en tetthet (g/cm^3) på 2.55; en elastisitetsmodul (GPa) på 213; en hårdhet (Rockwell A) på 57; en bøyningstivhet (MPa) på 231 ± 31 ; og en bruddseighet ($MPa \cdot m^{1/2}$) på 9.1 ± 0.1 .

10

Eksempel 6.

En titanmetall-barre med renhet 99.64% (kvalitet 2), som målte 15.9 mm i diameter og 19 mm i høyde, ble omsluttet i partikkelformet borkarbid (Atlantic Equipment Engineers, Bergenfield, N.J., B_4C 99.7%, 1-5 mikron) inneholdt i en aluminiumoksiddigel. Sammenstillingen bestående av aluminiumoksiddigelen og dens innhold, ble plassert i en induksjonssmeltetovn tilført $300 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ strømmende argongass. Sammenstillingen ble oppvarmet til det punkt hvor titanet smeltet (omtrent $1700-1750^\circ\text{C}$ målt med et optisk pyrometer) i løpet av en 4 minutters periode, og deretter avkjølt.

- 20 Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, ble det oppsamlet en pulverformet prøve av den resulterende keramiske kompositt og analysert med røntgendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste tilstedeværelse av TiB_2 , TiB , TiC og Ti .

- Fig.4 er et mikrofotografi med 1500x forstørrelse av et tverrsnitt av komposittproduktet som viser TiB_2 ved 28, TiB ved 30, TiC ved 32 og Ti ved 34. TiB_2 -fasen fremstod med en platelignende struktur.

Eksempel 7.

- En sylindrisk prøve av 99.64 % rent titan (kvalitet 2), som målte 15.9 mm i diameter og 19 mm i lengde, ble omsluttet av borkarbid (ca. 15 mikrometer/1000 grit) inneholdt i en aluminiumoksiddigel. Sammenstillingen bestående av aluminiumoksiddigelen og dens innhold, ble plassert i en motstandsoppvarmet

vakuumsmelteovn tilført 500 cm³/minutt strømmende argongass. Sammenstillingen ble oppvarmet til en innstillingstemperatur på 1750°C i løpet av en periode på 3 timer, og så bibeholdt ved 1750°C i 3 timer og 20 minutter.

- Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen og avkjølt, ble en
- 5 pulverformet prøve av den resulterende keramiske kompositt samlet opp og analysert med røntkendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste tilstedeværelse av TiB₂, TiC og Ti₃B₄.

- En prøve av produktet ble underkastet en Knoop mikrohårdhetsprøve som beskrevet i ASTM E384-73, ved bruk av en belastning på 200 gf, som indikerte en
- 10 mikrohårdhet på 1850-1950 kg/mm².

Eksempel 8.

- En 98.20% ren hafniummetall-barre, som målte 9.5 mm i diameter og 19 mm i høyde, ble omsluttet i partikkelformet borkarbid (opp til ca. 45 mikrometer/-325
- 15 mesh) inneholdt i en aluminiumoksiddigel. Sammenstillingen bestående av aluminiumoksiddigelen og dens innhold, ble plassert i en induksjonssmelteovn tilført 500 cm³/min. av en strømmende gass bestående av 1 volumprosent hydrogen og 99 volumprosent argon. Sammenstillingen ble oppvarmet til 2300°C (målt med et optisk pyrometer) i løpet av en periode på 8 minutter, og så avkjølt.
- 20 Etter at sammenstillingen var fjernet fra smelteovnen, viste undersøkelse av den avdekkete prøven at der var et svært rent sylindrisk hulrom hvor hafnium-barren hadde vært. Dette indikerer at formgjenskapningsevnen til dette systemet er godt. En pulverformet prøve av det keramiske komposittproduktet fremstilt i dette forsøket ble gjenvunnet og analysert med røntgendiffraksjonsanalyse. Denne analysen viste
- 25 tilstedeværelse av HfB₂, HfC, Hf og mindre mengder av B₄C.

Fig.5 er et mikrofotografi med 1500x forstørrelse av et tverrsnitt av komposittproduktet, som viser HfB₂ ved 36, HfC ved 38, B₄C ved 40 og Hf ved 42. HfB₂ hadde en platestruktur.

- Som beskrevet ovenfor kan det brukes andre hovedmetaller, forskjellige
- 30 konsentrasjoner av utgangsmaterialer og andre variasjoner slik som pakkingstetthet, formen av borkarbidpartiklene, tid og temperatur for å forandre eller kontrollere sluttproduktet. Materialer av denne typen vil være nyttige for slike anvendelser som

motor- eller rakett-komponenter.

Patentkrav.

- 5 1. Komposittmateriale omfattende en metallfase og en fase som omfatter metallholdige forbindelser, **k a r a k t e r i s e r t** ved en metallfase som omfatter zirkonium, titan og/eller hafnium; en tredimensjonalt forbundet keramisk masse som strekker seg til grensene av komposittmaterialet, idet den keramiske fasen omfatter minst ett av karbidene
- 10 zirkoniumkarbid, titankarbid og hafniumkarbid, og borider av samme, idet boridet har en plate-liknende form.
2. Komposittmateriale ifølge krav 1, **k a r a k t e r i s e r t** ved at metallfasen omfatter zirkonium, at karbidet omfatter zirkoniumkarbid og at boridet omfatter zirkoniumborid.
- 15 3. Komposittmateriale ifølge krav 1 eller 2, **k a r a k t e r i s e r t** ved at kompositten har en bruddseighet på minst 12 MPa·m^{1/2}.
4. Framgangsmåte for framstilling av et selvbærende legeme, hvor et basismetall varmes til en temperatur over dets smeltepunkt for å danne et smeltet legeme av
- 20 basismetall, **k a r a k t e r i s e r t** ved at
- a) varmetrinnet utføres i en hovedsakelig inert atmosfære,
- b) legemet av smeltet basismetall kontaktes med en masse omfattende borkarbid og valgfritt bor,
- 25 c) temperaturen opprettholdes i en tid tilstrekkelig til å tillate infiltrering av smeltet basismetall inn i massen og tillate reaksjon mellom det smeltete basismetallet og borkarbidet og valgfritt bor for å danne en eller flere borholdige forbindelser, og valgfritt en eller flere metall-karbon-holdige forbindelser og/eller bor-karbon-holdige forbindelser, og
- 30 d) infiltreringen og reaksjonen fortsettes i en tid tilstrekkelig til å framstille det selvbærende legemet omfattende en eller flere basismetall-bor-holdige forbindelser og valgfritt en eller flere basismetall-karbon-holdige forbindelser, bor-karbon-holdige

forbindelser og/eller ureagert metall.

5. Framgangsmåte ifølge krav 4,

k a r a k t e r i s e r t ved at massen omfattende borkarbid og valgfritt bor blandes med et inert fyllmateriale, hvorved infiltreringen og reaksjonen tillates å finne sted

5 inn i massen for å innhulle fylleren og for å framstille en kompositt som det søkte selvbærende legemet.

6. Framgangsmåte ifølge krav 4 eller 5,

k a r a k t e r i s e r t ved at basismetallet velges i form av Al, Ti, Zr, Si, Hf, La, Fe, Ca, V, Nb og/eller Be.

10 7. Framgangsmåte ifølge et av kravene 4 til 6,

k a r a k t e r i s e r t ved at reaksjonen gjennomføres ufullstendig for å framstille en kompositt som omfatter ureagert basismetall og en eller flere borholdige basismetallforbindelser og valgfritt en eller flere karbonholdige basismetallforbindelser og/eller bor-karbon-holdige basismetallforbindelser.

15 8. Framgangsmåte ifølge krav 4 eller 5,

k a r a k t e r i s e r t ved at borkarbidet tilsettes i minst en støkiometrisk mengde med hensyn til basismetallet infiltrert inn i massen og at reaksjonen fortsettes i en tid tilstrekkelig til å forbruke hovedsakelig alt basismetall.

9. Framgangsmåte ifølge et av kravene 4 til 8,

20 **k a r a k t e r i s e r t** ved at massen forut for infiltrering og reaksjon formes med en bestemt geometri, hvoretter den reaktive infiltreringen resulterer i et selvbærende legeme med samme geometri som den formete massen.

10. Framgangsmåte ifølge et av kravene 5 til 9,

k a r a k t e r i s e r t ved at fylleren velges i form av fibre, whiskers/hår,

25 partikler, pulver, staver, tråder, fiberduker, ildfaste duker, nettfarget skum, plater, oblater, kompakte kuler og/eller hule sfærer.

11. Framgangsmåte ifølge et av kravene 5 til 10,

k a r a k t e r i s e r t ved at fylleren forsynes med et beskyttende belegg før infiltrering og reaksjon.

30 12. Framgangsmåte ifølge et av kravene 5 til 11,

k a r a k t e r i s e r t ved at fylleren velges i form av alumina og/eller karbon forsynt med et beskyttende belegg.

13. Framgangsmåte ifølge et av kravene 4 eller 5,
k a r a k t e r i s e r t ved at karbon innarbeides i massen omfattende borkarbid og
valgfritt fyllmateriale.

14. Framgangsmåte ifølge krav 13,
5 k a r a k t e r i s e r t ved at karbon innarbeides i massen i en mengde av 5 til 10
vektprosent av massen omfattende borkarbid/fyllmateriale.

176397

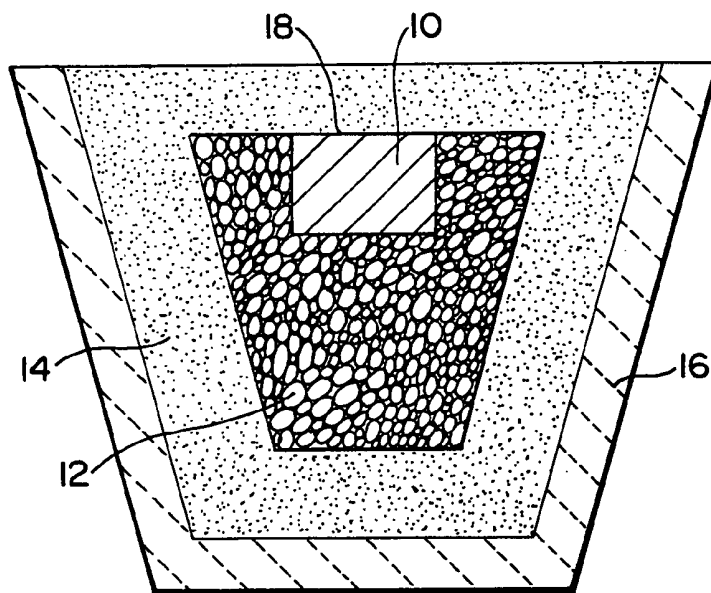


Fig. 1

176397

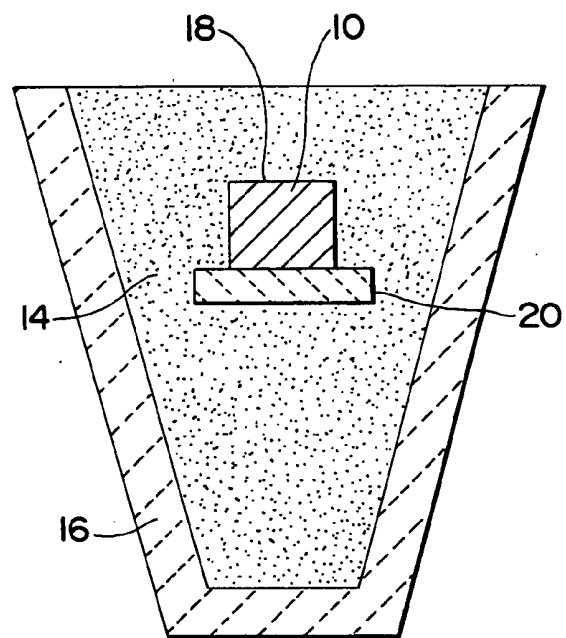


Fig. 2

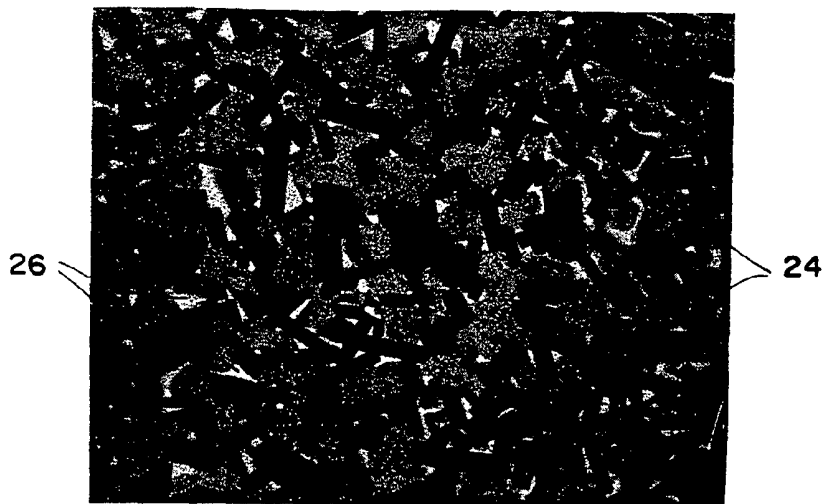


Fig. 3

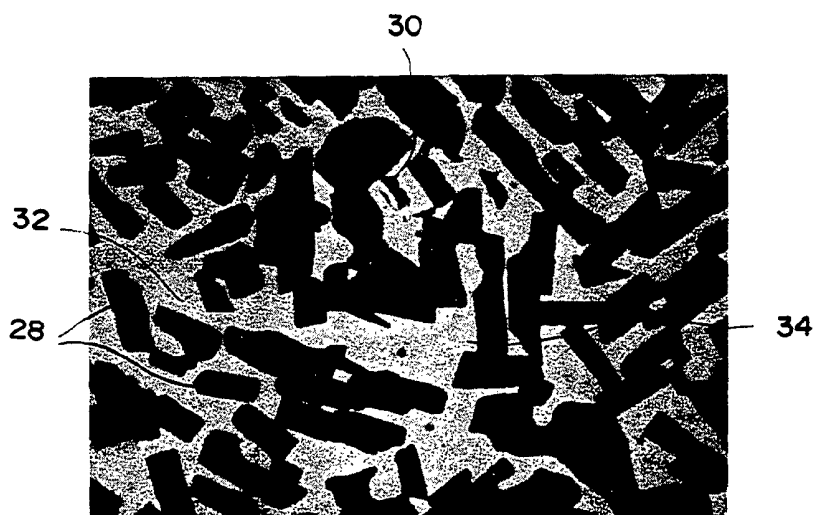


Fig. 4

176397

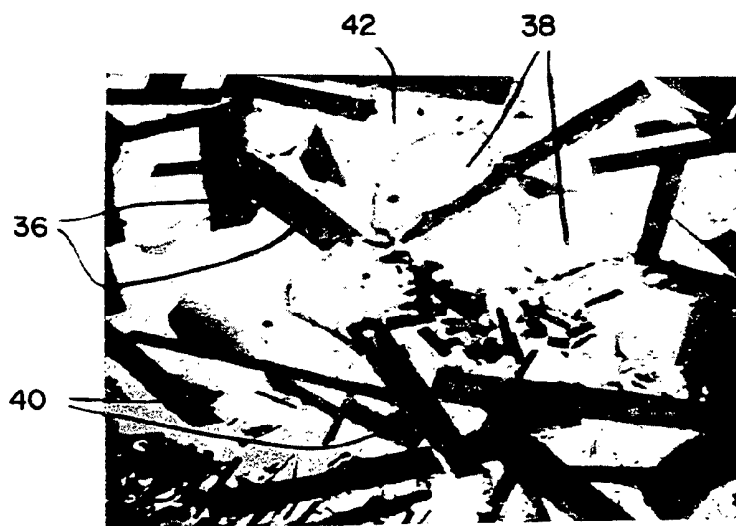


Fig. 5