

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 885927 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **885927**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C04B 35/653

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.12.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.12.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.06.1989**

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

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

23.12.1987 US 137397

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Claar, Terry Dennis, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Schiroky, Gerhard Hans, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Pochopien, Kevin Peter, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

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

Menetelmä keraamisten sekarakenteiden ominaisuuksien tuottamiseksi ja modifioimiseksi

Förfarande för producering och modifiering av egenskaperna hos keramiska sammansatta kroppar

Menetelmä itsekantavan keraamisen kappaleen tuottamiseksi
sekä itsekantava keraaminen kappale
Förfarande för producering av en självbärande keramisk kropp
samt självbärande keramisk kropp

5

Keksinnön kohteena on menetelmä itsekantavan keraamisen kappaleen tuottamiseksi sekä itsekantava keraaminen kappale.

- 10 Tämän keksinnön kohteena on yleisesti ottaen uusi menetelmä keraamisen sekarakennekappaleen, kuten ZrB_2 -ZrC-Zr -sekarakennekappaleen, valmistamiseksi (johon kappaleeseen viitataan tämän jälkeen "ZBC"-sekarakennekappaleena). Tarkemmin sanottuna tämän keksinnön kohteena on menetelmä keraamisen sekarakennekappaleen saatavien ominaisuuksien muuntamiseksi
- 15 minimoimalla sekarakennekappaleessa olevan huokoisuuden määrä. Sekarakennekappale käsittää yhden tai useamman booria sisältävän yhdisteen (esim. boridin tai boridin ja karbidin), joka on valmistettu suodattamalla sula perusmetalli reaktiivisesti boorikarbidin sisältävään petiin tai massaan, sekä valinnaisesti yhden tai useamman inerttisen täyteai-
- 20 neen kappaleen muodostamiseksi. Painotetaan erityisesti sitä, että muunnetaan ZBC-sekarakennekappaleen ominaisuuksia (eli suodatetaan reaktiivisesti boorikarbidin sisältävä massa sirkoniumperusmetallin kanssa). Tässä yhteydessä esitettyjen menetelmien uskotaan kuitenkin koskevan yleisesti useita erilaisia perusmetalleja.
- 25 Viime vuosina on esiintynyt yhä lisääntyvää mielenkiintoa käyttää keramiikkaa rakennesovelluksiin, joissa on käytetty aikaisemmin metalleja. Sysäyksenä tälle mielenkiinnolle on ollut keramiikan paremmuus metalleihin verrattuna liittyen tiettyihin ominaisuuksiin, joita ovat esimerkiksi ruostumisenkestävyys, lujuus, kulumisenkestävyys, kimmomoduuli ja tulenkesto-ominaisuudet.
- 30

- 35 Päärajoituksena keramiikan käyttämiselle tällaisiin tarkoituksiin on ollut kuitenkin toivottujen keraamisten rakenteiden käytettävyyys ja tuottamiskustannukset. Keraamisten boridikappaleiden tuottaminen esimerkiksi kuumapuristamalla, reaktiosintraamalla ja reaktiokuumapuristamalla on hyvin tunnettua. Vaikka on saavutettu rajoitettua menestystä tuotettaessa keraamisia boridikappaleita yllämainittujen menetelmien

mukaisesti, tarvitaan yhä tehokkaampi ja taloudellisempi menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa tiheitä boridia sisältäviä materiaaleja.

Toinen päärajoitus käyttää keramiikkaa rakennesovelluksiin on lisäksi
5 se, että keramiikalta puuttuu yleisesti lujuus (eli vahingoittumisen-
kestävyys tai murtolujuus). Tällainen lujuuden puute johtaa yleensä
äkilliseen, helposti syntyvään, katastrofaaliseen keramiikan luhistumi-
seen käyttökohteissa, joihin liittyy melko lieviä vetojännityksiä. Tämä
lujuuden puute on erityisen yleinen monoliittisissä keraamisissa bori-
10 dikappaleissa.

Yksi keino voittaa yllämainittu ongelma on ollut yritys käyttää kera-
miikkaa yhdessä metallien kanssa, esimerkiksi kermetteinä tai metalli-
matriisin yhdisteinä. Tämän tunnetun lähestymistavan tavoitteena on
15 saada aikaan keramiikan parhaiden ominaisuuksien (esim. lujuus ja/tai
jäykkyys) ja metallin parhaiden ominaisuuksien (esim. venyvyys) yhdis-
telmä. Vaikka on saavutettukin jonkinlaista yleistä menestystä kermet-
tien alueella tuotettaessa boridiyhdisteitä, on kuitenkin olemassa
tarve saada aikaan tehokkaampia ja taloudellisempia menetelmiä boridia
20 sisältävien materiaalien valmistamiseksi.

Monia yllämainittuja ongelmia, jotka liittyvät boridia sisältävien
materiaalien tuottamiseen, on käsitelty US-patentissa 4,940,679, nimil-
lä Danny R. White, Michael K. Aghajanian ja T. Dennis Claar 15.7.1987
25 ja nimeltään "Menetelmä itsekantavien kappaleiden valmistamiseksi ja
menetelmällä tehdyt tuotteet". US-patentin 4,940,679 asiasisältöön
viitataan tämän hakemuksen yhteydessä.

Seuraavia määritelmiä käytettiin US-patentissa 4,940,679 ja ne pätevät
30 myös tämän hakemuksen yhteydessä.

"Perusmetalli" viittaa siihen metalliin (esim. sirkoniumiin), joka on
esiaste monikiteiselle hapettumisreaktiotuotteelle, eli perusmetallin
boridille tai muulle perusmetallin booriyhdisteelle, ja sisältää tämän
35 metallin puhtaana tai suhteellisen puhtaana metallina, kaupallisesti
saatavana metallina epäpuhtauksineen ja/tai siihen lisättyine ainesosi-

neen ja seoksena, jossa tämän metalliesiaste on pääainesosa; ja kun tietty metalli mainitaan perusmetallina (esim. sirkonium), tunnistettu metalli tulisi tulkita tämän määritelmän mukaisesti, ellei tekstin asiasisältö muuta osoita.

5

"Perusmetallin boridi" ja "perusmetallin booriyhdisteet" tarkoittavat booria sisältävää reaktiotuotetta, joka on muodostettu boorikarbidin ja perusmetallin välisellä reaktiolla ja sisältää boorin binaarisen yhdisteen perusmetallin kanssa sekä tertiaarisia tai korkeamman asteen yhdisteitä.

10

"Perusmetallin karbidi" tarkoittaa hiiltä sisältävää reaktiotuotetta, joka on muodostettu boorikarbidin ja perusmetallin välisellä reaktiolla.

15

Lyhyenä yhteenvetona US-patenttiin 4,940,679 liittyen todettakoon, että itsekantavia keraamisia kappaleita tuotetaan käyttämällä hyväksi perusmetallin suodattumista ja reaktioprosessia (eli reaktiivista suodattumista) boorikarbidin yhteydessä. Tarkemmin sanottuna boorikarbidin peti tai massa suodatetaan sulalla perusmetallilla, ja peti voi koostua kokonaan boorikarbidista, mikä johtaa itsekantavaan kappaleeseen, joka käsittää yhden tai useamman perusmetallin booria sisältävän yhdisteen, joka yhdiste sisältää perusmetallin boridia tai perusmetallin boorikarbidia tai molempia, ja joka voi sisältää myös perusmetallin karbidia.

20

On myös esitetty, että suodatettava boorikarbidin massa voi sisältää myös yhtä tai useampaa boorikarbidin kanssa sekoitettua inerttistä täyteainetta. Yhdistämällä siis inerttistä täyteainetta saadaan sekarakennekappale, jonka matriisi on tuotettu perusmetallin reaktiivisella suodattamisella, joka sanottu matriisi käsittää ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen, ja matriisi voi sisältää myös perusmetallin karbidin, joka matriisi sulkee sisäänsä inerttistä täyteainetta. Lisäksi huomautetaan, että lopullinen sekarakennekappaletuote voi kummassakin yllämainitussa suoritusmuodossa (eli täyteaineen kanssa tai ilman täyteainetta) sisältää jäännösmetallia ainakin yhtenä alkuperäisen perusmetallin metallisena ainesosana.

25

30

35

Yleisesti esitetyssä US-patentin 4,940,679 menetelmässä boorikarbidin käsittävä massa sijoitetaan sulan metallin tai metalliseoksen massan viereen tai sen kanssa kosketukseen, joka metalli tai metalliseos sulatetaan olennaisesti inerttisessä ympäristössä tietyllä lämpötila-alueella. Sula metalli suodattuu boorikarbidin massaan ja reagoi boorikarbidin kanssa muodostaen ainakin yhden reaktiotuotteen. Boorikarbidi pelkistyy ainakin osaksi sulalla perusmetallilla muodostaen näin perusmetallin booria sisältävän yhdisteen (eli perusmetallin boridin ja/tai booriyhdisteen prosessin lämpötilaolosuhteissa). Tuotetaan myös tyypillisesti perusmetallin karbidia, ja tietyissä tapauksissa tuotetaan myös perusmetallin boorikarbidia. Ainakin osa reaktiotuotteesta pidetään kosketuksessa metallin kanssa, ja sula metalli vetäytyy tai kulkeutuu kohti reagoimatonta boorikarbidia sydän- tai kapillaarireaktion avulla. Tämä kulkeutunut metalli muodostaa lisää perusmetallia, boridia, karbidia ja/tai boorikarbidia, ja keraamisen kappaleen muodostamista tai kehittämistä jatketaan, kunnes joko perusmetalli tai boorikarbidi on kulunut loppuun, tai kunnes reaktiolämpötilaa on muutettu siten, että se on reaktiolämpötila-alueen ulkopuolella. Saatava rakenne käsittää yhtä tai useampaa perusmetallin boridia, perusmetallin booriyhdistettä, perusmetallin karbidia, metallia (jonka on US-patentin 4,940,679 mukaisesti tarkoitettu sisältävän seoksia ja metallien välisiä yhdisteitä) tai tyhjiöitä tai mitä tahansa näiden yhdistelmiä. Nämä useat faasit voivat olla lisäksi yhdistyneitä tai yhdistymättömiä yhdessä tai useassa ulottuvuudessa läpi koko kappaleen. Booria sisältävien yhdisteiden (eli boridi- ja booriyhdisteiden), hiiltä sisältävien yhdisteiden ja metallifaasien lopullisia tilavuusosia sekä yhdentyvyyden asetta voidaan säädellä vaihtamalla yhtä tai useampaa olosuhdetta, kuten boorikarbidimassan alkutiheys, boorikarbidin ja perusmetallin suhteelliset määrät, perusmetallin seokset, boorikarbidin laimentaminen täyteaineella, lämpötila ja aika.

US-patentissa 4,940,679 käytetty tyypillinen ympäristö tai kaasukehä oli suhteellisen inerttinen tai reagoimaton prosessiolosuhteissa. Selvitettiin erityisesti se, että esimerkiksi argonkaasu tai tyhjö olisivat sopivia prosessikaasukehiä. Selvitettiin lisäksi, että kun sirkoniumia käytettiin perusmetallina, saatava sekarakenne käsitti sir-

koniumdiboridin, sirkoniumkarbidin ja jäännössirkoniummetallin. Selvitettiin myös, että kun prosessissa käytettiin alumiiniperusmetallia, saatiin tulokseksi alumiiniboorikarbida, kuten $\text{Al}_3\text{B}_4\text{C}_2$, $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ ja/tai $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$, alumiini-perusmetallin ja perusmetallin muiden reagoimattomien
 5 hapettumattomien ainesosien jäädessä jäljelle. Muita perusmetalleja, jotka esitettiin sopiviksi käytettäviksi prosessiolosuhteiden yhteydessä, olivat pii, titaani, hafnium, lantaani, rauta, kalsium, vanaadiini, niobium, magnesium ja beryllium.

10 On kuitenkin havaittu, että kun sirkoniummetallia käytetään perusmetallina, saatavilla ZrB_2 - ZrC - Zr -sekarakenteilla on ei-toivottava määrä huokoisuutta, joka sijaitsee ainakin niiden osassa.

Tämä keksintö on kehitetty yllämainittujen seikkojen vuoksi ja aikaisemman tekniikan tason ongelmien voittamiseksi.
 15

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäinen suoritusmuoto on tunnettu siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

20 valitaan perusmetalli;

kuumennetaan perusmetalli olennaisesti inerttisessä kaasukehässä sulamispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan metallin massan muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen
 25 boorikarbida käsittävän massan kanssa ja ainakin yhden lisäaineen kanssa, joka valitaan tantalikarbidin, sirkoniumkarbidin ja sirkoniumdiboridin muodostavasta ryhmästä;

pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli
 30 voi suodattua massaansa ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikarbidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi;

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi
 sanottu itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin
 35 booria sisältävän yhdisteen.

Keksinnön mukaisen menetelmän toinen suoritusmuoto on tunnettu siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

5 valitaan sirkoniumsieniperusmetalli, joka sirkoniumsieniperusmetalli sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa painoon nähden;

kuumennetaan sanottu sirkoniumsieniperusmetalli olennaisesti inerttissä kaasukehässä sulamispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan perusmetallin massan muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen boorikarbidia käsittävän massan kanssa;

10 pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli voi suodattua massaan ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikarbidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi;

15 ja

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi sanottu itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin booria sisältävän yhdisteen.

20

Keksinnön mukaisen menetelmän kolmas suoritusmuoto on tunnettu siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

25 valitaan sirkoniumsieniperusmetalli, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa painoon nähden;

kuumennetaan perusmetalli olennaisesti inerttisessä ilmakehässä sulamispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan perusmetallin massan muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen boorikarbidia käsittävän massan kanssa sekä ainakin yhden lisäaineen kanssa, joka valitaan tantalikarbidin, sirkoniumkarbidin ja sirkoniumboridin muodostavasta ryhmästä, jotka lisäaineet ovat läsnä ainakin 5-50 painoprosentin määrässä suodatettavan massan kokonaispainosta;

35 pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli voi suodattua massaan ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikar-

bidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi;
ja

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi
5 itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin booria
sisältävän yhdisteen.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu tuote on tunnettu siitä,
10 että se käsittää sirkoniumia, joka sisältää vähemmän kuin 1000 ppm
tinaa ja kolmiulotteisesti kytketyn keraamisen faasin, joka ulottuu
sekarakennekappaleen rajoihin, mainitun keraamisen faasin käsittäessä
sirkoniumboridin, jonka boridin rakenne on levymäinen, ja keraaminen
faasi käsittää valinnaisesti sirkoniumkarbidin ja joka itsekantava
15 kappale sisältää sellaisen määrän huokoisuutta, joka on pienempi kuin
se huokosmäärä, joka sisältyisi muuten identtisellä menetelmällä tuo-
tettuun itsekantavaan kappaleeseen, mutta joka suoritetaan ilman mai-
nittua ainakin yhtä lisäainetta, tai joka suoritetaan muulla sirkonium-
perusmetallilla, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa
20 painoonsa nähden.

Keksinnön avulla saadaan aikaan menetelmä, jonka avulla vähennetään
sekarakennekappaleessa olevan huokoisuuden määrää. Tarkemmin sanottuna
huokoisuuden määrää voidaan vähentää käyttämällä hyväksi ainakin
25 kahta erilaista menetelmää joko yksin tai yhdessä. Ensimmäisen mene-
telmän mukaisesti sekoitetaan ainakin yksi tantalikarbidi, sirkonium-
karbidi ja/tai sirkoniumdiboridi boorikarbidimateriaalin läpäisevän
massan kanssa ennen kuin massa suodatetaan reaktiivisesti perusmetallin
kanssa. Toisessa menetelmässä käytetään hyväksi tiettyä sirkoniumperus-
30 metallia perusmetallina ZBC-sekarakennekappaleen muodostamiseksi. Vä-
hentämällä huokoisuuden määrää esimerkiksi ZBC-sekarakennekappaleesta
työstämisen määrää, jota tarvitaan ei-toivotun huokoisuuden poistami-
seen, voidaan vähentää tai se voidaan eliminoida kokonaan.

35 Keksinnön ensimmäisen piirteen mukaisesti tantalikarbidi (TaC), sir-
koniumkarbidi (ZrC) ja/tai sirkoniumdiboridi (ZrB₂) voidaan sekoittaa

laajasti ottaen B_4C -materiaalin kanssa läpäisevän massan muodostamiseksi, joka suodatetaan reaktiivisesti. Yllämainitut lisäaineet voidaan lisätä määrässä, joka on noin 5-50 painoprosenttia. Kun raaka-aineet on sekoitettu keskenään, ne kuivapuristetaan esimuotin muodostamiseksi

5 US-patentin 4,940,679 selvityksen mukaisesti.

Lisäksi keksinnön toisen piirteen mukaisesti sirkoniumsienimetallia, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa painoon nähden tinaa ja suositeltavasti vähemmän kuin 500 miljoonasosaa painoon nähden tinaa,

10 lisättynä epäpuhtautena, voidaan käyttää hyväksi perusmetallina US-patentissa 4,940,679 esitetyn perusmetallin sijasta, joka sisälsi noin 1000-2000 miljoonasosaa painoon nähden tinaa. Käyttämällä hyväksi jompaakumpaa yleisesti esitettyä menetelmää voidaan muodostaa sekarakennepale, jossa on pienempi määrä huokoisuutta.

15

Muitakin lisäaineita voidaan sekoittaa lisäksi yksin tai yhdessä B_4C -materiaalin kanssa saatavan sekarakennekappaleen ominaisuuksien muuntamiseksi. Erityisesti sellaisia lisäaineita kuin VC, NbC, WC, W_2B_5 ja Mo_2B_5 voidaan yhdistää B_4C -materiaalin kanssa suhteessa noin 5-50 painoprosenttia ennen B_4C -materiaalin reaktiivista suodattamista. Nämä

20 lisäaineet sekä ylläesitetyt lisäaineet (eli TaC, ZrC ja ZrB_2) voivat vaikuttaa sellaisiin ominaisuuksiin kuin lujuus, kimmomoduuli, tiheys ja raekoko.

25 Tulisi ymmärtää, että vaikka yllämainittuja lisäaineita on käsitelty niiden "puhtaiden" kemiallisten kaavojen mukaisesti, jonkinlaiset epäpuhtauden tasot ovat hyväksyttäviä silloin, kun epäpuhtaudet eivät häiritse keksinnön prosesseja tai tuota ei-toivottuja sivutuotteita lopulliseen materiaaliin.

30

Painotetaan lisäksi ZBC-sekarakennekappaleen ominaisuuksien parantamista (eli suodatetaan reaktiivisesti boorikarbidin sisältävä massa sirkoniumperusmetallin kanssa). Tässä yhteydessä esitettyjen menetelmien uskotaan kuitenkin koskevan yleisesti useita erilaisia perusmetalleja.

35

Kuvio 1 on kaaviomainen poikkileikkauksellinen pystykuva, jossa esitetään muunnettu B_4C -esimuotti 2 sirkoniumperusmetallin 3 harkon kanssa kosketuksessa, jotka molemmat on sijoitettu tulenkestävään astiaan 1; ja

5

Kuvio 2 on kaaviomainen poikkileikkauksellinen pystykuva, jossa esitetään B_4C -esimuotti 2 sirkoniumsieniperusmetallin 3 kanssa kosketuksessa, jotka molemmat on sijoitettu tulenkestävään astiaan 1.

- 10 Tämän keksinnön kohteena ovat menetelmät sekarakennekappaleen mekaanisten ominaisuuksien muuntamiseksi, joka sekarakennekappale on tuotettu suodattamalla perusmetalli reaktiivisesti boorikarbidin sisältävään massaan. Yhdistämällä esimerkiksi ainakin yksi lisäaine boorikarbidimateriaalin kanssa voidaan säätää mekaanisia huokoisuusominaisuuksia. Kuten US-patentissa 4,940,679 on esitetty, boorikarbidiesimuotti voidaan valmistaa useilla erilaisilla, tavanomaisilla keraamisen kappaleen muodostusmenetelmillä, joita ovat esimerkiksi yksiakselinen puristus, isostaattinen puristus, liukuvalu, sedimenttivalu, nauhavalu, ruiskupuristus, kuitumateriaalien säiekäämintä, jne. Esitetään lisäksi, että esimuotin käsittävän materiaalin alkuperäinen sitominen ennen reaktiivista suodattamista voi tapahtua esimerkiksi materiaalien kevyellä sintrauksella tai käyttämällä erilaisia orgaanisia tai epäorgaanisia sideaineita, jotka eivät häiritse prosessia tai tuota ei-toivottuja sivutuotteita lopulliseen materiaaliin. On havaittu, että yhdistämällä ainakin yksi materiaali seuraavasta materiaalityypistä (eli lisäaineista) boorikarbidimateriaalin kanssa voi tapahtua saatavan sekarakennekappaleen ominaisuuksien muuntuminen. Sellaisia lisäaineita kuin TaC , ZrC ja/tai ZrB_2 voidaan yhdistää boorikarbidimateriaalin kanssa ja muotoilla tai muodostaa siten, että saadaan aikaan esimuotti, jolla on riittävä muodon integriteetti ja raakalujuus; joka on läpäisevä sulan perusmetallin kululle; jonka huokoisuus on noin 5-90 tilavuusprosenttia ja suositeltavasti noin 25-75 tilavuusprosenttia. Esitetään lisäksi, että muitakin materiaaleja, kuten piitä, karbidia, titaaniboridia, alumiinioksidia ja alumiinidodekaboriidia, voidaan yhdistää boorikarbidiesimuotin kanssa. Näitä materiaaleja voidaan käyttää myös hyväksi täyte-aineina, kunhan ne eivät vaikuta negatiivisesti sekarakennekappa-

leen mekaanisiin ominaisuuksiin tai sekarakennekappaleen prosessointiin.

Noudattamalla US-patentissa 4,940,679 esitettyjä yleisiä prosessointimenetelmiä ja käyttämällä hyväksi tämän hakemuksen kuvion 1 mukaista koostetta on havaittu, että sekarakennekappaleessa olevan huokoisuuden määrää voidaan vähentää (eli voidaan saavuttaa suurempi tiheys). Sekoittamalla tarkemmin sanottuna noin 5-50 painoprosenttia TaC:tä, ZrC:tä tai ZrB₂:ta, joiden puhtaustaso on ainakin noin 99 %, boorikarbidimateriaalin ja sopivan sideaineen, kuten orgaanisen tai epäorgaanisen sideaineen, kanssa ja muodostamalla esimuotti US-patentissa 4,940,679 esitettyjen menetelmien mukaisesti sekä suodattamalla tämän jälkeen sula sirkoniumperusmetalli reaktiivisesti boorikarbidiesimuottiin, saatavassa ZBC-sekarakennekappaleessa olevan huokoisuuden määrää, jossa sekarakennekappaleessa ei käytetä hyväksi yllämainittuja täyteaineita, voidaan vähentää.

Seuraavaksi esitetään esimerkkejä tämän keksinnön ensimmäisestä piirteestä. Esimerkkien tarkoituksena on havainnollistaa vaikutuksia, jotka toteutuvat lisäämällä TaC:tä, ZrC:tä tai ZrB₂:ta boorikarbidimateriaaliin ennen kuin siihen suodatetaan reaktiivisesti sirkoniumperusmetalli.

Esimerkit 1-3

Halkaisijaltaan 2,54 cm (1 tuuma) ja 0,95 cm (3/8 tuumaa) paksu boorikarbidin esimuotti valmistettiin sekoittamalla noin 85 painoprosenttia B₄C:tä (raekoko 1000, (= n. 12 mikronia), ESK), noin 5 painoprosenttia orgaanista sideainetta (Acrawax-C, Lonza, Inc.) ja noin 10 painoprosenttia TaC:tä (Atlantic Equipment Engineers). Seos sijoitettiin teräsmuottiin ja kuivapuristettiin noin 13,8 MPa (2000 psi:n) paineessa. Kuten kuviossa 1 on esitetty, esimuotti 2 sijoitettiin grafiittisen tulenkestävän astian 1 (joka oli valmistettu Union Carbide:n Grade ATJ-grafiitista) pohjaosaan ja sisällytettiin kosketukseen sirkoniumperusmetalliharkon kanssa (Grade 702 Zr-seos, Teledyne Wah Chang Albany).

(Grade 702 Zr-seos käsittää vähintään 99,2 p-% sirkoniumia ja hafniumia ja enintään 4,5 p-% hafniumia ja lisäksi pienempiä määriä rautaa, vetyä, typpeä, hiiltä ja happea.) Grafiittinen tulenkestävä astia yhdessä sisältönsä kanssa sijoitettiin säädettävään kaasukehävastuskuumennettavaan uuniin. Uunin ilmakehä oli argon (Matheson Gas Products, Inc).

5 Uuni tyhjennettiin ensin huoneen lämpötilassa paineeseen 1,3 Pa (1×10^{-2} Torr) ja täytettiin uudelleen argonilla. Uuni tyhjennettiin tämän jälkeen paineeseen noin 1,3 Pa (1×10^{-2} Torr) ja kuumennettiin sitten suunnilleen huoneen lämpötilasta noin 250 °C:en lämpötilaan noin

10 30 minuutin aikana. Uuni kuumennettiin sen jälkeen noin 250 °C:sta noin 450 °C:en nopeudella 100 °C per tunti. Uuni täytettiin uudelleen argonilla, joka jäi virtaamaan nopeudella noin 0,5 litraa minuutissa ja jota pidettiin yllä noin 13,8 kPa (2 psi:n) paineessa. Uuni kuumennettiin noin 1950 °C:en lämpötilaan kahden tunnin aikana, ja uunin lämpö-

15 tila pidettiin 1950 °C:ssa noin kahden tunnin ajan. Tämän jälkeen uunia jäähdytettiin noin viiden tunnin ajan. Jäähdyttämisen jälkeen muodostunut ZBC-sekarakenne poistettiin uunista.

Saatu ZBC-sekarakennekappale tutkittiin ja havaittiin, että ZBC-sekarakennekappaleen pohjan yksineljäosassa olevan huokoisuuden määrä (eli kappaleen osuus, joka oli alussa etäimpänä perusmetallin harkosta) oli vähentynyt suhteessa vastaavalla menetelmällä tuotettujen ZBC-sekarakenteiden huokoisuuden määrään (eli kaikki vaiheet olivat samoja lukuunottamatta TaC:n läsnäoloa esimuotissa). Yksityiskohtaisemmin sanot-

20 tuna ZBC-sekarakennekappaleet, jotka oli tuotettu sisällyttämättä TaC:tä esimuottiin, sisälsivät tyypillisesti huomattavan määrän huokoisuutta esimuotin 2 pohjapinnan ja tulenkestävän astian 1 välisellä rajapinnalla 4. Tällainen huokoisuus eliminoitui kuitenkin olennaisesti sovellettaessa tämän keksinnön mukaisia menetelmiä.

30 Ylläesitettyjä menetelmiä noudatettiin tarkasti lukuunottamatta sitä, että TaC:n sijasta lisäaineina boorikarbidiesimuotille käytettiin ZrC:tä ja ZrB₂:ta. Tarkemmin sanottuna ZrC ja ZrB₂ (Atlantic Equipment Engineers) lisättiin yksittäin boorikarbidimateriaaliin, joka muodosti

35 esimuotin noin 10 painoprosentin määrässä. Kun esimerkissä 1 esitettyjä

prosessointivaiheita oli noudatettu, havaittiin, että saatavien ZBC-sekarakennekappaleiden huokoisuus eliminoitui olennaisesti.

Tämän keksinnön toinen piirre liittyy huokoisuuden täydelliseen eli-
 5 minoimiseen, jota huokoisuutta esiintyy boorikarbidiesimuotin ja grafiittisen tulenkestävän astian välisellä rajapinnalla, käyttämällä erilaista perusmetallisirkoniummetallin seosta kuin mitä on käytetty ylläolevissa esimerkeissä ja US-patentissa 4,940,679 käytettyä seosta. Tarkemmin sanottuna ylläolevissa esimerkeissä ja US-patentissa
 10 4,940,679 esitetään kaupallisesti saatavan Grade 702 -sirkoniumseoksen käyttäminen. On kuitenkin yllättävästi havaittu, että Grade 702 -seoksen käyttäminen voi olla haitallista saatavalle ZBC-sekarakennekappaleelle, koska Grade 702 -seos sisältää noin 0,1-0,2 painoprosenttia tinaa (eli 1000-2000 miljoonasosaa tinaa painoon nähden). Tällaisten
 15 tinamäärien on havaittu olevan ei-toivottavia, koska on selvinnyt, että kun B_4C -esimuotti suodattuu reaktiivisesti Grade 702 -perusmetalliseoksella, suodattumisrintamassa oleva metallin vyöhyke rikastuu tinaan. Tämä tinarikkaan metallin vyöhyke tai kerros keräytyy rajapintaan tai sen viereen, joka on olemassa B_4C -esimuotin pohjan ja grafiittisen
 20 tulenkestävän astian välissä (eli kuviossa 1 esitetyn rajapinnassa tai sen vieressä). On selvää, että tämä ohut tinakerros haihtuu rajapinnassa 4, mikä johtaa ZBC-sekarakennekappaleen huokoisuuteen. Tämä ongelma voidaan poistaa käyttämällä hyväksi sirkoniumsieniperusmetallia, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa sen painoon nähden ja
 25 suositeltavasti vähemmän kuin 500 miljoonasosaa tinaa painoon nähden. Käyttämällä näin ollen hyväksi sirkoniumsieniperusmetallia (Teledyne Wah Chang Albany), jonka tinapitoisuus on noin 200 miljoonasosaa, rajapintaan 4 tuotetun huokoisuuden määrä eliminoituu täysin. Tätä myötä hiomiseen tai työstämiseen liittyvät kustannukset voidaan eliminoida.

30 Seuraavassa esitetään esimerkki tämän keksinnön mukaisesta toisesta piirteestä. Esimerkin tarkoituksena on havainnollistaa erilaisia vaikutuksia, jotka liittyvät siihen, että sirkoniumsieniperusmetallia käytetään boorikarbidiesimuotin reaktiiviseen suodattamiseen.

Esimerkki 4

Valmistettiin boorikarbidiesimuotti esimerkeissä 1-3 esitettyjen vaiheiden mukaisesti. Esimuotti sisälsi kuitenkin noin 95 painoprosenttia karbidia ja noin 5 painoprosenttia orgaanista sideainetta (Acrawax C, Lonza, Inc.).

Kuten kuviossa 2 on esitetty, boorikarbidiesimuotti 2 sijoitettiin grafiittisen tulenkestävän astian 1 pohjaosaan ja boorikarbidiesimuotti 2 sijoitettiin kosketukseen sirkoniumsieniperusmetallin 3 kanssa. Grafiittinen tulenkestävä astia yhdessä sisältönsä kanssa sijoitettiin suljettuun ilmakehävastuskuumennettavaan uuniin. Uunin ilmakehä oli argon (Matheson Gas Products, Inc.). Uuni tyhjennettiin ensin huoneen lämpötilassa paineeseen 1,3 Pa (1×10^{-2} Torr) ja täytettiin sen jälkeen argonilla. Uuni tyhjennettiin sen jälkeen paineeseen noin 1,3 Pa (1×10^{-2} Torr) ja kuumennettiin sitten suunnilleen huoneen lämpötilasta noin 250 °C:en lämpötilaan noin 30 minuutin aikana. Uuni kuumennettiin tämän jälkeen noin 250 °C:sta noin 450 °C:en nopeudella noin 100 °C tunti. Uuni täytettiin uudelleen argonilla, joka jäi virtaamaan nopeudella noin 0,5 litraa minuutissa ja jota pidettiin paineessa noin 13,7 kPa (2 psi). Uuni kuumennettiin noin 1950 °C:en lämpötilaan kahden tunnin aikana, jota lämpötilaa pidettiin yllä noin kahden tunnin ajan. Uunia jäähdytettiin tämän jälkeen viisi tuntia. Jäähdyttämisen jälkeen muodostettu ZBC-sekarakenne poistettiin uunista.

Saatu ZBC-sekarakennekappale tutkittiin ja havaittiin, että ZBC-sekarakennekappaleessa olevan huokoisuuden määrä oli vähentynyt suhteessa identtisen menetelmän mukaan tuotettujen ZBC-sekarakenteiden huokoisuuden määrään lukuunottamatta Grade 702 -sirkoniumseoksen käyttämistä. Yksityiskohtaisemmin todettuna ZBC-sekarakennekappaleilla, jotka oli tuotettu käyttämällä Grade 702 -sirkoniumseosta, oli huomattava määrä huokoisuutta esimuotin 2 ja tulenkestävän astian 1 välisellä rajapinnalla numerolla 4 osoitetulla rajapinnalla. Tällainen huokoisuus voitiin kuitenkin eliminoida olennaisesti täysin käyttämällä hyväksi sirkoniumsieniperusmetallia, jonka tinapitoisuus oli suhteellisen alhainen.

Vaikka tätä keksintöä on kuvattu sen suositeltavien suoritusmuotojen mukaisesti, tulee ymmärtää, että keksintö ei rajoitu pelkästään tässä esitettyyn tarkkaan kuvaukseen, vaan siihen voidaan tehdä erilaisia muutoksia, muunnelmia ja parannuksia alan asiantuntijoiden mielipiteiden mukaisesti poikkeamatta silti keksinnön laajuudesta, kuten jäljempänä seuraavissa patenttivaatimuksissa on määritetty.

5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä itsekantavan keraamisen kappaleen tuottamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

5

valitaan perusmetalli;

kuumennetaan perusmetalli olennaisesti inerttisessä kaasukehässä sula-
mispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan metallin massan
10 muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen
boorikarbidia käsittävän massan kanssa ja ainakin yhden lisäaineen
kanssa, joka valitaan tantalikarbidin, sirkoniumkarbidin ja sirkonium-
diboridin muodostavasta ryhmästä;

15 pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli
voi suodattua massaansa ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikar-
bidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi;

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi
20 sanottu itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin
booria sisältävän yhdisteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että boorikarbidin käsittävässä massassa on noin 5-50 painoprosenttia
25 lisäainetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että boorikarbidin käsittävässä maassassa on noin 10 painoprosenttia
30 lisäainetta.

30

4. Menetelmä itsekantavan keraamisen kappaleen tuottamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

valitaan sirkoniumsieniperusmetalli, joka sirkoniumsieniperusmetalli
35 sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa painoon nähden;

kuumennetaan sanottu sirkoniumsieniperusmetalli olennaisesti inerttissä kaasukehässä sulamispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan perusmetallin massan muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen boorikarbidia käsittävän massan kanssa;

5

pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli voi suodattua massaan ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikarbidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi; ja

10

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi sanottu itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin booria sisältävän yhdisteen.

15 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sirkoniumperusmetalli sisältää vähemmän kuin noin 500 miljoonasosaa tinaa painoon nähden.

20 6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sirkoniumperusmetalli sisältää noin 200 miljoonasosaa tinaa painoon nähden.

25 7. Menetelmä itsekantavan keraamisen kappaleen tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää seuraavaa:

25

valitaan sirkoniumsieniperusmetalli, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa painoon nähden;

30 kuumennetaan perusmetalli olennaisesti inerttisessä ilmakehässä sulamispisteensä yläpuolella olevaan lämpötilaan sulan perusmetallin massan muodostamiseksi ja saatetaan sulan perusmetallin massa kosketukseen boorikarbidia käsittävän massan kanssa sekä ainakin yhden lisäaineen kanssa, joka valitaan tantalikarbidin, sirkoniumkarbidin ja sirkoniumboridin muodostavasta ryhmästä, jotka lisäaineet ovat läsnä ainakin
35 5-50 painoprosentin määrässä mainitusta kokonaismassasta, joka saate-
taan kosketukseen sulan perusmetallin kanssa;

pidetään sanottua lämpötilaa yllä niin kauan, että sula perusmetalli voi suodattua massaan ja että sula perusmetalli voi reagoida boorikarbidin kanssa ainakin yhden booria sisältävän yhdisteen muodostamiseksi; ja

5

jatketaan suodattamisreaktiota niin kauan, että saadaan tuotetuksi itsekantava kappale, joka käsittää ainakin yhden perusmetallin booria sisältävän yhdisteen.

- 10 8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 4-7 mukaisella menetelmällä tehty itsekantava keraaminen kappale, t u n n e t t u siitä, että se käsittää sirkoniumia, joka sisältää vähemmän kuin 1000 ppm tinaa ja kolmiulotteisesti kytketyn keraamisen faasin, joka ulottuu sekarakennekappaleen rajoihin, mainitun keraamisen faasin käsittäessä sirkonium-
- 15 boridin, jonka boridin rakenne on levymäinen, ja keraaminen faasi käsittää valinnaisesti sirkoniumkarbidia ja joka itsekantava kappale sisältää sellaisen määrän huokoisuutta, joka on pienempi kuin se huokosmäärä, joka sisältyisi muuten identtisellä menetelmällä tuotettuun itsekantavaan kappaleeseen, mutta joka suoritetaan ilman mainittua
- 20 ainakin yhtä lisäainetta, tai joka suoritetaan muulla sirkoniumperusmetallilla, joka sisältää vähemmän kuin 1000 miljoonasosaa tinaa painonsa nähden.

Patentkrav

1. Förfarande för producering av en självbärande keramisk kropp,
k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet innefattar följande:

5

man väljer en grundmetall;

grundmetallen hettas upp i en väsentligen inert atmosfär till en tempe-
ratur ovanför dess smältpunkt för att bilda en smält metallmassa och

10

man bringar den smälta grundmetallmassan i kontakt med en massa som
innefattar borkarbid och åtminstone ett tillsatsämne som väljs ur en
grupp som består av tantalkarbid, zirkoniumkarbid och zirkonumdiborid;

nämnda temperatur upprätthålles tills den smälta grundmetallen kan

15

infiltrera massan och att den smälta grundmetallen kan reagera med
borkarbiden för att bilda åtminstone en förening som innehåller bor;

infiltreringsreaktionen får fortsätta tills man får producerad en
självbärande kropp som innefattar åtminstone en förening som innehåller
20 grundmetallbor.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
i massan som innefattar borkarbid finns ca 5-50 vikt-% tillsatsämne.

25

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
i massan som innefattar borkarbid finns ca 10 vikt-% tillsatsämne.

4. Förfarande för producering av en självbärande keramisk kropp,
k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet innefattar följande:

30

man väljer en zirkoniumsvampgrundmetall som innehåller mindre än 1000
miljondedelar tenn i förhållande till vikten;

nämnda zirkoniumsvampgrundmetall hettas upp i en väsentligen inert

35

atmosfär till en temperatur ovanför dess smältpunkt för att bilda en

smält grundmetallmassa och man bringar den smälta grundmetallmassan i kontakt med en massa som innefattar borkarbid;

nämnda temperatur upprätthålles tills den smälta grundmetallen kan
5 infiltrera massan och att den smälta grundmetallen kan reagera med borkarbid för att bilda åtminstone en förening som innehåller bor;

man låter infiltreringsreaktionen fortsätta tills man får producerad en självbärande kropp som innefattar åtminstone en förening som innehåller
10 grundmetallbor.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att zirkoniumgrundmetallen innehåller mindre än 500 miljondedelar tenn i förhållande till vikten.
15

6. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att zirkoniumgrundmetallen innehåller ca 200 miljondedelar tenn i förhållande till vikten.

20 7. Förfarande för producering av en självbärande keramisk kropp, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet innefattar följande:

man väljer en zirkoniumsvampgrundmetall som innehåller mindre än 1000 miljondedelar tenn i förhållande till vikten;

25 man upphettar grundmetallen i en väsentligen inert atmosfär till en temperatur ovanför dess smältpunkt för att bilda en smält grundmetallmassa och man bringar den smälta grundmetallmassan i kontakt med en massa som innefattar borkarbid samt åtminstone ett tillsatsämne som
30 väljs ur en grupp som består av tantalkarbid, zirkoniumkarbid och zirkoniumborid, vilka tillsatsämnena är närvarande i en mängd på åtminstone 5-50 vikt-% av nämnda totala massa som bringas i kontakt med den smälta grundmetallen;

35 nämnda temperatur upprätthålles tills den smälta grundmetallen kan infiltrera massan och att den smälta grundmetallen kan reagera med

borkarbidan för att bilda åtminstone en förening som innehåller bor;
och

man låter infiltreringsreaktionen fortsätta tills man får producerad en
5 självbärande kropp som innefattar åtminstone en förening som innehåller
grundmetallbor.

8. Självbärande keramisk kropp framställd med ett förfarande enligt
något av föregående patentkrav 4-7, k ä n n e t e c k n a d därav,
10 att den innefattar zirkonium som innehåller mindre än 1000 ppm tenn och
en tredimensionellt kopplad keramisk fas som sträcker sig till grän-
serna av den sammansatta kroppen, varvid den keramiska fasen innefattar
en zirkoniumborid, och nämnda borid har en skivformig struktur och
nämnda keramiska fas innefattar valbart en zirkoniumkarbid, och vilken
15 självbärande kropp innehåller en sådan andel porositet som är mindre än
den andel porositet som skulle existera i en självbärande kropp som
producerats med ett i övrigt identiskt förfarande men utan nämnda åt-
minstone ett tillsatssämne eller om grundmetallen är någon annan zir-
koniumgrundmetall som innehåller mindre än ca 1000 miljondedelar tenn
20 räknat på vikten.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 883029 COYB 75/65 PL 25 2mon 2äjn

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Tatu Piippo

Allekirjoitus