(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 900202 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 900202

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C04B 35/65
C04B 35/58

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.01.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.01.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.07.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

13.01.1989 US 296961

(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 • **Johnson, William Bayard,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi, joilla on säädetty huokoisuus ja sisäisesti jakaantuneet ominaisuudet, sekä sillä tuotettuja tuotteita

Förfarande för tillverkning av frittstående kroppar med reglerad porositet och graderade egenskaper samt produkter gjorda därmed

Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi, joilla on säädetty huokoisuus ja sisäisesti jakaantuneet ominaisuunet, sekä sillä tuotettuja tuotteita

Tämä keksintö liittyy yleisesti uuteen menetelmään vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi ja sillä tehtyihin uusiin tuotteisiin. Tarkemmin määrätyssä muodossaan tämä keksintö liittyy menetelmään vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi, jotka käsittävät yhtä tai useampaa booripitoista yhdistettä, esim. boridia tai boridia ja karbidia, saattamalla eräässä suoritusmuodossa sulassa muodossa oleva jauhemainen perusmetalli reagoimaan boorikarbidiainetta ja valinnaisesti yhtä tai useampaa täyteainetta sisältävän pedin tai massan kanssa kappaleen muodostamiseksi. Toisessa suoritusmuodossa sekä jauhemainen perusmetalli että sulan perusmetallin määrä tai varasto saatetaan reagoimaan pedin tai massan kanssa, joka käsittää boorikarbidiainetta, ja valinnaisesti yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta.

Viime vuosina on esiintynyt yhä kasvavaa kiinnostusta keraamien käyttämiseksi rakenteissa, jotka historiallisesti on toteutettu metalleilla. Painoa tälle kiinnostukselle on tuonut keraamien ylivoimaisuus verrattuna metalleihin, määrättyjen ominaisuuksien, kuten korroosion kestävyyden, kovuuden, kulutuskestävyyden, kimmomodulin ja tulenkestävyyden osalta.

Pääasiallisena rajoituksena keraamien käytössä sellaisiin tarkoituksiin ovat kuitenkin haluttujen keraamisten rakenteiden toteutettavuus ja tuotantokustannukset. Keraamisten boridikappaleiden tuottaminen esimerkiksi kuumapuristuksella, reaktiosintrauksella ja reaktio-kuumapuristuksella tunnetaan hyvin. Kuumapuristuksen osalta tiivistetään halutun boridin hienoja jauhehiukkasia suuressa lämpöti-

lassa ja paineessa. Reaktiokuumapuristus sisältää esimerkiksi boorin tai metalliboridin tiivistämisen yhdessä sopivan metallia sisältävän jauheen kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa. US-patentissa 3,937,619 kuvataan boridikappaleen valmistamista kuumapuristamalla jauhemaisen metallin ja jauhetun diboridin sekoitusta, ja US-patentissa 4,512,946 kuvataan keraamijauheen ja boorin sekä metallihydridin kuumapuristamista boridikomposiitin muodostamiseksi.

Nämä kuumapuristusmenetelmät vaativat kuitenkin erityiskäsittelyä ja kallista laitteistoa, ne ovat rajoitettuja tuotetun keraamikappaleen koon ja muodon osalta, ja niihin liittyy tyypillisesti alhaisia prosessin tuottavuuksia ja suuria valmistuskustannuksia.

Keraamien käyttämisessä rakennesovellutuksiin on toisena pääasiallisena rajoituksena lisäksi se, että keraameilta yleensä puuttuu sitkeys (ts. vaurioiden sietokyky, tai säröilynkestävyys). Tämä ominaisuus johtaa yleensä keraamien äkilliseen, helposti aiheutettavaan täydelliseen murtumiseen sovellutuksissa, joihin sisältyy hyvin kohtuullisia vetojännityksiä. Tällainen puuttuva sitkeys on erityisen yleinen monoliittisilla keraamisilla boridikappaleilla.

Edellä mainitun ongelman voittamiseksi eräänä lähestymistapana on ollut yritys keraamien käyttöön yhdessä metallien kanssa, esimerkiksi kermeteinä tai metallimatriisikomposiitteina. Tämän tunnetun lähestymistavan tarkoituksena on aikaansaada keraamin (esim. kovuus ja/tai jäykkyys) ja metallin (esim. muovattavuus) parhaiden ominaisuuksien yhdistelmä. US-patentissa 4,585,618 selitetään menetelmää kermetin valmistamiseksi, jolloin hiukkasmaisten reagoivien aineiden reaktioseoksen massa, joka reagoi tuottaen sintratun vapaasti seisovan kappaleen, saatetaan reagoimaan ollessaan kosketuksessa sulaan metalliin. Sula metalli

tunkeutuu ainakin tuloksena olevan keraamikappaleen osaan. Sellaisista reaktiosekoituksista on esimerkkinä eräs, joka sisältää titaania, alumiinia ja boorioksidia (kaikki hiukkasmuodossa), jota kuumennetaan sen ollessa kosketuksessa sulan alumiinin varastoon. Reaktiosekoitus reagoi muodostaen titaanidiboridia ja alumiinioksidia keraamifaasina, johon sula alumiini tunkeutuu. Siten tässä menetelmässä reaktiosekoituksessa käytetään alumiinia pääasiassa pelkistävänä aineena. Lisäksi sulan alumiinin ulkopuolista varastoa ei käytetä edeltäjämetallin lähteenä boridia muodostavaa reaktiota varten, vaan sitä käytetään sen sijaan välineenä tuloksena olevan keraamirakenteen huokosten täyttämiseksi. Tästä on tuloksena kermetejä, joita voidaan kostuttaa ja jotka kestävät sulaa alumiinia. Nämä kermetit ovat erityisen käyttökepoisia alumiinin tuotantokennoissa osina, jotka ovat kosketuksessa tuotettuun sulaan alumiiniin, mutta jotka mieluimmin eivät kosketa sulaa kryoliittia. Lisäksi tässä menetelmässä ei lainkaan käytetä boorikarbidia.

Patenttihakemuksessa EP 0 113 249 selitetään menetelmää kermetin valmistamiseksi muodostamalla ensin paikan päällä sulaan metallifaasiin jakaantuneita keraamisen faasin hiukkasia ja ylläpitämällä sitten tätä sulaa olotilaa niin kauan, että aikaansaadaan sisäisesti kasvaneen keraamisen verkoston muodostuminen. Keraamifaasin muodostumista havainnollistetaan saattamalla titaanisuola reagoimaan boorisuolan kanssa sulassa metallissa, kuten alumiinissa. Keraaminen boridi kehittyy paikan päällä ja siitä kehittyy yhteenkasvanut verkko. Tässä ei kuitenkaan ole mitään tunkeutumista, ja lisäksi boridi muodostuu saostumana sulassa metallissa. Hakemuksen molemmat esimerkit ilmaisevat selvästi, ettei muodostunut mitään $TiAl_3$, AlB_2 tai AlB_{12} -jyviä, vaan ennemminkin muodostettiin TiB_2, jolla osoitettiin se tosiasia, ettei alumiini ole boridin edeltäjänä. Lisäksi siinä ei ole mitään ehdotusta boorikarbidin käyttämiseksi edeltäjäaineena prosessissa.

US-patentissa 3,864,154 kuvataan keraami-metalli-järjestelmää, joka on aikaansaatu tunkeutumisella. AlB_{12} -kiintokappale kyllästettiin tyhjössä sulalla alumiinilla näiden aineosien järjestelmän tuottamiseksi. Muita käsiteltyjä aineita olivat mm. SiB_6-Al, B-Al; B_4C-Al/Si; ja AlB_{12}-B-Al. Siinä ei kuitenkaan ole mitaan ehdotusta reaktiosta, eikä mitään ehdotusta komposiittien valmistamiseksi käyttäen reaktiota tunkeutuvan metallin kanssa tai minkaan reaktiotuotteen kanssa, joka ympäröi inerttiä täyteainetta tai joka on osana komposiittia.

US-patentissa 4.605,440 selitetään, että B_4C-Al-komposiittien saamiseksi saatetaan B_4C-Al-kiintokappale (joka on muodostettu kylmäpuristamalla B_4C- ja Al-jauheiden homogeenista sekoitusta) sintrautumaan joko tyhjössä tai argon-atmosfäärissä. Siinä ei mainita mitään reaktiotuotetta, joka ympäröi inerttiä täyteainetta sellaisten komposiittien aikaansaamiseksi, joissa käytetään hyväksi täyteaineen edullisia ominaisuuksia.

Vaikka nämä suunnitelmat kermet-aineiden tuottamiseksi joissakin tapauksissa ovat tuottaneet lupaavia tuloksia, on olemassa tehokkaampien ja taloudellisempien menetelmien yleinen tarve boridipitoisten aineiden valmistamiseksi.

Monet edellä selitetyt ongelmat, jotka liittyvät boridia sisältävien aineiden tuotantoon, on käsitelty rinnakkaisessa US-patenttihakemuksessa 073,533 nimityksellä "Process for preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby" (Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tehtyjä tuotteita).

Seuraavia määritelmiä käytettiin US-hakemuksessa 073,533 ja niitä sovelletaan myös esillä olevaan hakemukseen.

"Perusmetalli" viittaa siihen metalliin (esim. zirkonium), joka on monikiteisen hapetusreaktiotuotteen edeltäjänä,

ts. perusmetallin boridin tai perusmetallin muun booriyhdisteen edeltäjänä, ja siihen sisältyy tämä metalli puhtaana tai suhteellisen puhtaana metallina, kaupallisesti saatavana metallina jossa on epäpuhtauksia ja/tai seosaineita, sekä seokseen, jossa tämä perusmetalli-edeltäjä on pääasiallisena aineosana; ja kun määrätty metalli mainitaan perusmetallina (esim. zirkonium), niin osoitettu metalli pitäisi käsittää tämän määritelmän mielessä, ellei asiayhteydestä toisin ilmene.

"Perusmetallin boridi" ja "perusmetallin booriyhdisteet" merkitsevät booripitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut boorikarbidin ja perusmetallin reaktiossa, ja siihen sisältyy boorin ja perusmetallin muodostama kahta ainetta sisältävä yhdiste samoin kuin kolme tai useampaa ainetta sisältävät yhdisteet.

"Perusmetallin karbidi" tarkoittaa hiilipitoista reaktiotuotetta, joka on muodostunut boorikarbidin ja perusmetallin reaktiossa.

US-patenttihakemuksen 073,533 selitystä tiivistäen vapaasti seisovia keraamikappaleita tuotetaan käyttäen hyväksi perusmetallin tunkeutumista ja reaktioprosessia (esim. reaktiivista tunkeutumista) boorikarbidin läsnäollessa. Erityisesti saatetaan sula perusmetalli tunkeutumaan boorikarbidia olevaan petiin tai massaan jossa se reagoi, jolloin peti voi muodostua kokonaan boorikarbidista, jolloin tuloksena on vapaasti seisova kappale, joka käsittää yhtä tai useampaa perusmetallin booripitoista yhdistettä, jotka yhdisteet sisältävät perusmetallin boridia tai perusmetallin boorikarbidia, tai molempia, ja jotka tyypillisesti myös voivat sisältää perusmetallin karbidia. Selitetyksessä esitetään myös, että boorikarbidimassa, johon tunkeutumisen tulee tapahtua, voi myös sisältää yhtä tai useampaa inerttiä täyteainetta boorikarbidiin sekoitettuna. Vastaavasti, yhdistämällä inerttiä

täyteainetta on tuloksena keraamikappale, jossa oleva perusmetallin reaktiivisen tunkeutumisen tuottama matriisi käsittää ainakin yhtä booripitoista yhdistettä, ja matriisi voi myös sisältää perusmetallin karbidia, jolloin matriisi ympäröi inerttiä täyteainetta. Havaitaan myös, että lopullinen komposiittikappaletuote molemmissa edellä selitetyissä suoritusmuodoissa (ts. täyteaineella tai ilman täyteainetta) voi sisältää alkuperäisen perusmetallin jäännösmetallia ainakin eräänä metallia olevana aineosana.

Yleisesti ottaen US-patenttihakemuksen 073,533 menetelmässä asetetaan boorikarbidia käsittävä massa sulan metallin tai metalliseoksen ainemäärän lähelle tai kosketukseen siihen, joka ainemäärä sulatetaan oleellisesti inertissä ympäristössä määrätyllä lämpötila-alueella. Sula metalli tunkeutuu boorikarbidimassaan ja reagoi boorikarbidin kanssa muodostaen ainakin yhtä reaktiotuotetta. Sula perusmetalli pystyy pelkistämään boorikarbidin ainakin osittain, muodostaen siten perusmetallin booripitoista yhdistettä (esim. perusmetallin boridia ja/tai booriyhdistettä menetelmän lämpötilaoloissa). Tyypillisesti syntyy myös perusmetallin karbidia, ja määrätyissä tapauksissa syntyy perusmetallin boorikarbidia. Ainakin osa reaktiotuotetta pidetään kosketuksessa metalliin, ja sula metalli imeytyy tai kuljetetaan kohti reagoimatonta boorikarbidia imeytymis- eli kapillaarivaikutuksella. Tämä kulkeutunut metalli muodostaa lisää perusmetallia, boridia, karbidia, ja/tai boorikarbidia, ja keraamikappaleen muodostuminen jatkuu, kunnes joko perusmetalli tai boorikarbidi on kulunut loppuun, tai kunnes reaktiolämpötilaa muutetaan reaktion lämpötila-alueen ulkopuolelle. Tuloksena oleva rakenne käsittää yhtä tai useampaa seuraavista: perusmetallin boridia, perusmetallin booriyhdistettä, perusmetallin karbidia, metallia (joka on tarkoitettu käsittämään hakemuksessa 073,533 selitetyllä tavalla seokset ja metallien väliset yhdisteet), tai onteloita; tai mitä tahansa näiden yhdistelmiä. Lisäksi nämä monet faasit

voivat olla yhteenliittyneitä yhdessä tai useammassa suunnassa koko kappaleessa. Booripitoisten yhdisteiden (ts. boridin ja booriyhdisteiden), hiilipitoisten yhdisteiden, ja metallifaasien lopullisia tilavuusosuuksia sekä yhteenliittymisen astetta voidaan säätää muuttamalla yhtä tai useampaa edellytystä, kuten boorikarbidikappaleen alkutiheyttä, boorikarbidin ja perusmetallin määrien suhdetta, perusmetallin seoksia, boorikarbidin laimennusta täyteaineella, lämpötilaa ja aikaa. Edullisesti boorikarbidi muuttuu perusmetallin boridiksi, perusmetallin booriyhdisteeksi (-yhdisteiksi) ja perusmetallin karbidiksi ainakin noin 50 %:sti, ja edullisimmin noin 90 %:sti.

Hakemuksessa 073,533 käytetty tyypillinen ympäristö eli atmosfääri oli sellaista, joka on suhteellisen inerttiä tai joka ei reagoi prosessin olosuhteissa. Erityisesti havaittiin, että esimerkiksi argonkaasu tai tyhjö olisivat sopivia prosessiatmosfäärejä. Lisäksi havaittiin, että kun perusmetallina käytettiin zirkoniumia, niin tuloksena oleva komposiitti käsitti zirkoniumdiboridia, zirkoniumkarbidia ja jäännöksenä zirkonium-metallia. Havaittiin myös, että käytettäessä prosessin perusmetallina alumiinia, tuloksena oli alumiiniboorikarbidi, kuten $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{12}C_2$ ja/tai $AlB_{24}C_4$, jolloin jäljelle jää alumiini-perusmetallia ja perusmetallin muita reagoimattomia ja hapettumattomia aineosia. Muut perusmetallit, joiden havaittiin soveltuvan käytettäviksi prosessioloissa, olivat mm. pii, titaani, hafnium, lantaani, rauta, kalsium, vanadiini, niobi, magnesium ja beryllium.

Rinnakkainen US-patenttihakemus 137,044 nimityksellä "Process for Preparing Self-Supporting Bodies and Products Made Thereby" (Menetelmä vapaasti seisovien kappaleiden valmistamiseksi sekä sillä tehtyjä tuotteita) on jatkohakemus hakemukselle 073,533. Hakemuksessa 137,044 selitetään, että eräissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa lisätä hiiltä luovuttavaa ainetta (ts. hiiltä luovuttavaa yhdis-

tettä) boorikarbidipetiin tai -massaan, johon sulan perusmetallin tunkeutumisen tulee tapahtua. Erityisesti havaittiin, että hiiltä luovuttava aine voi reagoida perusmetallin kanssa muodostaen perusmetallin karbidi-faasin, joka voi muuntaa komposiittikappaleen tuloksena olevia mekaanisia ominaisuuksia verrattuna komposiittikappaleeseen, joka on tuotettu käyttämättä hiiltä luovuttavaa ainetta. Vastaavasti havaittiin, että reagoivien aineiden väkevyyksiä ja prosessioloja voitiin muuttaa tai säätää niin, että tuotetussa kappaleessa oli vaihtelevat tilavuusosuudet keraamista yhdistettä, metallia ja/tai huokoisuutta. Esimerkiksi hiiltä luovuttavaa ainetta (esim. grafiittijauhetta tai hiilimustaa) boorikarbidimassaan lisäämällä voitiin säätää perusmetalliboridin/perusmetallikarbidin suhdetta. Erityisesti, jos perusmetallina käytettiin zirkoniumia, voitiin pienentää suhdetta ZrB_2/ZrC (ts. voitiin tuottaa enemmän ZrC:tä, johtuen hiiltä luovuttavan aineen lisäämisestä boorikarbidimassaan).

Hakemuksessa 137,044 selitetään myös grafiittimuotin käyttämistä, joka sisältää sopivan määrän määrättyä kokoa ja muotoa olevia ja määrätyissä paikoissa sijaitsevia läpimeneviä reikiä, jotka toimivat tuuletusvälineenä, sallien esimerkiksi mahdollisesti esimuottiin tai täyteaineeseen jääneen kaasun poistamisen, perusmetallin reagoivan tunkeutumisrintaman tunkeutuessa esimuottiin.

Toisessa läheisessä patenttihakemuksessa, tarkemmin sanoen rinnakkaisessa US-patenttihakemuksessa 137,382 nimityksellä "A Method of Modifying Ceramic Composite Bodies By a Carburization Process and Articles Made Thereby" (Menetelmä keraamikomposiittikappaleiden ominaisuuksien muuttamiseksi hiiletysprosessissa sekä sillä tehtyjä esineitä) selitetään muita muuntamismenetelmiä. Erityisesti esitetään hakemuksessa 137,382, että patenttihakemuksen 073,533 mukaisesti valmistettua keraamikomposiittikappaletta voidaan muuttaa kohdistamalla komposiittiin kaasumuodossa

olevaa hiiletysainetta. Sellaista kaasumaista hiiletysainetta voidaan tuottaa esimerkiksi upottamalla komposiittikappale grafiittiseen petiin ja saattamalla ainakin osa grafiittipedistä reagoimaan kosteuden tai hapen kanssa säädetyn atmosfäärin uunissa. Uunin atmosfäärin tulisi kuitenkin ensi sijassa käsittää tyypillisesti ei-reagoivaa kaasua, kuten argonia. Ei ole selvää, tuottaako argon-kaasussa olevat epäpuhtaudet hiiletysainetta varten välttämättömän hapen, vai toimiiko argon-kaasu pelkästään kantoaineena, joka sisältää grafiittipedissä tai komposiittikappaleessa olevien aineosien haihtumisen aiheuttamia epäpuhtauksia. Lisäksi voitaisiin kaasumaista hiiletysainetta syöttää suoraan säädetyn atmosfäärin uuniin komposiittikappaletta kuumennettaessa.

Kun kaasumaista hiiletysainetta on syötetty säädetyn atmosfäärin uuniin, tulisi järjestely suunnitella siten, että se sallii hiiletysaineen kosketuksen ainakin komposiittikappaleen pinnan osan kanssa, joka on upotettu kevyesti tiivistettyyn grafiittijauheeseen. Uskotaan, että hiiletysaineessa oleva hiili tai grafiittipedistä peräisin oleva hiili liukenee yhteenliittyneeseen zirkoniumkarbidifaasiin, joka sen jälkeen haluttaessa voi kuljettaa liuenneen hiilen oleellisesti koko komposiittikappaleeseen vakanssidiffuusioprosessilla. Hakemuksessa 137,382 selitetään lisäksi, että säätämällä aikaa, komposiittikappaleen paljastamista hiiletysaineelle ja/tai lämpötilaa, jossa hiiletysprosessi tapahtuu, voidaan komposiittikappaleen pinnalle muodostaa hiilettynyt vyöhyke tai kerros. Sellainen prosessi voisi tuottaa kovan, kulutusta kestävän pinnan, joka ympäröi komposiittiainetta olevaa sydäntä, jolla puolestaan on suurempi metallipitoisuus ja suurempi murtolujuus.

Jos siten muodostettaisiin komposiittikappale, jossa olisi jäännöksenä perusmetallifaasia noin 5 - 30 tilavuusprosenttia, sellainen komposiittikappale voitaisiin muuntaa jäl-

kikäteen tapahtuvalla hiiletyskäsittelyllä, niin että tuloksena olisi noin 0 - 2 tilavuusprosenttia, tyypillisesti noin 0,5 - 2 tilavuusprosenttia komposiittikappaleeseen jäävää perusmetallia.

Edellä mainittujen US-patenttihakemustemme selitykset liitetään tähän nimenomaisina viitteinä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuotetaan vapaasti seisovia keraamikappaleita, joilla on säädetty huokoisuus ja/tai sisäisesti jakaantuneet ominaisuudet. Sellainen säätö saavutetaan käyttämällä jauhemaista perusmetallia yhdessä boorikarbidia käsittävän aineen kanssa. Erässä edullisessa suoritusmuodossa käytetään yhdessä sekä jauhemaista perusmetallia että perusmetallin määrää tai varastoa.

Tarkemmin sanottuna jauhemainen perusmetalli sekoitetaan toivottuna määränä aineeseen, joka käsittää boorikarbidia ja valinnaisesti täyteainetta. Sekoitus kuumennetaan lämpötilaan, joka on perusmetallin sulamispisteen yläpuolella, josta johtuen perusmetalli reagoi boorikarbidiaineen kanssa muodostaen perusmetallin karbidi- ja perusmetallin boridifaasin. Perusmetalleja, kuten zirkoniumia, titaania, hafniumia, jne. voidaan muodostaa jauheeksi ja sekoittaa eri määrinä boorikarbidiaineeseen. Jauhemainen perusmetalli muodostaa boorikarbidin kanssa reagoidessaan huokoisuutta, joka suhteelliselta kooltaan voi vastata jauhemaisen perusmetallin hiukkasia. Erityisesti, jos suhteellisen suuria jauhemaisen perusmetallin hiukkasia sekoitettaisiin boorikarbidiaineeseen, aikaansaataisiin suurempia huokosia kuin suhteessa pienemmillä perusmetallin hiukkasilla. Lisäksi hiukkasmaisen perusmetallin suhteellinen tilavuusosuus boorikarbidiin nähden voi myös vaikuttaa huokoisuuden määrään (ts., kun hiukkasmaisen perusmetallin määrä kasvaa, voi myös muodostuneeseen kappaleeseen kehittyneen huokoisuuden määrä kasvaa).

Yhdistämällä jauhemaista perusmetallia boorikarbidiaineen kanssa on mahdollista säätää muodostettua kappaletta siten, että se voisi toiselta pinnaltaan olla tiivistä ja toiselta pinnaltaan suhteellisen huokoista. Sellainen vaikutus voitaisiin saavuttaa sekoittamalla suhteellisen suuria perusmetallin hiukkasia boorikarbidiin lähellä kappaleen sitä pintaa, jonka haluttaisiin olevan suhteellisen huokoista, ja sekoittamalla suhteellisen pieniä jauhemaisen perusmetallin hiukkasia boorikarbidiin kappaleen sellaisessa osassa, jonka haluttaisiin olevan suhteellisen tiivistä.

Toisessa edullisessa suoritusmuodossa jauhemainen perusmetalli voidaan sekoittaa boorikarbidiin ainoastaan osassa boorikarbidiainetta. Siten olisi järjestetyn jauhemaisen perusmetallin määrä riittämätön reagoimaan täydellisesti boorikarbidiaineen kanssa. Vastaavasti voi joissakin tapauksissa olla välttämätöntä järjestää jauhemaisen perusmetallin lisäksi määrä tai varasto sulaa perusmetallia, joka siis myös reagoi boorikarbidin kanssa. Sellainen reaktio olisi reaktiivista tunkeutumista, kuten selitetään esimerkiksi patenttihakemuksessa 073,533. Lisäksi sellainen reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuisi edullisesti boorikarbidin suunnassa, joka on oleellisesti vastapäätä jauhemaista perusmetallia. Erityisesti, jos boorikarbidia oleva esimuotti muodostettaisiin levyn tapaiseksi ja vain toinen levyn puoli sisältäisi hiukkasmaista perusmetallia, niin reaktiivinen tunkeutuminen voitaisiin aikaansaada levyn sillä puolella joka on vastapäätä (ts. kauimpana) hiukkasmaista perusmetallia.

Keksinnön mukaisella menetelmällä tehtyjä kappaleita, jotka sisältävät säädetyn määrän huokoisuutta, voitaisiin käyttää sellaisiin sovellutuksiin, kuten korkean lämpötilan suodattimiin (erityisesti sellaisiin suodattimiin, jotka altistuvat korroosiota aiheuttavalle ympäristölle) samoin kuin biolääketieteellisiin sovellutuksiin. Erityi-

sesti voisi, kun keksinnön mukaisesti tehdyn vapaasti seisovan kappaleen huokoisuuden jakaantumaa säädettäisiin, luun kasvu tunkeutua kappaleeseen ja jänteet ja/tai lihakset voisivat kiinnittyä kappaleeseen. Edelleen voitaisiin kappaleen termisiä ja/tai mekaanisia ominaisuuksia säätää säätämällä huokoisuuden määrää, samoinkuin huokoisuuden todellista sijaintia. Huokoisuutta voitaisiin esimerkiksi suunnitella ainoastaan kappaleen keskiosaan, kun taas kappaleen ulommat osat jäisivät suhteellisen tiiviiksi.

Vastaavasti voidaan esillä olevan keksinnön mukaisesti tehtyjä kappaleita soveltaa lähes rajattomaan määrään sovellutuksia, mukaan lukien kaikki mahdolliset raskaan teollisuuden sovellutuksista biolääketieteellisiin sovellutuksiin.

Kuvio 1 on mikrovalokuva 50-kertaisella suurennuksella esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä muodostetun keraamikomposiitin leikkauksesta.

Kuvio 2 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä muodostetun keraamikomposiitin leikkauksesta.

Kuvio 3 on mikrovalokuva 50-kertaisella suurennuksella esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä muodostetun keraamikomposiitin leikkauksesta.

Kuvio 4 on mikrovalokuva 400-kertaisella suurennuksella esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä muodostetun keraamikomposiitin leikkauksesta.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuotetaan vapaasti seisovia keraamikappaleita säädetyllä huokoisuudella (esim. erittäin huokoisia, tiiviitä, jne) ja/tai sisäisesti jakaantuneilla ominaisuuksilla. Sellainen säätö saavute-

taan käyttämällä jauhemaista perusmetallia yhdessä boorikarbidia käsittävän aineen kanssa. Lisäksi voidaan boorikarbidia käsittävään aineeseen sekoittaa täyteainetta. Edullisessa suoritusmuodossa voidaan yhdistelmänä käyttää lisäksi sekä jauhemaista perusmetallia että perusmetallin määrää tai varastoa.

Tarkemmin sanottuna jauhemaista perusmetallia sekoitetaan haluttuna määränä aineeseen, joka käsittää boorikarbidia ja valinnaisesti täyteainetta. Sekoitus kuumennetaan lämpötilaan, joka on perusmetallin sulamispisteen yläpuolella, josta johtuen perusmetalli reagoi boorikarbidiaineen kanssa muodostaen perusmetallin karbidi- ja perusmetallin boridifaasin. Perusmetalleja, kuten zirkoniumia, titaania, hafniumia, jne. voidaan muodostaa jauheeksi ja sekoittaa eri määrinä boorikarbidiaineeseen. Jauhemainen perusmetalli muodostaa boorikarbidin kanssa reagoidessaan huokoisuutta, joka suhteelliselta kooltaan voi vastata jauhemaisen perusmetallin hiukkasia, jotka aikaisemmin täyttivät sekoituksen tilan. Erityisesti, jos suhteellisen suuria jauhemaisen perusmetallin hiukkasia sekoitettaisiin boorikarbidiaineeseen, aikaansaataisiin suurempia huokosia kuin suhteessa pienemmillä perusmetallin hiukkasilla. Lisäksi hiukkasmaisen perusmetallin suhteellinen tilavuusosuus boorikarbidiin nähden voi myös vaikuttaa huokoisuuden määrään (ts., kun hiukkasmaisen perusmetallin määrä kasvaa, voi myös muodostuneeseen kappaleeseen kehittyneen huokoisuuden määrä kasvaa). Lisäksi perusmetallin ja boorikarbidin sekoituksen suhteellinen tiiveys voi vaikuttaa muodostuneen kappaleen huokoisuuteen. Erityisesti kun sovelletaan painetta boorikarbidin ja perusmetallin sekoitukseen, joka johtaa hiukkasten suurempaan tiivistymiseen, saattaa tuloksena olevan kappaleen huokoisuus sisältää suhteessa vähemmän huokoisuutta tunkeutumisen jälkeen kuin sellaiset kappaleet, jotka muodostetaan ilman hiukkasten tiivistämistä.

Yhdistämällä jauhemaista perusmetallia boorikarbidiaineen kanssa on mahdollista säätää muodostettua kappaletta siten, että se voisi toiselta pinnaltaan olla tiivistä ja toiselta pinnaltaan tai kappaleen toisessa osassa suhteellisen huokoista. Sellainen vaikutus voitaisiin saavuttaa sekoittamalla suhteellisen suuria perusmetallin hiukkasia boorikarbidiin lähellä kappaleen sitä pintaa, jonka haluttaisiin olevan suhteellisen huokoista, ja sekoittamalla suhteellisen pieniä jauhemaisen perusmetallin hiukkasia boorikarbidiin kappaleen sellaisessa osassa, jonka haluttaisiin olevan suhteellisen tiivistä. Lisäksi on mahdollista säätää kappaleen suhteellista huokoisuutta kappaleen jossakin osassa verrattuna kappaleen toiseen alueeseen tiivistämällä perusmetallin ja boorikarbidin sekoituksen hiukkasia sekoituksen toisessa osassa tiiviimmin kuin sekoituksen toisessa osassa. Lisäksi voitaisiin muodostettua kappaletta säätää siten, että se voisi olla tiivistä toisella pinnalla ja suhteellisen huokoista toisella pinnalla vaihtelemalla samankokoisen täyteaineen määrää ja/tai vaihtelemalla täyteaineen hiukkasten suhteellista muotoa kappaleen jossakin osassa verrattuna kappaleen toiseen osaan

Toisessa edullisessa suoritusmuodossa voidaan sekoittaa toivottuina määrinä kahta tai useampaa perusmetallia aineeseen, joka käsittää boorikarbidia ja valinnaisesti täyteainetta. Perusmetallit kuten zirkonium, titaani, hafnium, jne. voidaan muodostaa jauheiksi ja sekoittaa kahden tai useamman yhdistelmänä (esim. zirkonium ja titaani) erilaisinä määrinä boorikarbidiaineeseen. Lisäksi voidaan sekoitettujen perusmetallien suhteellista kokoa muuttaa muodostuneen kappaleen huokoisuuden määrään ja/tai ominaisuuksiin vaikuttamista varten. Edelleen voitaisiin asettaa erilaisia perusmetalleja boorikarbidiaineen eri alueille. Erityisesti saattaa boorikarbidiaineen pinta tai osa sisältää zirkoniumjauhetta, kun taas boorikarbidiaineen toinen osa voi sisältää titaanijauhetta.

Toisessa edullisessa suoritusmuodossa voidaan jauhemaista perusmetallia sekoittaa boorikarbidiin ainoastaa boorikarbidiaineen osassa. Siten olisi järjestetyn jauhemaisen perusmetallin määrä riittämätön reagoimaan täydellisesti boorikarbidiaineen kanssa. Vastaavasti voi joissakin tapauksissa olla välttämätöntä järjestää jauhemaisen perusmetallin lisäksi sulan perusmetallin määrä tai varasto, joka siis myös reagoi boorikarbidin kanssa. Sellainen reaktio olisi reaktiivinen tunkeutumisprosessi, kuten selitetään esimerkiksi patenttihakemuksessa 073,533. Lisäksi sellainen reaktiivinen tunkeutuminen tapahtuisi edullisesti boorikarbidin suunnassa, joka on oleellisesti vastapäätä jauhemaista perusmetallia. Erityisesti, jos boorikarbidia oleva esimuotti muodostettaisiin levyn tapaiseksi ja vain toinen levyn puoli sisältäisi hiukkasmaista perusmetallia, niin reaktiivinen tunkeutuminen voitaisiin aikaansaada levyn sillä puolella joka on vastapäätä (ts. kauimpana) hiukkasmaista perusmetallia.

Toisessa suoritusmuodossa voidaan jauhemaista perusmetallia (ts. yhtä ainoata perusmetallia tai kahden tai useamman perusmetallin yhdistelmää) sekoittaa boorikarbidiin ainoastaa boorikarbidiaineen osassa, jolloin järjestetään riittämätön perusmetallin määrä boorikarbidiaineen kanssa tapahtuvan reaktion loppuunviemiseksi.

Toisessa suoritusmuodossa boidaan boorikarbidiaineen hiukkaskokoa säätää muodostuneen kappaleen huokoisuuden säätämiseksi. Erityisesti voidaan vaikuttaa muodostuneen kappaleen huokoisuuteen vaihtelemalla boorikarbidiaineen hiukkaskokoa, joko homogeenisesti koko kappaleessa tai siihen jakautuneesti. Lisäksi voidaan vaikuttaa muodostuneen kappaleen huokoisuuteen vaihtelemalla mahdollisen täyteaineen hiukkaskokoa, jota valinnaisesti on lisätty boorikarbidiaineeseen.

Esimerkki 1

Sekoitettiin noin 10 g B4C:a (320 grit, ESK:lta) ja noin 70 g zirkoniumjauhetta (-325 mesh, Consolidated Astronautics:lta) homogeeniseksi sekoitukseksi käsin ravistamalla jauheita yhdessä Nalgene-säiliössä. Noin 20 g jauhemaista sekoitusta sijoitettiin halkaisijaltaan 25 mm olevaan grafiittiupokkaaseen (ATJ-laatua oleva grafiittiupokas, Graphite Die Mold Co.) ja puristettiin 25 mm taltalla paineeseen noin 34 MPa. Puristamisen jälkeen B4C/zirkonium-esimuotin paksuus oli noin 23 mm.

Grafiittiupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin tyhjöuuniin. Uuniin muodostettiin tyhjö ja se täytettiin uudelleen argonilla, joka virtasi nopeudella noin 2 l/minuutti, tuottaen kammiopaineen noin 14 kPa. Tyhjennysvaihe toistettiin ja järjestelmä kuumennettiin argonissa huoneenlämpötilasta noin 200 °C:een noin 2 tunnin aikana, pidettiin noin 2 tuntia, kuumennettiin noin 200 °C:sta noin 350 °C:een nopeudella noin 20 °C/h, kuumennettiin sitten noin 350 °C:sta noin 450 °C:een noin kahdessa tunnissa ja noin 450 °C:sta noin 1750 °C:een noin neljässä tunnissa. Lämpötila pidettiin noin 1750 °C:ssa noin tunnin, kuumennettiin sitten noin 1750 °C:sta noin 1900 °C:een noin tunnissa ja pidettiin noin 2 tuntia noin 1900 °C:ssa. Järjestelmä jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan noin 8 tunnissa.

Uunista poistettaessa havaittiin, että zirkonium oli reaktiivisesti tunkeutunut B4C-jauheeseen muodostaen keraamikappaleen, jossa oli huokoisuutta, kuten kuvioissa 1 ja 2 esitetään.

Esimerkki 2

Sekoitettiin noin 10 g B4C:a (500 grit, ESK:lta) ja noin 70 g zirkoniumjauhetta (-50 mesh, Atlantic Equipment

Engineering) homogeeniseksi sekoitukseksi käsin ravistamalla jauheita yhdessä Nalgene-säiliössä. Noin 19,8 g jauhemaista sekoitusta sijoitettiin halkaisijaltaan 25 mm olevaan grafiittiupokkaaseen (ATJ-laatua oleva grafiittiupokas, Graphite Die Mold Co.) ja puristettiin 25 mm taltalla paineeseen noin 2,2 Mpa. Puristamisen jälkeen B4C/zirkonium-esimuotin paksuus oli noin 13 mm.

Grafiittiupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin tyhjöuuniin. Uuniin muodostettiin tyhjö ja se täytettiin uudelleen argonilla, joka virtasi nopeudella noin 2 l/minuutti, tuottaen kammiopaineen noin 14 kPa. Tyhjennysvaihe toistettiin ja järjestelmä kuumennettiin argonissa huoneenlämpötilasta noin 200 °C:een noin 2 tunnin aikana, pidettiin noin 2 tuntia, kuumennettiin noin 200 °C:sta noin 350 °C:een nopeudella noin 20 °C/h, kuumennettiin sitten noin 350 °C:sta noin 450 °C:een noin kahdessa tunnissa ja noin 450 °C:sta noin 1750 °C:een noin neljässä tunnissa. Lämpötila pidettiin noin 1750 °C:ssa noin tunnin, kuumennettiin sitten noin 1750 °C:sta noin 1900 °C:een noin tunnissa ja pidettiin noin 2 tuntia noin 1900 °C:ssa. Järjestelmä jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan noin 8 tunnissa.

Uunista poistettaessa havaittiin, että zirkonium oli reaktiivisesti tunkeutunut B4C-jauheeseen muodostaen keraamikappaleen, jossa oli huokoisuutta, kuten kuvioissa 3 ja 4 esitetään.

Esimerkki 3

Sekoitettiin noin 9 g B4C:a (1000 grit, ESK:lta) ja noin 630 g zirkoniumjauhetta (-50 mesh, Atlantic Equipment Engineering) homogeeniseksi sekoitukseksi käsin ravistamalla jauheita yhdessä Nalgene-säiliössä. Noin 19,8 g jauhemaista sekoitusta sijoitettiin mitoiltaan 51 mm x 51 mm x 51 mm olevaan grafiittiupokkaaseen (ATJ-laatua oleva

grafiittiupokas, Graphite Die Mold Co.) kopauttamalla jauhetta käsin paksuuteen noin 9 mm.

Grafiittiupokkaan sisältöineen käsittävä kokoonpano asetettiin tyhjöuuniin. Uuniin muodostettiin tyhjö ja se täytettiin uudelleen argonilla, joka virtasi nopeudella noin 2 l/minuutti, tuottaen kammiopaineen noin 14 kPa. Tyhjennysvaihe toistettiin ja järjestelmä kuumennettiin tyhjössä noin 1000 °C:een. Noin 1000 °C:ssa uuniin johdettiin argonia nopeudella noin 2 l/minuutti. Järjestelmän lämpötila nostettiin sitten noin 1900 °C:een, jolloin aika järjestelmän kuumentamiseksi huoneenlämpötilasta noin 1900 °C:een oli noin 10 tuntia. Lämpötila pidettiin sitten noin 1900 °C:ssa noin 2 tuntia, sitten uunin lämpötila laskettiin huoneenlämpötilaan noin 12 tunnissa.

Uunista poistettaessa havaittiin, että zirkonium oli reaktiivisesti tunkeutunut B4C-jauheeseen muodostaen komposiittikappaleen, joka käsitti zirkoniumboridia ja zirkoniumkarbidia, ja jossa oli huokoisuutta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä itsekantavan kappaleen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
sekoitetaan hiukkasmaista perusmetallia ainakin osaan boorikarbidimateriaalia siten, että perusmetalli boorikarbidin ensimmäisessä osassa eroaa perusmetallista boorikarbidin ainakin yhdessä toisessa osassa perusmetallin koostumuksen ja/tai pakkaustiheyden suhteen;
annetaan hiukkasmaisen perusmetallin reagoida boorikarbidimateriaalin kanssa oleellisesti inertissä atmosfäärissä ainakin yhden booripitoisen yhdisteen muodostamiseksi; ja jatketaan mainittua reaktiota siksi, kunnes on muodostunut itsekantava kappale, jonka sisällä ainakin yksi ominaisuus vaihtelee.

2. Menetelmä itsekantavan kappaleen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
sekoitetaan hiukkasmaista perusmetallia boorikarbidimateriaalin ainoastaan yhteen osaan; ja
saatetaan syntynyt seos kosketukseen sulan perusmetallierän kanssa niin, että sula perusmetalli reagoi boorikarbidin kanssa ja hiukkasmainen perusmetalli reagoi boorikarbidin kanssa, jolloin tuloksena on itsekantava kappale, jonka sisällä huokoisuus vaihtelee.

3. Menetelmä itsekantavan, ominaisuuksiltaan vaihtelevan kappaleen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
sekoitetaan hiukkasmaista perusmetallia boorikarbidimateriaaliin, perusmetallin käsittäessä ainakin kahta eri hiukkaskokoa, jotka sijaitsevat saatavan boorikarbidin ja perusmetallin seoksen eri osissa; ja
kuumennetaan saatua seosta oleellisesti inertissä atmosfäärissä lämpötilaan, jossa perusmetalli reagoi boorikarbidia sisältävän massan kanssa synnyttäen itsekantavan kappaleen, jonka sisällä huokoisuus vaihtelee.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukkasmainen perusmetalli käsittää

metallin, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat alumiini, zirkonium, hafnium ja titaani.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin osaan boorikarbidia sisällytetään inerttiä täyteainetta.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukkasmaisen perusmetallin koostumus eroaa sulan perusmetallierän koostumuksesta.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että boorikarbidimateriaalin hiukkaskokoa vaihdellaan joko homogeenisesti koko kappaleessa tai kappaleen sisällä.

8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sula perusmetallierä sijoitetaan olennaisesti hiukkasmaisen perusmetallin sisältävää boorikarbidimateriaalia vasten.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisesti valmistetun itsekantavan kappaleen käyttö korkeassa lämpötilassa toimivien suodattimien tai biolääketieteellisten laitekomponenttien valmistukseen.

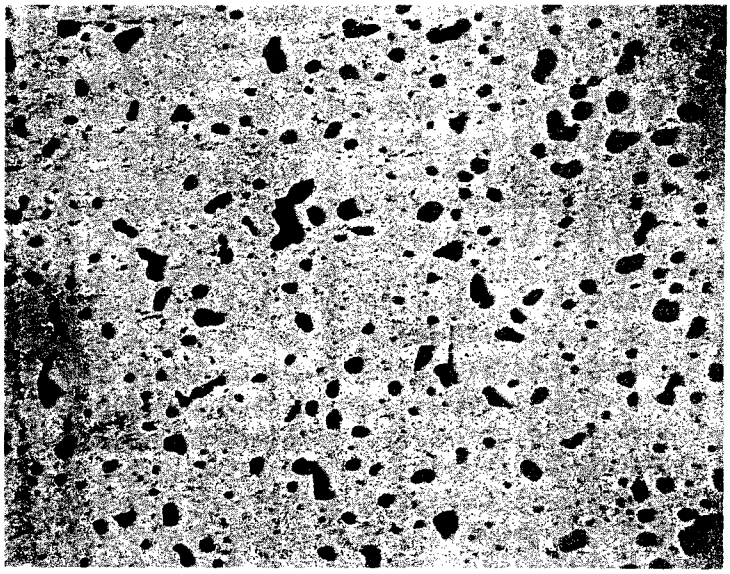


Fig. 1

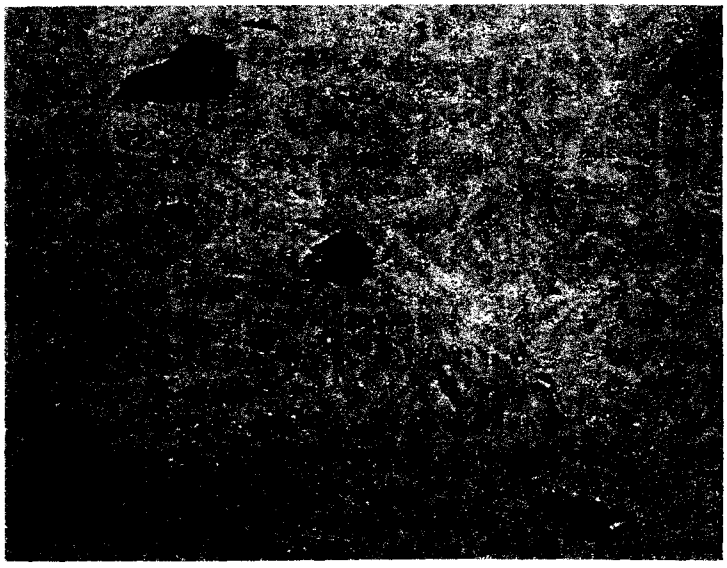


Fig. 2

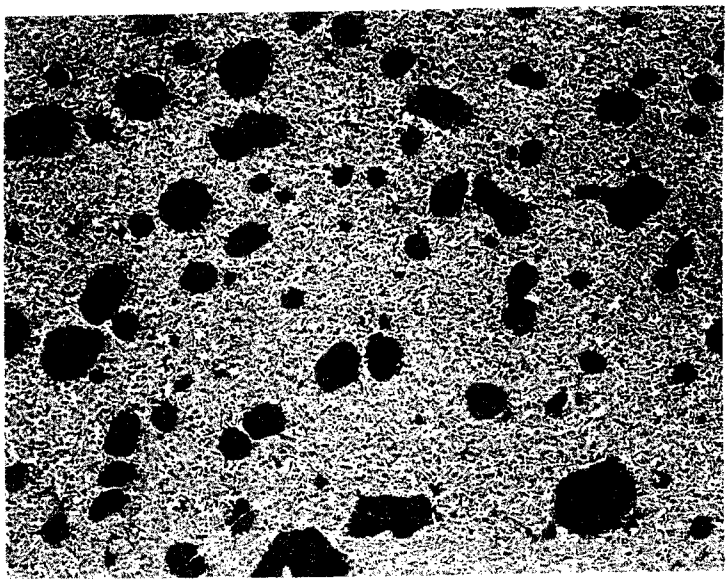


Fig. 3

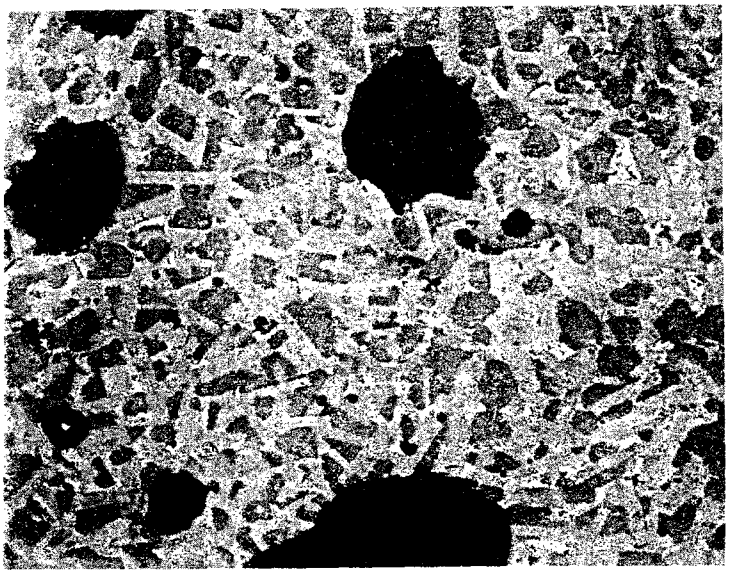


Fig. 4

Hak.n:o 900202

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 883329 (C04B 35/65)

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

FI K 84810 C04B 35/65

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.

Käännä Vänd

EP # 211473 (C02C 27/06)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

R. Jokinen

Allekirjoitus