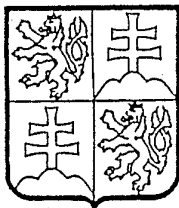


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 995

(21) Číslo přihlášky : 6614-87.W

(22) Přihlášeno : 11 09 87

(30) Prioritní data : 16 09 86 - US - 86/908054
26 06 87 - US - 87/067522

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

E 04 B 38/00

C 04 B 24/24

B 28 B 11/04

(40) Zveřejněno : 16 07 91

(47) Uděleno : 22 01 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP, NEWARK,
DELAWARE (US)

(72) Původce vynálezu : NEWKIRK MARC S., NEWARK, DELAWARE (US)

(54) Název vynálezu : Samonosné keramické těleso a způsob jeho
výroby

(57) Anotace : Keramické těleso sestává z produktu oxidační reakce roztaveného základního kovu a jeho póry jsou alespoň z části vyplněny polymerem, který mění, modifikuje nebo přispívá k vlastnostem původního keramického tělesa. Propojené póry se vytvoří přímo při výrobě keramického produktu oxidační reakce nebo dodatečně odstraněním propojeného kovu a vyplní se polymerem, který se do nich vpraví nebo vytvoří in situ.

Vynález se týká samonosného keramického tělesa, které sestává z produktu oxidační reakce základního kovu s okysličovadlem, a jeho způsobu výroby.

V US pat. spise 4 713 360 byl navržen způsob výroby samonosných keramických těles, rostoucích jako produkt oxidační reakce ze základního kovového prekursoru. Roztavený základní kov se uvede do reakce s okysličovadlem v plynné fázi, čímž vzniká produkt oxidační reakce a roztavený kov prostupuje tímto produktem směrem k okysličovadlu, takže spojitě vzniká polykrystalické keramické těleso, jež lze vyrobit tak, aby mělo propojenou kovovou složku a/nebo propojené póry.

Postup lze podpořit použitím legující dotující příměsi, jako je tomu např. v případě hliníku jako základního kovu při oxidaci vzduchem. Tento způsob byl podle US pat. spisu 4 853 352 ještě zlepšen použitím vnějších příměsí, které se nanášejí na povrch kovového prekursoru.

V US pat. spise 4 851 375 rovněž byl navržen způsob výroby samonosných keramických kompozitů, při němž se produkt oxidační reakce nechá vyrůstat ze základního kovu do propustné hmoty výplně, takže výplň je infiltrována keramickou maticí.

Kompozitní tělesa obsahující borid kovu, kovovou složku a případně netečnou výplň jsou z patentové literatury rovněž známá. Při jejich výrobě se postupuje tak, že roztavený základní kov infiltruje do hmoty zdroje boru, který může být smíchán s netečnou výplní, a reaguje s ním, čímž vzniká borid základního kovu. Regulací reakčních podmínek je možno vyrobit kompozitní těleso s různým objemovým procentem keramiky a kovu.

Keramické těleso vyrobené těmito postupy sestává z produktu oxidační reakce a případně obsahuje jednu nebo několik neoxidovaných složek základního kovového prekursoru a/nebo dutiny. Produkt oxidační reakce může mít propojené póry, které mohou tvořit částečnou nebo téměř úplnou náhradu kovové fáze. Propojené póry závisí do značné míry na takových faktorech, jako je teplota, při níž vzniká produkt oxidační reakce, doba, po kterou může oxidační reakce probíhat, složení základního kovu, přítomnost dotovacích příměsí atd. Jisté množství propojených pórů je přístupné z vnější plochy nebo z vnějších ploch keramického tělesa, nebo je zpřístupněno přidavnou operací, např. osoustružením, nařezáním, omletím, rozdrčením apod.

Účelem vynálezu je změnit vlastnosti nebo zdůraznit vlastnosti takového keramického případně kompozitního produktu a jeho předmětem je samonosné keramické těleso, sestávající z polykrystalického produktu oxidační reakce roztaveného základního kovu s okysličovadlem a uzavírajícího případně výplň. Podstata vynálezu spočívá v tom, že propojené póry v produktu oxidační reakce jsou alespoň z části vyplněny polymerem. Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby keramického samonosného tělesa oxidační reakcí roztaveného základního kovu s okysličovadlem na polykrystalický produkt, prorůstající případně výplň, a vytvořením propojených pórů v tomto produktu. Podstata způsobu je v tom, že propojené póry, přístupné nejméně z jedné plochy polykrystalického produktu, se vyplní alespoň částečně polymerem.

Vyplnění propojených pórů polymerem lze provést několika způsoby. Do propojených pórů se může např. polymer vtlačit, nebo se produkt oxidační reakce s propojenými póry ponoří do tekutého monomeru, kterým se vyplní póry, načež se monomer polymeruje, nebo se propojené póry v produktu oxidační reakce naimpregnují polymeračním katalyzátorem a produkt se poté uvede do styku s polymerovatelnou kapalinou nebo plynem, který ve styku s katalyzátorem zpolymeruje.

K vytvoření propojených pórů v polykrystalickém tělese lze např. podle vynálezu postupovat tak, že se během oxidační reakce úplně vyčerpá základní kov, po kterém zůstanou v tělese propojené póry. Alternativně lze postupovat tak, že se v polykrystalickém produktu vytvoří během oxidační reakce propojená kovová složka, která se po skončení oxidační reakce odstraní odpařením v netečné atmosféře nebo odleptáním k vy-

tvoření propojených pórů.

Vhodným základním kovem může být hliník, křemík, titan, cín, zirkonium a hafnium.

V rámci následujícího popisu je použito termínů, kterým je třeba rozumět takto: pojem "keramika" není v rámci vynálezu omezen na keramické těleso v klasickém smyslu slova, tedy na těleso, které sestává výlučně z nekovových a anorganických materiálů, nýbrž se týká tělesa, které je převážně keramické buď co do složení nebo co do hlavních vlastností, třebaže toto těleso může obsahovat menší nebo větší množství jedné nebo několika kovových složek a/nebo propojené a izolované póry. Objem těchto pórů je typicky 1 až 40 %, avšak může být i vyšší.

"Produkt oxidační reakce" obecně znamená jeden nebo několik kovů v oxidovaném stavu, kdy kov odevzdal elektrony nebo sdílí elektrony s jiným prvkem, sloučeninou nebo jejich kombinací. "Produkt oxidační reakce" podle této definice zahrnuje tedy produkt reakce jednoho nebo několika kovů s okysličovadlem, jaké bude popsáno v dalším textu.

"Okysličovadlo" znamená jeden nebo několik akceptorů elektronů nebo látek sdílejících elektrony a může být v pevném, kapalném nebo plynném skupenství nebo v jejich kombinaci, například v pevném a plynném skupenství, v procesních podmínkách růstu keramiky.

"Základní kov" znamená poměrně čisté kovy, komerční kovy s nečistotami a/nebo legovacími složkami, slitiny a intermetalické sloučeniny kovů. Všude tam, kde se uvádí určitý kov, je tomu třeba rozumět v rámci této definice, pokud není z kontextu rozumět jinak. Když je například základním kovem hliník, může být přítomen jako poměrně čistý kov, například hliník o čistotě 99,7 %, nebo hliník obsahující jako jmenovité nečistoty asi 1 % hmotnosti křemíku + železa, nebo hliníkové slitiny.

Vynález bude vysvětlen v souvislosti a s poukazem na výkresy, kde značí obr. 1 schematický pohled na keramické těleso s propojenými póry a propojeným kovem, obr. 1A řez vedený rovinou 1A-1A z obr. 1 ve větším měřítku, obr. 2 schematický pohled na keramické těleso po odstranění největší části propojeného kovu, obr. 3 schematický pohled na keramické těleso, uložené v netečném loži v kelímku, jenž se vkládá do pece za účelem odpaření propojeného kovu, obr. 4 schematický pohled na keramické těleso, ponořené do leptacího roztoku k odstranění propojeného kovu, obr. 5 pohled na keramické těleso, na němž je uložena polymerní hmota, jež se má vtlačit do propojených pórů, obr. 6 keramické těleso ponořené v kapalném monomeru, jenž má vyplnit propojené póry a obr. 7 mikrofotografii řezu tělesa podle obr. 1 vyplněného polymerem, při čtyřistanosobném zvětšení.

Podle vynálezu se samonosné keramické těleso vyrobí s propojenými póry. Propojené póry jsou alespoň částečně otevřené nebo přístupné z vnější plochy nebo z vnějších ploch nebo jsou zpřístupněné dodatečným následným zpracováním. Význačné nebo podstatné množství propojených pórů je vyplněno, infiltrováno apod. polymerem, který se stane nedílnou součástí výsledného keramického tělesa, takže modifikuje, zlepšuje nebo přispívá k určitým vlastnostem keramického tělesa. Třebaže vynález bude v dalším popsán v souvislosti s hliníkem jako základním kovem, je třeba vzít na vědomí, že lze k výrobě použít i jiných základních kovů, jako je křemík, titan, cín, zirkonium a hafnium.

Podle obr. 1 se nejprve vyrobí samonosné polykrystalické keramické těleso 12, jež se připraví oxidací základního kovu okysličovadlem. Základní kov, například hliník, jenž může být dotován příměsí, tvoří prekursor produktu oxidační reakce. Základní kov se taví ve vhodném teplotním rozmezí v oxidačním prostředí v jeho bezprostřední blízkosti. Při této teplotě nebo v tomto teplotním rozsahu reaguje roztavený kov s okysličovadlem a vzniká polykrystalický produkt oxidační reakce. Alespoň část produktu oxidační reakce se udržuje ve styku s roztaveným kovem a okysličovadlem a mezi nimi, čímž je roztavený kov vtahován do produktu oxidační reakce a tímto produktem do styku

s okysličovadlem. Následkem toho se na styčné ploše mezi okysličovadlem a dříve vzniklým produktem oxidační reakce neustále znovu tvoří další a další produkt oxidační reakce. Reakce se udržuje po dostatečně dlouhou dobu, aby vzniklo polykrystalické keramické těleso, jež sestává v podstatě z produktu oxidační reakce a je označeno na obr. 1 vztahovou značkou 12, dále z propojených pórů 13 a/nebo z propojené kovové složky 14. Propojené póry 13 stejně jako propojená kovová složka 14 jsou propojeny v jednom nebo několika rozměrech a jsou rozmístěny nebo rozděleny ve veškerém polykrystalickém materiálu nebo v jeho části. Póry 13 a kovová složka 14, vytvořené in situ během vzniku polykrystalického produktu oxidační reakce, jsou oboje alespoň částečně otevřené nebo přístupné alespoň z jedné plochy, například z plochy 15 keramického tělesa 12, nebo mohou být zpřístupněné osoustružením nebo rozdrčením. Část pórů a kovu může být izolována jako ostrůvky. Objemové procento propojených a izolovaných pórů 13 a propojené a izolované kovové složky 14 závisí do značné míry na takových podmínkách jako je reakční teplota, trvání reakce, dotovací příměsi a typ základního kovu.

Podle výhodného provedení vynálezu je v podstatě veškerá propojená kovová složka 14 odstraněna z keramického tělesa 12, čímž vznikne těleso, jehož propojené póry 13 jsou rozloženy ve veškerém polykrystalickém materiálu nebo v jeho části, jak znázorňuje obr. 2. Aby se odstranil veškerý propojený kov nebo alespoň jeho podstatná část, nechá se oxidační pochod dojít až do konce. To znamená, že když kovová složka úplně zreagovala nebo téměř úplně zreagovala na produkt oxidační reakce, je propojená kovová složka 14 vytahována do keramického tělesa 12 a zanechává po sobě propojené póry 13, přičemž vytváří na své ploše 15 další keramiku. Když se proces nechá probíhat do úplného konce, má produkt oxidační reakce vyšší objemové procento pórů 13, které jsou alespoň částečně propojené. Keramické těleso, vyrobené z hliníku oxidovaného vzduchem při teplotě asi 1125 °C může například obsahovat mezi 20 % až 30 % objemu kovové složky 14 a asi 2 % až 5 % objemu pórů 13; když se jeho růst zastaví před zoxidováním veškerého kovu. Když se nechá pochod probíhat až k úplné oxidaci veškerého kovu, může toto keramické těleso obsahovat asi 1 % až 3 % objemu základního kovu a asi 25 % až 30 % objemu nebo i víc dutinek nebo pórů.

Druhý způsob, jak odstranit propojenou kovovou složku 14, spočívá v tom, že se keramické těleso 12 vloží do netečného lože 18, umístěného v kelímku nebo jiné žárovzdorné nádobě 20 (obr. 3). Nádoba 20 a její obsah se pak umístí do pece s netečnou atmosférou, například z argonu nebo jakéhokoli jiného nereaktivního plynu, a zahřívá se na teploty, při kterých má kovová složka 14 vysoký tlak par. Tato teplota nebo výhodné teplotní rozmezí se může měnit v závislosti na faktorech, mezi které patří zvolený základní kov, doba reakce a konečné složení kovové složky. Při vhodné teplotě se propojená kovová složka 14 z keramického tělesa 12 vypaří. V důsledku toho, že je keramické těleso 12 obklopeno netečnou atmosférou, nemůže vznikat další produkt oxidační reakce. Při udržování této teploty se propojená kovová složka 14 spojitě vypařuje a je odváděna z pece vhodnými prostředky, například větracími otvory.

Třetím způsobem, jak odstranit propojenou kovovou složku 14, je umístit nebo ponořit keramické těleso 12 do vhodného leptacího činidla 22, čímž se rozpustí nebo disperguje propojený kov (obr. 4). Leptací činidlo 22 může být tvořeno jakýmkoliv kyselým nebo zásaditým kapalným nebo plynným činidlem, což závisí na takových faktorech jako je typ kovu, doba ponoření apod. V případě použití hliníku jako základního kovu, takže propojený kov obsahuje hliník, je podle zjištění kyselina chlorovodíková vhodným kyselým leptacím činidlem. Když keramické těleso obsahuje křemík, je vhodným žíravým médiem hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný. Doba ponoření keramického tělesa 12 do leptacího činidla 22 bude záviset na množství a typu kovové složky 14 a na tom, kde leží propojený kov vzhledem k povrchu 15. Čím hlouběji je propojená kovová složka v keramickém tělese 12, tím déle trvá, než se vyleptá, a tím déle musí být keramické těleso 12 ponecháno

v leptacím činidlo 22. Extrakci kovu lze usnadnit tím, že se leptací činidlo zahřeje nebo že se lázeň promíchává. Po vyjmutí keramického tělesa 12 z leptací lázně je třeba je opláchnout, aby se odstranilo zbylé leptací činidlo 22.

Když byl z keramického tělesa 12 odstraněn v podstatě veškerý propojený základní kov, vznikne samonosné keramické těleso 12, které obsahuje polykrystalický produkt oxidační reakce, vzniklý oxidací roztaveného kovového prekursoru s okysličovadlem a propojené póry 13, jež s výhodou tvoří asi 5 % až 45 % objemu celého keramického tělesa 12. Do propojených pórů 13 se vnese polymer nebo vytvoří polymer, takže vznikne keramické těleso, jehož je polymer nedílnou složkou. Polymer obměňuje, zlepšuje nebo přispívá k vlastnostem keramického tělesa 12. Když je například keramické těleso 12 vyrobeno k použití jako ložisko, tvoří polytetrafluorethylen, vyplňující póry v keramickém tělese, mazivo mezi keramickou ložiskovou plochou a druhou frikční plochou.

V propojených pórech 13 lze vytvořit a/nebo do nich lze vnést celou řadu vhodných polymerů. Mezi užitečné polymery patří například polyolefiny vzniklé z takových monomerů nebo komonomerů, jako je ethylen, propylen, buteny, butadien, styren atd. Obzvláště vhodným monomerem je tetrafluorethylen, který dá polymerací polymer polytetrafluorethylen, známý pod obchodní značkou Teflon, jenž tvoří vhodnou mazací plochu.

Mezi polymery, které jsou vhodné k vytvoření v propojených pórech 13 a/nebo k umístění v těchto pórech, patří polymery vinylového a akrylového typu. Jako polymery jsou užitečné vinylové polymery, jako je polyvinylchlorid; polyakrylonitril, polyvinylalkohol, polyvinylacetát a polyvinylidenchlorid stejně jako polymethylakrylát, polymethylmethakrylát a polyethylmethakrylát, patřící mezi akrylové polymery.

Další vhodné polymery zahrnují, což budiž uvedeno pouze jako příklad, polyestery, polyamidy (nylon), polykarbonáty, fenolformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice, polyurethan, epoxidové pryskyřice z ethylenoxidu, dále silikony a silany. Mezi vhodné polymery, kterých lze použít k vyplnění propojených pórů 13, patří i přírodní polymery, jako jsou pryskyřice a šelaky stejně jako kaučukové roztoky, například kaučukový cement. Použije-li se jako polymeru polyurethanu, zvýší se houževnatost keramického tělesa. Epoxidová pryskyřice zvyšuje pevnost keramického tělesa. Podotýká se ovšem, že uvedený seznam polymerů je pouze vysvětlující a že existují jiné polymery, které nejsou jmenovány ani zahrnuty v seznamu, spadají však nicméně do rámce vynálezu. Polymery lze umístit nebo uložit do propojených pórů 13 tak, že se na jednu nebo několik ploch 15 keramického tělesa 12 položí pevná polymerní hmota nebo blok 24 (obr. 5), a polymer se vtlačí do propojených pórů 13 tlakem, který je označen směrovými šipkami na obr. 5.

Možnost tohoto postupu zřejmě závisí na typu polymeru, protože některé polymery jsou příliš tvrdé nebo křehké na to, aby se jich dalo použít, a na stupni pórovitosti. Jiné polymery se případně musejí nejprve zahřát, aby vznikla viskózní nebo tekutá hmota, což umožní vnesení nebo infiltraci polymeru do propojených pórů 13.

Polymery lze vytvořit v propojených pórech 13 tím, že se keramické těleso 12 nasytí nebo ponoří do kapalného monomeru 26 toho polymeru, jenž se má vytvořit, v nádobě 28 (obr. 6). Keramické těleso 12 zůstane v kapalném monomeru 26 tak dlouho, až monomer infiltruje nebo impregnuje propojené póry 13. Keramické těleso 12 s póry 13 vyplněnými kapalným monomerem 26 se pak vyjme z nádoby 28 a umístí se do reakčního pásma neznázorněného reaktoru, kde se ve vhodných podmínkách převede monomer na polymer.

Dalším způsobem, jak vytvořit polymer uvnitř propojených pórů 13, je impregnace pórů 13 katalyzátorem polymerace. Keramické těleso 12, obsahující katalyzátor, se umístí do reakčního pásma reaktoru a nechá se jím procházet tekutina schopná polymerace, což může být plyn nebo kapalina, v polymeračních podmínkách. Když tekutina schopná polymerace přijde do styku s katalyzátorem polymerace v propojených pórech 13, vznikne v těchto mís-

tech polymer. Katalyzátor polymerace lze vnést do propojených pórů 13 způsoby známými pro impregnaci keramiky katalyzátorem, takže tato fáze není sama o sobě součástí vynálezu.

Polymeraci lze provádět při zvolených teplotách, které se mění podle polymerační aktivity daných monomerů, podle katalyzátorů, požadované rychlosti reakce a žádaného druhu produktu. Polymerační teploty obecně spadají do rozmezí asi od -40°C přibližně do 300°C , zejména od 25°C do 175°C pro ethylen a podobné monomery.

Polymeraci lze provádět při atmosférickém tlaku nebo při nižších tlacích, může však být výhodné použít vyšších než atmosférických tlaků, aby byla koncentrace monomeru, který přichází do styku s katalyzátorem, dostatečně vysoká. Polymeraci lze tedy provádět například až do tlaků 70 MPa nebo ještě vyšších. Při polymeraci olefinů probíhá polymerace zpravidla při tlacích asi od 0,35 do 0,14 MPa.

Keramické těleso může být rozemleté nebo rozdrcené na prášek, čímž vznikne agregát keramických částic, které mají v důsledku pórovitosti původního keramického tělesa intračasticovou pórovitost. Tento agregát lze spojit, například do předlisku, vhodným pojivem, jež nebrání polymerační reakci ani nezanechává nežádoucí vedlejší produkty uvnitř keramického tělesa 2. Předlisek se pak impregnuje polymerem, který pronikne do mezičasticového objemu předlisku i do intračasticového objemu agregátu, takže pak vytvoří matici pro keramický agregát.

Jak bylo uvedeno, vyrábí se keramické těleso z roztaveného základního kovu postupy popsány v patentové literatuře. Podle jednoho z výhodných způsobů lze vyrobit kompozit, a to tím, že se hmota výplňového materiálu umístí vedle a do styku s plochou základního kovu a proces se nechá probíhat tak dlouho, až produkt oxidační reakce infiltruje lože výplňového materiálu až k jeho mezní ploše, která může být omezena vhodnou bariérou. Hmota výplně, která je s výhodou předběžně vytvarována do předlisku, musí být dostatečně pórovitá nebo propustná, aby jí mohlo procházet oxidační činidlo v plynné fázi a přijít do styku s roztaveným kovem, a aby umožňovala prorůstání produktu oxidační reakce. Výplň může obsahovat jakýkoliv vhodný materiál, jako jsou částice, prášky, destičky, dutá tělíska, kuličky, vlákna, drátky apod., což jsou typické keramické materiály. Mimoto může lože výplně obsahovat mřížku z vyztužovacích tyčí, desek nebo drátů. V těchto polykrytalických keramických strukturách včetně keramických kompozitů jsou typicky krystalizace produktu oxidační reakce propojeny a póry a/nebo kovová složka je alespoň částečně propojená a přístupná z vnější plochy keramického tělesa.

Dotovací materiály, používané ve spojitosti se základním kovem mohou v určitých případech příznivě ovlivňovat proces oxidační reakce, zejména v soustavách, kde je základním kovem hliník. Funkce dotovacího materiálu může záviset i na řadě jiných faktorů než je samotný dotovací materiál. Mezi takové faktory patří například určitá kombinace příměsí, použije-li se dvou nebo více příměsí, užití vnější příměsí v kombinaci příměsí legující základní kov, koncentrace příměsí, oxidační prostředí a procesní podmínky.

Dotovací příměs nebo příměsí, použité ve spojení se základním kovem, mohou tvořit legovací složky základního kovu, mohou být naneseny alespoň na část povrchu základního kovu nebo mohou být naneseny nebo vneseny do části nebo do celého výplňového materiálu nebo předlisku, nebo lze použít kombinace dvou nebo několika těchto opatření. Například příměs tvořící legovací složku se může použít samotná nebo v kombinaci s druhou příměsí nanášenou z vnějšku. V případě, že se přídavná příměs nebo příměsí nanáší nebo vnáší do výplňového materiálu, lze to provést jakýmkoliv vhodným způsobem, navrženým v patentové literatuře.

Mezi dotovací příměsí vhodné pro hliník jako základní kov, zejména se vzduchem jako okysličovadlem, patří hořčík, zinek a křemík, a to buď samotné nebo ve vzájemné kombinaci nebo v kombinaci s jinými příměsemi, jež budou popsány. Těmito kovy nebo je-

jich vhodným zdrojem se leguje základní kov na bázi hliníku v jednotlivé koncentraci asi od 0,1 do 10 %, vztaženo k celkové hmotnosti výsledného dotovaného kovu. Těchto dotovacích materiálů nebo jejich vhodného zdroje, například oxidu hořečnatého, oxidu zinečnatého nebo oxidu křemičitého lze rovněž nanášet z vnějšku na základní kov. Ze slitiny hliníku a křemíku jako základního kovu a při použití vzduchu jako okysličovadla lze například vyrobit aluminovou keramickou strukturu, použije-li se jako povrchového dotovacího materiálu oxidu hořečnatého v množství větším než asi 0,0008 g na 1 g základního kovu určeného k oxidaci, nebo v množství větším než 0,003 g na cm^2 základního kovu, na který se oxid hořečnatý nanáší.

Mezi další příklady dotovacích materiálů, které jsou účinné ve spojení se základními kovy na bázi hliníku, oxidovanými vzduchem, patří sodík, germanium, cín, olovo, lithium, vápník, bor, fosfor a yttrium, kterých lze použít jednotlivě nebo v kombinaci s jednou nebo několika příměsemi, což závisí na okysličovadle a na procesních podmínkách. Vhodnými příměsemi jsou rovněž prvky vzácných zemin jako je cer, lanthan, praseodym, neodym a samarium, i v tomto případě zejména v kombinaci s jinými příměsemi. Všechny dotovací materiály jsou účinné tím, že podporují růst polykrystalického produktu oxidační reakce ze základních kovů na bázi hliníku.

Jak bylo uvedeno, lze použít okysličovadla v pevné, kapalně nebo plynné fázi nebo kombinace takovýchto okysličovadel. Mezi typická okysličovadla patří bez omezení kyslík, dusík, halogen, síra, fosfor, arsen, uhlík, bor, selen, tellur a jejich sloučeniny a kombinace, například oxid křemičitý jako zdroj kyslíku, methan, ethan, propan, acetylen, ethylen a propylen jako zdroje uhlíku, a směsi, jako je vzduch, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ a CO/CO_2 . Poslední dvě jmenované směsi jsou užitečné tím, že snižují aktivitu kyslíku v oxidačním prostředí.

Třebaže lze použít jakéhokoliv vhodného okysličovadla, dává se přednost okysličovadlu v plynné fázi. Je však třeba rozumět, že lze použít dvou i více typů oxidačních činidel v oxidaci.

Použije-li se ve spojení s výplní okysličovadla v plynné fázi, musí být výplň pro toto okysličovadlo propustná, tak aby okysličovadlo procházelo ložem výplně do styku s roztaveným základním kovem. Pojem "okysličovadlo v plynné fázi" znamená odpařený nebo normálně plynný materiál, který tvoří oxidační atmosféru. Například kyslík a plynné směsi obsahující kyslík včetně vzduchu jsou výhodnými okysličovadly v plynné fázi, když je žadáným produktem oxidační reakce oxid, přičemž vzduchu se dává přednost ze zřejmých ekonomických důvodů. Všude tam, kde se okysličovadlo označuje jako látka, obsahující nebo tvořená určitým plynem nebo párou, znamená okysličovadlo, kde je uvedený plyn nebo pára jediným, hlavním nebo alespoň důležitým okysličovadlem základního kovu v podmínkách panujících v oxidačním prostředí. Třebaže tedy například hlavní složkou vzduchu je dusík, kyslík obsažený ve vzduchu je jediným okysličovadlem základního kovu, protože kyslík je podstatně silnější oxidační činidlo než dusík. Vzduch tedy spadá do definice okysličovadel tvořených plynem s obsahem kyslíku, nikoliv však mezi okysličovadla, tvořená plynem s obsahem dusíku. Příkladem okysličovadla, tvořeného plynem s obsahem dusíku, je formovací plyn, který obsahuje asi 96 % objemu dusíku a asi 4 % objemu vodíku.

Použije-li se ve spojení s výplní okysličovadla v pevném skupenství, disperguje se obvykle do celého lože výplně nebo do té části lože, která obsahuje požadované keramické kompozitní těleso, a to buď ve formě částic smíchaných s výplní nebo případně jako povlak částic výplně. Přitom lze použít jakéhokoliv pevného okysličovadla včetně prvků, jako je bor nebo uhlík, nebo redukovatelných sloučenin, jako je oxid křemičitý, nebo některých boridů s nižší termodynamickou stabilitou než má reakční produkt základního kovu, kterým je borid. Použije-li se například boru nebo redukovatelného boridu jako pevného okysličovadla pro hliník jako základní kov, je výsledným produktem oxidační reakce borid hliníku.

V některých případech může probíhat oxidační reakce s pevným okysličovadlem tak rychle, že produkt oxidační reakce se spéká v důsledku exothermické povahy pochodu. Tím se může zhoršit stejnoměrná mikrostruktura keramického tělesa. Rychlou exothermickou reakci lze zmírnit tím, že se do směsi přidají poměrně netečné výplňové materiály, které mají nízkou reaktivitu. Takové výplně absorbují reakční teplo. Příkladem takové vhodné netečné výplně je látka, která je identická se zamýšleným produktem oxidační reakce.

Použije-li se ve spojení s výplní kapalného okysličovadla, impregnuje se jím celé lože výplně nebo ta část, která obsahuje požadované keramické těleso. Výplň může být například povlečena nebo prosycena, například ponořením do okysličovadla, takže se naimpregnuje. Pod pojem "kapalné okysličovadlo" se míní látka, která je v kapalném skupenství v podmínkách oxidační reakce, takže kapalné okysličovadlo může mít pevný prekursor, například sůl, která se taví v podmínkách oxidační reakce. Alternativně může mít kapalné okysličovadlo kapalný prekursor, například roztok materiálu, kterým se impregnuje část výplně nebo veškerá výplň a který se taví nebo rozkládá v podmínkách oxidační reakce a zanechává po sobě vhodný oxidační zbytek. Příkladem takových kapalných okysličovadel jsou nízkotavná skla.

Ve spojení s výplňovým materiálem nebo s předliskem lze použít bariéry, která brání růstu nebo vyvíjení produktu oxidační reakce za tuto bariéru, použije-li se pro výrobu keramického tělesa okysličovadla v plynné fázi. Bariéra usnadňuje tvorbu keramického tělesa s definovanými mezními plochami. Vhodnou bariérou může být jakýkoliv materiál, sloučenina, prvek, směs apod., která si zachovává v oxidačních podmínkách určitou soudržnost, je netěkavá a s výhodou propouští plynné okysličovadlo, a přitom je schopná místně inhibovat, znemožňovat, zastavovat, bránit nebo znemožňovat pokračující růst produktu oxidační reakce. Mezi vhodné bariéry pro hliník jako základní kov patří síran vápenatý neboli pálená sádra, křemičitán vápenatý, portlandský cement a jejich směsi, které se typicky nanášejí jako kaše nebo pasta na povrch výplňového materiálu. Bariéra může rovněž obsahovat vhodný hořlavý nebo těkavý materiál, který se odstraní zahříváním, nebo materiál rozkládající se při ohřevu, čímž se zvýší pórovitost a propustnost bariéry. Mimo to může obsahovat bariéra žárovzdorné částice, což snižuje nebezpečí smršťování a praskání, k němuž by jinak mohlo dojít během oxidace. Obzvláště žádoucí je zrnitý materiál, který má v podstatě stejný součinitel teplotní roztažnosti jako lože výplně nebo předlisk. Když například předlisk obsahuje oxid hlinitý a výsledné keramické těleso obsahuje rovněž oxid hlinitý, může být bariérový materiál smíchan s částicemi oxidu hlinitého, které mají velikost asi 20 až 200 mesh, mohou však být ještě jemnější. Mezi další vhodné bariéry patří žárovzdorné keramické látky nebo kovové obaly, které jsou otevřené alespoň na jednom konci, aby plynné okysličovadlo mohlo procházet ložem do styku s roztaveným základním kovem.

Následující neomezuující příklad ilustruje způsob podle vynálezu.

Příklad

Bylo vyrobeno keramické těleso s propojenými póry, a to tak, že tyčky z hliníkové slitiny, která obsahovala jmenovitě 2,4 % hmotnosti hořčíku, zbytek hliník, přičemž tyto tyčky měly rozměr 203,2 x 228,6 x 12,7 mm, byly položeny na sebe po třech v loži z částic z oxidu hlinitého o velikosti 90 mesh v žárovzdorné nádobě. Tyčky ze slitiny byly položeny do lože tak, že jedna plocha o rozměru 228,6 x 51,4 ležela v rovině s povrchem lože a byla vystavena působení atmosféry. Tato volná plocha byla povlečena tenkou vrstvou z částic oxidu křemičitého o velikosti 90 mesh, která měla celkovou hmotnost 12 g. Nádoba s obsahem byla vložena do pece a zahřívána ve vzduchu při teplotě 1125 °C po dobu 336 hodin. Po ochlazení na okolní teplotu bylo zjištěno, že z původně volné plochy slitiny, povlečené oxidem křemičitým, vyrostla vrstva oxidu hlinitého nahoru a že výchozí tyčka z hliníkové slitiny byla úplně spotřebována během oxidační reakce.

Z reakčního produktu byly odříznuty kusy keramického materiálu, tak aby spinelová vrstva z vnitřního povrchu a všechny hutnější vrstvy na vnějších plochách byly odstraněny z materiálu, který pak byl dále zpracováván.

Zkoušky keramických materiálů, vyrobených tímto způsobem, ukázaly, že keramika obsahovala propojené póry, což bylo dokázáno například jednoduchou zkouškou absorpcí vody. Porovnáním s podobnými vzorky, které vznikly v kratších reakčních dobách, takže slitinová tyčka nebyla úplně spotřebována, se ukázalo, že propojené póry vznikly odstraněním propojeného kovu z mikroskopických kanálků nebo průchodů v keramice. K tomu došlo zřejmě z toho důvodu, že kov přitahovaný k povrchu a vytvářející další oxid hlinitý nemohl být doplněn ze spotřebované slitinové tyčinky.

K úplnému odstranění kovu z vyrostlého keramického materiálu byly kusy keramiky zahřívány při teplotě 1600 °C po dobu 96 h. v argonové atmosféře. V těchto podmínkách byl zbytkový hliník z tělesa i všechna malá množství křemíku z dotovací vrstvy z oxidu křemičitého snadno odstraněna z keramického tělesa odpařením. Výsledný materiál obsahoval odhadnutých 30 až 40 % objemu pórů, které byly propojené.

K vyplnění propojených pórů polymerem byla epoxidová pryskyřice smíchána s kapalným tužidlem ve hmotnostním poměru 5 : 1 a vzniklý kapalný prekursor byl nalit do ztrátové formy, v níž byl uložen keramický předmět.

Bylo přidáno dostatečné množství kapalného prekursoru, aby kompozitní těleso jím bylo úplně obklopeno. Potom bylo použito vakuové impregnace, aby se zlepšila infiltrace epoxidového prekursoru do kompozitního tělesa. Postupovalo se tak, že forma obsahující kapalným polymer a keramický kompozit byla vložena do vakuové komory a tlak byl snížen asi na 0,05 MPa, aby se uvolnil veškerý zachycený vzduch z keramiky, aniž by se kapalným polymer vařil. Potom byl tlak zvýšen na atmosférický, aby se polymer vtlačil do propojených pórů v keramice. Tento cyklus snížení a zvýšení tlaku byl třikrát opakován, načež se nádoba vyjmula z vakuové komory a epoxidová pryskyřice se nechala vytvrdit přes noc při okolní teplotě.

Po vytvrzení bylo zjištěno, že keramické těleso je dobře vyplněno pevným epoxidovým polymerem v propojených pórech původního materiálu. Obr. 7, což je mikrofotografie při čtyřicetkrátovém zvětšení, znázorňující řez částí vzniklého tělesa vyplněného polymerem, dokazuje, jak úspěšně byly dutinky keramického materiálu vyplněny polymerem.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Samonosné keramické těleso, sestávající z polykrystalického produktu oxidační reakce roztaveného základního kovu s okysličovadlem a uzavírajícího případně výplň, vyznačující se tím, že propojené póry v produktu oxidační reakce jsou alespoň z části vyplněny polymerem.

2. Způsob výroby samonosného keramického tělesa podle nároku 1 oxidační reakcí roztaveného základního kovu s okysličovadlem na polykrystalický produkt, prorůstající případně výplň, a vytvořením propojených pórů v tomto produktu, vyznačující se tím, že propojené póry, přístupné nejméně z jedné plochy polykrystalického produktu, se vyplní alespoň částečně polymerem.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že propojené póry se vyplní vtlačeníím polymerního materiálu.

4. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že produkt oxidační reakce s propojenými póry se ponoří do tekutého monomeru, kterým se vyplní póry, načež se monomer polymeruje.

5. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že propojené póry v produktu oxidační reakce se naimpregnují polymeračním katalyzátorem a produkt se poté uvede do styku s polymerovatelnou kapalinou nebo plynem, který ve styku s katalyzátorem zpolymeruje.

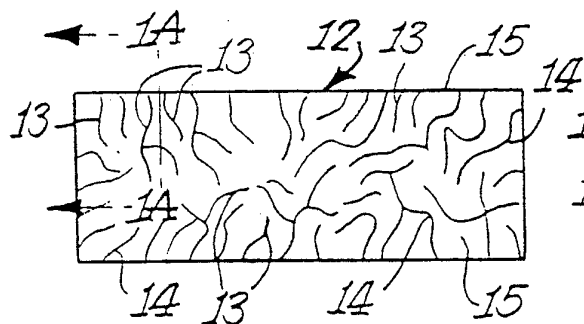
6. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že v polykrystalickém produktu oxidační reakce se propojené póry vytvoří úplným vyčerpáním základního kovu během oxidační reakce.

7. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že v polykrystalickém produktu se vytvoří během oxidační reakce propojená kovová složka, která se po skončení oxidační reakce odstraní odpařením v netečné atmosféře nebo odleptáním k vytvoření propojených pórů.

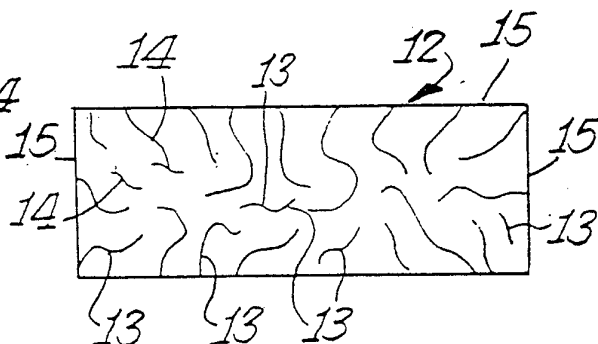
8. Způsob podle nároků 2 až 6, vyznačující se tím, že se základní kov zvolí ze skupiny zahrnující hliník, křemík, titan, cín, zirkonium a hafnium.

3 výkresy

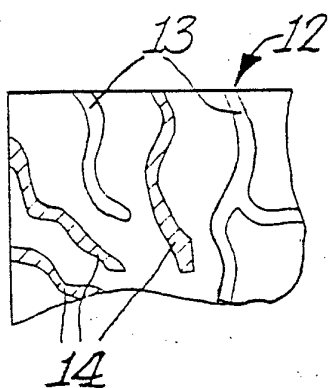
obr. 1.



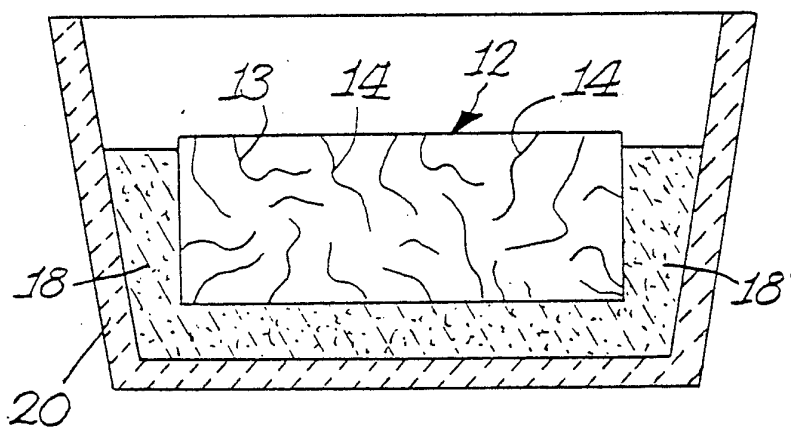
obr. 2.



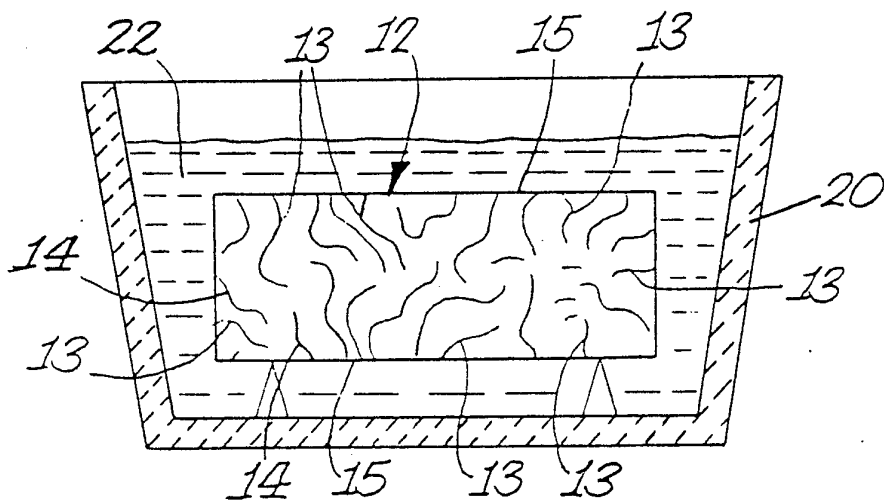
obr. 1A.



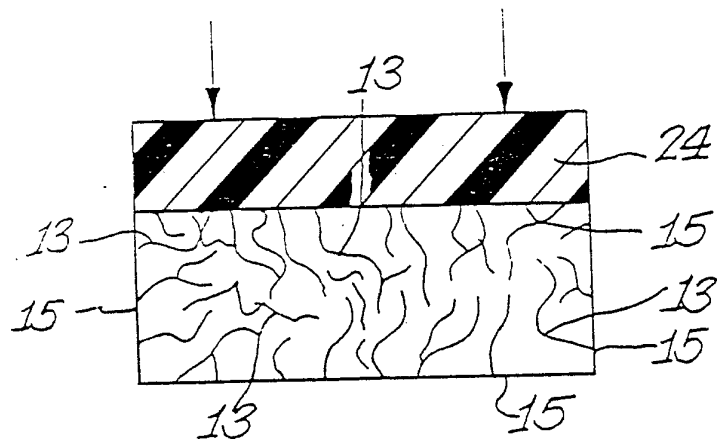
obr. 3.



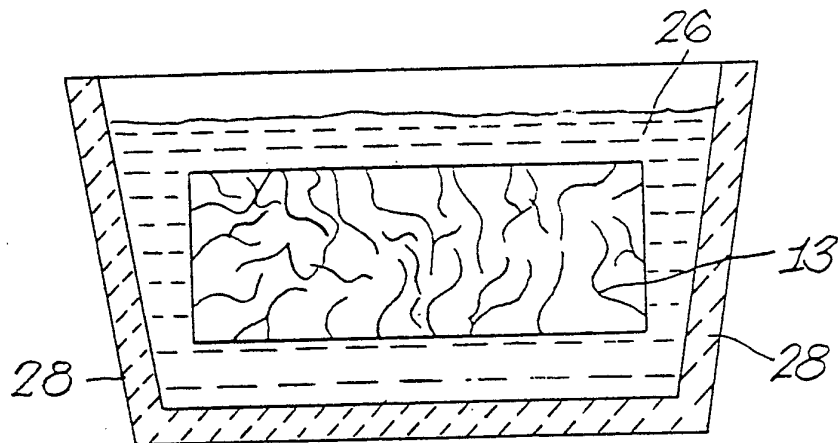
obr. 4.



obr. 5.



obr. 6.





obr. 7.