

(19) DANMARK



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169617 B1

---

(21) Patentansøgning nr.: 4805/87	(51) Int.Cl.5	C 04 B 35/65
(22) Indleveringsdag: 15 sep 1987		C 04 B 35/653
(41) Alm. tilgængelig: 17 mar 1988		C 04 B 41/50
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1994		C 04 B 41/51
(86) International ansøgning nr.: -		C 04 B 41/87
(30) Prioritet: 16 sep 1986 US 908124		C 04 B 41/88
		C 22 C 29/12

(73) Patenthaver: \*Lanxide Technology Company LP; Tralee Industrial Park; Newark; Delaware 19711, US

(72) Opfinder: Adam J. \*Gesing; CA, Marc S. \*Newkirk; US

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Magnus Jensens Eftf.

---

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af selv bærende keramisk komposit med overfladeovertræk

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

**4805-87**

Der anvises en fremgangsmåde til fremstilling af selv bærende keramiske kompositprodukter ved en oxidationsreaktion mellem en portion af et smeltet ophavsmetalforstadium og et dampfaseoxidationsmiddel til dannelse af et oxidationsreaktionsprodukt. Denne reaktion eller vækst fortsætter til dannelse af et tykt selv bærende keramisk produkt. Kompositten udtages, og i en efterfølgende separat operation overtrækkes overfladen med et eller flere materialer med henblik på at bevirke ønskede ændringer i egenskaberne af overfladen, f.eks. hårdhed og korrosionsfasthed.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af hidtil ukendte keramiske kompositter og keramik-metal-kompositter med et overfladeovertræk, som bevirker ønskede ændringer i overfladens egenskaber.

5 I de senere år har der været stigende interesse for brugen af keramikprodukter i konstruktioner, hvor man traditionelt har benyttet metaller. Tilskyndelsen hertil ligger i keramikprodukternes overlegenhed med hensyn til visse egenskaber såsom korrosionsfasthed, hårdhed, elasticitetsmodul og ildfast-  
10 hed i sammenligning med metaller.

Bestræbelserne i retning af fremstilling af keramiske produkter med større styrke, sejhed og pålidelighed er især rettet mod (1) udviklingen af forbedrede metoder i forbindelse med monolitisk keramik og (2) udviklingen af nye materialesammensætninger, især keramiske matrix-kompositter. En komposit omfatter  
15 et heterogent materiale eller legeme fremstillet af to eller flere forskellige materialer, som er intimt kombineret til opnåelse af de ønskede egenskaber hos kompositten. F.eks. kan to forskellige materialer være kombineret intimt ved indlejring af  
20 det ene i en matrix af det andet. Et keramisk matrix-kompositprodukt omfatter typisk en keramisk matrix, som inkorporerer en eller flere forskellige slags fyldstofmaterialer såsom partikler, fibre, stave og lignende.

Der er adskillige kendte begrænsninger eller vanskeligheder  
25 der ved erstatningen af metaller med keramik såsom i spørgsmålet om alsidighed ved overgang fra en målestok til en anden, muligheden for fremstillingen af udviklede former samt opfyldelsen af de krav, som stilles til den endelige anvendelse, samt omkostningerne. I adskillige patentansøgninger og patenter  
30 anvises det, hvorledes man kan overvinde disse begrænsninger eller vanskeligheder, idet der anvises hidtil ukendte fremgangsmåder til pålidelig fremstilling af keramiske materialer, herunder kompositter. En sådan fremgangsmåde fremgår af dansk patent nr. 166.579. Dette patent anviser en fremgangsmåde  
35 til fremstilling af selvbærende keramiske produkter, som dyrkes som oxidations-reaktions-produkt ud fra et ophavsmetalfor stadium. Smeltet metal omsættes med et dampfase-oxidationsmiddel til dannelsen af et oxidations-reaktions-produkt, og metallet vandrer gennem oxidationsproduktet mod oxidationsmidlet, hvorved der fortsat dannes et keramisk polykrystalinsk produkt,

som kan fremstilles med en dermed forbundet metallisk komponent. Fremgangsmåden kan forbedres ved anvendelse af et legeret dopingmiddel, således som det bruges i tilfælde af oxidation af aluminium, som er dopet med magnesium og silicium  
5 med henblik på oxidation i luft til dannelse af et produkt med  $\alpha$ -aluminium-oxid-struktur. Denne fremgangsmåde kan forbedres ved, at man påfører overfladen af forstadiummetallet dopingmaterialer som beskrevet i dansk patent nr. 166.491.

Dette oxidationsfænomen benyttes til fremstilling af  
10 keramiske kompositprodukter som beskrevet i dansk patent nr. 165.830. Denne patentansøgning anviser hidtil ukendte fremgangsmåder til fremstilling af et selv bærende keramisk kompositprodukt ved dyrkning af et oxidations-reaktions-produkt af et metalforstadium ind i en permeabel masse af fyldstof,  
15 idet fyldstoffet infiltreres med en keramisk matrix. Den fremkomne komposit har imidlertid ikke nogen defineret eller i forvejen bestemt geometri, form eller konfiguration.

Ved en fremgangsmåde til fremstilling af keramiske kompositprodukter med en i forvejen bestemt geometri eller form  
20 infiltrerer oxidations-reaktions-produktet under udvikling et permeabelt præformlegeme i retning mod en fastlagt overfladebegrænsning. Det har vist sig, at nøjagtig gengivelse lettere opnås, når præformlegemet har en barriere. Denne fremgangsmåde giver formgivne selv bærende keramiske produkter, indbefattet  
25 formgivne keramiske kompositter, ved dyrkning af oxidationsreaktions-produktet af et metalforstadium til en barriere, som ligger i afstand fra metallet til tilvejebringelse af en begrænsning eller overflade. Keramiske kompositter med en hulhed med en indre geometri, som omvendt reproducerer formen af en positiv form eller et positivt forbillede, er anvist i dansk  
30 patent nr. 165.178.

De nævnte patentansøgninger anviser fremgangsmåder til fremstilling af keramiske produkter, som overvinder nogle af de traditionelle begrænsninger og vanskeligheder ved fremstillingen af keramiske genstande til erstatning for metaller ved  
35 den endelige anvendelse.

Fælles for de nævnte patentskrifter er anvisningen af udførselsformer for keramiske produkter, som omfatter et oxidati-

onsreaktionsprodukt, som hænger sammen i en eller flere dimensioner (normalt i tre dimensioner), samt en eller flere metal-  
liske bestanddele eller komponenter. Rumfanget af metallet, som  
typisk omfatter ikke-oxiderede bestanddele af ophavsmetallet  
og/eller metal, som er reduceret fra et oxidationsmiddel eller  
5 et fyldstof, afhænger af sådanne faktorer som den temperatur,  
ved hvilken oxidationsreaktionsproduktet dannes, længden af det  
tidsrum, hvori oxidationsreaktionen får lov at foregå, sammen-  
sætningen af ophavsmetallet, tilstedeværelsen af dopingmateri-  
aler, tilstedeværelsen af reducerede bestanddele fra oxidations-  
10 midler eller fyldstoffer o.s.v. Skønt nogle af de metalliske kom-  
ponenter kan isoleres eller indesluttet, sker det hyppigt, at en  
betydelig rumfangsprocent af metal er sammenhængende og tilgænge-  
lig fra en ydre overflade af det keramiske produkt. Det har de til-  
fælde af de keramiske produkter vist sig, at denne sammenhængende  
15 metalholdige komponent eller bestanddel kan variere fra ca. 1 til  
ca. 40 rumfangsprocent og undertiden mere. En sådan metallisk  
komponent kan give de keramiske produkter visse fordelagtige egen-  
skaber eller forbedre dem ved mange anvendelser. F. eks. kan til-  
stedeværelsen af metal i det keramiske produkt have en gavnlig ind-  
20 flydelse på sejhed, varmeledningsevne, fjedrende egenskaber eller  
elektrisk ledningsevne hos det keramiske produkt.

Der er foreslået yderligere modifikationer i de fremgangs-  
måder, som er nævnt i ovennævnte patentansøgninger, til modi-  
fikation af de metalliske bestanddele, som er tilstede i de  
25 nævnte keramiske matrixkompositter. Ved en efterbehandling  
erstattes det ikke-oxiderede ophavsmetal, som findes i kom-  
positten, med et eller flere fremmede metaller, der vælges til  
bevirkning af ønskværdige forbedringer i egenskaberne af slut-  
produktet. I en foretrukken udførelsesform udføres erstatningen  
ved, at man neddypper kompositten i en smeltemasse af det  
30 fremmede metal, hvis dette har et højere smeltepunkt end det  
fjernede ophavsmetal.

Den foreliggende opfindelse anviser en fremgangsmåde til  
fremstilling af selvbærende polykrystallinske kompositprodukter,  
hvor smeltet ophavsmetal reagerer med et dampfaseoxidationsmid-  
35 del til dannelse af et oxidationsreaktionsprodukt, som vokser  
gradvis til dannelse af en polykrystallinsk komposit, der valg-  
frit indlejrer en permeabel masse af fyldstof. Det således frem-  
stillede produkt overtrækkes med et eller flere materialer, som

bevirker ønskede ændringer i slutproduktets overfladeegenskaber.

En fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved de :  
krav 1's kendetegnende del anførte træk.

En anden fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig  
ved de i krav 2's kendetegnende del anførte træk.

5 En tredje fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig  
ved de i krav 6's kendetegnende del anførte træk.

En fjerde fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig  
ved de i krav 13's kendetegnende del anførte træk.

Følgende definitioner skal benyttes:

10 Ved keramik skal ikke blot forstås et keramisk produkt i  
klassisk forstand, altså helt bestående af ikke-metalliske og  
uorganiske materialer, men udtrykket skal betegne et produkt,  
som er overvejende keramisk med hensyn til enten sammensætning  
eller dominerende egenskaber, men produktet kan indeholde en  
15 mindre eller væsentlig mængde af en eller flere metalliske bestand  
dele, især i området 1-40 rumfangsprocent eller eventuelt mere.

Et oxidationsreaktionsprodukt skal betegne et eller flere  
metaller i enhver oxideret tilstand, hvor metallet eller metal-  
lerne har afleveret elektroner til eller delt elektroner med et andet  
20 grundstof, forbindelse eller kombination deraf. Følgelig vil be-  
grebet oxidationsreaktionsprodukt omfatte produktet fra en re-  
aktion mellem et eller flere metaller og et oxidationsmiddel så-  
som oxygen, nitrogen, et halogen, svovl, phosphor, arsen, carbon,  
bor, selen, tellurium og forbindelser eller kombinationer deraf,  
25 f. eks. methan, oxygen, ethan, propan, acetylen, ethylen, pro-  
pylen (Carbonhydrider som kilde for carbon) og blandinger såsom  
luft,  $H_2/H_2O$  og  $CO/CO_2$ , idet disse to sidstnævnte, altså  $H_2/H_2O$   
og  $CO/CO_2$ , er egnede til nedsættelse af oxygenaktiviteten af  
omgivelserne.

30 Et dampfaseoxidationsmiddel, som identificerer oxidationen  
som indeholdende eller omfattende en bestemt gas eller damp, be-  
tegner et oxidationsmiddel, hvor den pågældende gas eller damp  
er det eneste, det dominerende eller i det mindste et betydeligt  
oxidationsmiddel for de benyttede metalliske omgivelser. Skønt  
35 f. eks. hovedbestanddelen af luft er nitrogen, er oxygenindhol-  
det i luft det eneste oxidationsmiddel for metalforstadiet, for-  
di oxygen er et væsentlig stærkere oxidationsmiddel end ni-  
trogen. Luft falder derfor under begrebet et gasformigt oxy-  
genholdigt oxidationsmiddel, men ikke under begrebet et gasfor-

migt nitrogenholdigt oxidationsmiddel, således som disse udtryk benyttes her. Et eksempel på et gasformigt nitrogenholdigt oxidationsmiddel er "forming gas", som typisk indeholder ca. 96 rumfangsprocent nitrogen og ca. 4 rumfangsprocent hydrogen.

5 Ved ophavsmetallet skal forstås et metal, som reagerer med dampfaseoxidationsmidlet til dannelsen af det polykrystallinske oxidationsreaktionsprodukt, og begrebet omfatter dette metal som et forholdsvis rent metal eller et i handelen gående metal med urenheder, og når et bestemt metal nævnes som ophavsmetal, f.eks. 10 aluminium, skal det pågældende metal forstås på denne måde.

Begrebet overtræk skal ikke kun forstås som et tyndt lag på et substrat, som ikke deltager i dannelsen af dette lag. Udtrykket skal snarere tillige omfatte et diffusionsovertræk, hvor substratet deltager i dannelsen af overtrækket, f.eks. ved en kemisk 15 reaktion med et eller flere overtræksmaterialer. Eksempler på sådanne diffusionsovertræksprocesser omfatter aluminisering, bori-disering, nitridering, carburisering og chromering.

Ved kemisk dampaflejring (Chemical vapor deposition (CVD)) skal forstås en fremgangsmåde, hvor man gør brug af en dampfase 20 til transport af reaktionsdygtigt materiale til overfladen af et substrat, hvor der foregår en kemisk reaktion til dannelsen af overtrækket. Normalt opvarmes substratet til aktivering af reaktionen, og som nævnt ovenfor kan det enten deltage eller undlade at del- tage i dannelsen af overtrækket.

25 Ved fysisk dampaflejring (PVD) benytter man en fysisk effekt såsom fordampning eller forstøvning til transport af et materiale, normalt et metal, fra en kilde til det substrat, som skal overtrækkes. Eksempler på fysisk dampaflejring er:

Fordampning: Det substrat, som skal overtrækkes, anbringes i et 30 vacuum-kammer med en retlinet kontaktlinie til den kilde, som udgør forrådet af smeltet metal. Forrådet opvarmes enten af en elektronstråle eller ved modstandsopvarmning.

Ion-plettering: Er den samme proces som fordampning, men med den forskel, at der anlægges en negativ spænding på substratet i forhold 35 til kilden. Dette resulterer normalt i en plasmaregion omkring substratet.

Forstøvningsplettering: Er en fremgangsmåde, hvor materialet overføres fra en station (target) og aflejres på et substrat ved ionbombardement af denne station.

Opfindelsen anviser en fremgangsmåde til fremstilling af selv bærende keramiske kompositprodukter ved oxidation af et legeme af smeltet ophavsmetalforstadium med et dampfaseoxidationsmiddel til dannelsen af et oxidationsreaktionsprodukt. Smeltet metal trækkes gennem oxidationsreaktionsproduktet mod oxidationsmidlet til be-  
5 virkning af fortsat vækst af produktet på grænsefladen mellem oxidationsmidlet og i forvejen dannet produkt. Denne reaktion eller vækst fortsætter til dannelsen af et tykt selv bærende keramisk produkt. Det fremkommende keramiske materiale i det polykrystallinske vækstprodukt består i hovedsagen af et oxidationsreaktionsprodukt og eventuelt en eller flere ikke-oxiderede bestanddele af metalforstadiet.  
10

Eventuelt anbringes en permeabel masse af fyldstof nær ophavsmetallegemet, så at oxidationsreaktionsproduktet vokser ind i fyldstoffet, som bliver indlejret i kompositten. Eventuelt be-  
15 nyttes der et eller flere dopingmidler i ophavsmetallet til lettelse af oxidationsreaktionen. Kompositten udtages, og i en separat efterfølgende operation overtrækkes overfladen med et eller flere materialer med henblik på bevirningen af ønskede ændringer i egenskaberne af overfladen, f.eks. hårdhed eller korrosionsfasthed.  
20 Overtræksoperationen kan omfatte kemisk dampaflejring eller fysisk dampaflejring af det ønskede materiale under anvendelse af en eller flere overflader af kompositten som substrat.

Kompositten kan indeholde sammenhængende metal foruden den sammen-  
25 hængende keramiske matrix. Før overtræksoperationen erstattes det ophavsmetal, som omfatter matrixen, af et fremmed metal. Kompositten med det fremmede metal som en primær bestanddel i det sammenhængende metal underkastes nu betingelser, hvor det fremmede metal på overfladen selektivt diffusionsovertrækkes med et eller flere  
30 grundstoffer. Disse grundstoffer vælges på grund af deres evne til at bevirke ønskede ændringer i egenskaberne af den blottede overflade på det fremmede metal.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af selv bærende keramiske kompositprodukter ved oxidationsreaktion af et legeme af smeltet ophavsmetal med et dampfaseoxidationsmiddel til  
35 dannelsen af et oxidationsreaktionsprodukt. Smeltet metal trækkes gennem oxidationsreaktionsproduktet mod oxidationsmidlet til bevirning af fortsat vækst af produktet på grænsefladen mellem oxidationsmidlet og i forvejen dannet produkt.

I en foretrukken udførelsesform anbringes en permeabel masse af fyldstof nær ophavsmetallegemet, så at oxidationsreaktionsproduktet vokser ind i fyldstoffet, som bliver indlejret i kompositten. Fyldstoffet kan omfatte et lag af ikke-bundne indifferente partikler. Alternativt kan fyldstofpartiklerne være bundet sammen til et stift præformlegeme, som fortrinsvis har størrelse og form som det ønskede kompositprodukt.

Valgfrit kan der forefindes et eller flere dopingmidler i ophavsmetallet, enten på dets overflade eller fordelt i eller overtrukket på fyldstoffet til lettelse af oxidationsreaktionen.

Eventuelt kan der forefindes et barrieremateriale som et lag, der begrænser en overflade på fyldstoffet, idet materialet vælges til inhibering af yderligere oxidation af ophavsmetallet eller infiltration af dets reaktionsprodukt forbi barrierelaget. Barrierelaget tilvejebringer derfor et middel til begrænsning af den ydre overflade af det ønskede kompositprodukt.

Eventuelt kan ikke-oxideret ophavsmetal få lov at forblive som et kontinuerligt netværk i kompositproduktet, d.v.s. som sammenhængende metal. Eventuelt kan der foretages en eller flere legeringstilsætninger til ophavsmetallet, så at der opnås en ønskværdig forbedring i dets egenskaber, f.eks. mekaniske egenskaber eller elektrisk ledningsevne eller varmeledningsevne.

Alle ovennævnte fremgangsmåder fremgår af de nævnte patentskrifter.

Forbedringen ifølge opfindelsen ligger i en fremgangsmåde til tilvejebringelse af et overtræk på en eller flere overflader på kompositproduktet til opnåelse af en eller flere ønskede forbedringer i egenskaberne af overfladen. F.eks. kan det være ønskværdigt at forbedre overfladens hårdhed eller slidstyrke. Alternativt kan det være ønskeligt at forbedre overfladens korrosionsfasthed.

Som et resultat heraf adskiller egenskaberne af komposittens overflade sig fra egenskaberne af dens indre. F.eks. kan det indre omfatte materiale med generelt ønskværdige egenskaber for den tilsigtede anvendelse, medens det mangler slidfasthed. Tilvejebringelsen af et passende overfladeovertræk kan forøge overfladens hårdhed og slidfasthed. Således kan der opnås en ønsket kombination af egenskaber.

Overtrækket kan omfatte et tyndt lag på overfladen af kompositten, idet overfladen omfatter et substrat, som ikke deltager i dannelsen af dette lag. Alternativt kan substratet deltage i dan-



nelsen af overtrækket, f.eks. ved kemisk reaktion med et eller flere overtræksmaterialer, idet materialerne eller reaktionsprodukterne fra reaktion med substratet diffunderer ind i substratet. Hvis kompositten har sammenhængende metal, kan reaktionen til dan-  
5 nelse af overtrækket finde sted selektivt med de blottede overflader af metallet.

Overtrækket kan eventuelt være et diffusionsovertræk, hvor overtræksmaterialet reagerer med metalmatrixsubstratet på overfladen og diffunderer indad, idet overtrækket bliver tykkere. Som  
10 et resultat heraf adskiller egenskaberne af overfladen på det sammenhængende metal sig fra egenskaberne i det indre af kompositten. F.eks. kan det indre af kompositten omfatte sejt og duktilt metal, som mangler slidfasthed. Tilvejebringelse af et overtræk ifølge opfindelsen på overfladen af det blottede metal vil give  
15 et lag af et hårdt og slidfast materiale. Således opnås der en ønskværdig kombination af egenskaber af metallet og således af kompositten som en helhed.

Der kan benyttes forskellige metoder til aflejring af overtrækkene på overfladen af kompositprodukterne. Disse fremgangsmåder er i sig selv velkendte. Opfindelsen omfatter kombinationen af sådanne metoder med de hidtil ukendte fremgangsmåder til fremstilling af de nævnte polykrystallinske kompositprodukter, som omtales i de nævnte patentskrifter.

Således kan kemisk dampaflejring (CVD) benyttes til aflejring af overtrækket. Det overtræk, som aflejres på denne måde, kan omfatte et eller flere af grundstofferne aluminium, bor, carbon, cobalt, chrom, germanium, hafnium, molybden, nikkel, niobium, palladium, silicium, sølv, tin, tantal, titan, vanadium, wolfram eller zirconium. F.eks. kan det være ønskeligt at aflejre et bor-  
25 overtræk på overfladen af kompositten. Dette kan ske ved opvarmning af kompositten i en dampfase, som omfatter en flygtig borforbindelse såsom borhydrid,  $B_2H_6$ , til en temperatur på 400-700° C. Alternativt kan atmosfæren omfatte en blanding af bortrichlorid,  $BCl_3$ , og hydrogen, og den fornødne temperatur er da 1000-1500° C.  
30 Det overtræk, som aflejres ved en af disse som eksempler nævnte metoder, kan simpelthen indeholde elementært bor. Hvis imidlertid en komposit, hvori metallet f.eks. er aluminium, får bor aflejret på sin overflade fra f.eks. et borhydrid-forstadium ved en temperatur under aluminiums omtrentlige smeltepunkt 660° C, reagerer

boret selektivt med overfladelaget på aluminiummatrixen til dannelse af et aluminiumborid. Dette giver en hård overflade på matrixen, som kombineres med et sejt og bearbejdeligt metalnetværk i det indre af kompositten, hvilket udgør en meget ønskværdig kombination af egenskaber.

Alternativt kan der aflejres et eller flere af de nævnte grundstoffer på kompositoverfladen ved en fysisk dampaflejningsproces. F.eks. er sølv, aluminium, kobber, molybden, niobium, nikkel, platin, silicium, tantal, titanium og wolfram metalliske grundstoffer, som kan aflejres på et substrat ved en eller flere forstøvningssprøjtemetoder.

Der kan aflejres forskellige forbindelser på en eller flere overflader af kompositten efter fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Således kan carbider af bor, chrom, hafnium, molybden, niobium, silicium, tantal, titanium, vanadium, wolfram og zirconium aflejres ved kemisk dampaflejring. F.eks. kan borcarbid,  $B_4C$ , aflejres på en eller flere overflader af kompositten ved opvarmning af kompositten til en temperatur på 1200-1900° C i en atmosfære indeholdende en blanding af bortrichlorid damp,  $BCl_3$ , med forskellige carbonholdige gasser såsom carbonmonoxid eller forskellige organiske gasser såsom methan tilligemed hydrogen. Borcarbid giver et hårdt og slidfast overtræksmateriale.

Alternativt kan et eller flere af carbiderne aflejres på kompositoverfladen ved en fysisk dampaflejningsmetode. F.eks. kan carbiderne af chrom, molybden, silicium, tantal, titan og wolfram aflejres ved reaktionsdygtig forstøvningssprøjtning, hvor et plasma tilvejebringes lokalt ved den overflade, hvor aflejringen skal foregå, idet en reaktionsdygtig gas tillige med et passende målmateriale transporteres ind i dette plasma. Der dannes carbid ved gassens reaktion med målmaterialet før aflejringen på substratet.

Nitriderne af aluminium, bor, hafnium, niobium, tantal, silicium, titan, wolfram eller zirconium kan aflejres ved kemisk dampaflejring. F.eks. kan bornitrid, BN, aflejres på en eller flere overflader af kompositten ved opvarmning af kompositten til en temperatur på 1000-2000° C i en atmosfære indeholdende en blanding af bortrichlorid eller -trifluorid og ammoniak.

Bornitrid giver et hårdt og slidfast overtræksmateriale.

Alternativt kan et eller flere nitrider aflejres på kompositoverfladen ved en fysisk dampaflejningsmetode. F.eks. kan nitriderne af aluminium, hafnium, niobium, tantal, titanium og wolfram aflejres ved den ovennævnte reaktionsdygtige forstøvningssprøjtning.

Oxider af aluminium, chrom, silicium, tantal, tin, titan, zink og zirconium kan aflejres ved kemisk dampaflejring. F.eks. kan zirconiumoxid,  $ZrO_2$ , aflejres på en eller flere overflader af kompositten ved opvarmning til en temperatur på ca.  $1000^{\circ}C$  i en atmosfære bestående af en blanding af zirconiumtetrachloriddamp,  $ZrCl_4$ , carbondioxid, carbonmonoxid og hydrogen. Zirconiumoxid giver et hårdt, slidfast og oxidationssikret overfladeovertræk.

Alternativt kan et eller flere af de nævnte oxider aflejres ved en fysisk dampaflejningsmetode. F.eks. kan zirconiumoxid aflejres ved forstøvningssprøjtning.

En yderligere udførelsesform ifølge opfindelsen omfatter en fremgangsmåde til fremstilling af selv bærende keramiske produkter med en modificeret metalholdig komponent og bestående i, at man først efter fremgangsmåderne ifølge de nævnte ansøgninger tilvejebringer et selv bærende keramisk legeme omfattende (i) et polykrystallinsk oxidationsreaktionsprodukt dannet ved oxidation af et smeltet ophavsmetalforstadium med et oxidationsmiddel og (ii) en sammenhængende metalholdig komponent, som i det mindste delvis er tilgængelig fra en eller flere overflader på det keramiske legeme. Overfladen eller overfladerne af det keramiske legeme bringes i kontakt med en vis mængde fremmed metal, som er forskelligt fra den nævnte sammenhængende metalholdige komponent, ved en temperatur og i tilstrækkelig tid til at tillade interdiffusion, hvorved i det mindste en del af den metalholdige komponent forskydes af det fremmede metal. Det fremkomne keramiske legeme med en ændret metalholdig komponent og med modificerede eller forbedrede egenskaber udtages, og i en separat efterfølgende operation diffusionsovertrækkes det fremmede metal på overfladen af komponenten med et eller flere grundstoffer. Disse grundstoffer bevirker ønskværdige ændringer i en eller flere egenskaber af den blottede overflade af den fremmede metalkomponent.

Diffusionsovertrækning med grundstoffer kan omfatte et eller flere af grundstofferne bor, carbon, nitrogen eller chrom

eller blandinger deraf. Fremmede metaller, der med fordel kan benyttes ifølge opfindelsen, er sådanne, som let danner et eller flere borider, carbider, nitrider eller chromforbindelser med diffusionsovertræksgrundstofferne. Sådanne fremmede metaller kan  
5 f.eks. vælges blandt chrom, jern, mangan, molybden, nikkel, niobium, silicium, titan, wolfram og vanadium.

Udførelsesformen kan let forstås og illustreres med jern som det fremmede metal. Jern kan let overfladehærdes med en kuludskillelse, som er velkendt fra fagfolk. F.eks. kan komposit-  
10 ten med en sammenhængende jernmetalbestanddel pakkes i et lag af granulert carbonholdigt materiale, f.eks. grafit, og opvarmes. I en foretrukken udførelsesform benyttes kuludskillelse ved hjælp af gas, hvor det aktive kuludskillende middel er en carbonhydridgas såsom methan, propan eller butan. Kompositten opvarmes i  
15 5-30 timer til en temperatur på 800-1000° C afhængende af den ønskede tykkelse af det udskilte kullag i en atmosfære omfattende en eller flere af de nævnte gasser. Der dannes jerncarbide,  $Fe_4C_3$ , ved reaktion af det kuludskillende middel med det fremmede jernmetalsubstrat på overfladen. Jerncarbide diffunderer ved en  
20 hastighed, som bestemmes af tiden og temperaturen i det nævnte område, ind i den fremmede metalbestanddel til tilvejebringelse af et overfladeovertræk af den ønskede tykkelse.

En alternativ fremgangsmåde til overfladehærdning af jern udføres ved en nitriderende behandling, som er bekendt for fagfolk. Det aktive nitrideringsmiddel er typisk vandfri ammoniak,  
25 men også andre reaktionsdygtige nitrogenholdige gasser og gasblandinger kan benyttes. Kompositten opvarmes i 5-80 timer til en temperatur, som typisk ligger i området 500-600° C i en atmosfære omfattende det nævnte nitrideringsmiddel. Der dannes jernnitrid ved omsætning af nitrideringsmidlet med det fremmede met-  
30 talsubstrat på overfladen. Jernnitridet diffunderer med en hastighed, som bestemmes af tiden og temperaturen i det nævnte område, ind i det fremmede metal. Tykkelsen af jernnitridoverfladelaget bestemmes derved.

35 En yderligere fremgangsmåde til overfladehærdning er en carbonitrideringsbehandling, som er velkendt for fagfolk, og hvor både jerncarbide og jernnitrid dannes på samme tid. F.eks. kan komponenten neddyppes i et smeltet bad af natrium- eller kaliumcyanid; i en foretrukken udførelsesform benytter man gasformig

carbonitridering, hvor de aktive bestanddele omfatter en blanding af en eller flere af de nævnte kuludskillende gasser indeholdende en mindre mængde ammoniak. Kompositten opvarmes i 1-5 timer til en temperatur i området 800-1000° C i en atmosfære indeholdende de nævnte carbonitrideringsmidler. Både jerncarbide og jernnitrid dannes ved omsætning af jernmetalmatrixsubstratet med carbonitrideringsmidlerne. De således dannede carbider og nitrid diffunderer ind i de blottede metaloverflader på kompositten. Tiden og temperaturen af udsættelsen for de nævnte betingelser bestemmer tykkelsen af overfladelaget af jerncarbide og -nitrid.

Bor og chrom kan selektivt diffusionsovertrækkes på den fremmede metalbestanddel ved kemisk dampaflejring som angivet ovenfor.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et selv bærende keramisk produkt ved oxidation af et ophavsmetal til dannelse af et polykrystallinsk materiale bestående af (1) oxidationsreaktionsproduktet af ophavsmetallet med et dampfaseoxida-  
5 middel og eventuelt (2) en eller flere oxiderede bestanddele af ophavsmetallet, k e n d e t e g n e t ved, at fremgangsmåden omfatter, at man opvarmer ophavsmetallet til en tempera-  
tur over smeltepunktet for ophavsmetallet, men under smelte-  
punktet for oxidationsreaktionsproduktet til dannelse af et  
10 legeme af smeltet metal, og at man ved denne temperatur

(a) omsætter legemet af smeltet metal med dampfaseoxi-  
dationsmidlet til dannelse af oxidationsreaktions-  
produktet, eventuelt med et eller flere dopingmidler  
tilsat,

15 (b) at man holder i det mindste en del af oxidationsreak-  
tionsproduktet i kontakt med og mellem legemet af  
smeltet metal og oxidationsmidlet, så at man ~~at man~~ trækker  
smeltet metal gennem oxidationsreaktionsproduktet  
mod oxidationsmidlet, så at oxidationsreaktionspro-  
20 duktet fortsætter med at dannes på grænsefladen mel-  
lem oxidationsproduktet og i forvejen dannet oxidations-  
reaktionsprodukt, og at man eventuelt lader ikke-oxi-  
derede bestanddele af ophavsmetallet forblive tilbage  
i finfordelt tilstand i det polykrystallinske materiale,  
25 og at man udtager det keramiske produkt, og

(c) at man overtrækker overfladen af det udtagne produkt  
med et eller flere materialer, som bevirker ønskværdige  
ændringer i egenskaberne af overfladen, hvorpå man ud-  
tager det keramiske produkt.

30 2. Fremgangsmåde til fremstilling af et selv bærende kera-  
misk kompositprodukt, som er indrettet eller fremstillet til brug  
som en brugsgenstand, og som omfatter (1) en keramisk matrix, som  
er dannet ved oxidation af et ophavsmetal til dannelse af et  
polykrystallinsk materiale i hovedsagen bestående af (i) oxida-  
35 tionsreaktionsproduktet af ophavsmetallet med et dampfaseoxida-  
tionsmiddel og eventuelt (ii) en eller flere ikke-oxiderede be-  
standdele af ophavsmetallet, og (2) et eller flere fyldstoffer  
indlejret i matrixen, k e n d e t e g n e t ved, at fremgangsmå-

den omfatter de trin,

- 5
- (a) at man anbringer ophavsmetallet nær en permeabel masse af fyldstof og orienterer ophavsmetallet og fyldstoffet således i forhold til hinanden, at dannelsen af oxidationsreaktionsproduktet vil foregå i retning mod og ind i massen af fyldstof,
- 10
- (b) at man opvarmer ophavsmetallet til en temperatur over dets smeltepunkt, men under smeltepunktet for oxidationsreaktionsproduktet til dannelse af et legeme af smeltet ophavsmetal, og at man omsætter det smeltede ophavsmetal med oxidationsmidlet ved den angivne temperatur til dannelse af det angivne oxidationsreaktionsprodukt, og at man ved den angivne temperatur holder i det mindste en del af oxidationsreaktionsproduktet i kontakt med og forløbende mellem legemet af smeltet metal og oxidationsmidlet, idet man trækker smeltet metal gennem oxidationsreaktionsproduktet mod og ind i nabomassen af fyldstof, så at oxidationsreaktionsproduktet fortsætter med at dannes i massen af fyldstof på grænsefladen mellem oxidationsmidlet og i forvejen dannet oxidationsreaktionsprodukt, og at man fortsætter denne omsætning i tilstrækkelig tid til indlejring af i det mindste en del af fyldstoffet i det polykrystallinske materiale, og at man udtager den keramiske komposit, og
- 15
- 20
- 25
- (c) at man overtrækker overfladen af den udtagne komposit med et eller flere materialer, som bevirker ønskværdige ændringer i egenskaberne af overfladen, og at man udtager kompositproduktet.
- 30
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at overtrækket vælges blandt et eller flere af grundstofferne aluminium, bor, carbon, cobalt, kobber, chrom, germanium, hafnium, molybdem, nikkel, niobium, palladium, platin, silicium, sølv, tin, tantal, vanadium, wolfram og zirconium.
- 35
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at overtrækket indeholdende et eller flere af de nævnte grundstoffer påføres overfladen ved kemisk eller fysisk dampaflejring.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t

ved, at overtrækket omfatter et eller flere af stofferne carbider, nitrider eller oxider af aluminium, bor, chrom, hafnium, molybden, niobium, tantal, titan, vanadium, wolfram og zirconium.

5           6. Fremgangsmåde til fremstilling af et selv bærende keramisk produkt ved trin, som omfatter oxidation af et smeltet ophavsmetal med et oxidationsmiddel til dannelse af et oxidationsreaktionsprodukt og fortsættelse af oxidationsreaktionen i tilstrækkelig tid til frembringelse af det keramiske produkt  
10 omfattende oxidationsreaktionsproduktet og en sammenhængende metalholdig komponent, hvilken komponent i det mindste delvis er sammenhængende og i det mindste delvis er tilgængelig fra en ydre overflade af det keramiske legeme, k e n d e t e g n e t ved, at fremgangsmåden omfatter

- 15           (a) at man bringer den ydre overflade af det keramiske legeme i kontakt med et fremmed metal, som er forskelligt fra ophavsmetallet, så at der dannes en koncentrationsgradiens mellem de to metaller,  
             (b) at man giver tilstrækkelig tid til interdiffusion  
20 af de to metaller, hvorved en del af den sammenhængende metalholdige komponent i det mindste delvis forskydes af det fremmede metal i det keramiske produkt,  
             (c) at man udtager det keramiske produkt,  
25           (d) at man selektivt overtrækker overfladen af den fremmede metalkomponent på det udtagne produkt med et eller flere grundstoffer til bevirking af ønskede ændringer i egenskaberne af overfladen, og  
             (e) at man udtager det fremkommende overtrukne keramiske  
30 produkt.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det fremmede metal vælges som et eller flere af metallerne chrom, jern, mangan, molybden, nikkel, niobium, silicium, titan, wolfram, vanadium og legeringer deraf.

35           8. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at grundstofferne vælges som et eller flere af grundstofferne aluminium, bor, carbon, chrom, cobalt, kobber, germanium, hafnium, molybden, nitrogen, nikkel, niobium, palladium, platin, silicium, sølv, tin, tantal, titan, wolfram, vanadium og zirconium.



9. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det fremmede metal omfatter jern, at det nævnte grundstof er carbon, og at overtrækket påføres i trin (d) ved opvarmning af kompositten i en atmosfære omfattende en carbonhydridgas i 5-30 timer ved en temperatur på 800-1000° C.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det fremmede metal omfatter jern, at det nævnte grundstof er nitrogen, og at overtrækket påføres i trin (d) ved opvarmning af kompositten i en atmosfære omfattende vandfri ammoniak i 5-80 timer ved en temperatur på 500-600° C.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det fremmede metal omfatter jern, at de nævnte grundstoffer omfatter carbon og nitrogen, og at overtrækket påføres i trin (d) ved opvarmning af kompositten i en atmosfære omfattende en carbonhydridgas blandet med en mindre mængde vandfri ammoniak i 1-5 timer ved en temperatur på 800-1000° C.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at overtrækket omfatter et eller flere af stofferne bori-der, nitrider eller oxider af aluminium, bor, chrom, hafnium, molybden, niobium, tantal, titan, vanadium, wolfram og zirconium.

13. Fremgangsmåde til fremstilling af et selv bærende keramisk produkt ved oxidation af et ophavsmetal, k e n d e t e g n e t ved,

- 25 (a) at man opvarmer ophavsmetallet til en temperatur over dets smeltepunkt, men under smeltepunktet for et oxidationsreaktionsprodukt fremstillet som angivet nedenfor, til dannelse af et legeme af smeltet ophavsmetal, og at man omsætter det smeltede ophavsmetal med et dampfaseoxidationsmiddel ved en sådan
- 30 temperatur, at oxidationsreaktionsproduktet dannes, og at man holder oxidationsreaktionsproduktet i kontakt med og forløbende mellem legemet af smeltet metal og oxidationsmidlet,
- 35 (b) at man holder temperaturen på en sådan værdi, at metallet holdes smeltet og at man gradvis trækker smeltet metal gennem oxidationsreaktionsproduktet, så at oxidationsreaktionsproduktet fortsætter med at dannes på grænsefladen mellem oxidationsmidlet og i forvejen dannet oxidationsreaktionsprodukt, og

- 5
- (c) at man fortsætter reaktionen i tilstrækkelig tid til dannelse af det keramiske produkt omfattende oxidationsreaktionsproduktet og en sammenhængende metalholdig komponent, som i det mindste delvis er sammenhængende, og som i det mindste delvis er tilgængelig fra en ydre overflade af det keramiske legeme,
- 10
- (d) at man bringer den ydre overflade af det keramiske produkt i kontakt med et fremmed metal, som er forskelligt fra ophavsmetallet, så at der dannes en koncentrationsgradient mellem de to metaller,
- 15
- (e) at man lader hengå tilstrækkelig tid til interdiffusion af de to metaller, hvorved en del af den sammenhængende metalholdige komponent i det mindste delvis forskydes ind i det keramiske produkt af det fremmede metal,
- (f) at man udtager det keramiske produkt,
- 20
- (g) at man selektivt overtrækker overfladen på komponenten af fremmed metal i det keramiske produkt med et eller flere grundstoffer til bevirkning af ønskede ændringer i egenskaberne af overfladen, og
- (h) at man udtager det fremkommende overtrukne keramiske produkt.
- 25