



(10) **DE 10 2012 020 829 B4** 2019.01.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 020 829.4**
(22) Anmeldetag: **16.10.2012**
(43) Offenlegungstag: **17.04.2014**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.01.2019**

(51) Int Cl.: **C04B 35/622** (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B22F 9/06 (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:
**Pfenning, Meinig & Partner mbB Patentanwälte,
01067 Dresden, DE**

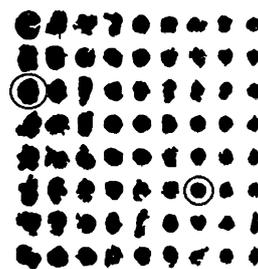
(72) Erfinder:
**Scholl, Roland, Dr., 79725 Laufenburg, DE;
Slawik, Tim, 01159 Dresden, DE; Scheithauer,
Uwe, 01309 Dresden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

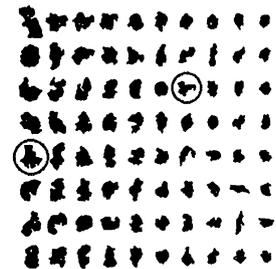
DE	40 03 542	A1
DE	10 2005 001 198	A1
EP	0 826 643	A1
EP	1 949 988	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Verbundbauteilen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung gesinterter poröser Verbundbauteile bei denen ein Bereich eines Bauteils mit plättchenförmigen Partikeln einer Fraktion B und ein Bereich des Bauteils mit Partikeln einer Fraktion A gebildet werden und die beiden Fraktionen aus unterschiedlichen Werkstoffen gebildet sind; dabei wird ein Bereich mit keramischen Werkstoff und der andere Bereich mit metallischem Werkstoff oder es werden beide Bereiche mit unterschiedlichen keramischen Werkstoffen gebildet; wobei eine Fraktion A die aus überwiegend regulär oder sphärisch geformten Partikeln, und mindestens eine weitere Fraktion B, die aus plättchenförmigen Partikeln eines metallischen und/oder keramischen Werkstoffs gebildet ist, eingesetzt werden; und die Fraktion A und B aus Werkstoffen gebildet sind, die wegen ihrer nicht zueinander passenden Sintertemperaturen und Verdichtungs- und Schwindungseigenschaften auf herkömmlichem Weg nicht durch ein Sinterverfahren zu einem Verbundbauteil verarbeitet werden können; und/oder die Fraktionen A und B aus einem Werkstoff gebildet sind, der jeweils eine unterschiedliche Schwindung aufweist.



CroFer -38 + 0 µm
Mahldauer: 2 Stunden
Umdrehungsgeschwindigkeit: 150 U/min



CroFer -38 + 0 µm
Mahldauer: 5 Stunden
Umdrehungsgeschwindigkeit: 200 U/min

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Herstellung keramischer sowie metall-keramischer Verbundbauteile.

[0002] Poröse metallische und keramische Bauteile kommen in vielen Bereichen der Energie- und Umwelttechnik (Substrate von SOFCs oder Filteranwendungen) zum Einsatz. Durch die Verwendung einer bimodalen Pulvermischung aus einem feinen sinteraktiven Pulver und einer anisotropen, plättchenförmigen Partikeln und weniger sinteraktiven Pulvervariante, als weniger sinteraktive Pulvervariante, bietet das beschriebene Konzept eine neue Möglichkeit, poröse Körper herzustellen. Die Verarbeitung der keramischen oder metallischen Pulver kann durch bekannte Formgebungsverfahren wie Foliengießen, Streichen, Pressen, Extrudieren oder Gießen erfolgen. Durch Verwendung der bimodalen Pulvermischung können gezielt Porosität, Verdichtungsverhalten beim Pressen und lineare Sinterschwindung eingestellt werden.

[0003] Weiterhin ist es bei der Herstellung von Metall-Keramik-Werkstoffverbunden möglich, große Schwindungsunterschiede auszugleichen. Darüber hinaus führt die Verwendung von besonders groben plättchenförmigen Partikeln zur Behinderung des Schwindungsverhaltens, wodurch Unterschiede im Sinterverhalten einer keramischen und einer metallischen Komponente von Verbundbauteilen aneinander angepasst werden können.

[0004] Für die pulvertechnologische Herstellung poröser Körper, sind folgende Verfahrensvarianten prinzipiell bekannt:

- Replika Technik (Abformen von Polymerschäumen)
- Ausbrennbare Porosierungsmittel (Absenken der Packungsdichte im Grünzustand durch Polymere, Graphit oder z. B. Reisstärke, Einsatz von Cellulosefasern)
- Direktschäumverfahren (Gasinfiltration, Vakuumgefrierschäumen, Treibmittel)
- Sintern von Fasern
- Sintern von Fasern, die mit feinen Pulvern beschichtet wurden anschließend in Form gebracht und gesintert wurden
- Verwendung von Platzhaltern (Osterwalder Verfahren, PUR-Schaum) und feinen sinterfähigen Pulvern
- Partikelgrößenverteilung bzw. Kombination von mindestens 2 deutlich unterschiedlichen Pulverfraktionen
- Beschichtung von porösen Halbzeugen (Streckmetallen oder Drahtgeflechten) mit Pulverpartikeln und Sintern

[0005] Dabei treten folgende Nachteile auf:

[0006] Verwendung von Platzhaltern (Osterwalder Verfahren, PUR-Schaum) und feinen sinterfähigen Pulvern

- Hoher Anteil an organischen Hilfsmitteln
- Hohe isotrope Schwindung
- Beschränkung / Grenze, Porengrößen < ca. 10 µm einzustellen
- Keine Kombination von unterschiedlichen Werkstoffen

[0007] Direktes Sintern von Fasern

- Enges Sinterintervall
- Porengrößen schwer zu beeinflussen
- Beschränkung / Grenze, Porengrößen < ca. 10 µm einzustellen
- Keine Kombination von unterschiedlichen Werkstoffen

[0008] Sintern von Fasern, die mit feinen Pulvern beschichtet wurden, in Form gebracht und gesintert

- Enges Temperatursinterintervall
- Porengrößen schwer zu beeinflussen
- Beschränkung / Grenze, Porengrößen < ca. 10 µm einzustellen
- Keine Kombination von unterschiedlichen Werkstoffen

[0009] Beschichtung von porösen Halbzeugen (Streckmetallen oder Drahtgeflechten) mit Diesel-Partikelfilter (Oberland Mangold, Purem,) und Sintern

- Setzt immer ein Halbzeug voraus
- Sintertemperatur des Pulvers wird durch den Blechwerkstoff begrenzt

[0010] Schmelzmetallurgisch hergestellte Schäume unter Verwendung eines Treibmittels (z.B. Aluminium-Schäume)

- Nur auf ausgewählte, niedrig schmelzende Werkstoffe anwendbar, da keine geeigneten Treibmittel verfügbar sind.
- keine homogenen Poren herstellbar
- keine kleinen Poren herstellbar
- vorzugsweise Bildung geschlossener Poren

[0011] Einstellung der Porosität unter Verwendung unterschiedlicher Kornfraktionen (z.B. bimodale Verteilungen)

- Dabei ist nur eine minimale Variation der Porosität möglich, da sich reguläre Pulverpartikel entsprechend der entstehenden Freiräume (gebildet durch die grobe Fraktion) „selbstorganisiert“ im Grünkörper anordnen. Dies ist weitgehend unabhängig von der Menge an organischen Bestandteilen.
- Es besteht kaum eine Möglichkeit, auf diese Weise eine höhere Porosität im Grün- und Sinterkörper zu erreichen. Es sei denn, man verwendet Poren bildende Platzhalter.

[0012] Gleichzeitiges Pressen von metallischen und keramischen Pulvern auf die gleiche relative Dichte

- Unterschiede im Verdichtungsverhalten (Metall, Keramik) führt typischer Weise zu unterschiedlichen relativen Dichten, die beim Sintern aufgrund von Schwindungsunterschieden zu Verformungen/ Zerstörungen des Metall-Keramik Verbundes führen.
- Die Erhöhung des Binderanteils im Metallbinder-Granulat reduziert zwar die beim Pressen erreichbare relative Dichte (Platzhaltereffekt), lieferte aber gleichzeitig Formkörper, die bei der Entbinderung zerfallen, da die Pulverpartikel keine „Berührungskontakte“ ausbilden konnten.

[0013] So ist aus DE 10 2005 001198 A1 eine metallische Pulvermischung bekannt, bei der mindestens zwei unterschiedliche Pulver für die Herstellung eines Bauteils durch ein Sinterverfahren eingesetzt werden sollen.

[0014] Die EP 1949 988 A1 betrifft ebenfalls den Einsatz einer Pulvermischung, die mit mindestens zwei unterschiedlichen Pulvern gebildet ist, die unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen. Das Pulvergemisch soll dabei aber zum Lötten eingesetzt werden.

[0015] In EP 0 826 643 A1 sind Möglichkeiten für die Herstellung kristallorientierter Keramiken beschrieben.

[0016] Ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus supraleitendem oxidkeramischem Material ist in DE 40 03 542 A1 offenbart.

[0017] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Möglichkeiten anzugeben, mit denen gesinterte Bauteile hergestellt werden können, die eine angepasste Schwindung aufweisen, bei denen eine Porosität verbessert einstellbar ist, unterschiedliche Werkstoffe oder Werkstoffgemische mit unterschiedlicher Sintertemperatur zu Verbundbauteilen verarbeitbar sind und die ein verbessertes Verhalten bzgl. ggf. auftretender Rissbildung aufweisen.

[0018] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst.

[0019] Durch die Verwendung von Pulvergemischen, die aus mindestens zwei morphologisch und in der Maximalabmessung sehr unterschiedlichen Partikelfractionen (feine reguläre oder sphärische Pulverpartikel und bevorzugt anisotrope „grobe“ plättchenförmige Partikel) gebildet sind, gelingt es, die Packungsdichte im Grünzustand von zu sinternenden Bauteilen zu reduzieren sowie die lineare Schwindung beim Sintern einzustellen, ggf. auch in einer oder zwei Raumrichtungen zu verringern. Durch die Verwendung unterschiedlicher Masseverhältnisse der Fraktion mit den „feinen“ regulären oder sphärischen Partikeln zu plättchenförmigen Partikeln lassen sich Schwindung, Porosität, Porengröße, Porengrößenverteilung, Durchströmbarkeit, Pressdichte sowie die Sintertemperatur beeinflussen bzw. steuern.

[0020] Es können keramische Pulver allein oder auch ein Gemisch aus metallischen und keramischen Pulvern eingesetzt werden. Dabei können Verbundbauteile hergestellt werden, deren Pulver bzw. Werkstoffe aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte (Al₂O₃: ca. 2000 °C, ZrO₂: ca. 2600 °C; Crofer: 1550 °C), nicht zueinander passenden Sintertemperaturen und Verdichtungs- und Schwindungseigenschaften keine gemeinsame Verarbeitung zulassen.

Sintertemperaturen:

[0021] Durch die Verwendung von nanoskaligen Keramik-Partikeln (TZ- 3Y-E, Yttrium stabilisiertes ZrO₂, Fa. TOSOH) kann man eine deutliche Reduzierung der Temperatur bis zum Dichtsintern (relative Dichte: > 99 % TD) erreichen (ca. 1370 °C). Ein dazu passender Stahl, der Crofer22APU (Werkstoff der Fa. Thyssen Krupp), erreicht als sphärisches Pulver mit der mittleren Körnung -38 µm eine Dichte von ca. 90 % bis 95 % und damit nur eine geringe Restporosität (Porengröße: 1 µm bis 5 µm), was z.B. eine Anwendung als Hochtemperatur Filter aufgrund der geringen Durchströmbarkeit (hoher Druckverlust) ausschließt.

Verdichtungs- und Schwindungseigenschaften:

[0022] Eine hinreichende Festigkeit des Stahls erreicht man nur, wenn eine hohe relative Dichte (ca. 65-75 % TD) mit direkten Partikelkontakten vorliegt. Dies wiederum steht einer gemeinsamen Verdichtung (Verarbeitung) mit einem keramischen Werkstoff im Wege, da keramische Pulver, insbesondere Nano-Keramik-Partikel (z.B. TZ-3Y-E) mit einer Vorverdichtung von 40-50 % TD eine lineare Schwindung bis zur vollständigen Verdichtung von 26 - 20 % erfordern, der Stahl dagegen nur 15- 8 % linear schwindet. Erst die Verwendung einer Mischung aus regulären (D50: 20 µm-30 µm) und groben plättchenhaften Crofer-Pulver (D50: 150 µm, Dicke: 20 µm bis 30 µm) führt zu einer geringeren Vorverdichtung aufgrund der schlechteren Raumfüllung. Diese erfordert eine höhere Sintertemperatur aufgrund der eingesetzten groben plättchenförmigen Partikel, lässt damit höhere Sintertemperaturen zu und bewirkt „grobe“ Restporen wegen der sterischen Behinderung des Sinterns durch eingelagerte grobe plättchenförmige Partikel.

[0023] So kann bevorzugt ein plättchenförmiges Pulver, das eigentlich eine niedrigere Sintertemperatur aufweist, als ein reguläres oder sphärisch ausgebildetes Pulver, eingesetzt werden, um gezielte Verarbeitungs- und Funktionseigenschaften zu erreichen. Diese Werkstoffe könnten auf herkömmlichem Weg eigentlich nicht durch ein Sinterverfahren zu einem funktionellen Bauteil verarbeitet werden. So besteht die Möglichkeit, keramische und metallische Werkstoffe oder zwei unterschiedliche keramische Werkstoffe gemeinsam zu sintern und ein entsprechendes Bauteil dadurch herzustellen. Dabei können ein Pulver, das aus Partikeln gebildet ist, das nachfolgend als Fraktion B bezeichnet wird, eines Werkstoffs mit eigentlich niedrigerer Sintertemperatur, als einem Pulver, das aus sphärischen Partikeln gebildet ist und nachfolgend als Fraktion A bezeichnet wird, gemeinsam zu einem Bauteil miteinander versintert werden. Dabei kann mit einem Pulver der Fraktion A ein Bereich und mit einem Pulver der Fraktion B ein zweiter Bereich eines Bauteils gebildet werden, wobei die Bereiche zumindest eine voneinander abweichende Eigenschaft aufweisen können.

[0024] Ebenso können Werkstoffverbunde aufgebaut werden, bei denen eine Seite aus einer Mischung eines Pulvers von metallischen Plättchen und feinen Metallpulvern aufgebaut ist und die zweite aus einem feinen regulären keramischen Pulver besteht. Weiterhin kann die Keramikseite des Bauteils ebenfalls aus einer Mischung von regulären Pulvern und keramischen Plättchen aufgebaut sein.

[0025] Reguläre oder sphärische Partikel eines Pulvers für die Fraktion A kann durch Gasverdüsung oder durch Verarbeitung von regulären oder sphärischen metallischen Partikeln in einem Attritor unter Verwendung von Lösungsmitteln zu metallischen plättchenförmigen Partikeln hergestellt werden, die in einem weiteren Mahlschritt in einer Planetenkugelmühle in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels, insbesondere einer Kohlenwasserstoffverbindung, wiederum zu regulären oder sphärischen metallischen Partikeln mit geänderten Füll- und Presseigenschaften, im Vergleich zum Ausgangszustand, verarbeitet werden.

[0026] Metallische plättchenförmige Partikel der Fraktion B können durch einen Mahlprozess, bevorzugt durch Attritormahlung und Verwendung von Lösungsmitteln aus regulären oder sphärischen Partikeln erhalten werden.

[0027] Keramische plättchenförmige Partikel können aus miteinander versinterten sphärischen keramischen Partikeln, die durch mechanische Bearbeitung aus einem gesinterten Körper ausgebrochen worden sind, erhalten werden.

[0028] Mit einem regulären oder sphärischen Pulver eines Werkstoffs und mit einem plättchenförmigen Pulver eines zweiten Werkstoffs können Bauteile hergestellt werden, die Bereiche mit unterschiedlicher Porosität aufweisen.

[0029] Weiterhin können mit einem regulären oder sphärischen Pulver eines Werkstoffs und mit einem plättchenförmigen Pulver des gleichen Werkstoffs Bauteile hergestellt werden, die einstellbare Verdichtungseigenschaften aufweisen, höhere Sintertemperaturen (als ohne Plättchen) ermöglichen, eine Einstellung der Porengehalte und -form erlauben sowie, bei besonders hoher Sintertemperatur, zu dicht gesinterten Werkstoffen verarbeitet werden können. Dies erlaubt es, die Verarbeitungseigenschaften und die Produkteigenschaften des hier beschriebenen Werkstoffes an die eine Verarbeitungsanforderung und das Eigenschaftsprofil eines zweiten Werkstoffes anzupassen.

[0030] Die jeweils eingesetzten Werkstoffe können eine Differenz ihrer jeweiligen Sintertemperatur von bis 300 K aufweisen. Dabei kann das deutlich verschlechterte Sinterverhalten eines Pulvers der Fraktion B ausgenutzt werden. Dies betrifft zusätzlich die richtungsabhängige Schwindung von eingesetzten plättchenförmigen Partikeln eines Pulvers einer Fraktion B, wenn diese im Grünzustand entsprechend ausgerichtet worden sind. Dies bedeutet, dass für den Fall, dass die plättchenförmigen Partikel mit den Achsen ihrer Flächennormalen nahezu parallel ausgerichtet sind (d.h. ihre Flächennormalen sind zumindest nahezu parallel zueinander ausgerichtet und damit liegen die plättchenförmigen Elemente in einer Ebene) tritt eine reduzierte Schwindung in den beiden Richtungen der gebildeten Fläche, also senkrecht zur Flächennormale, auf.

[0031] Unter überwiegend sphärisch geformten Partikeln einer Fraktion A soll ein Anteil von mehr als 75 Masse-% sphärischer Partikel verstanden werden. In der Fraktion A können geringe Anteile von Partikeln enthalten sein, die nicht nahezu vollständig kreisrund ausgebildet sind. Dagegen sollen unter regulären Partikeln, Partikel verstanden werden, die zu über 75 Masse-% nicht sphärisch sind und im Mittel ihre Längenabweichungen in den drei Raumrichtungen eines kartesischen Koordinatensystems jeweils weniger als 30 % betragen.

[0032] Typische Masse-Verhältnisse einer Fraktion B der plättchenförmigen Partikel zu der Fraktion A mit den regulären oder sphärischen Partikeln betragen 90 Masse-% zu 10 Masse-% bis 10 Masse-% zu 90 Masse-% zur gezielten Einstellung der Porosität sowie 5 Masse-% zu 95 Masse-% bis 70 Masse-% zu 30 Masse-% zur Steigerung der Risszähigkeit, bei mit einem Pulvergemisch hergestellten gesinterten Bauteilen, in Folge Rissablenkung und 70 Masse-% zu 30 Masse-% bis 30 Masse-% zu 70 Masse-% zur Einstellung des Pressverhaltens bzw. zur Anpassung der relativen Dichte nach dem Pressen.

[0033] Es können folgende Größen-Verhältnisse eingehalten werden:

- Das Verhältnis des Durchmessers der plättchenförmigen Partikel der Fraktion B zur mittleren Partikelgröße des (feinen) regulären oder sphärischen Pulvers für die Fraktion A sollte bei 100 zu 0,5 bis 100 zu 40 liegen.
- Dabei sollte der Durchmesser der plättchenförmigen Partikel typischer Weise zwischen:
 - 200 µm und 25 µm (bei metallischen Pulvern) bzw.
 - 200 µm bis 0,1 µm (bei keramischen Ausgangspulvern) liegen.
- Das Verhältnis des Durchmessers zu Dicke der plättchenförmigen Partikel sollte im Bereich:
 - 100 : 1 bis 100 : 30 bei metallischen und
 - 100 : 10 bis 100 : 50 bei keramischen plättchenförmigen Partikeln liegen.

[0034] Je nach Grünkörperherstellung können sich unterschiedliche Skelett- und Porenmorphologien ergeben. So können Grün- bzw. Sinterkörper mit makroskopisch isotropen Eigenschaften bevorzugt durch CIP, Entbindern und Sintern, das heißt durch „isotrope Formgebungsverfahren“, hergestellt werden. Körper mit makroskopisch anisotropen Eigenschaften, zum Beispiel unterschiedliche Durchströmbarkeit in verschiedenen

Raumrichtungen, kann man wahlweise durch MIM/ CIM oder durch Foliengießen oder Streichverfahren, das heißt „anisotrop wirkende Formgebungsverfahren“, herstellen.

[0035] Für die Einstellung einer gewünschten Porosität in einem metallischen Bauteilwerkstoff können die Fraktion A und die Fraktion B mit 70 Masse-% zu 30 Masse-% bis 10 Masse-% zu 90 Masse-% eingesetzt werden.

[0036] Zur Steigerung der Risszähigkeit, in Folge Rissablenkung, können 5 Masse-% Fraktion A zu 95 Masse-% Fraktion B bis 70 Masse-% Fraktion A zu 30 Masse-% Fraktion B enthalten sein.

[0037] Metallische plättchenförmige Partikel können beispielsweise, wie in DE 103 31 785 B4 beschrieben, durch eine Attritormahlung hergestellt werden. Dabei kann die Ausgangsduktilität des metallischen Werkstoffs ausgenutzt werden, um die metallischen sphärischen Partikel umzuformen. Durch Variation des Ausgangspulvers bzw. der Prozessparameter lassen sich durch die Attritormahlung gewünschte Eigenschaften von plättchenförmigen Partikeln (Durchmesser, Dicke, Fülldichte, Klopfdichte, Sphärizität) einstellen.

[0038] Die **Fig. 1** zeigt die Wirkung unterschiedlicher Mahlbedingungen auf die Morphologie (Sphärizität) der plättchenförmigen Partikel.

[0039] Für die Einstellung der Porosität kann das Verhältnis der unterschiedlichen Fraktionen A und B variiert werden. **Fig. 2** Diagramm 1 zeigt Schütt- und Klopfdichte der Pulvermischung aus Fraktion A und Fraktion B (plättchenförmige Partikel). Pulver der Fraktion A ist dabei ein gasverdüstes, sphärisches 17-4PH Pulver der Siebfraction -38 + 0 µm und Pulver der Fraktion B ist ein aus dem gleichen sphärischen Ausgangspulver erhaltenes Pulver, das durch Attritormahlung morphologisch in plättchenförmige Partikel aus 17-4PH umgewandelt wurde.

[0040] Der mittlere Durchmesser der plättchenförmigen Partikel kann bei ca. 100 µm und deren Dicke bei ca. 10 µm liegen.

[0041] Das in **Fig. 2** gezeigte Diagramm1 verdeutlicht, dass mit steigendem Anteil an plättchenförmigen Partikeln im Pulvergemisch die Schütt- und Klopfdichte deutlich abnimmt und somit durch Variation dieses Anteils die Porosität im metallischen Bauteilwerkstoff gezielt eingestellt werden kann.

[0042] Abgesehen von einigen mineralischen Rohstoffen (z.B. Beta-Tonerde) liegen die meisten keramischen Werkstoffe nicht in Form plättchenförmiger Partikel vor. Sie können auch nicht, wie metallische Pulver, durch einen Mahlprozess zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt werden.

[0043] Für ihre Herstellung ist folgende Vorgehensweise möglich:

[0044] Herstellung eines dünnflüssigen Schlickers aus besonders feinen (ca. 0,1 µm bis ca. 2 µm) regulären oder sphärischen Partikeln (z.B. ZrO_2 , Al_2O_3), Aufbringen des Schlickers (z.B. durch Streichen, Foliengießen, Nasspulverspritzen, etc.) auf eine Trägerfolie, wodurch eine dünne Grünfolie (1 µm bis 20 µm Dicke) entsteht, Entbindern und Sintern der Grünfolie bis zu einer Werkstoffdichte von > ca. 80 % der theoretischen Dichte (TD). Die dünnen keramischen Platten werden durch Brechen, Mahlen und Sieben/ Sichten zu plättchenförmigen Partikeln des gewünschten Durchmesser-Dickenverhältnisses verarbeitet.

[0045] Durch Mischen von regulär oder sphärisch geformten (konventionellen Ausgangspulvern) und plättchenförmigen Partikeln kann man in Analogie zu den metallischen Systemen (siehe oben) unterschiedliche Klopff- und Schüttdichten einstellen, die sich dann bei den gesinterten Produkten als Unterschiede in der Restporosität widerspiegeln.

[0046] Mit der Erfindung sind u.a. folgende Vorteile erreichbar:

[0047] Kostengünstige Herstellung gezielt poröser Bauteile (bis zu 60 % Porosität) mit geringerer Schwindung bei Verwendung metallischer und/oder keramischer Werkstoffe.

[0048] Steigerung der Thermoschockbeständigkeit durch Rissablenkung an plättchenförmigen Partikeln.

[0049] Erhöhung der Sintertemperatur bei Verwendung „besonders grober“ plättchenförmiger Partikel.

[0050] Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen, verbunden über Pressverdichten, so, dass eine annähernd gleiche relative Dichte des Metall- und des Keramikpulvers erreicht wird.

[0051] Die Erfindung bietet die Möglichkeit, die lineare Schwindung auf 2 % bis 10 % zu reduzieren. Dies hat entsprechende Auswirkungen auf die Volumen-schwindung, die auf 6 % bis 17 % reduziert werden kann. Besonders deutlich wird dieser Effekt am „Über-Dimensionierungsfaktor des Ofenvolumens“ (Tabelle 1). Zur Herstellung entsprechender Bauteile, die eine lineare Schwindung von 20 % aufweisen, liegt dieser Faktor bei 1,95. Bei Anwendung eines erfindungsgemäßen Pulvergemischs kann dieser Faktor im Bereich 1,2 bis 1,06 liegen, so dass ein Ofenvolumen effektiver ausgenutzt werden kann.

Tabelle 1: Einfluss der linearen Schwindung auf die Volumen-Schwindung

lin. Schwindung	Vol-Schwindung	Über-Dimensionierungsfaktor des Ofenvolumens
25%	58%	2,37
20%	49%	1,95
15%	39%	1,63
10%	27%	1,37
6%	17%	1,20
5%	14%	1,17
4%	12%	1,13
2%	6%	1,06

[0052] Werden z.B. papiertechnologische Verfahren (z.B. Streichen, Wickeln) angewendet, gelingt es, technische Halbzeuge mit höchster Effizienz zu fertigen.

[0053] Bei der Herstellung von gesinterten Bauteilen erfordert die mit der Erfindung erreichbare geringere Schwindung (siehe Tabelle 1) eine verringerte Ofenkapazität, wodurch auch eine effizientere Fertigung möglich wird.

[0054] Es besteht die Möglichkeit, Verbundbauteile herzustellen, die aus unterschiedlichen metallischen oder keramischen Werkstoffen gebildet sind. So können Verbundbauteile aus unterschiedlichen metallischen Werkstoffen, unterschiedlichen keramischen Werkstoffen sowie aus metallischem und keramischem Werkstoff hergestellt werden. Dabei wirkt sich die Anpassung der Schwindung vorteilhaft aus, da Werkstoffe mit unterschiedlicher Schwindung dadurch besser gesintert werden können und wegen der prozentual geringeren Schwindungsdifferenz mechanische Spannungen bei solchen Verbundbauteilen ebenfalls reduziert sind.

[0055] Der Einsatz von plättchenförmigen Partikeln der Fraktion B mit hoher Dicke führt dazu, dass auch bei „untypisch“ hohen Sintertemperaturen noch eine hohe Porosität bei angepasster Schwindung erhalten werden kann. Dies ist dann relevant, wenn sehr unterschiedliche Werkstoffe (hinsichtlich optimaler Sintertemperatur und Schwindung) kombiniert werden sollen, z.B. die Herstellung von Keramik-Metall-Werkstoffverbundbauteilen über einen Co-Sinterprozess.

[0056] Die Erfindung kann beispielsweise bei folgenden Anwendungen eingesetzt werden:

- Filteranwendungen (Teilchenfilter)
- Poröse Substrate von Brennstoffzellen oder Gastrennmembranen
- Feuerfestanwendung: Zugabe von zuvor durch Sintern hergestellter plättchenförmiger Partikel und Einbringen dieser gemeinsam mit feinen keramischen sphärischen Partikeln in einen keramischen Werkstoff führt zur Steigerung der Thermoschockbeständigkeit bzw. Risszähigkeit.
- Bleche mit einstellbarer Wärmeleitfähigkeit und/ oder unterschiedlichem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Flächennormalen und beiden Richtungen (z.B. „lange“ Herstellungsrichtung und Richtung senkrecht dazu) in der Fläche, aufgebaut als abwechselnde Schichtfolgen, gebildet aus plättchenförmigen Pulvern und regulären oder sphärischen Pulvern.
- An Metall gebundene keramische Werkstoffe für Lager, Zahnräder, Schneidwerkstoffe u.ä.

[0057] Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

[0058] Dabei zeigen:

Fig. 1 in schematischer Form die Wirkung unterschiedlicher Mahlbedingungen auf die Morphologie (Sphärizität) von plättchenförmigen Partikeln;

Fig. 2 ein Diagramm der Schütt- und Klopfdichte einer Pulvermischung zweier Pulver 1 und 2 und

Fig. 3 und **Fig. 4** Verläufe der relativen Dichten als Funktion des Pressdruckes, der Zugabe von Paraffinvolumenanteilen und der Art eines eingesetzten Metallpulvers (Pulver 7 reines Crofer-PK-Pulver) und dessen Mischung mit Pulver 9) (Crofer-Plättchen).

Beispiel 1:

[0059] Durch Gasverdüsung einer Legierungsschmelze des Werkstoffes „17-4PH“ wird Pulver hergestellt, welches bei 38 µm (Bezeichnung: Pulver 0 (Körnung: < 38 µm) gesiebt wurde und ein weiteres Pulver, welches bei 10 µm (Pulver 2 gem. Tabelle 2) gesiebt/ klassiert wurde (Körnung: < 10 µm). Aus Pulver 0 werden in einem Attritor Plättchen erzeugt, die einen mittleren Plättchendurchmesser von 100 µm und eine Plättchendicke von ca. 10 µm aufweisen, welche als Pulver 1 (gem. Tabelle 2) bezeichnet werden.

[0060] Gemäß der Zusammensetzung in Tabelle 2 werden aus den Metallpulvern Pulver 1 (plättchenförmig) und Pulver 2 (sphärisch) zwei Grünfolien durch Foliengießen hergestellt.

[0061] Im Schlicker A sind 100 % des Pulvers 2 enthalten. Schlicker B enthält zu 70 % Pulver 2 und zu 30 % Pulver 1. Bedingt durch die unterschiedlichen Fülleigenschaften/ Klopfdichten (reines Pulver 2: 61 % TD, Mischung aus Pulver 1 und Pulver 2: ca. 48 % TD) erfordern verarbeitbare Schlicker und gut sinterbare Grünfolien unterschiedliche Mengen organischer und wässriger Hilfsstoffe.

[0062] Aus Schlicker A wird eine Grünfolie A und aus Schlicker B die Grünfolie B erzeugt. Grünfolie A erreicht eine (metallische) Gründichte von ca. 55 %, Grünfolie B dagegen nur ca. 45 %. Diese Werte entsprechen in etwa den Füll-dichten in Diagramm 1.

	Pulver 1 (plättchenförmig) (Durchmesser : 100 µm,	Pulver 2 (17-4PH sphärisch)	Binder 1 - Polyvinylalkohol	Binder 2 - Polyacrylat	Glycerin	Verflüssiger	Wasser	Entschäumer	Puffer
Schlicker A	0	250	5,72	5,92	9,00	0,60	64,4	0,64	4,0
Schlicker B	51	119	5,72	5,92	9,00	0,60	64,4	0,64	4,0

Tabelle 2: Mengenangaben in g

[0063] Die Grünfolien A und B wurden gemeinsam unter Argon Wasserstoff (20 % Argon, 80 % Wasserstoff) mit 1K/ min von RT auf 600°C geheizt. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten, gefolgt von einer Abkühlung (3 K/min) auf Raumtemperatur.

[0064] Danach wurden die entbinderten Folien für 2 h bei 1370 °C gesintert. Die Aufheizung erfolgte mit 3 K/ min, abgekühlt wurde mit 4 K/min. Nach der Sinterung liegt die Dichte der Folie A bei ca. 97 % und die der Folie B bei ca. 66 %.

Beispiel 2:

[0065] Für die Herstellung eines porösen Metall-Keramik-Körpers durch Foliengießen mit Hilfe von ZrO₂-Plättchen wird aus feinem Pulver 5 (3YSZ = ZrO₂-Pulver, d₅₀: 0,2 µm) entsprechend Tabelle 3 ein Schlicker Z her-

gestellt und durch papiertechnisches Streichen auf einer ebenen, silikonierten Gießunterlage zu einer Grünfolie Z verarbeitet. Die getrocknete Grünfolie Z hat eine Länge von ca. 10 m und eine Breite von 0,3 m sowie eine Masse von ca. 200 g (Feststoffgehalt 180 g, Rest: organische Hilfsstoffe plus Feuchte). Dies ergibt eine Dicke von ca. 10 μm . Nach Ablösen dieser Grünfolie Z von der Gießunterlage (es liegen danach nur wenige cm^2 große zusammenhängende Stücke vor, da die Benetzung der Gießunterlage durch den Schlicker sehr schlecht ist) wird die Grünfolie Z nach einer Entbinderung (Aufheizen an Luft mit 3 K/min auf 600 °C) bei einer Temperatur 1400°C (aufheizen mit 5 K/min) unter Ar-6% H_2 -Atmosphäre für 2 h gesintert. Nach der Abkühlung (5 K/min) auf Raumtemperatur liegen nur noch Bruchstücke ($< 1 \text{ cm}^2$) vor, die eine Dicke von ca. 7-8 μm aufweisen. Diese werden in einer Planetenkugelmühle PM400 (300 U/min) unter Verwendung 2 mm ZrO_2 -Kugeln und Isopropanol 15 min gemahlen. Nach dem Trocknen wird das entstandene „plättchenförmige“ Pulver bei 32 μm gesiebt, so dass die Fraktion $-32 \mu\text{m} + 0 \text{ mm}$ entsteht. Dieser Feinanteil wird zur weiteren Verarbeitung als Pulver 4 (YSZ-Plättchen) bezeichnet (siehe Tabelle 4). Die Dichte des Pulvers 4, gemessen mittels He-Pyknometer, beträgt 6,0 g/cm^3 .

[0066] Zur Herstellung einer Ni-YSZ-Referenz-Folie wird aus Schlicker Ref (Tabelle 3) mittels Foliengießen auf eine Gießunterlage eine Grünfolie Ref hergestellt. Dabei besteht der Schlicker zu ca. 67 % aus Pulver 3, einem regulären feinen Nickelpulver des Handelsnamens IN210 ($< 4 \mu\text{m}$), und zu ca. 33 % aus dem Pulver 5 sowie den verarbeitungsbedingt erforderlichen Hilfsstoffen einschließlich Wasser. Der Spalt des Doktor-Plates des Gießschuhs wird so eingestellt, dass nach der Trocknung eine Schichtdicke von ca. 200 μm entsteht.

[0067] Aus Schlicker NZ, enthaltend Pulver 3 und Pulver 4, erfolgt die Herstellung der Grünfolie NZ. Die Gehalte der verwendeten Stoffe sind in Tabelle 3 aufgelistet.

[0068] Der Spalt des Doktor-Plates des Gießschuhs wird so eingestellt, dass nach der Trocknung eine Schichtdicke von ca. 200 μm entsteht.

	Pulver 3 (Ni-Pulver IN210) ($< 4 \mu\text{m}$)	Pulver 4 YSZ-Plättchen ($-32 \mu\text{m} + 0 \mu\text{m}$)	Pulver 5 YSZ	Binder 1 - Polyvinylalkohol	Binder 2 - Polyacrylat	Glycerin	Verflüssiger	Wasser	Entschäumer	Puffer
Schlicker Z	0		180	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,0
Schlicker Ref	120		60	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,0
Schlicker NZ	120	60		5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,0

Tabelle3: Mengenangaben in g

[0069] Die Grünfolien Ref und NZ werden, wie unter Beispiel 1 beschrieben, bei 600°C entbindert und (jedoch) nur bei 1350°C für 2 Stunden gesintert.

[0070] Die Analyse der Gefüge nach dem Sintern zeigt eine weitgehend porenfrei gesinterte Folie Ref und eine gesinterte Folie NZ, die eine offene Porosität aufweist. Die theoretische Dichte der Folie Ref, berechnet als „Mischdichte“ der eingesetzten Stoffe Nickel und ZrO_2 (YSZ), beträgt ca. 7,72 g/cm^3 . Die Werkstoffdichte (bestimmt nach der Auftriebsmethode) der Folie Ref beträgt 7,65 g/cm^3 (ca. 99 % TD).

[0071] Für Folie NZ wird eine geometrische Dichte (Masse/ Volumen) von 5,5 g/cm^3 (71 %TD) gemessen. Die Bestimmung der Dichte der gesinterten Folie NZ mittels Auftriebsmethode, bei der aufgrund der offenen Porosität die Dichte der Ni- ZrO_2 -Skelettstruktur gemessen wird, liegt bei 7,5 g/cm^3 (97 % TD). Dies belegt, dass die morphologisch sehr unterschiedlichen Partikel (reguläre Pulverpartikel und Plättchen) bei entsprechenden Größenverhältnissen zu offenporigen Produkten führen, obwohl die Sintertemperatur der Mischung regulärer Pulver zu einer annähernd vollständigen Verdichtung führt.

Beispiel 3:

[0072] Zur Herstellung eines porösen Metall-Keramik-Metall-Körpers mit innen liegender keramischer Schicht erfolgt zuerst die Herstellung eines Pulvers des Werkstoffes Crofer 22APU (Thyssen-Krupp) durch Gasverdüsung. Aus der Gesamtmenge werden zwei Fraktionen gewonnen, wobei die 1. Fraktion ($-38\mu\text{m}$) als Pulver 6 bezeichnet wird. Die 2. Fraktion ($-125\mu\text{m} + 38\mu\text{m}$) wird zu Plättchen weiterverarbeitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Die entstandenen Plättchen werden als Pulver 7 bezeichnet. Sie haben einen mittleren Durchmesser von ca. $150\mu\text{m}$, eine Plättchendicke von ca. $30\mu\text{m}$ und ihre Füllichte beträgt ca. 1 g/cm^2 . Aus den Pulvern 6 und Pulver 7 wird gemäß Tabelle 4 der Schlicker M hergestellt.

[0073] Danach wird eine gemäß Beispiel 2 aus Schlicker Z hergestellte Grünfolie Z mit dem Schlicker M (Tabelle 4) übergossen, getrocknet und von der Gießunterlage abgezogen. Dies gelingt ohne Beschädigung der keramischen Schicht. Die so entstandene Folie wird als Grünfolie ZM bezeichnet. In einem weiteren Folien-Gieß-Schritt wird Grünfolie ZM auf der Keramikseite (YSZ-haltig Seite) mit Schlicker M übergossen und getrocknet. Die so erhaltene Folie wird als Grünfolie MZM bezeichnet.

[0074] Nach der Entbinderung und Sinterung, welche analog zu Beispiel 2 erfolgen, liegt ein Metall-Keramik-Metall-Filter-Halbzeug mit innen liegender keramischer Schicht vor. Dabei beträgt die Porosität der Keramik ca. 10-15 %, die Porosität der Legierung (Crofer) beträgt ca. 30 %. Die mittleren Porengrößen betragen ca. $1\mu\text{m}$ für die Keramik und ca. $20\mu\text{m}$ für die beiden metallischen Außenseiten. Die Dicke der keramischen Innenschicht beträgt $7-8\mu\text{m}$, die der metallischen Außenschichten betragen nach dem Sintern ca. $200\mu\text{m}$.

	Pulver 6 Crofer-Pulver ($< 38\mu\text{m}$)	Pulver 7 Crofer-Plättchen (mittlerer Durchmesser : $150\mu\text{m}$, Dicke: ca. $30\mu\text{m}$)	Binder 1 - Polyvinylalkohol	Binder 2 - Polyacrylat	Glycerin	Verflüssiger	Wasser	Entschäumer	Puffer
Schlicker M	90	45	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00

Tabelle 4: Mengenangaben in g

Beispiel 4:

[0075] Für die Herstellung eines porösen Metall-Keramik-Körpers mit außen liegender keramischer Schicht wird Grünfolie ZM gemäß Beispiel 2 gesintert. Dadurch wird ein metall-keramisches Filterhalbzeug erhalten, bei dem eine feinporöse keramische Außenschicht auf einer metallischen Trägerschicht aufgebracht ist. Die Schichtdicken betragen analog zu Beispiel 5 ca. $7\mu\text{m}-8\mu\text{m}$ für die Keramik und ca. $200\mu\text{m}$ für die poröse metallische Trägerstruktur. Die Porenverhältnisse (in der keramischen und metallischen Schicht) entsprechen denen aus Beispiel 3. Aufgrund der Dickenverhältnisse (beider Schichten) und des nicht ideal abgestimmten Schwindungsverhaltens beider Werkstoffe (Endschwindungen unterscheiden sich um einige zehntel Prozent bis Prozent) tritt nur ein minimaler Verzug (Wölbung) der Folie nach dem Sintern auf. An einer kreisrunden Probe mit einem Durchmesser von ca. 50 mm (nach dem Sintern) wird eine Höhenschwankung von ca. $0,5\text{ mm}$ ermittelt, gemessen über den Durchmesser der gesinterten Probe.

Beispiel 5:

[0076] Für die Herstellung von Ausgangspulvern für einen metall-keramischen Press- und Sinterverbund erfolgt zuerst eine Weiterverarbeitung des im Ausführungsbeispiel 4 hergestellten Pulvers 7 (Crofer-Plättchen) mit Hilfe einer Planetenkugelmühle PM400 (Fa. Retsch). Im Einzelnen werden 50 g des Pulvers 7 unter Verwendung von 900 g 10 mm -Stahlkugeln in einem 500 ml -Stahlmahlbehälter gemeinsam mit 1 Vol-\% Paraffin (Schmelzpunkt ca. $55\text{ }^\circ\text{C}$) für 3 h unter Argon Atmosphäre bei einer Drehzahl von 300 U/min gemahlen.

[0077] Danach liegt ein spratziges Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 30 µm vor, das gem. Tabelle 5 als Pulver 9 (Crofer-PK-Pulver) bezeichnet wird.

[0078] Gemäß Tabelle 5 werden die Granulate MP3 bis MP45 und Granulate PK3 bis PK45 durch Zugabe von 3, 15, 30 und 45 Vol-% Paraffin erzeugt, in dem das Paraffin mittels eines Kneters eingebracht, der Feedstock zerkleinert wird und die Bruchstücke in einem Sieb auf < 300 µm abgesiebt werden. Granulat ZrO₂ ist ein kommerziell erhältliches Produkt der Fa. Tosoh, das im Originalzustand verpresst wird.

[0079] Um einen Metall-Keramik-Sinterverbund herzustellen, ist in einem ersten Schritt das Verdichtungsverhalten der Ausgangsgranulate (Tabelle 5) zu bestimmen, da nur im Falle annähernd gleicher relativer Dichten der Presskörper gleiche Schwindungen während der Sinterung ermöglichen. Dies setzt ebenfalls voraus, dass die Sintertemperaturen, bei denen die Zieldichte erreicht wird, zu einander passen.

[0080] Die Verdichtungskurven von Presskörpern in **Fig. 3** und **Fig. 4** zeigen für die Granulate MP3 bis MP45, Granulate PK3 bis PK45 und Granulat ZrO₂ die Zunahme der relativen Dichte mit steigendem Pressdruck von 150 MPa bis 250 MPa.

[0081] Es wird deutlich, dass erst durch die Mischung mit plättchenförmigen Partikeln (Granulate MP) die Verdichtungskurven an die des Keramik-Granulates angepasst werden können. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung, um in einem gemeinsamen Entbinderungs- und Sinterprozess einen Werkstoffverbund zu erreichen.

[0082] Durch die geeignete Wahl der metallischen plättchenförmigen Partikel (Durchmesser, Dicke) passt man den Schwindungsverlauf des Metalls an den der Keramik (hier ZrO₂) bis auf +/- 3 % linearer Schwindung an. Der Werkstoff Crofer wurde auch aufgrund seines linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgewählt, der sich nur um wenige ppm/ K von dem des ZrO₂ (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid - YSZ) unterscheidet. Nach der Sinterung entsteht ein Metall-keramisches Werkstoffverbund-Bauteil, das den Sonderstahl „Crofer 22APU“ und ZrO₂-Keramik in einem gemeinsamen Fertigungsprozess verbindet.

[0083] Unter Verwendung der dargelegten Vorgehensweise lassen sich zahlreiche Keramik-Metall-Verbunde realisieren.

	Pulver 9 Crofer-PK_Pulver (mittl. Durchmesser ca. 30 µm)	Pulver7 Crofer-Plättchen (mittlerer Durchmesser : 150 µm, Dicke: ca. 30 µm)	Paraffin (55°C) Vol-%	Tosoh 3YSZ (unbekannte Herstellung)
Granulat MP3	100	50	3,0	
Granulat MP15	100	50	15	
Granulat MP30	100	50	30	
Granulat MP45	100	50	45	
Granulat PK3	150		3,0	
Granulat PK15	150		15	
Granulat PK30	150		30	
Granulat PK45	150		45	
Granulat ZrO2				100

Tabelle 5: Mengenangaben in g

Beispiel 6:

[0084] Für die Herstellung eines mehrschichtigen Cu-Al₂O₃-Verbundes mit hoher und anisotroper Wärmeleitfähigkeit durch Kombination keramischer Plättchen und metallischer Pulver eine analoge Vorgehensweise genutzt, wie in einigen Beispielen zuvor. Zuerst wird ein Schlicker A (Tabelle 6) aus Pulver 13 hergestellt, der in Analogie zu Beispiel 2 (dort wurde allerdings Pulver 5 (ZrO₂) zu einer dünnen Grünfolie A verarbeitet wird. Diese wird - ebenfalls analog zu Beispiel 2 - durch Entbindern, Sintern und Mahlen zu plättchenförmigen Pulver 12 verarbeitet. Der einzige Unterschied ist die höhere erforderliche Sintertertemperatur, die im Falle des verwendeten Al₂O₃-Pulvers (Pulver 13) bei ca. 1700 °C liegt.

[0085] In einem weiteren Schritt wird ein Schlicker C erzeugt, aus dem eine Grünfolie C mit einer Dicke von 100 µm durch Foliengießen auf eine Trägerfolie hergestellt wird. Danach erfolgt die Herstellung eines besonders niedrig viskosen Schlickers CA, der 50 Volumen-% Al₂O₃ als Plättchen (Pulver 12) enthalten. Der Schlicker CA wird mit hoher Scherrate auf die Grünfolie C in einer Dicke von ca. 100 µm aufgetragen, es entsteht die Grünfolie CCA. Nach deren Trocknung wird die Grünfolie CCA von der Unterlage abgelöst. In einem Fügeprozess erfolgt nun der Aufbau des 3-dimensionalen Grün-Bauteils (z.B. eines Quaders) durch Kalandrieren. Dabei wird die Ebenen zwischen den zu fügenden Lagen ein niedrigviskoser Schlicker C vor Aufbringen des Druckes eingebracht. Nach Fertigstellung des Grünbauteils gewünschter Dicke erfolgt die Entbinderung und Sinterung unter reduzierender Atmosphäre bei ca. 1000 °C für ca. 5 Stunden. Es entsteht ein dichtes Bauteil, bei dem sich Schichten von weitgehend ausgerichteten Al₂O₃-Plättchen, eingelagert in eine Cu-Matrix, mit reinen Cu-Lagen abwechseln. Aufgrund der herstellungsbedingt flächenhaften Anordnung der Al₂O₃-Plättchen besitzt das Bauteil in der Ebene einen CTE von ca. 10 ppm/K in Richtung der Flächennormalen dagegen ca. 15 ppm/K. Die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene beträgt ca. 250 W/mK, in Richtung der Flächennormalen ca. 200 W/mK.

[0086] An Stelle von Al₂O₃, dass zur Reduzierung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) eingesetzt werden kann, kann jeder Werkstoff genutzt werden, der plättchenförmig erhalten werden kann, und einen reduzierten CTE aufweist.

[0087] Voraussetzung ist es dabei, dass ein solcher Werkstoff mit dem Werkstoff, der anderen Fraktion metallurgisch kompatibel ist, d.h. nicht in erheblichem Maße neue Verbindungen oder Phasen beim Sintern bildet.

	Pulver 11 (Cu-Pulver) ($< 5 \mu\text{m}$)	Pulver 12 Al ₂ O ₃ -Plättchen	Pulver 13 (Al ₂ O ₃ $< 0,5 \mu\text{m}$)	Binder 1 - Polyvinylalkohol	Binder 2 - Polyacrylat	Glycerin	Verflüssiger	Wasser	Entschäumer	Puffer
Schlicker A	0		160	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00
Schlicker A-Ref	100		44	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00
Schlicker CA	100	44		5,72	5,92	9,0	0,6	80,0	0,64	4,00
Schlicker C	120			5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00

Tabelle 6: Mengenangaben in g

Beispiel 7:

[0088] Für die Herstellung eines keramischen Bauteils mit verbesserter Risszähigkeit durch Einlagerung dichter Al_2O_3 -Plättchen in einer porösen Al_2O_3 -Matrix werden ausschließlich feine Pulver eingesetzt (siehe Tabelle 6).

[0089] In einem ersten Schritt erfolgt in Analogie zu Beispiel 6 aus einem Schlicker A die Herstellung von Al_2O_3 Plättchen (Pulver 12). Diese werden dann gemeinsam mit Pulver 13 zu einem Schlicker AA und danach in einem kontinuierlichen Prozess zu einer „endlosen“ Grünfolie AA weiter verarbeitet. Die gemäß beschriebener Rezeptur hergestellten Grünfolien werden durch Wickeln, bei dem der Wickelspalt zur besseren Haftung der Lagen mit einem dünnflüssigen Schlicker A gefüllt wird, zu einem dreidimensionalen Körper verarbeiten. Nach Fertigstellung des Grün-Bauteils erfolgt das Entbindern mit einem analogen Temperaturprogramm wie in vorherigen Beispielen beschrieben. Die anschließende Sinterung erfolgt an Luft bei Temperaturen von 1700°C . Die Auf- und Abheizbedingungen müssen an die Größe des Bauteiles angepasst werden, um „Thermoschock-Risse“ zu vermeiden. Auf- und Abheizgeschwindigkeiten von 1 K/min bis 3 K/min verursachen keine Risse im Bauteil, sofern der Temperaturgradient im Bauteil ca. 10 K/cm nicht übersteigt.

[0090] Das gesinterte Bauteil zeigt ein ausgeprägt anisotropes Rissverhalten. Risse, die entlang der ursprünglichen Folienebenen verlaufen (eingeleitet werden) führen zu glatten Brüchen in dem porös gesinterten Werkstoff, ohne dass die Al_2O_3 -Plättchen wesentlich zerstört/ gebrochen werden. Risse, die parallel zur Flächennormalen (der ursprünglichen Folien) eingeleitet oder durch thermische Beanspruchung initiiert werden, durchlaufen den porös gesinterten Bereich und werden beim Auftreffen auf ein dicht gesintertes Plättchen gestoppt. Die zum Bruch des Plättchens erforderliche Energie erhöht die Bruch- oder Risszähigkeit.

Tabelle 7: Einwaage in g

	Pulver 12 Al_2O_3 -Plättchen (Durchmesser < 32 μm ; Dicke: 8 μm)	Pulver 13 ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5 \mu\text{m}$)	Binder 1 - Polyvinylalkohol	Binder 2 - Polyacrylat	Glycerin	Verflüssiger	Wasser	Entschäumer	Puffer
Schlicker A		160	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00
Schlicker AA	44	100	5,72	5,92	9,0	0,6	64,4	0,64	4,00

[0091] An Stelle von Al_2O_3 können bei diesem Beispiel auch andere Werkstoffe oder Werkstoffgemische eingesetzt werden, auch wenn diese metallisch/ keramische Stoffumwandlungen hervorrufen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung gesinteter poröser Verbundbauteile bei denen ein Bereich eines Bauteils mit plättchenförmigen Partikeln einer Fraktion B und ein Bereich des Bauteils mit Partikeln einer Fraktion A gebildet werden und die beiden Fraktionen aus unterschiedlichen Werkstoffen gebildet sind; dabei wird ein Bereich mit keramischen Werkstoff und der andere Bereich mit metallischem Werkstoff oder es werden beide Bereiche mit unterschiedlichen keramischen Werkstoffen gebildet; wobei eine Fraktion A die aus überwiegend regulär oder sphärisch geformten Partikeln, und mindestens eine weitere Fraktion B, die aus plättchenförmigen Partikeln eines metallischen und/oder keramischen Werkstoffs gebildet ist, eingesetzt werden; und die Fraktion A und B aus Werkstoffen gebildet sind, die wegen ihrer nicht zueinander passenden Sintertemperaturen und Verdichtungs- und Schwindungseigenschaften auf herkömmlichem Weg nicht durch ein Sinterverfahren zu einem Verbundbauteil verarbeitet werden können; und/oder die Fraktionen A und B aus einem Werkstoff gebildet sind, der jeweils eine unterschiedliche Schwindung aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Fraktion A und die Fraktion B mit 70 Masse-% zu 30 Masse-% bis 10 Masse-% zu 90 Masse-% zur gezielten Einstellung der Porosität, oder mit 5 Masse-% zu 95 Masse-% bis 70 Masse-% zu 30 Masse-% zur Steigerung der Risszähigkeit, in Folge Rissablenkung, eines mit dem Pulvergemisch hergestellten Bauteils, enthalten sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis des Durchmessers der plättchenförmigen Partikel der Fraktion B zur mittleren Partikelgröße des regulären oder sphärischen Pulvers für die Fraktion A bei 100 zu 0,5 bis 100 zu 40 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Durchmesser der plättchenförmigen Partikel, der Fraktion B zwischen 25 µm und 200 µm bei einem metallischen Pulver oder zwischen 0,1 µm bis 200 µm bei keramischem Pulver liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis des Durchmessers zu Dicke der plättchenförmigen Partikel der Fraktion B im Bereich 100 zu 1 bis 100 zu 30 bei metallischen und im Bereich 100 zu 10 bis 100 zu 50 bei keramischen plättchenförmigen Partikeln der Fraktion B liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass reguläre oder sphärische Partikel eines Pulvers für die Fraktion A durch Gasverdüsung, oder durch Verarbeitung von regulären oder sphärischen metallischen Partikeln in einem Attritor unter Verwendung von Lösungsmitteln zu metallischen plättchenförmigen Partikeln erfolgt, die in einem weiteren Mahlschritt in einer Planetenkugelmühle in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels, insbesondere einer Kohlenwasserstoffverbindung, wiederum zu regulären oder sphärischen metallischen Partikeln mit geänderten Füll- und Presseigenschaften, im Vergleich zum Ausgangszustand, verarbeitet werden und metallische plättchenförmige Partikel der Fraktion B durch einen Mahlprozess, bevorzugt durch Attritor-mahlung und Verwendung von Lösungsmitteln aus regulären oder sphärischen Partikeln erhalten werden, und keramische plättchenförmige Partikel aus miteinander versinterten sphärischen keramischen Partikeln, die durch mechanische Bearbeitung aus einem gesinterten Körper ausgebrochen worden sind, erhalten werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass plättchenförmige Partikel der Fraktion B im Grünzustand eines zu sinternden Bauteils mit ihrer Achse der größeren Längsausdehnung parallel zueinander ausgerichtet werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Verbundbauteil mit Bereichen unterschiedlicher Porosität hergestellt wird.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

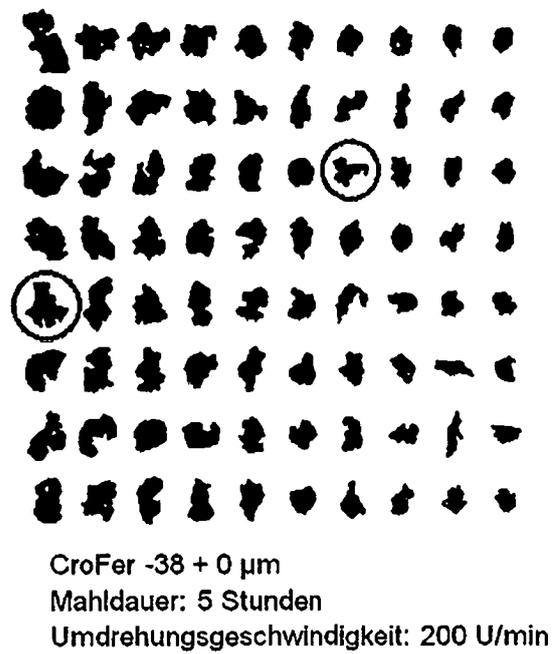
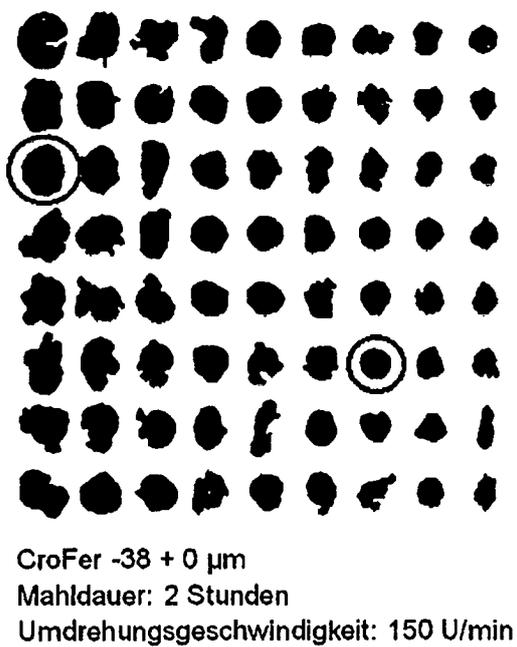


Fig. 1

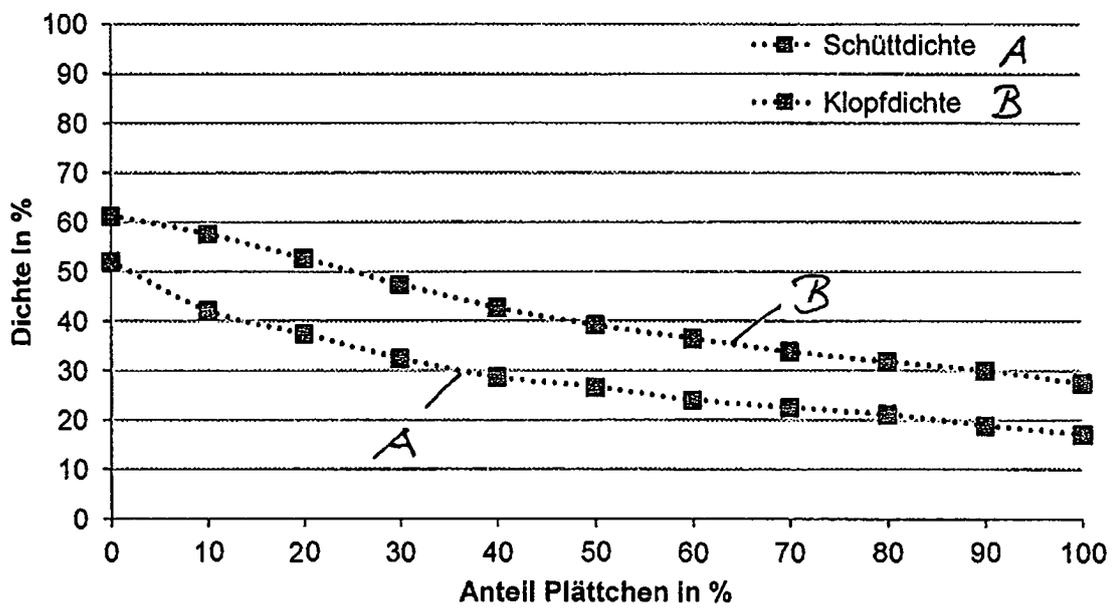


Fig. 2

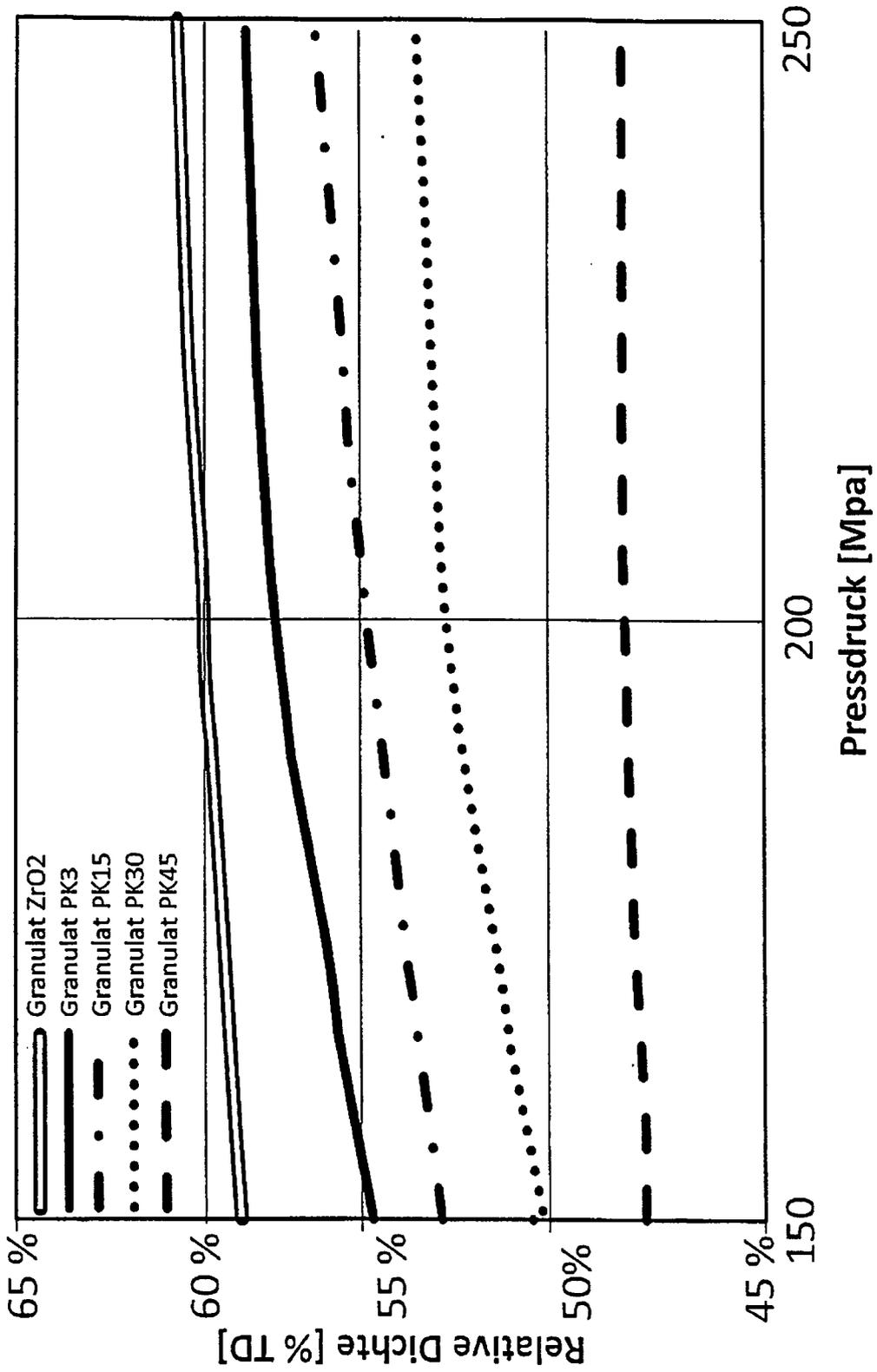


Fig. 3 Einfluss des Pressdruckes und des Paraffingehaltes auf die Relative Dichte des Granulates PK

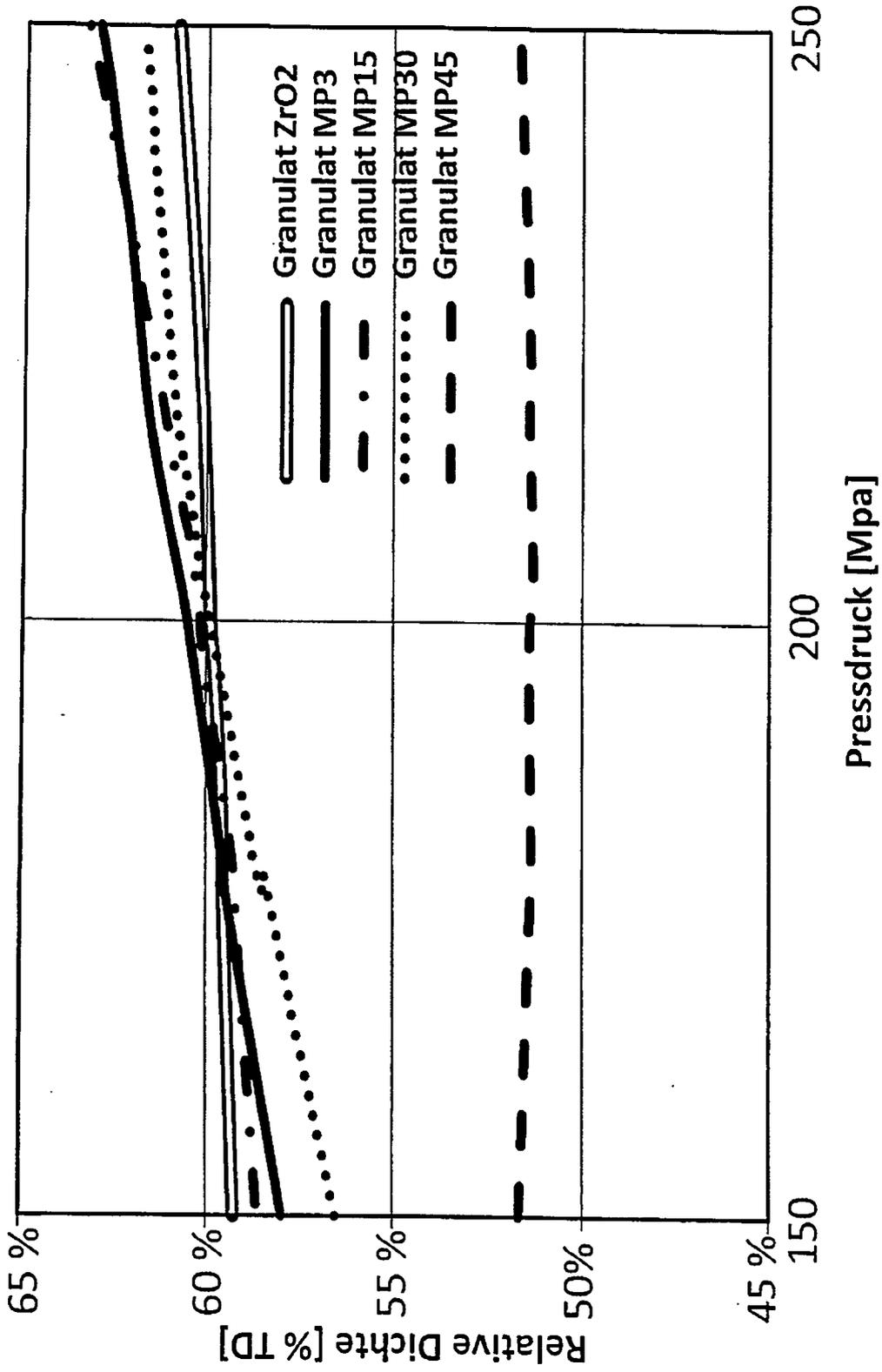


Fig 4 Einfluss des Pressdruckes und des Paraffingehaltes auf die Relative Dichte des Granulates MP