

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/044433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22F 3/20 (2006.01) C22C 47/14 (2006.01)
B22F 3/22 (2006.01) C22C 49/10 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) B28B 1/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/065213

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2013 (18.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 217 182.7
24. September 2012 (24.09.2012) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: SOMMERER, Mathias; Werner-Egk-Bogen
62, 80939 München (DE). VON DEWITZ, Hubertus;
Königinstr. 37, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

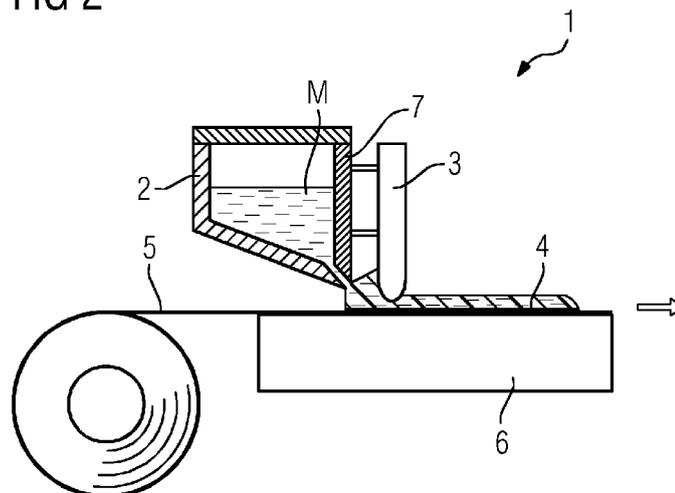
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PRODUCTION OF A REFRACTORY METAL COMPONENT

(54) Bezeichnung : HERSTELLEN EINES REFRAKTÄRMETALL-BAUTEILS

FIG 2



(57) Abstract: The invention relates to a method (S1-S15) for the production of a refractory metal component, said method having the following steps: provision (S4) of a feed stock (M) which contains a refractory metal powder consisting of at least one refractory metal and/or a compound thereof, in addition to at least one binding agent; and primary shaping (S5-S7) of the feed stock (M) to form at least one green body (4), said feed stock (M) containing ceramic powder. A refractory metal component was produced by means of this method (S1-S15). The invention can be used in particular on X-ray tubes or fusion reactors, in particular for a surface of an X-ray anode, or a wall of a fusion reactor.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/044433 A1



Verfahren (S1-S15) zum Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Bereitstellen (S4) eines Ausgangsmaterials (M), welches ein Refraktärmetall-Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall und/oder einer Verbindung davon sowie mindestens einen Binder aufweist; und Urformen (S5-S7) des Ausgangsmaterials (M) zu mindestens einem Grünkörper (4); wobei das Ausgangsmaterial (M) Keramikpulver aufweist. Ein Refraktärmetall-Bauteil ist mittels des Verfahrens (S1-S15) hergestellt worden. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Röntgenröhren oder Fusionsreaktoren, insbesondere für eine Oberfläche einer Röntgenanode bzw. eine Wand eines Fusionsreaktors.

Beschreibung

Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Ausgangsmaterials, welches ein Refraktärmetall-Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall und/oder einer Verbindung davon sowie mindestens einen Binder
10 aufweist; und Urformen des Ausgangsmaterials zu mindestens einem Grünkörper. Die Erfindung betrifft auch ein mittels des Verfahrens hergestelltes Refraktärmetall-Bauteil. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Röntgenröhren oder Fusionsreaktoren, insbesondere für eine Oberfläche einer Röntgenanode, Beschleunigertargets oder die Wand und Strukturkomponente eines Fusionsreaktors.
15

Die dem Plasma zugewandten Oberflächen einer Wand eines Fusionsreaktors oder die Oberfläche einer Röntgenanode erfahren
20 neben hohen Temperaturen auch hohe mechanische, thermozyklische Belastungen, die zur Rissbildung oder auch einem Schmelzen der Materialien führen können. In beiden Anwendungen werden Refraktärmetalle, insbesondere Wolfram, verwendet.

25 Zur Herstellung von planaren Bauteilen bei Wolframschwermetalllegierungen ist der Foliengießprozess für Refraktärmetalle aus WO 2007/147792 A1 bekannt. WO 2007/147792 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von ebenen, geformten Gegenständen aus einer Wolfram- oder Molybdänschwermetalllegierung,
30 wobei daraus ein Schlicker zum Foliengießen hergestellt wird, aus dem Schlicker eine Folie gegossen wird und die Folie nach dem Trocknen entbindert und gesintert wird, um den geformten Gegenstand zu erhalten. Unter dem Begriff Wolfram- oder Molybdänschwermetalllegierung sind im Sinne der WO 2007/147792
35 A1 Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wolframschwermetalllegierungen, Wolfram, Wolframlegierungen, Molybdän und Molybdänlegierungen zu verstehen. Wolframschwermetalllegierungen bestehen zu etwa 90 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-%

aus Wolfram oder Wolframlegierungen. Der restliche Anteil sind Bindermetalle. Als metallische Binder werden vorrangig die Elemente Fe, Ni und/oder Cu in Anteilen größer 1 Massen-% genannt. Die metallischen Binder sorgen für vereinfachte Herstellungsprozesse durch niedrigere Sintertemperaturen, verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere der Duktilität, und verbesserte Bearbeitbarkeit, wie z.B. eine bessere Zerspanbarkeit. Diese Werkstoffe zielen auf den Einsatz in Anwendungen zur Abschirmung von Strahlungen ab, wobei eine hohe Dichte der Legierungen im Vordergrund steht.

GB 928 626 A offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines dichten, im Wesentlichen rissfreien und verzugsfreien Refraktärmetall-Bauteils mittels Kaltwalzens und Sinterns. Dazu kann reines Wolframpulver mit organischem Binder und Wasser gemischt und folgend unter Wärmezufuhr extrudiert werden, um eine Ausgangsmasse zum Kaltwalzen bereitzustellen. Die kaltgewalzte Ausgangsmasse wurde folgend luftgetrocknet und dann gesintert.

Es sind Bauteile mit einer Wolframmatrix bekannt, in welche Langfasern aus Wolfram eingebettet sind. Dadurch wird unter mechanischer Beanspruchung erreicht, dass sich Risse entlang der Langfasern ausbreiten, wodurch sich eine erheblich längere Risslänge ergibt als bei einem Wolfram-Vollmaterial ohne Langfasern. Von Einfluss ist dabei auch die Grenzflächenstruktur zwischen Matrix und Faser. Dadurch wiederum ergibt sich praktisch eine Pseudoplastizität auf Bauteilebene des ansonsten sehr spröden Wolframs. Für solche Bauteile ist eine große Faserlänge vorteilhaft. Ein Nachteil der großen Faserlänge ist jedoch die Unverträglichkeit einer Herstellung mittels vieler Urformverfahren. So erschweren Langfasern eine Herstellung mittels Extrusion, da sich die Fasern in der Extruderschnecke unregelmäßig anordnen oder gar nicht gefördert werden können. Auch ein Foliengießen ist mit langen Fasern ungenügend, da die Ausrichtung von Langfasern schwierig ist und ggf. ein richtungsabhängiges Schrumpfen erzeugt wird.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise zu überwinden und insbesondere ein unter thermischen Wechsellasten sich verbessert verhaltendes, insbesondere langlebigeres, Refraktärmetall-Bauteil bereitzustellen, welches vergleichsweise einfach herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind insbesondere den abhängigen Ansprüchen entnehmbar.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (im Folgenden auch „Refraktärmetall-Verbundbauteil“ genannt), wobei das Verfahren (mindestens) folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Ausgangsmaterials (Formmasse), welches ein Refraktärmetall-Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall und/oder einer Verbindung davon („Refraktärmetallpulver“) sowie mindestens einen Binder aufweist; und Urformen des Ausgangsmaterials zu mindestens einem Grünkörper. Das Ausgangsmaterial weist zusätzlich Kurzfasern auf.

Ein solches Verfahren weist unter anderem den Vorteil auf, dass durch die Beimengung der Kurzfasern das Ausgangsmaterial auch durch Methoden urformbar ist, welche einem Ausgangsmaterial mit Langfasern nahezu verschlossen ist. Dennoch können auch die Kurzfasern immer noch eine Pseudoplastizität in dem Refraktärmetall-Verbundbauteil hervorrufen, falls sie signifikant länger sind als die mikrostrukturellen Größen (z.B. Korngröße, Porengröße, etc.) der Refraktärmetalmatrix im Endprodukt. In diesem Fall kann die Pseudoplastizität zum Tragen kommen. Je mehr man sich von der Fasergeometrie einer sphärischen Geometrie der Verstärkungsphase (z.B. durch beschichtete Wolframfasern oder -partikel) annähert, desto eher kommen die herkömmlichen heterogenen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen zum Tragen.

Bei noch kürzeren Kurzfasern, insbesondere bei Nanofasern mit einer Länge von weniger als einem Mikrometer, stellt sich der Effekt ein, dass sie zudem Auswirkungen auf die Mikrostruktur zeigen. Sie können eine Veränderung der Korngrenzenstabilität bewirken, insbesondere im Hinblick auf ein Rekristallisationsverhalten und/oder ein Korngrenzengleiten.

Durch obige Effekte (Pseudoplastizität, heterogene Materialeigenschaften (Matrix/Partikel) und Veränderung der Korngrenzenstabilität) lässt sich gezielt eine Spannungsverteilung und der Rissverlauf im Refraktärmetall-Verbundbauteil und eine Stabilität der Mikrostruktur einstellen, wodurch im thermozyklischen Einsatz z.B. kritische Belastungszustände vermindert oder ausgeschlossen werden können.

Es lassen sich zudem homogene, isotrope und spannungsarme Mikrostrukturen (insbesondere durch die Beimischung von Nanopartikeln) des endgültigen Refraktärmetallbauteils mit einer eng verteilten und feinen Korngrößenverteilung herstellen. Dies mag insbesondere auch mit einer isotropen Kristallorientierung verbunden sein. Es ist unter Umständen auch eine Einstellung z.B. einer bimodalen Korngrößenverteilung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften gewünscht und erreichbar. Des Weiteren werden über eine Einstellung der Kornstruktur (Verteilung/ Größe) die Korngreneigenschaften und in Summe das Bruchverhalten unter punktueller, thermozyklischer Belastung beeinflusst. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren ein Herstellen großflächiger Refraktärmetallbauteile.

Unter einem Refraktärmetallbauteil mag grundsätzlich jeder Körper oder auch Werkstück verstanden werden, der mittels des Verfahrens hergestellt worden ist.

Unter einem Ausgangsmaterial kann jegliche feststoffhaltige, viskose Suspension mit dem Refraktärmetallpulver und den Kurzfasern als Feststoff verstanden werden, welche zur Durchführung des Kaltverformens (z.B. Foliengießens, Extrudierens usw.) geeignet ist, ggf. auch mit Wärmeunterstützung. Das

Ausgangsmaterial kann insbesondere ein Refraktärmetallpulver/Kurzfasern/Flüssigkeits-Gemisch definierter Viskosität sein, insbesondere mit einer wasserfreien Flüssigkeit.

5 Unter einem (Refraktärmetall-)Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall und/oder einer Verbindung davon können insbesondere ein oder mehrere Pulver aus einem oder mehreren reinen Refraktärmetallen (z.B. Wolfram und/oder Molybdän), Legierungen davon (z.B. Wolfram-Rhenium, WRe) und/oder Verbindungen davon verstanden werden. Das Refraktärmetallpulver mag
10 beispielsweise Wolfram, Molybdän, Rhenium und/oder Tantal und/oder Legierungen davon und/oder Verbindungen davon umfassen.

15 Unter Urformen kann insbesondere ein Herstellen einer ersten Gestalt aus pulverhaltiger Formmasse zu Formstoff (insbesondere Halbzeug) verstanden werden. Durch Urformen kann insbesondere aus einem formlosen Stoff ein fester Körper hergestellt werden. Urformen wird beispielsweise genutzt, um eine
20 Erstform eines geometrisch bestimmten, festen Körpers herzustellen und/oder den Stoffzusammenhalt zu schaffen.

Es ist eine Weiterbildung, dass ein thermisches Verarbeiten des mindestens einen Refraktärmetallpulvers unter Sauerstoff-
25 ausschluss erfolgt, z.B. unter einer Schutzgasatmosphäre, reduzierender Atmosphäre oder unter Vakuum. Dies verhindert eine Oxidation des Refraktärmetallpulvers.

Der Binder kann grundsätzlich jegliches organische und/oder
30 nicht-organische Bindemittel bzw. Bindemittel aufweisen. Das Bindemittel bindet das Refraktärmetallpulver funktional ähnlich einem Kleber. Bevorzugt werden organische Bindemittel, z.B. Polyvinylbutyral.

35 Es ist eine Weiterbildung, dass das Ausgangsmaterial zusätzliche Additive wie Dispergiermittel, Plastifizierer, Lösemittel usw. aufweist. Darüber lassen sich insbesondere eine Viskosität des Ausgangsmaterials und die Eigenschaften des urge-

formten Grünkörpers (z.B. dessen Festigkeit und/oder Verformungsvermögen) beeinflussen.

Ein Dispergator sorgt dafür, dass das Benetzungsverhalten der Partikel des Refraktärmetallpulvers und ggf. der (insbesondere beschichteten) Kurzfasern verbessert und eine Agglomeratbildung unterbunden wird. Das Lösemittel, z.B. Ethanol und/oder Toluol, löst organische Komponenten, insbesondere des Binders. Über eine Beimischung eines Plastifizierers kann die Flexibilität und Festigkeit des Grünkörpers und somit seine Handhabbarkeit eingestellt werden. Über verschiedene Misch- und Mahlprozesse wird ein praktisch homogenes Ausgangsmaterial erzeugt. Es kann notwendig sein, das Ausgangsmaterial vor dem Urformen zu entgasen, um eine Blasenbildung in dem Ausgangsmaterial zu vermeiden.

Zur Aufbereitung des Ausgangsmaterials kann beispielsweise eine Mischung der einzelnen Pulver und ggf. der Kurzfasern in einem Taumelmischer, in Kugelmühlen, usw. erfolgen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Mahl- und Mischprozess nicht die Faser- oder Partikelgeometrie zerstören

Es ist eine Ausgestaltung, dass eine Länge der Kurzfasern mindestens ein Zehnfaches der mikrostrukturellen Größen des Refraktärmetalls bzw. der Refraktärmetallmatrix beträgt, z.B. mindestens ein Zehnfaches einer mittleren Korngröße des Refraktärmetalls bzw. der Refraktärmetallmatrix. Dadurch kann eine Pseudoplastizität hervorgerufen werden und gleichzeitig auch bei noch großen Korngrößen von z.B. 200 bis 500 Mikrometern eine ausreichend kurze Länge zur Verwendung mit dem Urformen erreicht werden.

Unter einer Korngröße mag insbesondere ein medianer Durchmesser oder Äquivalentdurchmesser, D50, verstanden werden, der von 50 Prozent der Körner über bzw. unterschritten wird.

Es ist noch eine Ausgestaltung, dass eine Länge der Kurzfasern mindestens fünf Mikrometer, insbesondere mindestens 20

Mikrometer, beträgt. So kann eine Pseudoplastizität auch bei sehr geringen Korngrößen des Refraktärmetall-Pulvers, z.B. von 500 nm, hervorgerufen werden und eine Verarbeitung besonders vereinfacht werden.

5

Es ist noch eine weitere Ausgestaltung, dass eine Länge der Kurzfasern fünf Millimeter nicht überschreitet. Dadurch wird der Vorteil erreicht, dass die Länge das Urformen noch nicht behindert und diese Länge insbesondere auch maximale typische Schichtdicken, z.B. von Grünfolien, nicht überschreitet. Da-
10 durch wiederum kann eine Einbettung und vergleichsweise frei Orientierung der Kurzfasern auch für dünne Bauteile erreicht werden, wodurch wiederum eine Richtungsabhängigkeit der Orientierung der Kurzfasern und damit einer richtungsabhängige
15 Schwindung unterdrückt wird.

Besonders bevorzugt wird, dass eine Länge der Kurzfasern drei Millimeter, insbesondere zwei Millimeter, nicht überschreitet.

20

Es ist eine Weiterbildung, dass zumindest einige Kurzfasern (im Folgenden auch „Nanofasern“ genannt), insbesondere alle Kurzfasern, eine Länge von einem Mikrometer nicht überschreiten („Nanofasern“). Nanofasern können insbesondere eine Ver-
25 änderung der Korngrenzenstabilität bewirken, insbesondere im Hinblick auf ein Rekristallisationsverhalten und/oder ein Korngrenzengleiten.

Es ist ferner eine Ausgestaltung, dass die Kurzfasern das Material mindestens eines der Refraktärmetall-Pulver aufweisen.
30 Dadurch kann eine Eigenschaftsverschlechterung des fertigen Refraktärmetall-Verbundbauteils in Bezug auf seine Temperaturfestigkeit ausgeschlossen werden. Auch können so unerwünschte chemische Reaktionen ausgeschlossen werden. Zudem
35 kann ein thermisch-mechanischer Mismatch aufgrund von Ausdehnungskoeffizienten usw. unterdrückt werden, was jedoch bei Verbundwerkstoffen ggf. auch gewünscht sein kann.

Es ist eine Weiterbildung das die Faser oder eine Faserbeschichtung eine keramische (z.B. oxidische oder karbidische) Faser bzw. Faserbeschichtung ist, wodurch insbesondere der Rissverlauf in der Grenzfläche zur Matrix beeinflusst wird.

5

Beispielsweise mögen sowohl das Refraktärmetall-Pulver als auch die Kurzfasern aus hochreinem Wolfram bestehen. Auch mag das Ausgangsmaterial sowohl hochreines Wolfram-Pulver als auch Wolframrhenium-Pulver aufweisen, und die Kurzfasern können z.B. aus reinem Wolfram und/oder Wolframrhenium bestehen.

10

Insbesondere weist die Faser eine Beschichtung zur Erreichung oder Verstärkung der Pseudoplastizität auf.

Es ist auch eine Ausgestaltung, dass die Kurzfasern Kohlenstoffnanoröhrchen sind oder aufweisen. Die Kohlenstoffnanoröhrchen können einzelne Röhrchen sein oder ein Fasergewebe bilden.

15

Es ist außerdem eine Ausgestaltung, dass die Kurzfasern beschichtet sind, um ihre Scherfestigkeit gegenüber den Refraktärmetall-Partikeln einstellen zu können, um damit wiederum die mechanischen Eigenschaften, insbesondere den Rissverlauf, des Refraktärmetall-Verbundbauteils zu beeinflussen.

20

Es ist noch eine Ausgestaltung, dass das Ausgangsmaterial Keramikpulver aufweist. Dies ergibt den Vorteil, dass ein Rekristallisationsverhalten und/oder eine Festigkeit des folgend erzeugten Refraktärmetall-Verbundbauteils beeinflusst werden kann. Das Vorhandensein von Keramik stabilisiert insbesondere im Rahmen einer Dispersionshärtung die Korngrenzen des Refraktärmetalls und kann insbesondere ein Korngrenzwachstum unterdrücken. Dadurch wiederum erhält das Refraktärmetall-Verbundbauteil eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Thermoschock (z.B. ausgelöst durch eine punktuelle thermische Wechselbeanspruchung).

25

30

35

Es ist eine Weiterbildung, dass die Keramikpartikel La_2O_3 , Y_2O_3 , TiC und/oder HfC aufweisen oder daraus bestehen.

Ein Keramikpulver kann insbesondere als Nanopulver oder Mikropulver vorliegen. Unter einem Nanopulver kann insbesondere ein Pulver mit einer mittleren Körngröße (z.B. ausgedrückt durch einen Äquivalenzdurchmesser) im Nanometerbereich, d.h. von einem Mikrometer oder weniger, verstanden werden. Unter einem Nanopulver kann insbesondere ein Pulver mit einer mittleren Körngröße (z.B. ausgedrückt durch einen Äquivalenz-

5
10

durchmesser) im Mikrometerbereich, d.h. von einem Millimeter oder weniger, aber mehr als einem Mikrometer, verstanden werden.

15 Ein Mischen von keramischen Pulvern und/oder metallischen Pulvern kann zusammen mit übrigen Komponenten des Ausgangsmaterials erfolgen oder durch einen optionalen, vorangestellten Misch- und Mahlprozess (z.B. in einer Kugelmühle, in einem Taumelmischer oder einem Attritor usw.) erreicht werden. Dabei kann unter anderem auch eine Partikelgrößenverteilung

20

eingestellt werden.

Es ist eine Weiterbildung, dass das Ausgangsmaterial metallbinderfrei, also kein niedrig schmelzendes metallisches Bindemittel aufweist. Das Fehlen des Metalls als Bindemittel kann insbesondere durch ein Fehlen von Metall, Mischungen oder Legierungen davon als eigenständiges Pulver in dem Ausgangsmaterial realisiert sein. Eine solche Ausgestaltung weist den Vorteil auf, dass die Materialeigenschaften des fertigen Refraktärmetall-Verbundbauteils, insbesondere sein hoher Schmelzpunkt und seine Bruchfestigkeit unter thermischer Wechselbeanspruchung, nicht durch das Metall bzw. die Metalle in dem Bindemittel verschlechtert werden (was ansonsten der Fall wäre). Dadurch wiederum kann ein so hergestelltes Refraktärmetall-Verbundbauteil höhere Temperaturen zerstörungsfrei aushalten und/oder eine höhere Lebensdauer aufweisen. Das Verfahren ist dabei nicht oder nicht wesentlich

25
30
35

aufwändiger durchzuführen als bei Anwesenheit eines metallischen Bindemittels.

Es ist noch eine weitere Ausgestaltung, dass das Ausgangsmaterial Extrusionsmasse (häufig auch "Feedstock" genannt) ist und das Urformen ein Extrudieren der Extrusionsmasse umfasst. Unter einer Extrusionsmasse kann allgemein eine feststoffhaltige, viskose Suspension mit dem Refraktärmetallpulver und den Kurzfasern als Feststoff verstanden werden, welche zur Durchführung des Extrudierens geeignet ist. Dies wird erst durch die geringe Länge der Kurzfasern ermöglicht. Die Technik des Extrudierens ist grundsätzlich gut bekannt und braucht hier nicht weiter erklärt zu werden. Es sind grundsätzlich alle geeigneten Extrusionsverfahren anwendbar.

Es ist eine Weiterbildung, dass das Extrudieren ein Extrudieren einer (Verbund-)Grünschicht umfasst. Dadurch können ohne weitere Nachbehandlung (z.B. Walzen) auch großflächige Halbzeuge oder Bauteile hergestellt werden. Beispielsweise kann eine Extruderdüse entsprechend geformt sein und z.B. eine schlitz- oder spaltartige Ausgabeeöffnung aufweisen.

Es ist eine alternative Ausgestaltung, dass das Ausgangsmaterial Schlicker ist, das Urformen ein Gießen, insbesondere Foliengießen oder Schlickergießen, des Schlickers umfasst und der Grünkörper als eine Schlickerschicht ausgebildet ist. Unter Schlicker kann allgemein eine feststoffhaltige, viskose Suspension mit dem Refraktärmetallpulver und den Kurzfasern als Feststoff verstanden werden, welche zur Durchführung des Gießens geeignet ist.

Es ist eine Weiterbildung, dass das Gießen ein Foliengießen bzw. einen Foliengussprozess umfasst. Die Technik des Foliengießens ist grundsätzlich gut bekannt und braucht hier nicht weiter erklärt zu werden. Es sind grundsätzlich alle geeigneten Foliengussverfahren anwendbar. Es ergibt sich eine (Verbund-)Schlickerschicht, die auch als "Grünfolie" bezeichnet wird. Die Grünfolie kann ein eigenständiges Werkstück sein.

Es ist noch eine Weiterbildung, dass das Gießen ein Schlickergießen bzw. einen Schlickergussprozess umfasst. Dabei wird ein Träger ein- oder mehrmals durch den Schlicker gezogen
5 oder damit besprüht. Die sich als Grünkörper ergebende, ab-
geschiedene Schlickerschicht kann dann zusammen mit dem Träger
thermisch behandelt werden. Es entsteht ein Refraktärmetall-
Verbundbauteil mit dem Träger als Grundkörper und mindestens
einer Refraktärmetallschicht.

10

Die Schlickerschicht mag insbesondere als eine dünne Schicht
des Schlickers vorliegen, also insbesondere noch den Binder
enthalten. Die Schlickerschicht, insbesondere Grünfolie, mag
insbesondere zur weiteren Verarbeitung formstabil sein.

15

Es ist auch eine Weiterbildung, dass eine Dicke der (einzel-
nen) Schlickerschicht ca. fünfzig Mikrometer bis ca. fünf
Millimeter, bevorzugt ca. drei Millimeter, beträgt. Dadurch
kann eine ausreichend hohe Schichtdicke zur Unterbringung
20 mehrerer Körner des Refraktärmetallpulvers bereitgestellt
werden. Zudem kann so eine ausreichende Homogenität der ein-
zelnen Schlickerbestandteile über die Dicke sichergestellt
werden.

25 Es ist eine Weiterbildung, dass eine Schichtdicke mindestens
ca. dem fünffachen bis zehnfachen der größten Partikel des
mindestens einen Refraktärmetallpulvers und/oder Keramikpul-
vers (falls vorhanden) entspricht. Dadurch wird vermieden,
dass eine Folie über ihre Dicke oder Höhe nur durch wenige
30 Körner aufgebaut wird.

Es ist noch eine Ausgestaltung, dass der Schlicker mittels
eines Foliengießens (als Grünfolie) auf eine Trägerfolie auf-
gebracht wird. Dies erleichtert eine Handhabung der Grünfo-
35 lie, beispielsweise deren Formgebung und/oder Stapelung. Die
Trägerfolie kann anschließend wieder entfernt, z.B. abgezo-
gen, werden, z.B. vor einer Wärmebehandlung der Grünfolie.

Es ist ferner eine Ausgestaltung, dass mehrere (zwei oder mehr) Schlickerschichten, insbesondere Grünfolien, aufeinander gestapelt (z.B. laminiert, isostatisch verpresst, gegossen oder extrudiert) werden. Durch den sich so ergebenden Schichtstapel können insbesondere großflächige Gegenstände mit hoher Schichtdicke in einem Arbeitsgang gesintert werden. Zudem kann so eine hohe (grundsätzlich unbegrenzte) Dicke des Refraktärmetall-Verbundbauteils mit konstanter Materialdichte erreicht werden.

10

Eine Ausrichtung von Fasern in der Schlickerschicht mag bei größeren Längen zu einer unerwünschten richtungsabhängigen Schwindung führen. Ein Refraktärmetall-Verbundbauteil mag deshalb alternativ durch Stapeln von (ggf. faserfreier) Grün-schichten, insbesondere Grünfolie, und (ggf. gerichteten) Faserschichten hergestellt werden. Beispielsweise mag eine Schicht gerichteter Fasern auf eine Grün-schichten auf-lamiert werden. Insbesondere mag eine Schicht gerichteter Fasern zwischen zwei Grün-schichten gepresst werden.

20

Es ist noch eine weitere Ausgestaltung, dass sich mindestens zwei (gestapelte) Schlickerschichten, insbesondere Grünfolien, des Schichtstapels in ihren Eigenschaften unterscheiden. Insbesondere können die thermo-mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten des Schichtstapels konstruktiv angepasst werden. Desweiteren ermöglicht ein solcher Schichtstapel die Herstellung von Verbindungszonen, welche eine Anbindung von Refraktärmetall an äußere Komponenten, wie einen Anodenträger oder einen Träger von Plasmakammerkomponenten im Fusionsreaktor, erlauben. Auch können Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten oder das Reaktionsverhalten an den Grenzflächen beeinflusst werden.

35

Unter einer Eigenschaft mag insbesondere ein Gehalt an Refraktärmetall, eine Art und/oder Zusammensetzung des Refraktärmetalls oder einer Verbindung davon (z.B. ein Gehalt an W; Ta; Re; Mo usw.), ein Vorhandensein, eine Art (Material, Län-

ge usw.) und/oder ein Gehalt an Kurzfasern, eine mikroskopische Struktur (z.B. eine Korngrößenverteilung), und/oder eine makroskopische Struktur (z.B. eine Größe der Pulverteilchen, eine Porosität usw.) verstanden werden. Beispielfhaft kann der Schichtstapel durch Schichtung von W-Schichten mit W/Re-Schichten aufgebaut werden, oder es wechseln sich dichte Wolfram-Schichten mit porösen Wolfram-Schichten ab. Die Porosität kann beispielsweise über die Sinteraktivität der Refraktärmetallpulver eingestellt werden.

10

Es ist eine Weiterbildung, dass die Schlickerschichten des Schichtstapels einen Gradientenaufbau aufweisen. Über einen Gradientenaufbau ist ein rissoptimiertes und praktisch sicher ausgebildetes Bauteil herstellbar. Das Gradientenmaterial kann sich insbesondere durch eine graduelle (insbesondere stufenweise) Änderung mindestens einer Eigenschaft der Schlickerschichten über die Stapeldicke des Schichtstapels auszeichnen.

20 Auch mittels des Schlickergussverfahrens können mehrere Schlickerschichten (z.B. analog zu mehreren Grünfolien) auf den Träger aufgebracht werden, z.B. als Gradientenschichten.

Mittels anderer Verfahren als dem Gießen, z.B. durch Extrudieren, hergestellte Grünschichten können analog ausgestaltet und kombiniert werden, z.B. zu einem Gradientenschichtstapel. Die Folien oder Komponenten können im „Grünzustand“ auf Bauteile aufgebracht werden und gemeinsam durch die Wärmbehandlung geführt werden.

30

Es ist noch eine weitere Ausgestaltung, dass ein Median der Korngröße der Partikel des Refraktärmetallpulvers, D50, kleiner zwei Mikrometern ist. Durch diese kleinen Korngrößen wird ein Kornwachstum bei hohen Sintertemperaturen unterdrückt, da die Verwendung solch feiner Pulverfraktionen eine hohe Sinterreaktivität und daher niedrigere Endsintertemperaturen ermöglicht.

35

Es ist auch eine Ausgestaltung, dass das Refraktärmetall-Pulver ein Pulver aus reinem Wolfram, Wolfram-Rhenium, WRe, oder Wolfram-Tantal, WTa, ist.

- 5 Es ist außerdem eine Ausgestaltung, dass der Anteil des Refraktärmetalls bzw. der Verbindung davon an dem Ausgangsmaterial 50 Gew.-% bis 99 Gew.-% beträgt.

10 Es ist eine Weiterbildung, dass sich dem Schritt des Urformens ein Schritt einer Formgebung des (Verbund-)Grünkörpers anschließt. Der Grünkörper, z.B. eine Grünfolie, kann beispielsweise mittels eines Messers auf eine gewünschte Geometrie zugeschnitten, umgebogen, gewalzt werden usw. Der Grünkörper kann zudem in diverse Geometrien (z.B. in Form eines
15 Rohrs) gebracht werden. Das Verfahren erlaubt daher nicht nur die Herstellung ebener Grünkörper, sondern auch die Herstellung komplex dreidimensional geformter Grünkörper bzw. Refraktärmetall-Verbundbauteile.

- 20 Es ist auch eine Ausgestaltung, dass sich an den Schritt des Urformens und ggf. Formgebens ein Schritt eines Wärmebehandeln des mindestens einen (Verbund-)Grünkörpers anschließt. Dadurch kann aus dem Ausgangsmaterial, z.B. Grünfolie, ein festes, formnahes Refraktärmetall-Verbundbauteil hergestellt
25 werden, das die Kurzfasern enthält.

Das Wärmebehandeln kann einen Schritt eines Entbinderns des mindestens einen Grünkörpers umfassen. Dabei kann der mindestens eine Grünkörper so stark erwärmt werden, dass der Binder entfernt wird (thermisches Entbindern). Alternativ oder ergänzend mag das Entbindern durch chemisches Entbindern erfolgen, bei welchem die organischen Bestandteile des Binders in der Regel durch Lösemittel aus dem Grünkörper gelöst werden.

- 35 Das Wärmebehandeln kann auch einen Schritt eines Sinterns des mindestens einen Grünkörpers umfassen. Dadurch wird ein verdichtetes Refraktärmetall-Verbundbauteil, das die Kurzfasern enthält, erlangt. Das Sintern kann insbesondere auf das Ent-

bindern folgen. Das Sintern kann insbesondere ein druckloses Sintern sein.

Das Entbindern und das Sintern können in einem Arbeitsschritt
5 erfolgen, beispielsweise mittels Führens des mindestens einen Grünkörpers durch denselben Ofen oder dieselbe Anlage. Dadurch wird ein Umsetzen vermieden und eine Prozesszeit verkürzt.

10 Insbesondere im Falle eines Grünkörpers aus reinem Wolfram als Refraktärmetall wird ein durchgängiger Prozess in reduzierender und kohlenstofffreier Atmosphäre bevorzugt, um den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt gering zu halten. Dazu mag das Verfahren unter Vakuum oder Wasserstoffatmosphäre durch-
15 geführt werden.

Es ist noch eine Weiterbildung, dass das Sintern nicht bei maximaler Sintertemperatur durchgeführt wird, sondern bei
niedrigeren Sintertemperaturen. So kann ein Kornwachstum ge-
20 hemmt werden, was eine homogene und isotrope Mikrostruktur unterstützt. Es mag dabei insbesondere ausreichen, dass sich in dem Refraktärmetall-Verbundwerkstück eine geschlossene Porosität einstellt und keine maximal mögliche Dichte. Ein Sintern, bei welchem das Verbundwerkstück eine nicht vernach-
25 lässigbare (geschlossene) Porosität aufweist und welchem sich ein weiterer Wärmebehandlungsschritt anschließt, mag auch als Vorsintern bezeichnet werden.

Insbesondere zur Erreichung einer noch höheren Dichte bei
30 geringen Arbeitstemperaturen von zuvor vorgesinterten Werkstücken ist es ferner eine Weiterbildung, dass sich dem Schritt des, insbesondere drucklosen, (Vor-) Sinterns ein weiterer (Hochtemperatur-) Wärmebehandlungsschritt anschließt, z.B. ein isostatisches Heißverpressen.

35

Der Schritt des Wärmebehandelns kann also einen Schritt eines Heißverpressens, insbesondere isostatischen Heißverpressens,

des mindestens einen (vor)gesinterten Refraktärmetall-Verbundwerkstücks umfassen.

Der Schritt des Wärmebehandelns kann alternativ oder zusätzlich einen Schritt eines sog. "Spark-Plasma"-Sinterns umfassen. Das entbinderte und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen vorgesinterte Refraktärmetall-Werkstück (eine geschlossene Porosität ist hierbei nicht notwendig) wird dabei unter hohem Druck von elektrischem Strom durchflossen und so in kurzer Zeit und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zur Enddichte gebracht.

Der Schritt des Wärmebehandelns kann alternativ oder zusätzlich einen Schritt eines Mikrowellensinterns umfassen. Dabei wird das entbinderte und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen vorgesinterte Refraktärmetall-Werkstück mit Mikrowellen bestrahlt, um es bei niedrigen Temperaturen zur Enddichte zu bringen.

Es ist folglich eine Ausgestaltung, dass der Schritt des Wärmebehandelns einen Schritt eines Sinterns unterhalb einer maximalen Sintertemperatur auf eine Dichte unterhalb der maximalen Dichte und folgend einen Wärmebehandlungsschritt eines weiteren Verdichtens aufweist.

Es ist eine zur Herstellung eines besonders stabilen, insbesondere thermoschockfesten, Refraktärmetall-Verbundbauteils bevorzugte Ausgestaltung, dass mindestens ein Grünkörper durch das Wärmebehandeln zumindest geschlossenporig wird. Unter "zumindest geschlossenporig" kann ein geschlossenporiger oder ein dichter (insbesondere maximal dichter) Zustand verstanden werden. Dies unterdrückt eine Bildung oder Ausbreitung von Oberflächenrissen, z.B. durch thermisch induzierte Spannungen, und verbessert so eine Langlebigkeit.

Die durch das obige Verfahren hergestellten Refraktärmetall-Verbundbauteile (Platten oder Strukturen, z.B. Rohre) mit Kurzfasern können bereits das Endprodukt darstellen oder als

Halbzeug über herkömmliche Verbindungstechniken, wie z.B. Löten, auf Oberflächen aufgebracht werden. Alternativ können Grünkörper, insbesondere Grünschichten oder Grünfolien, vor Ofenprozessen auf Komponenten aufgebracht werden. In diesem Fall müssen diese Komponenten ähnlich wie beim Schlickergussverfahren die Temperaturbehandlung des Grünkörpers mit durchlaufen.

Die Aufgabe wird auch gelöst durch ein Bauteil (Refraktärmetall-Verbundbauteil) oder Körper, welches mittels des Verfahrens wie oben beschrieben hergestellt worden ist. Das Bauteil kann insbesondere analog zu dem Verfahren ausgestaltet sein und die gleichen Vorteile aufweisen.

So weist das Refraktärmetall-Verbundbauteil Kurzfasern wie oben beschrieben auf.

Es ist ferner eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Verbundbauteil aus mehreren (zwei oder mehr) Schichten besteht, welche sich insbesondere in ihren Eigenschaften unterscheiden können. Insbesondere können die Schichten einen Gradientenaufbau aufweisen.

Es ist ferner eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Verbundbauteil ein dreidimensionales Bauteil ist.

Es ist noch eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Verbundbauteil ein geschlossenporiges Bauteil oder ein dichtes Bauteil ist.

Es ist eine Weiterbildung, dass das Bauteil für Röntgenröhren oder Fusionsreaktoren anwendbar ist, insbesondere als eine Oberfläche einer Röntgenanode bzw. als eine Wand eines Fusionsreaktors. Für eine Temperaturbeständigkeit beispielsweise in diesen Anwendungen wäre die Verwendung eines niedrig schmelzenden metallischen Binders sehr nachteilig.

Die oben beschriebenen Eigenschaften, Merkmale und Vorteile dieser Erfindung sowie die Art und Weise, wie diese erreicht werden, werden klarer und deutlicher verständlich im Zusammenhang mit der folgenden schematischen Beschreibung eines Ausführungsbeispiels, das im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert wird. Dabei können zur Übersichtlichkeit gleiche oder gleichwirkende Elemente mit gleichen Bezugszeichen versehen sein

- 10 Fig.1 zeigt einen Ablauf eines erfindungsgemäßen Verfahrens in mehreren Varianten;
Fig.2 zeigt eine Vorrichtung zum Foliengießen zum Durchführen des Verfahrens; und
15 Fig.3 zeigt eine Vorrichtung zum Extrudieren zum Durchführen des Verfahrens.

Fig.1 zeigt einen Ablauf eines Verfahrens zum Herstellen eines Refraktärmetall-Verbundbauteils mittels Urformens in mehreren Varianten.

20

Ein erster Vorbereitungsschritt S1 zur Herstellen eines Ausgangsmaterials M (siehe auch Fig.2 und 3) umfasst ein Bereitstellen einer Pulvermischung aus Refraktärmetallpulver in Form zweier Wolframpulver. Die zwei Wolframpulver unterscheiden sich in ihrer mittleren Korngröße, D50, nämlich einmal zu 25 0,7 Mikrometern und einmal zu 1,7 Mikrometern.

Ein zweiter Vorbereitungsschritt S2 umfasst ein Bereitstellen von Kurzfasern, z.B. aus reinem Wolfram zum Erreichen einer Pseudoplastizität und/oder als Kohlenstoffnanoröhrchen zum 30 Veränderung einer Korngrenzenstabilität.

Ein dritter Vorbereitungsschritt S3 umfasst ein Bereitstellen von Additiven wie eines Dispergators (Hypermer KD1), Lösemittel in Form von Ethanol und Toluol sowie eines Bindemittels 35 in Form von Polvvenylbutyral (Pioloform BR 18) und eines Plastifizierers in Form von Dibutylphtalat.

Zum Herstellen des Ausgangsmaterials M werden die bereitgestellten Bestandteile in einem vierten Schritt S4 gemischt. Dazu werden zunächst die Refraktärmetallpulver, der Dispergator und die Flüssigkeiten in einem Speedmixer für 3 min bei 5 1400 1/min gemischt. Anschließend werden das Bindemittel, dem bereits Ethanol zugegeben wurde, und der Plastifizierer zugefügt und für 10 min im Speedmixer bei 1500 1/min gemischt. Die Kurzfasern können in einem dieser Teilschritte oder gesondert, z.B. in einem letzten Teilschritt, beigemischt werden. 10

Der Dispergator sorgt dafür, dass das Benetzungsverhalten der refraktärmetallischen Pulverpartikel und der Kurzfasern verbessert und eine Agglomeratbildung unterbunden wird. Die Lösemittel Ethanol und Toluol lösen die organischen Komponenten des Binders, insbesondere den Binder Pioloform BR18. Über die 15 Beimischung eines Plastifizierers kann die Flexibilität und Festigkeit des urgeformten Grünkörpers 4, 17 (siehe auch Fig.2 und 3) und somit sein Handhabbarkeit eingestellt werden. Über verschiedene weitere Misch- und Mahlprozesse wird 20 ein homogenes Ausgangsmaterial M erzeugt. In einigen Fällen kann es notwendig sein, das Ausgangsmaterial M oder Formmasse vor dem Urformen zu entgasen, um eine Blasenbildung in dem umgeformten Grünkörper 4, 17 zu vermeiden. Angestrebt wird 25 ein Gewichtsanteil oder ein Volumenanteil von 70% bis 99% an refraktärmetallischem Pulver in dem Ausgangsmaterial.

In einem anschließenden Schritt S5 wird das Ausgangsmaterial M urgeformt. 30

In einer Variante umfasst das Urformen S5 den Schritt S6 eines Foliengießens. Das Ausgangsmaterial M wird dabei als Schlicker verwendet, um Grünkörper in Form von die Kurzfasern aufweisender Grünfolie(n) zu erzeugen. Zum Durchführen des 35 Schritts S6, nämlich des Foliengießens, wird das Ausgangsmaterial M in eine Vorratskammer 2 einer Foliengießanlage 1, wie sie in Fig.2 gezeigt ist, gefüllt. Das Ausgangsmaterial M fließt aus der Vorratskammer 2 aus und wird mittels eines

Hauptrakels ("Doctor-Blade") 3 als Grünfolie 4 auf einer Trägerfolie 5 abgestrichen. Die Trägerfolie 5 liegt dabei auf einer flächigen Unterlage 6. Über ein dem Hauptrakel 3 vorgeschaltetes Vorrakel 7 kann ein hydrostatischer Druck vor dem Hauptrakel 3 eingestellt werden, der somit die Dicke der gegossenen Grünfolie 4 beeinflusst. Die Viskosität des Ausgangsmaterials M bzw. Schlickers und die Ziehgeschwindigkeit (relative Geschwindigkeit zwischen Trägerfolie 5 und Hauptrakel 3 in der mittels des Pfeils angedeuteten Bewegungsrichtung) beeinflussen ebenfalls die Dicke der gegossenen Grünfolie 4.

Die minimale Foliendicke ist dabei besonders durch die Partikelgröße der Ausgangspulver begrenzt und entspricht in etwa dem 5- bis 10-fachen der größten Refraktärmetallpartikel. Bei obigen Ausgangspulvern (insbesondere D50 = 1,7 Mikrometer) liegt die Untergrenze der gegossenen Grünfolie 4 in etwa bei 60 Mikrometern. Die maximale Dicke der Grünfolie 4 liegt in etwa bei 1,5 mm bis 2,0 mm.

20

Eine Länge beispielsweise der Wolfram-Kurzfasern mag in einem Bereich zwischen 20 Mikrometern und 1,5 bis 2 Millimetern liegen.

In einer anderen Variante umfasst das Urformen S5 den Schritt S7 eines Extrudierens. Das Ausgangsmaterial M wird nun als Extrudermasse oder Feedstock verwendet, um stangenartige Grünkörper zu erzeugen. Zum Durchführen des Schritts S7 wird das Ausgangsmaterial M in einen Fülltrichter 12 einer Extrudieranlage 11, wie sie in Fig.3 als Einschnecken-Plastifizierextruder gezeigt ist, gefüllt. Das Ausgangsmaterial M gelangt aus dem Fülltrichter 12 in einen Zylinder 13, in welchem sich eine Extruderschnecke 14 durch einen Motor 15 angetrieben dreht. Die Extruderschnecke 14 fördert das Ausgangsmaterial M zu einer Spitze des Zylinders 13, an welcher sich ein, ggf. heizbares, Extrusionswerkzeug 16 befindet. Aus dem Extrusionswerkzeug 16 wird der stangenartige Grünkörper 17 als Extrudat herausgedrückt.

Aufgrund der geringen Länge der Kurzfasern wird eine Förderung in der Extruderschnecke 14 nicht behindert.

5 In einem folgenden Schritt S8 kann der Grünkörper 4, 17 geformt werden. Beispielsweise mag die Grünfolie 4 zugeschnitten und/oder geformt, insbesondere dreidimensional geformt, werden. Der Extrusions-Grünkörper 17 mag z.B. abgeschnitten, kaltgewalzt usw. werden.

10

In einem folgenden Schritt S9 wird der zugeschnittene / geformte Grünkörper 4, 17 zur Herstellung des fertigen Refraktärmetall-Verbundbauteils wärmebehandelt.

15 In einem ersten Teilschritt S10 von Schritt S9 wird der Grundkörper 4, 17 entbindert, insbesondere durch eine Wärmebehandlung.

In einem zweiten Teilschritt S11 wird der entbinderte und
20 ggf. geformte Grundkörper 4, 17 gesintert, und zwar in einem zusammenhängenden, insbesondere drucklosen, Sinterablauf bei einer entsprechend hohen Sintertemperatur bis zum Vorliegen eines dichten oder praktisch porenfreien Refraktärmetall-Verbundbauteils.

25

In einem zu Schritt S11 alternativen Ablauf wird zunächst in Schritt S12 der entbinderte und ggf. geformte Grünkörper 4, 17 bei einer vergleichsweise niedrigeren Sintertemperatur gesintert ("vorgesintert"), wobei er noch nicht ihren dichten
30 Zustand erreicht, sondern porenbehaftet (geschlossenporig) bleibt.

In einem folgenden Schritt S13 wird das vorgesinterte Refraktärmetall-Werkstück durch isostatisches Heißpressen zu dem
35 Refraktärmetall-Verbundbauteil verdichtet, insbesondere porenfrei verdichtet, insbesondere zumindest ungefähr auf seine maximal mögliche Dichte. Dies weist den Vorteil auf, dass die für das isostatische Heißpressen benötigten Temperaturen ge-

ringer sind als die in Schritt S12 benötigten Sintertemperatur und damit ein Kornwachstum (das mit steigender Temperatur zunimmt) gehemmt wird.

- 5 Alternativ oder zusätzlich zu Schritt S13 können ein Schritt S14 eines Spark-Plasma-Sinterns und/oder ein Schritt S15 eines Mikrowellensinterns durchgeführt werden.

10 Obwohl die Erfindung im Detail durch das gezeigte Ausführungsbeispiel näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht darauf eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren (S1-S15) zum Herstellen eines Refraktärmetall-
Bauteils, wobei das Verfahren folgende Schritte auf-
weist:
- 5
- Bereitstellen (S4) eines Ausgangsmaterials (M), wel-
ches ein Refraktärmetall-Pulver aus mindestens einem
Refraktärmetall und/oder einer Verbindung davon sowie
mindestens einen Binder aufweist; und
 - 10 - Urformen (S5-S7) des Ausgangsmaterials (M) zu mindes-
tens einem Grünkörper (4; 17);
wobei
 - das Ausgangsmaterial (M) Kurzfasern aufweist.
- 15 2. Verfahren (S1-S15) nach Anspruch 1, wobei eine Länge der
Kurzfasern mindestens ein Zehnfaches der mikrostrukt-
rellen Größen der Refraktärmetallmatrix beträgt.
3. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei eine Länge der Kurzfasern mindestens fünf
20 Mikrometer beträgt.
4. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei eine Länge der Kurzfasern 5 mm nicht über-
schreitet.
- 25
5. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei eine Länge der Kurzfasern einen Mikrometer
nicht überschreitet.
- 30
6. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei die Kurzfasern das Material mindestens eines
der Refraktärmetall-Pulver aufweisen.
- 35 7. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei die Kurzfasern Kohlenstoffnanoröhrchen sind
oder aufweisen.

8. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kurzfasern beschichtet sind.
9. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ausgangsmaterial (M) Keramikpulver aufweist.
10. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
- das Ausgangsmaterial (M) Extrusionsmasse ist und
 - das Urformen (S5) ein Extrudieren (S7) des Ausgangsmaterials (M) umfasst.
11. Verfahren (S1-S15) nach Anspruch 10, wobei das Extrudieren (S7) ein Extrudieren einer Grünschicht (17) umfasst.
12. Verfahren (S1-S15) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei
- das Ausgangsmaterial (M) Schlicker ist,
 - das Urformen (S5) ein Gießen (S6), insbesondere Folien gießen oder Schlickergießen, des Ausgangsmaterials (M) umfasst und
 - der Grünkörper (4) als eine Grünfolie ausgebildet ist.
13. Verfahren (S1-S15) nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei mehrere Grünfolien (4) oder Grünschichten, aufeinander gestapelt werden.
14. Verfahren (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich an den Schritt des Urformens (S5-S7) des Ausgangsmaterials (M) ein Schritt eines Wärmebehandelns (S9), insbesondere Entbinderns (S10) und/oder Sinterns (S11, S12), des mindestens einen Grünkörpers (4; 17) anschließt.

15. Refraktärmetall-Bauteil, welches mittels des Verfahrens (S1-S15) nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist.
- 5 16. Refraktärmetall-Bauteil nach Anspruch 15, bei dem das Refraktärmetall eine isotrope Feinkornstruktur aufweist.

FIG 1

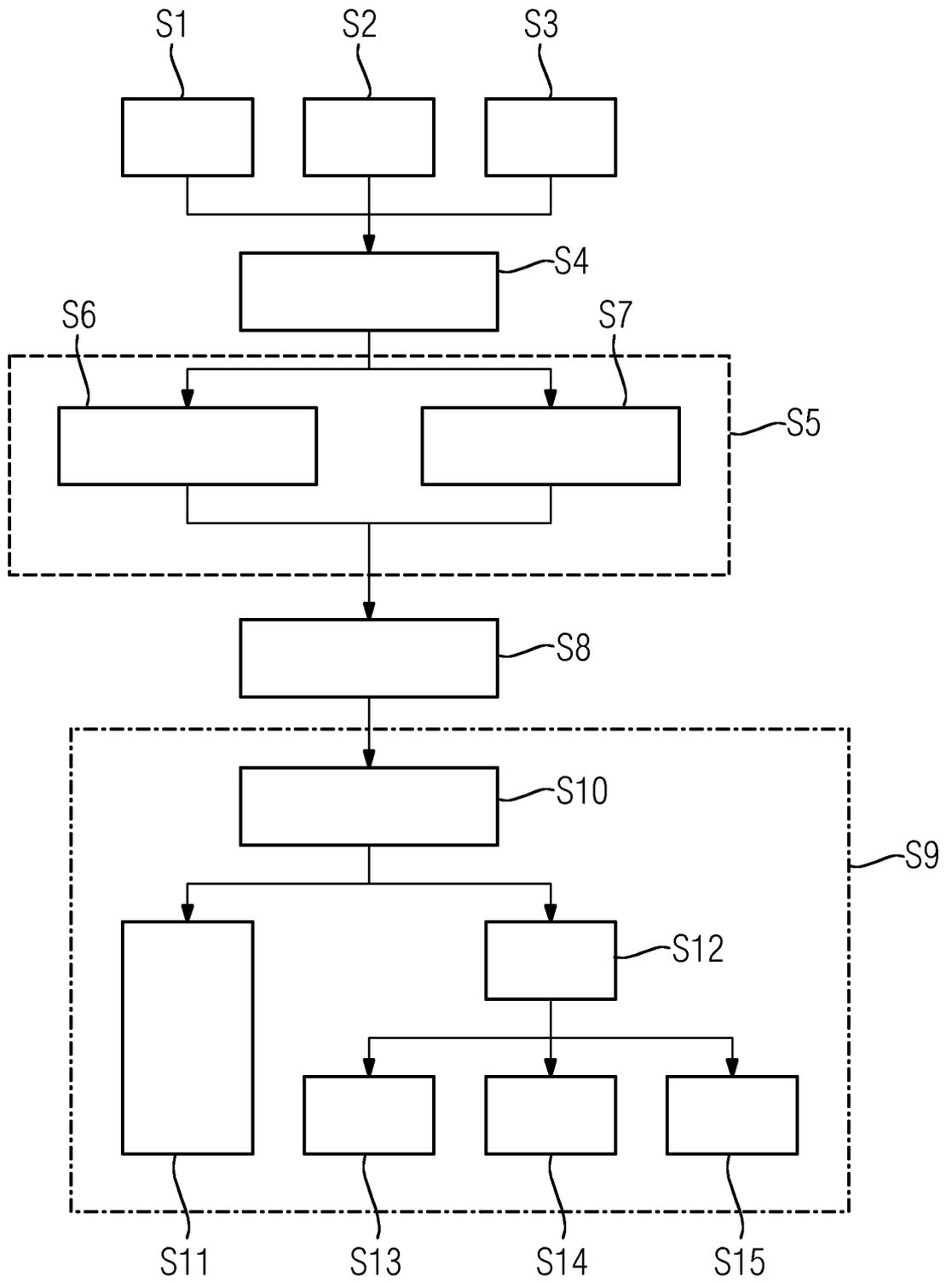


FIG 2

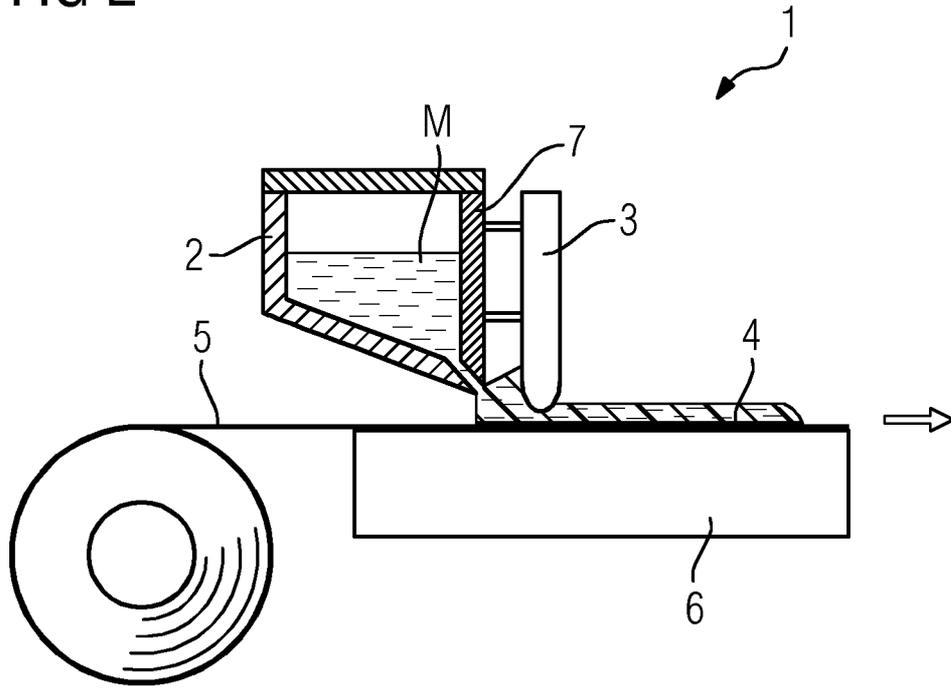
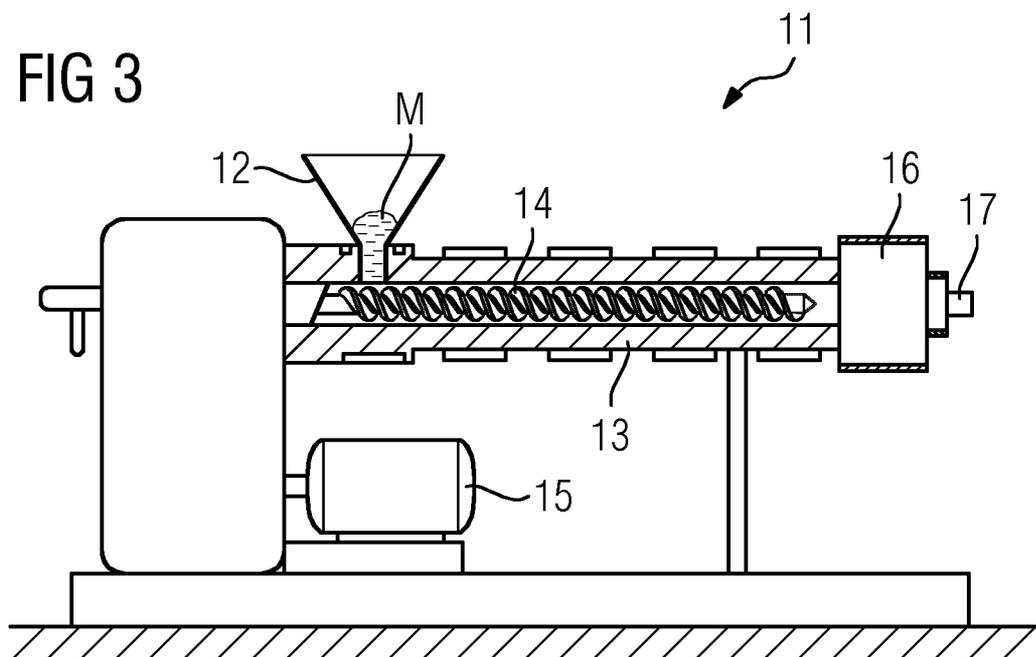


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B22F3/20 B22F3/22 C22C1/04 C22C47/14 C22C49/10
 B28B1/26
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B22F C22C B28B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP H03 111525 A (TOSHIBA CORP) 13 May 1991 (1991-05-13)	1-4,6, 10,11, 14-16
Y	abstract page 3, left-hand column, lines 30-40 figure 1	5,7-9, 12,13
X	EP 0 305 766 A2 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP [US]) 8 March 1989 (1989-03-08)	1
Y	columns 1-3 column 3, lines 3-13	5,8,9
Y	EP 0 907 680 A1 (TEXAS RESEARCH INST AUSTIN INC [US] IDEAS TO MARKET LP [US]) 14 April 1999 (1999-04-14) paragraphs [0016] - [0022]	12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 October 2013	Date of mailing of the international search report 11/11/2013
----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Forestier, Gilles
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 240 782 A (BOSE ANIMESH [US] ET AL) 31 August 1993 (1993-08-31) abstract column 3, line 32 - column 5, line 11 -----	12,13
Y	US 2012/177905 A1 (SEALS ROLAND D [US] ET AL) 12 July 2012 (2012-07-12) paragraphs [0031] - [0037] -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/065213

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H03111525	A	13-05-1991	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
EP 0305766	A2	08-03-1989	EP 0305766 A2	08-03-1989
			JP S6475636 A	22-03-1989
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
EP 0907680	A1	14-04-1999	AT 346113 T	15-12-2006
			AU 741567 B2	06-12-2001
			AU 3880297 A	21-01-1998
			BR 9710080 A	11-01-2000
			CA 2259308 A1	08-01-1998
			CN 1228798 A	15-09-1999
			DE 69736978 T2	06-06-2007
			EP 0907680 A1	14-04-1999
			IL 127779 A	01-06-2004
			KR 20000022324 A	25-04-2000
			SG 104259 A1	21-06-2004
			US 6048379 A	11-04-2000
			US 6517774 B1	11-02-2003
			WO 9800462 A1	08-01-1998
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5240782	A	31-08-1993	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 2012177905	A1	12-07-2012	US 2012177905 A1	12-07-2012
			WO 2007089260 A2	09-08-2007
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/065213

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B22F3/20 B22F3/22 C22C1/04 C22C47/14 C22C49/10 B28B1/26 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22F C22C B28B Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP H03 111525 A (TOSHIBA CORP) 13. Mai 1991 (1991-05-13)	1-4,6, 10,11, 14-16
Y	Zusammenfassung Seite 3, linke Spalte, Zeilen 30-40 Abbildung 1	5,7-9, 12,13
X	EP 0 305 766 A2 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP [US]) 8. März 1989 (1989-03-08)	1
Y	Spalten 1-3 Spalte 3, Zeilen 3-13	5,8,9
Y	EP 0 907 680 A1 (TEXAS RESEARCH INST AUSTIN INC [US] IDEAS TO MARKET LP [US]) 14. April 1999 (1999-04-14) Absätze [0016] - [0022]	12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Oktober 2013		11/11/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Forestier, Gilles

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 240 782 A (BOSE ANIMESH [US] ET AL) 31. August 1993 (1993-08-31) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 32 - Spalte 5, Zeile 11 -----	12,13
Y	US 2012/177905 A1 (SEALS ROLAND D [US] ET AL) 12. Juli 2012 (2012-07-12) Absätze [0031] - [0037] -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/065213

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H03111525	A	13-05-1991	KEINE
EP 0305766	A2	08-03-1989	EP 0305766 A2 08-03-1989 JP S6475636 A 22-03-1989
EP 0907680	A1	14-04-1999	AT 346113 T 15-12-2006 AU 741567 B2 06-12-2001 AU 3880297 A 21-01-1998 BR 9710080 A 11-01-2000 CA 2259308 A1 08-01-1998 CN 1228798 A 15-09-1999 DE 69736978 T2 06-06-2007 EP 0907680 A1 14-04-1999 IL 127779 A 01-06-2004 KR 20000022324 A 25-04-2000 SG 104259 A1 21-06-2004 US 6048379 A 11-04-2000 US 6517774 B1 11-02-2003 WO 9800462 A1 08-01-1998
US 5240782	A	31-08-1993	KEINE
US 2012177905	A1	12-07-2012	US 2012177905 A1 12-07-2012 WO 2007089260 A2 09-08-2007