

(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
15. November 2018 (15.11.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/206250 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22F 3/00 (2006.01) *C04B 35/573* (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01) *C04B 41/51* (2006.01)
B22F 3/26 (2006.01) *C22C 1/10* (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/059885

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2018 (18.04.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 207 861.8
10. Mai 2017 (10.05.2017) DE

(71) Anmelder: CERAMTEC GMBH [DE/DE]; Ceram-
Tec-Platz 1-9, 73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder: BITTERLICH, Bernd; Weigenhofener Haupt-
str. 26, 91207 Lauf a.d. Pegnitz (DE). WITTIG, Frank;

Am Röthelheim 25, 91052 Erlangen (DE). HASSLER, Da-
vid; Industriestr. 11, 91580 Petersaurach (DE).

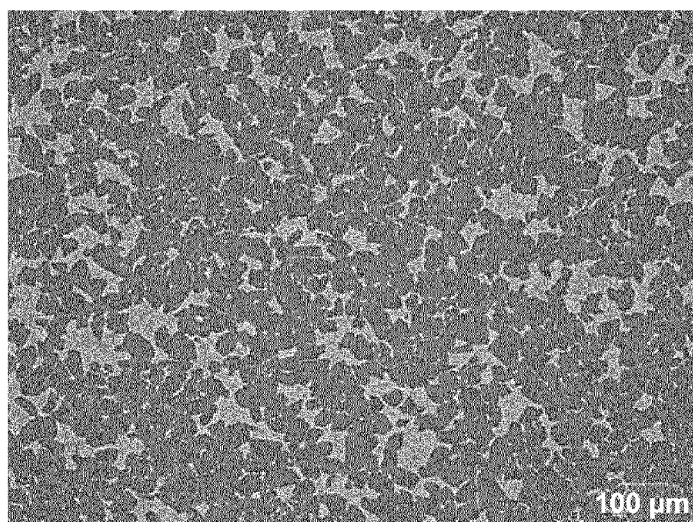
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,
SA, 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, ST,
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,

(54) Title: ADDITIVE MANUFACTURING OF METAL MATRIX COMPOSITE MATERIALS

(54) Bezeichnung: ADDITIVE FERTIGUNG VON METALLMATRIX-VERBUNDWERKSTOFFEN

Fig. 1



(57) Abstract: The present invention relates to the production of molded bodies from metal matrix composites (MMC) by means of a special additive manufacturing method, in particular a method which is referred to as powder bed printing or also as binder jetting.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Formkörpern aus Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC) durch ein spezielles additives Fertigungsverfahren, insbesondere ein Verfahren, das als Pulverbettdrucken oder auch als binder jetting bezeichnet wird.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2018/206250 A1

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)*

Additive Fertigung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Formkörpern aus Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC) durch ein spezielles additives Fertigungsverfahren, insbesondere ein Verfahren, das als Pulverbettdrucken oder auch als binder jetting bezeichnet wird.

Metallmatrix-Verbundwerkstoffe sind an sich bekannt und werden üblicherweise über ein mehrstufiges Verfahren hergestellt, bei dem zunächst eine offen-poröse Vorform (Preform) aus einem ersten Werkstoff, beispielsweise einem keramischen Werkstoff, produziert wird, welche im weiteren Verlauf mit einem weiteren Werkstoff, beispielsweise einem metallischen Werkstoff, infiltriert wird.

Die konventionellen Verfahren zur Herstellung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC), insbesondere SiSiC, weisen die Nachteile auf, dass zum Erreichen der Endkontur aufwändige Verfahren eingesetzt werden müssen, wobei gerade bei komplexen Geometrien ein erheblicher Anteil des Vorformmaterials verworfen werden muss. Deshalb wurden in letzter Zeit auch Herstellverfahren vorgeschlagen, bei denen Formkörper aus Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC), insbesondere SiSiC mittels additiven Fertigungsverfahren, beispielsweise SLS, hergestellt werden. Durch den prozessbedingten Schichtaufbau entstehen an schrägen oder gekrümmten Flächen und Kanten Stufen, die die Oberflächenqualität negativ beeinflussen. Außerdem sind speziell bei SLS unerwünschte Materialablagerungen an der Bauteiloberfläche nicht zu vermeiden. Daher müssen auch derartig hergestellte Formkörper noch nachbearbeitet werden, um die Oberfläche von Rauigkeiten und Überständen zu befreien.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC) bereitzustellen, welches die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch die Verwendung eines speziellen additiven Fertigungsverfahrens, insbesondere eines Verfahrens, das als Pulverbettdrucken,

oder auch als binder jetting bezeichnet wird, zur Herstellung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC), wobei das eingesetzte MMC-Pulver eine bestimmte Korngröße bzw. eine bestimmte Korngrößenverteilung aufweist. Dadurch wird eine endkonturnahe Herstellung von Formkörpern bzw. Bauteilen ermöglicht und aufwändige Nachbearbeitungsverfahren können damit größtenteils entfallen. Je kleiner die Schichtdicke, aus denen die Formkörper aufgebaut werden, desto feiner werden die gedruckten Strukturen.

Grundsätzlich werden zunächst Preforms z. B. für MMC (Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe) hergestellt, die aus einem Keramikgerüst bestehen, das anschließend mit Metall infiltriert wird. Typische Beispiele sind die Herstellung von SiSiC oder Hartmetall.

Erfindungsgemäß können die Metallmatrix-Verbundwerkstoffe (MMC) allgemein auf folgende Weise hergestellt werden: Für die unterste Schicht wird dazu in einer dem herzustellenden Formkörper entsprechenden Form eine Keramikpulverschüttung z. B. bestehend aus einem Keramikpulver, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Al_2O_3 , AlN , C , Mullit, SiC , Si_3N_4 , ZrO_2 oder Mischungen daraus, vorzugsweise SiC , z. B. mit einer Rakel in eine homogene Lage definierter Höhe überführt. Die Dicke der einzelnen Schicht beträgt dabei 50 bis 250 μm , bevorzugt 80 bis 150 μm .

Um die für den Formkörper notwendige unterste Schicht zu fixieren, wird eine flüssige Fixierungskomponente entsprechend der notwendigen Fläche programmgesteuert aufgebracht. Als Fixierungskomponente im Sinne der vorliegenden Erfindung werden organische und/oder anorganische Materialien oder Mischungen bezeichnet, mit denen das Keramikpulver in der Schichtlage gehalten bzw. fixiert wird, beispielsweise Binder oder Binder-Härter-Systeme. Das Aufbringen kann beispielsweise über einen Druckkopf erfolgen. Die Fixierungskomponente sollte vorzugsweise das Pulver gut benetzen, damit die Organik sich homogen verteilt. Eine Konsolidierung der bedruckten Bereiche in der Schicht kann entweder durch Entfernen der flüchtigen Anteile der Fixierungskomponente oder durch thermische und/oder licht-induzierte Vernetzung (z.B. mit einer IR- oder UV-Lampe) erfolgen. Nach deren Konsolidierung wird über die unterste Schicht eine weitere Schicht aus

Keramikpulver mit dem Rakel aufgebracht. Entsprechend der erforderlichen nächsten Schicht des Formkörpers wird die Fixierungskomponente aufgebracht und konsolidiert. Der Ablauf wird solange wiederholt, bis der Formkörper entsprechend des Schichtmodells aufgebaut ist.

Problematisch ist bei der Verwendung von Bindern als Fixierungskomponente, bei denen durch Wärmeeinwirkung die Vernetzung verursacht wird (z. B. Phenolharz-Resole), dass die Vernetzung auch bei Raumtemperatur stattfindet - wenn auch mit deutlich geringerer Geschwindigkeit. Dadurch kann sich das Problem ergeben, dass die Düsen im Druckkopf durch ungewollte Aushärtung des Binders, beispielsweise durch Wärmeentwicklung im Prozess, verstopfen und damit unbrauchbar werden. Der Druckkopf stellt in den Anlagen zum 3D-Drucken eine sehr teure Einzelkomponente dar.

Eine Lösung ist die Verwendung von getrennten Binder-Härter-Systemen als Fixierungskomponente (beispielsweise Phenolharz-Novolake oder 2-Komponenten-Epoxidharzsysteme). Damit derartige Binder aushärten, muss ihnen eine Härterkomponente beigemischt werden. Die Einzelkomponenten können dadurch eine lange Zeit gelagert werden, ohne dass es zu einer Vernetzung kommt.

Die Trennung von Binder und Härter kann durch folgende Vorgehensweise bis zum Schluss beibehalten werden: Das zu verarbeitende Pulver oder Granulat wird mit dem Härter-freien Binder (z.B. dem Phenolharz-Novolak) in einem separaten Prozessschritt vorbeschichtet. In der Fertigungsanlage, beispielsweise einem 3D-Drucker, wird der Härter bzw. die Härterlösung erst danach auf das vorbeschichtete Pulver/Granulat gedruckt. Nur an den Stellen, wo beide Komponenten zusammentreffen, bildet sich das Bauteil durch Verfestigung des Pulverbetts z.B. durch eine Wärmebehandlung.

Auch die umgekehrte Vorgehensweise ist möglich: Vorbeschichtung des Pulvers bzw. Granulats mit der Härterkomponente und Aufdrucken des Härter-freien Binders in der Fertigungsanlage, beispielsweise einem 3D-Drucker.

Nach dem vollständigen Aufbau des Bauteils wird lockeres, noch auf oder in dem Formkörper befindliches Pulver z.B. mit einem Saug- oder Blassystem entfernt, so dass nur noch der mit Binder verfestigte Formkörper endkonturnah übrigbleibt. Das entfernte Material kann wiederverwendet werden. Auch das mit Binder oder Härter vorbeschichtete Pulver kann so entfernt und später recycelt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft die additive Fertigung von SiSiC-Bauteilen. Bedingt durch den Aufbau aus einem Pulverbett enthält der Vorkörper eine Porosität von ca. 50 Vol%. Wenn die Poren mit Silicium gefüllt werden, erhält man einen Werkstoff mit entsprechend hohem Siliciumanteil und ungenügenden Eigenschaften. Bei SiSiC wird daher beim 3D-Drucken bevorzugt ein Binder eingesetzt, der nach der Pyrolyse („Verkoken“) einen Kohlenstoffrückstand bildet. Dieser Kohlenstoff reagiert mit Silicium zu sekundärem Siliciumkarbid. Dadurch wird die Porosität der Preform etwas reduziert.

Bessere Werkstoffeigenschaften können bei einem noch deutlich reduzierten Siliciumanteil erhalten werden. Dazu wird der wie vorherig beschrieben hergestellte Formkörper (Preform) anschließend getränkt: beim Tränken werden die Hohlräume des Formkörpers gefüllt. Das Tränkmedium kann eine Organik, die eine hohe Kohlenstoffausbeute nach dem Verkoken aufweist, oder eine Partikel-Suspension oder einer Mischung daraus sein. Die Partikel in der Suspension bestehen aus Ruß, Grafit, keramischen Pulvern (z.B. SiC) mit Korngrößen von 0,1 µm bis 5 µm oder aus Nano-Partikeln mit Korngrößen kleiner 100nm oder Mischungen aus diesen Partikeln.

Das Verkoken wird dann bei ca. 600 bis 1500 °C unter Schutzgas (meist N₂ aber auch Edelgase, wie beispielsweise Ar oder He) nichtoxidierend durchgeführt. Nach dem Verkoken soll ein offenes Porensystem vorliegen, das für eine Infiltrierung notwendig ist (Sind die Poren zu eng oder der C-Gehalt zu hoch, ist im Anschluss keine vollständige, rissfreie Silicierung mehr möglich).

Mehrfaches Tränken und Verkoken ist zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und zur Festigkeitssteigerung möglich. Der Siliciumanteil im Bauteil beträgt danach

vorzugsweise kleiner 40 Vol%, besonders bevorzugt kleiner 35 Vol% bezogen auf das gesamte Volumen des Bauteils. Formgebende Bearbeitungsschritte wie beim konventionellen Verfahren sind nicht notwendig aber möglich. Die Körnung des Primär-SiC, die Pressdichte und der Kohlenstoffanteil bestimmen die Werkstoffeigenschaften.

In einer anderen Variante kann auf das nachfolgende Tränken vollständig verzichtet werden. Setzt man für das Fertigungsverfahren geeignete Fixierungskomponenten ein, die nach dem Verkoken einen ausreichend hohen Kohlenstoffrückstand bilden, , kann der Siliciumanteil im SiSiC-Bauteil signifikant gesenkt werden, insbesondere auf kleiner 40 Vol%, bevorzugt kleiner 35 Vol% bezogen auf das gesamte Volumen des Bauteils.

Die erfindungsgemäß hergestellten SiSiC-Bauteile mit einer Korngröße von 25 bis 60 μm , bevorzugt 40 bis 55 μm weisen eine 4-Punkt-Biegefestigkeit von mehr als 200 MPa, vorzugsweise mehr als 250 MPa auf. Die SiSiC-Bauteile weisen vorzugsweise eine Struktur auf, bei dem der Aufbau aus einzelnen Schichten im Gefüge an einer vertikalen Schnittkante des Bauteils visuell, beispielsweise mittels Lichtmikroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie, nicht mehr erkennbar ist (vgl. Fig. 1).

Das erfindungsgemäß eingesetzte Keramikpulver ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , AlN , C , Mullit, SiC , Si_3N_4 , ZrO_2 oder Mischungen daraus, vorzugsweise SiC . Das Keramikpulver weist eine mittlere Korngröße im Bereich von 25 bis 60 μm , bevorzugt 40 bis 55 μm auf. Die Messung der Korngröße erfolgt über Laser-Beugung (Mastersizer 2000 der Firma Malvern). Durch die Verwendung von Pulvern in diesem Korngrößenbereich können einerseits kleine Lagenhöhen beim Drucken und damit eine besonders gute Oberflächenqualität des gedruckten Bauteils erreicht werden. Andererseits wird dadurch bei einer nachfolgenden Sinterbehandlung eine deutlich höhere Bauteilfestigkeit im Vergleich zu einem gröberen Pulver größer 60 μm nach dem Stand der Technik erreicht. Sehr feine Pulver mit einer mittleren Korngröße kleiner 40 μm können eine ungenügende Rieselfähigkeit aufweisen und führen bei der Verarbeitung beim Pulverbett drucken

zu einem nicht ausreichend homogenen Pulverbett bzw. nicht ausreichend homogenen Werkstoff.

Um feine Pulver beim Pulverbett drucken verarbeiten zu können, ist eine enge Korngrößenverteilung notwendig, die über die prozentuale Differenz aus D90 und D10 quantifiziert werden kann: der Wert $(D90-D10)/D50$ liegt zwischen 0,5 und 1,0, bevorzugt zwischen 0,6 und 0,9. Das Pulver weist vorzugsweise eine sehr hohe Rieselfähigkeit auf, die anhand der sogenannten Auslaufzeit charakterisiert werden kann. Die Auslaufzeit aus einem Auslauftrichter mit einem Winkel von 60° und einer Öffnung von 3,6 mm beträgt für das Pulver weniger als 10 Sekunden. Die Schüttdichte beträgt vorzugsweise $> 45 \%$ der theoretischen Dichte, besonders bevorzugt $> 48 \%$ der theoretischen Dichte. Bei SiC beträgt die Schüttdichte vorzugsweise $> 1450 \text{ g/l}$, besonders bevorzugt $> 1500 \text{ g/l}$.

Die Pulver können dabei auch in einer multimodalen Korngrößenverteilung, insbesondere einer bimodalen oder trimodalen Korngrößenverteilung, d.h. aus Fraktionen von Pulvern unterschiedlicher Korngrößen vorliegen. Die Packungsdichte kann dadurch optimiert werden, indem eine noch feinere Fraktion die Lücken der nächstgrößeren Pulverfraktion ausfüllt. Zur Erreichung einer hohen Packungsdichte kann die Korngrößenverteilung derart optimiert werden, dass das feine Pulver die Lücken in der Schüttung des gröberen Pulver ausfüllt. Dabei ist die oben genannte Korngrößenverteilung ebenfalls vorteilhaft.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Keramikpulver mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 25 bis $60 \mu\text{m}$, bevorzugt 40 bis $55 \mu\text{m}$ eine Fraktion, vorzugsweise die Hauptfraktion darstellen und mit einer oder mehreren weiteren Fraktion(en), beispielsweise mit einer mittleren Korngröße von 3 bis $5 \mu\text{m}$ und/oder 10 bis $15 \mu\text{m}$, vermischt werden. Der Anteil der weiteren Fraktion(en) an der Gesamtpulvermenge kann dann beispielsweise 40 Massen-% betragen, um eine möglichst hohe Packungsdichte zu erreichen. Bei der Optimierung der Pulvermischungen muss jedoch beachtet werden, dass ggf. ausreichend große Porenkanäle für die spätere Metallinfiltration vorhanden sind. Außerdem muss eine ausreichende Rieselfähigkeit der Pulvermischung gegeben sein.

Bei der Herstellung von SiSiC-Bauteile sind verschiedene Ausgangszusammensetzungen des Primär-SiC möglich, z. B. 80 % SiC und 20 % C oder 98 % SiC und 2 % C, vorzugsweise bis 85% SiC. Andererseits ist es auch möglich, dass ein Formkörper zunächst nur aus Kohlenstoff aufgebaut wird und anschließend durch Infiltration vollständig oder teilweise in SiSiC umgewandelt wird. Der C-Anteil des Primär-SiC bestimmt den Gehalt des Sekundär-SiC. Es sind verschiedene Abwandlungen bei dieser bevorzugten Ausführungsform möglich. So kann das SiC-Pulver schon vor der Herstellung der Preforms mit Kohlenstoff, beispielsweise Ruß oder Grafit, versetzt werden, so dass der für das Sekundär-SiC notwendige Kohlenstoffgehalt bereits eingebracht ist.

Die Fixierungskomponente der vorliegenden Erfindung kann ein Binder oder eine Mischung aus Binder und Härter sein. Der Binder, der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann durch thermische und/oder licht-induzierte Vernetzung ausgehärtet werden, beispielsweise durch großflächige oder punktuelle Bestrahlung mit einer IR- oder UV-Lampe. UV-härtende Komponenten, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können radikalisch oder kationisch härtende UV-Systeme oder eine Mischung aus beiden sein, z. B. Acrylate, Epoxide, Enolether, Vinyle. Der thermisch härtende Binder kann eine Komponente sein, die über eine Wärmequelle getrocknet und/oder zur Reaktion gebracht wird. Beispielhafte Komponenten sind Phenolharze, Furanharze, Epoxidharze, Grafitharze, Stärke-, Zucker- oder Celluloselösungen. Der Binder kann auch auf anorganischer Basis sein, wie z.B. Wasserglas. Bevorzugte Binder sind Phenolharze.

Die Fixierungskomponente für das erfindungsgemäße Verfahren kann auch eine Mischung aus zwei Komponenten, eine Binder-Härter-Mischung, sein. Durch Applizieren der zweiten Reaktionskomponente härtet das Material aus. Als Binder-Härter-Mischungen können Mischungen verwendet werden, die aus Epoxidharzen, Polyurethanen, Novolaken oder Bindern auf Basis von Methylmethacrylat mit einem jeweils entsprechenden Härter bestehen. Bevorzugte Binder-Härter-Mischungen sind Phenolharz-Novolake mit z.B. Hexamethylentetramin als Härter,

Die Bindermenge (reine Wirksubstanz, d.h. abzüglich enthaltener Lösemittel) im gedruckten Formkörper beträgt 2 bis 30%, bevorzugt 5 bis 10 Massen-% bezogen auf die Gesamtmasse gedruckten Formkörpers.

Die Infiltration des vorgeformten Formkörpers (Preform) kann mit einem Element, welches aus der Gruppe Ag, Al, Au, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Mn, Nb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr ausgewählt wird, oder einer Mischung oder Legierungen davon durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Infiltration mit Silicium durchgeführt.

Bei SiSiC werden die endkonturnahen Teile dazu in einen Silicierungssofen gestellt. Dort werden die Teile im Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre mit flüssigem Silicium in Kontakt gebracht. Das Silicium dringt dabei über Kapillarkräfte in die Hohlräume der verkokten Teile und füllt diese im Idealfall vollständig auf.

Der Kohlenstoff reagiert dabei ganz oder teilweise mit dem Silicium zu sekundärem SiC. Es bilden sich Brücken zwischen Primär- und Sekundär-SiC, was die Festigkeit erhöht. Nach der Infiltration kann davon ausgegangen werden, dass sich die Bauteilabmessungen nicht verändert haben. Die Dichten liegen beim erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 2,7 bis 3,1 g/cm³, bevorzugt 2,9 bis 3,1 g/cm³ je nach freiem Si-Anteil oder Restkohlenstoffgehalt. Der SiC-Anteil im fertig-infiltrierten Bauteil beträgt bis zu 92 Masse %.

In einigen Fällen, beispielsweise bei der MMC-Herstellung exklusive der SiSiC-Bauteile, kann es sich anbieten einen porenreicheren Werkstoff herzustellen. Dafür kann das Pulver oder Granulat mit porenbildenden Substanzen (Porosierungsmittel), z. B. Polymethylmetacrylat (PMMA), Polystyrol, Polypropylen, Polyethylen, Polyurethan, Polyamid oder anderen Stoffen, die sich rückstandsfrei thermisch zersetzen lassen, versetzt werden. Eine solche porenreichere Oberfläche kann tribologische Vorteile aufweisen.

In besonderen Fällen soll nur eine Funktionsfläche oder Funktionsschicht eine Porosität aufweisen. Hierzu wird beim schichtweisen Auftrag des Pulvers, nur in den

gewünschten Schichten eine Mischung aus Keramikpulver und Porosierungsmittel aufgebracht. Diese Mischung muss entweder vorher gemischt werden und aus einem zweiten Vorratsbehälter gefördert werden, oder durch eine ansteuerbare Mischvorrichtung aus einem Keramikpulvervorrat und einem Porosierungsmittelbehälter kurz vor dem schichtweisen Auftrag gemischt werden.

Zudem kann zur gezielten Porenerzeugung eine porenbildende Substanz über einen Dispenser deponiert werden. Dabei ist es auch möglich, dass nur ausgewählte Bereiche porosiert werden. Damit wären auch beliebige Porenmuster herstellbar, die z. B. Ergebnis einer Finiten Element-Berechnung sein könnten.

Manchmal werden durchgängige Kanäle, Kanalsysteme oder beliebig geformte Ausnehmungen gewünscht, die mit den üblichen Verfahren nicht oder nur schwer herstellbar sind. Bei der Metallinfiltration können diese Hohlräume gefüllt werden. Insbesondere bei SiSiC-Werkstoffen können durch die Volumenausdehnung beim Erstarren der Siliciumschmelze Siliciumperlen entstehen, die sich unvorhersehbar in den Hohlräumen bilden und dadurch Formabweichungen erzeugen, Öffnungen einengen oder ganz verschließen.

Das ungewünschte Füllen von Hohlräumen und auch die Entstehung von Siliciumperlen können verhindert werden, indem man den Formkörper mit einem Trennmittel wie z. B. Bornitrid, Grafit, Molybdän, Ruß, Siliziumnitrid, Yttriumsilikate umgibt. Dazu kann über einen zusätzlichen Druckkopf ein Trennmittel-Schlicker um die Kontur, die von Siliciumperlen frei bleiben soll, gedruckt werden. Dieser Trennmittel-Schlicker besteht aus Wasser oder einem organischen Lösemittel und dem Trennmittel wie zum Beispiel Bornitrid, Siliziumnitrid oder auch Kohlenstoff und als dritte Komponente einen Binder. Alternativ kann das Trennmittel, wie z.B. Bornitrid oder Siliziumnitrid ähnlich den vorgenannten Verfahren als Pulverschicht aufgetragen und über das Drucken einer Binderkomponente fixiert werden. Nach dem Entfernen des lockeren Pulvers über das Blas- oder Saugsystem bleibt dann der so Trennmittel-beschichtete Formkörper übrig. Beim Silicieren bilden sich in den Bereichen keine Siliciumperlen. Das Trennmittel kann nach dem Silicieren z. B. durch Aussaugen, Ausblasen, Auswaschen entfernt werden.

Beispiel:

SiC-Pulver: Ausgangsrohstoff war die Korngrößenfraktion F240 (D50 44,5µm, Hersteller StGobain); durch eine entsprechende Nachbehandlung des Pulvers im Labor wurden Rieselfähigkeit und Schüttdichte des Pulvers verbessert. Das nachbehandelte Pulver wies eine Auslaufzeit von 8 s (unbehandelter Rohstoff 12 s) und eine Schüttdichte von 1547 g/l (unbehandelter Rohstoff 1464 g/l) auf. Das nachbehandelte Pulver wies außerdem eine mittlere Korngröße D50 von 54 µm und eine Korngrößenverteilung von (D90-D10)/D50 von 0,80 auf.

Drucken auf kommerzieller M-Flex-Anlage von Exone mit Standardbinder von Exone. Lagenhöhe 100µm. Prüfstäbe 7mmx8mmx65mm. Tränken des gedruckten Bauteils mit einer wässrigen Rußsuspension (Feststoffgehalt 30 %). Danach Pyrolyse (N₂, 600°C) und Infiltration mit Silizium (1600°C). Der Si-Gehalt nach jeweiligem Tränkungsverfahren ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

	Si-Gehalt in Vol% (errechnet aus der Dichte)
Ohne Tränken	51,0
1x Tränkung	32,1
2x Tränkung	23,9

Am silizierten Bauteil ist der schichtweise Aufbau nicht mehr zu erkennen; das Gefüge ist homogen. Die 4-Punkt-Biegefestigkeit des Bauteils beträgt 248 MPa.

Fig. 1 zeigt ein Gefüge eines Prüfkörpers aus diesem Beispiel mit nachfolgender 2-maliger Tränkung; die einzelnen, aufgetragenen 100µm-dicken Schichten verlaufen in diesem Bild horizontal, sind aber visuell nicht zu erkennen.

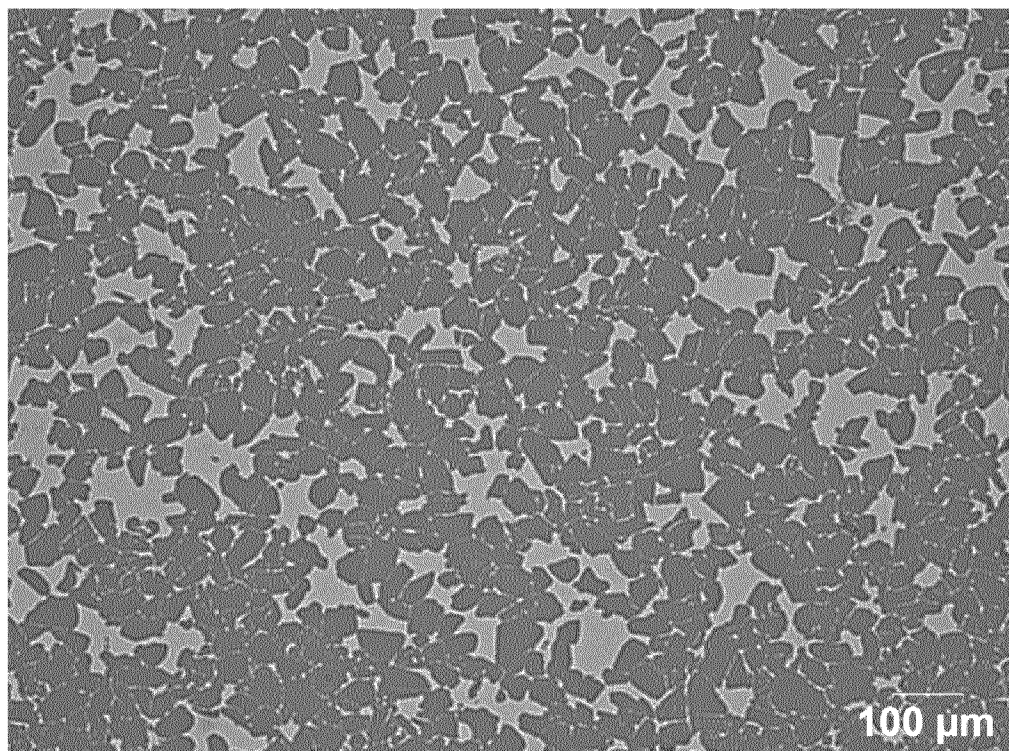
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus einem Metallmatrix-Verbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper schrittweise aus mehreren Schichten, vorzugsweise über in Verfahren, das als Pulverbettdrucken oder auch als binder jetting bezeichnet wird, mit einer Schichtdicke von 50 bis 250 μm aufgebaut wird, wobei ein Keramikpulver aus der Gruppe, bestehend aus Al_2O_3 , AlN , C , Mullit, SiC , Si_3N_4 , ZrO_2 oder Mischungen daraus, und eine Fixierungskomponente verwendet werden und wobei das Keramikpulver eine mittlere Korngröße von 25 bis 60 μm , vorzugsweise 40 bis 55 μm aufweist oder in einer multimodalen Korngrößenverteilung vorliegt, wobei eine Fraktion eine mittlere Korngröße im Bereich von 25 bis 60 μm , bevorzugt 40 bis 55 μm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierungskomponente aus einem Binder oder einer Mischung aus Binder und Härter besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Binder eine UV-härtende Komponente, vorzugsweise eine radikalisch oder kationisch härtende UV-Komponente oder eine Mischung aus beiden, beispielsweise Acrylate, Epoxide, Enolether, Vinyle, eine durch Wärme härtende Komponente, beispielsweise Phenolharze, Furanharze, Epoxidharze, Grafitharze, Stärke-, Zucker- oder Celluloselösungen, oder ein Binder auf anorganischer Basis ist, beispielsweise Wasserglas; wobei die Binder-Härter-Mischung aus Epoxidharzen, Polyurethanen, Novolaken oder Bindern auf Basis von Methylmethacrylat mit einem jeweils entsprechenden Härter besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verwendung eines Binder-Härter-Systems die Applikation von Binder und Härter getrennt wird, in dem das zu verarbeitende Keramikpulver mit dem Härter-freien Binder oder dem Binder-freien Härter in einem separaten Prozessschritt vorbeschichtet werden und der Härter oder der Binder,

beispielsweise in Form einer Lösung, erst danach in der Fertigungsanlage auf das vorbeschichtete Keramikpulver aufgebracht werden, wodurch das Aushärten nur an den Stellen auftritt, wo Härter und Binder aufeinandertreffen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke 80 bis 150 μm beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ für das Keramikpulver zwischen 0,5 und 1,0 liegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Keramikpulver eine Schüttdichte von $> 45 \%$ der theoretischen Dichte aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Keramikpulver SiC ist.
9. Bauteil, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der Aufbau aus einzelnen Schichten im Gefüge an einer vertikalen Schnittkante des Bauteils visuell nicht mehr erkennbar ist,
10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil ein SiSiC-Bauteil ist und der Silicium-Anteil kleiner 40 Vol%, vorzugsweise kleiner 35 Vol% ist.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/059885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B22F3/00 C04B41/51	B22F3/105 C22C1/10
	B22F3/26	C04B35/565 C04B35/573
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 C04B C22C		
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	US 2010/279007 A1 (BRISELDEN THOMAS D [US] ET AL) 4 November 2010 (2010-11-04) claims 1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20-22 paragraphs [0014], [0017] - [0019], [0025], [0026], [0028], [0029], [0031], [0032], [0034], [0041] -----	1-10
X	US 2016/272548 A1 (LYNEN ARTHUR [DE] ET AL) 22 September 2016 (2016-09-22) claims 1-3, 5, 6 paragraphs [0025] - [0028], [0039], [0040] figure 3 ----- -/-	1-10
☒ 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 29 May 2018		Date of mailing of the international search report 06/06/2018
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 Traon, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/059885

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 998 282 A1 (TOTO LTD [JP]) 23 March 2016 (2016-03-23) claims 1-3 paragraphs [0083] - [0086], [0092] - [0094], [0097], [0101], [0106], [0109] examples 1-9 table 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/059885

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010279007	A1	04-11-2010	CA 2696323 A1 19-02-2009
			CN 101861241 A 13-10-2010
			EP 2176055 A2 21-04-2010
			JP 2010536694 A 02-12-2010
			KR 20100061655 A 08-06-2010
			US 2010279007 A1 04-11-2010
			WO 2009023226 A2 19-02-2009

US 2016272548	A1	22-09-2016	DE 102013017193 A1 16-04-2015
			EP 3057923 A2 24-08-2016
			US 2016272548 A1 22-09-2016
			WO 2015055264 A2 23-04-2015

EP 2998282	A1	23-03-2016	CN 105439564 A 30-03-2016
			EP 2998282 A1 23-03-2016
			JP 2016204244 A 08-12-2016
			KR 20160033614 A 28-03-2016
			US 2016083300 A1 24-03-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B22F3/00 C04B41/51	B22F3/105 C22C1/10
	B22F3/26	C04B35/565 C04B35/573
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22F C04B C22C		
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	US 2010/279007 A1 (BRISELDEN THOMAS D [US] ET AL) 4. November 2010 (2010-11-04) Ansprüche 1, 6, 8, 10, 11, 16, 18, 20-22 Absätze [0014], [0017] - [0019], [0025], [0026], [0028], [0029], [0031], [0032], [0034], [0041] -----	1-10
X	US 2016/272548 A1 (LYNEN ARTHUR [DE] ET AL) 22. September 2016 (2016-09-22) Ansprüche 1-3, 5, 6 Absätze [0025] - [0028], [0039], [0040] Abbildung 3 ----- -/-	1-10
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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
29. Mai 2018		06/06/2018
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 Traon, Nicolas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 998 282 A1 (TOTO LTD [JP]) 23. März 2016 (2016-03-23) Ansprüche 1-3 Absätze [0083] - [0086], [0092] - [0094], [0097], [0101], [0106], [0109] Beispiele 1-9 Tabelle 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/059885

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2010279007	A1	04-11-2010	CA	2696323 A1	19-02-2009
			CN	101861241 A	13-10-2010
			EP	2176055 A2	21-04-2010
			JP	2010536694 A	02-12-2010
			KR	20100061655 A	08-06-2010
			US	2010279007 A1	04-11-2010
			WO	2009023226 A2	19-02-2009

US 2016272548	A1	22-09-2016	DE	102013017193 A1	16-04-2015
			EP	3057923 A2	24-08-2016
			US	2016272548 A1	22-09-2016
			WO	2015055264 A2	23-04-2015

EP 2998282	A1	23-03-2016	CN	105439564 A	30-03-2016
			EP	2998282 A1	23-03-2016
			JP	2016204244 A	08-12-2016
			KR	20160033614 A	28-03-2016
			US	2016083300 A1	24-03-2016
