

(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
17. Februar 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/014208 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F 3/115**,
C23C 4/12, 4/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/001457

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2004 (07.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 34 704.6 30. Juli 2003 (30.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DAIMLERCHRYSLER AG** [DE/DE]; Epplestrasse
225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRAU, Stefan**
[DE/DE]; E.-Groez.-Str.38, 89134 Blaustein (DE). **HAUG,**
Tilman [DE/DE]; Sattlerstrasse 27, 89264 Weißenhorn
(DE). **SAGEL, Alexander** [DE/DE]; Ulmer Str.5, 73207
Plochingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** SELF-SUPPORTING THREE-DIMENSIONAL COMPONENTS DEPOSITED BY MEANS OF A THERMAL
SPRAYING METHOD

(54) **Bezeichnung:** DURCH EIN THERMISCHES SPRITZVERFAHREN ABGESCHIEDENE FREITRAGENDE DREIDIMEN-
SIONALE BAUTEILE

(57) **Abstract:** The invention relates to self-supporting three-dimensional components consisting of a metal/metal composite ma-
terial (IMC), or a metal/ceramic composite material (Cermet) that are produced by means of thermal deposition, the metallic or
ceramic dispersed phase being more than 25 vol. %. The invention also relates to methods for producing said components by means
of electric arc wire spraying, especially using lost substrates, at least one filler wire being used in the electric arc wire spraying
method at least for the Cermet components.

(57) **Zusammenfassung:** Freitragende dreidimensionale Bauteil aus Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC), oder Metall/Kera-
mik-Verbundwerkstoff (Cermet), die mittels einer thermischen Abscheidung hergestellt sind, wobei die metallische oder keramische
disperse Phase einen Anteil oberhalb 25 Vol % aufweist und Verfahren zur Herstellung mittels Lichtbogendrahtspritzens (LDS),
insbesondere mithilfe verlorener Substrate, wobei zumindest für die Cermet-Bauteile mindestens ein Fülldraht im LDS-Verfahren
Verwendung findet.



WO 2005/014208 A1

Durch ein thermisches Spritzverfahren abgeschiedene
freitragende dreidimensionale Bauteile

Die Erfindung betrifft freitragende dreidimensionale Bauteile, insbesondere Halbzeuge für die Automobilindustrie, aus einem Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC), oder einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff (Cermet) und deren Herstellung mittels eines thermischen Spritzverfahrens, insbesondere mittels Lichtbogendrahtspritzens.

Für höchste thermische und tribologische Anwendungen reichen die Eigenschaften bekannter Gebrauchsmetalle oder -legierungen vielfach nicht mehr aus. Häufig lässt sich hier Abhilfe schaffen, indem metallische Bauteile an den besonders exponierten Stellen mit thermischen oder tribologischen Schutzschichten aus Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC), oder einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff (Cermet) versehen werden. Im allgemeinen besitzt hierbei die disperse Phase aus Metall oder Keramik eine gegenüber der Metallmatrix deutlich erhöhte thermische und/oder mechanische Beständigkeit.

Des weiteren wird auch der Ansatz verfolgt Schmier- oder Gleitstoffe (selbstschmierende Stoffe) als disperse Phase in die Metallmatrix zu integrieren.

Für viele Anwendungsfelder sind freitragende dreidimensionale Bauteile mit der aus diesen Schichten bekannten hohen thermischen und mechanischen Belastbarkeit wünschenswert. Dabei spielt für diese massiven dreidimensionalen Körper gegenüber den quasi zweidimensionalen Schichten eine homogene

Phasenverteilung und ein gleichmäßiger Gefügebau eine wichtige Rolle.

Die aus den Schichtsystemen bekannten Verbundwerkstoffe weisen zum Teil sehr komplexe chemische oder strukturelle Zusammensetzungen auf, die sich durch konventionelle metallverarbeitende Herstellungsverfahren nicht darstellen lassen.

So ist beispielsweise bei der schmelzmetallurgischen Herstellung der Verbundwerkstoffe häufig eine Segregation, ein chemischer Angriff oder eine Auflösung der dispersen Phase in der Schmelze zu beobachten. Ebenso kann auch die Rekristallisation der dispersen Phase während der Herstellung zu unerwünschten Eigenschaftsänderungen des Verbundwerkstoffes führen.

In der EP 090115 A1 wird ein Verfahren aufgezeigt, um Halbzeuge oder Produkte aus einer Fe- oder Ni-basierten Legierung mit geringen Zusätzen an Ti herzustellen. Das Problem der Segregation bzw. der ungleichmäßigen Homogenisierung wird dadurch gelöst, dass die flüssige Metallschmelze mittels eines Gasstromes verdüst und direkt ohne Zwischenschritt als homogener Feststoff auf einem Substrat abgeschieden wird. Gegebenenfalls wird das Substrat kontinuierlich von der Düse wegbewegt, sodass ein längliches Halbzeug entsteht. Das Verfahren ähnelt sehr der Metallpulver-Produktion.

Das Verfahren hat für die Herstellung von Verbundwerkstoffen den Nachteil, dass die Komponenten für die disperse Phase des Verbundwerkstoffs für längere Zeit der metallischen Schmelze ausgesetzt sind, was zu chemischen Umwandlungen führen kann und insbesondere eine Segregation zwischen den Komponenten der dispersen Phase und der Schmelze nicht ausgeschlossen

ist, so dass sich entsprechende Inhomogenitäten im Verbundwerkstoff bilden.

Aus der DE 40 06 410 C2 ist ein Verfahren bekannt zu Halbzeugen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung mit dispergierten Kohlenstoffteilchen zu gelangen. Dabei wird vorzugsweise das Verfahren der Sprühkompaktierung eingesetzt. Bei dieser Methode wird eine Schmelze durch einen Gasstrahl in einer geeigneten Düse in Tröpfchen zerlegt und die Tropfen werden auf einer Unterlage wieder zu einem massiven Körper gesammelt. In den Schmelztröpfchenstrahl lassen sich Dispersionspartikel einbringen und auf diese Weise massive Bolzen und Brammen mit dispergierten Teilchen erzeugen. Zur Zerstäubung der Schmelze wird dabei vorzugsweise ein vor Oxidation schützendes Schutzgas oder Gasgemisch verwendet. So werden beispielsweise in einen Schmelztröpfchenstrahl aus kohlenstofffreiem Kupfer mit einem Hilfsgasstrahl Ruß- oder Graphitpartikel eingebracht.

Das vorgestellte Verfahren ist hinsichtlich der Mengenverhältnisse von Hauptstrahl zu Hilfsstrahl auf enge Bereiche eingeschränkt, was zu einer Beschränkung der Volumenverhältnisse von Matrix und disperser Phase im Verbundwerkstoff führt. Die vollständige und homogene Durchmischung der unterschiedlichen Materialstrahlen erweist sich als schwierig.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Bauteile mit hoher thermischer und mechanischer Belastbarkeit aus Verbundwerkstoffen mit homogener Phasenverteilung und gleichmäßigem Gefügebau bereitzustellen und ein geeignetes kostengünstiges Verfahren zu deren Herstellung aufzuzeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein freitragendes dreidimensionales Bauteil mit den Merkmalen des Anspruchs 1

und einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Bauteil aus thermisch gespritztem Verbundwerkstoff aus metallischer Matrix und metallischer oder keramischer disperser Phase aufgebaut ist. Die disperse Phase ist über das Volumen des Bauteils homogen verteilt, wobei ein gleichmäßiges Gefüge vorliegt. Die Partikelgröße in der dispersen Phase beträgt erfindungsgemäß 1 bis 200 µm und bevorzugt 5 bis 75 µm.

Zu den erfindungsgemäßen Bauteilen gehören auch Gradientenwerkstoffe, bei denen sich die Zusammensetzung des Verbundwerkstoffes entlang einer seiner Raumrichtungen kontinuierlich ändert. So kann es von Vorteil sein auf einer im Bauteil vorgesehenen Funktionsfläche gezielt einen hohen Gehalt an disperser Phase zu realisieren, während deren Anteil in Richtung auf die der Funktionsfläche abgewandten Seite kontinuierlich abnimmt.

Erfindungsgemäß unterscheiden sich die äußeren Abmessungen des Bauteils grundsätzlich von den bekannten thermisch abgeschiedenen Schichten, indem sie gegenüber den quasi zweidimensionalen Schichten dreidimensional aufgebaut sind. Während die Schichten typischerweise in Dickenrichtung nur mikroskopische Abmessungen aufweisen, liegen die äußeren Dimensionen der erfindungsgemäßen Körper, beziehungsweise Bauteile im makroskopischen Bereich. Typischerweise liegen die äußeren Abmessungen der Bauteile oberhalb 0,5 cm und bevorzugt oberhalb 1 cm. Neben Kleinteilen, gehören auch Halbzeuge oder Fertigteile mit Abmessungen von mehreren Metern zu den erfindungsgemäßen freitragenden Bauteilen.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Bauteile ist, dass sie homogen aufgebaut und im wesentlichen rissfrei sind. Unter rissfrei ist der nahezu vollständige Ausschluss von makroskopischen, oder den Werkstoff schwächenden Rissen zu verstehen. Dagegen kann der Werkstoff durchaus Mikrorisse aufweisen, die sich typischerweise im Umgebungsbereich der Phasengrenzen zwischen Matrix und disperser Phase befinden. Die Risslänge der Mikrorisse liegt dabei im Gegensatz zu den Makrorissen, die durch den Ausdruck rissfrei erfasst werden, im Größenordnungsbereich der Partikel- oder Korngröße der dispersen Phase, typischerweise unterhalb ca. 100-200 µm. Unter homogenem Aufbau ist zu verstehen, dass sich der Gefügebau und die Phasenverteilung nicht sprunghaft über das Volumen des Bauteils ändern.

Die rissfrei, beziehungsweise frei von Makrorissen, zusammenhängenden Gefügebereiche der erfindungsgemäßen Körper oder Bauteile liegt in der Regel oberhalb 1 bis mehrerer cm. Besonders bevorzugt weist das gesamte Bauteil keine makroskopischen Risse auf.

In einer der bevorzugten erfinderischen Ausgestaltungen besteht das thermisch abgeschiedene Bauteil aus einem Materialverbund mit metallischer Matrix und einem sehr hohen Gehalt an metallischer oder keramischer disperser Phase. Der Gehalt der dispersen Phase liegt typischerweise oberhalb 25 Vol%, bezogen auf den Materialverbund. Bevorzugt liegt der Volumenanteil der dispersen Phase oberhalb 30 Vol% und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 50 Vol%.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe der Bauteile eine chemische Phasenverteilung auf, die durch alternative Herstellungsverfahren, insbesondere schmelz-, oder pulvermetallurgische Verfahren, kaum einstellbar ist.

Die Komponenten der dispersen Phase besitzen im erfindungsgemäßen Materialverbund eine begrenzte Löslichkeit in der Schmelz- und Festphase der metallischen Matrix. Dies bedeutet insbesondere, dass sich die Komponenten der dispersen Phase, zumindest bei dem durch die Gesamt-Zusammensetzung des Verbundwerkstoffs gegebenen Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten nicht vollständig in den Komponenten der Matrixphase lösen können. Im chemischen System tritt somit eine Mischungslücke auf.

Bevorzugt liegt die Löslichkeit der dispersen Phase, beziehungsweise der sie bildenden chemischen Elemente, innerhalb der Matrix unterhalb 90 Gew% und besonders bevorzugt unterhalb 50 Gew%.

In einer ersten Ausgestaltung der Erfindung wird die disperse Phase durch Hartstoffe und verschleißfeste Stoffe gebildet, Sie sind bevorzugt die Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder Silizide mindestens eines Vertreters der Gruppe B, Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Nb oder Ta und besonders bevorzugt keramische Partikel aus Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , BN, Si_3N_4 , Titanborid, SiC, WC, TiC, Chromcarbid, MoSi_2 und/oder Titansilizid.

In einer bevorzugten Materialkombination des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs treten Leichtmetalle als Matrix und Carbide, Nitride oder Silizide als disperse Phase auf. Typische Kombinationen sind beispielsweise Al-Legierung/SiC, Al-Legierung/BN, Al-Legierung/TiC, oder Al-Legierung/ B_4C . Zu den Al-Legierungen sind hierbei insbesondere auch die Titanaluminide zu zählen.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen Bauteils besteht aus einer Matrixphase aus einer

Leichtmetall-Legierung auf der Basis von Al und/oder Ti, mit einem Mengenanteil im Bereich von 40 bis 60 Vol% und einer dispersen Phase aus Al_2O_3 , MoSi_2 , BN, Si_3N_4 und/oder SiC in einem Anteil von 40 bis 60 Vol%.

Zu den weiteren bevorzugten Materialkombinationen zählen Metalllegierung als Matrix und Metalloxid als disperse Phase, beispielsweise die Kombinationen (Al-Legierung)/ Al_2O_3 , (Cu-Legierung)/ TiO_2 , (Fe-Legierung)/(Al_2O_3 oder ZrO_2).

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung umfasst die disperse Phase Gleitstoffe (selbstschmierende Stoffe). Zu den bevorzugten Vertretern dieser Gleitstoffe gehören MoS_2 , hex-BN, TiO_2 , MgO, oder C (Graphit). Die Gleitstoffe können als einzige disperse Phase oder zusammen mit den Hartstoffen auftreten. Bevorzugt liegt der Volumenanteil der durch Gleitstoff gebildeten dispersen Phase oberhalb 15 Vol% und besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 50 Vol%.

Durch das erfindungsgemäße thermische Spritzen der Komponenten des Verbundwerkstoffes wird insbesondere eine lange Kontaktzeit zwischen metallischer Schmelze und dispergierten Partikeln verhindert. Hierdurch lassen sich insbesondere auch Ungleichgewichts-Phasen erhalten, wie sie beispielsweise durch eine schmelzmetallurgische Herstellung kaum erhältlich sind, da hier eine lange Kontaktzeit zwischen den Komponenten der dispersen Phase und der Schmelze der Matrix besteht, in der sich das Phasengleichgewicht (thermodynamisches Gleichgewicht) einstellen kann.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind die Bauteile aus einem Verbundwerkstoff aufgebaut, deren einzelne Phasen in starkem Ungleichgewicht zueinander stehen. Hierzu zählen insbesondere Metall/Metall-Verbundwerkstoffe, bei

denen die disperse Metallphase zumindest teilweise in der Metallphase der Matrix löslich ist. Hierzu gehören beispielsweise die Kombinationen Matrix/disperse Phase: - (Stahl oder Edelstahl)/(Metall oder Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Si, Ti, Cr, Co, Ni, Mo, W, Nb, Ta)

- oder (Cu, Bronze oder Messing)/(Metall oder Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Zn, Ni, Sn, Si, Ti)

- oder (Co-Basislegierung)/(Metall oder Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Ni, Mo, Cu, Cr, Mn)

- oder (Al-Legierung)/(Metall oder Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Cu, Cr, Mn).

Der Gehalt an metallischer disperser Phase liegt hierbei erfindungsgemäß oberhalb 5 Vol% und bevorzugt im Bereich von 5 bis 35 Vol%.

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung eines erfindungsgemäßen Bauteils wird durch eine Matrixphase aus einer Fe-Legierung, insbesondere Stahl, oder Edelstahl mit einem Mengenanteil im Bereich von 40 bis 60 Vol% und einer dispersen Phase aus Metall- oder Legierung der Elemente Mo, Cr oder Cu in einem Anteil von 40 bis 60 Vol% gebildet.

Der Begriff der metallischen Legierungen bezieht insbesondere auch die Gruppe der intermetallischen Verbindungen mit ein.

Eine der vorteilhaften Verwendungen der erfindungsgemäßen Bauteile sind Halbzeuge für den Kraftfahrzeugbau. Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe finden insbesondere im Antriebsstrang von Automobilen Verwendung. Beispielsweise sind die mit keramischer Phase verstärkten Leichtmetalle für Motorkomponenten von Interesse. Die Verbundwerkstoffe mit

Matrix aus Co-Basislegierungen sind beispielsweise im Bereich der Ventile von Kfz-Motoren von Interesse.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung bezieht sich auf das Herstellungsverfahren der freitragenden Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren.

Im Prinzip sind als thermische Spritzverfahren viele der bekannten Verfahren zum thermischen Abscheiden von Schichtmaterialien aus Composite-Werkstoffen geeignet. Wesentlich ist hierbei jedoch, dass das Verfahren hohe Abscheideraten und eine große Materialvielfalt zulässt, wobei sehr homogene Schichten gebildet werden.

Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten thermischen Spritzverfahren zur Herstellung von freitragenden dreidimensionalen Bauteilen aus einem Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC), oder einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff (Cermet) mit metallischer Matrix und einer metallischen oder keramischen dispersen Phase zählt das Lichtbogendraht-Spritzverfahren (LDS). Durch dieses Verfahren sind eine hohe Abscheiderate und eine sehr große Materialvielfalt gewährleistet. Insbesondere werden hierbei sehr homogene Schichten gebildet, die sich je nach Materialauswahl auch rissfrei bis zu nahezu beliebige Schichtdicke abscheiden lassen.

Erfindungsgemäß unterscheiden sich die äußeren Abmessungen der thermisch abgeschiedenen Bauteile, insbesondere der mittels LDS abgeschiedenen Bauteile, grundsätzlich von den bekannten thermisch abgeschiedenen Schichten, indem sie gegenüber den quasi zweidimensionalen Schichten dreidimensional aufgebaut sind. Dies lässt sich durch das Aspektverhältnis (A) darstellen, das als Verhältnis von der Länge (l) zum Durchmesser (d) eines Körpers definiert ist. Bei den thermisch abgeschiedenen Schichten ist der

Durchmesser (d) dabei die maximale laterale Ausdehnung in der Schichtebene und die Länge (l) ist durch die Dicke oder Höhe (h) der abgeschiedenen Schicht gegeben. Für die dreidimensionalen Körper wird der Durchmesser in analoger Weise durch die maximale laterale Ausdehnung der Grundschrift definiert, die in der Regel durch die Fläche des zur thermischen Abscheidung benötigten Substrates vorgegeben ist.

Die erfindungsgemäßen Körper weisen ein Aspektverhältnis oberhalb 0,1 auf. Bevorzugt liegt das Aspektverhältnis oberhalb 1. Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Bauteile ein Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 10 auf. Das erfindungsgemäße Verfahren führt typischerweise zu Bauteilen mit Dicken, das heißt Längen (l), oberhalb 1 cm. Die hierbei gebildeten homogenen, sowie rissfrei zusammenhängenden Gefügebereiche liegen dabei im allgemeinen oberhalb 1 cm, bevorzugt oberhalb mehrerer cm und besonders bevorzugt in der Größe von (l) und/oder (d).

Die Abscheidung des Bauteils beginnt ebenso wie dies für die Schichten üblich ist auf einem Substrat. Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem Substrat um ein sogenanntes verlorenes Substrat. Hierunter ist ein Substrat zu verstehen, das nach dem Abscheidevorgang des Bauteils entfernt wird. Das Substrat wird hierbei im allgemeinen zerstört.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst somit die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte.

- Abscheidung eines Materialverbundes aus mindestens einer Spritzdüse auf oder in einem verlorenen Substrat
- Entfernen des verlorenen Substrates.

Im Gegensatz zu den Schichten weisen die erfindungsgemäßen Bauteile keinen das thermisch abgeschiedene Material stützenden Grundwerkstoff oder Substrat auf. Durch die

Entfernung des Substrates entsteht ein freitragendes dreidimensionales Bauteil.

Bei dem verlorenen Substrat handelt es sich um ein thermisch beständiges Material, das sich nach der thermischen Abscheidung in einfacher Weise vom gebildeten Bauteil ablösen lässt. Insbesondere sind als Substratmaterial Oxidkeramik, Salze, Leichtmetalle oder Kupfer geeignet.

Je nach chemischer Zusammensetzung von Substrat und oder Bauteilen kann das verlorene Substrat durch Auflösen, chemisches Ätzen oder durch spanabhebende Verfahren vom Bauteil entfernt werden. Unter den Oxidkeramiken sind diejenigen bevorzugt, welche als Gussformen für den metallischen Feinguss bekannt sind, beispielsweise Keramiken auf der Basis von Al-Oxid, Silikaten oder Zirkon.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, bedeckt das verlorene Substrat direkt nach der Abscheidung mindestens 35% der Bauteiloberfläche.

In einer weiteren Ausgestaltung sind mindestens 65% der Oberfläche des verlorenen Substrats vom Bauteil umschlossen. Bei diesen Ausgestaltungen bildet das verlorene Substrat bevorzugt eine Formschale oder einen Formkern. Die Vorgehensweise mit verlorenem Substrat in Form von Formschale oder Formkerne hat den Vorteil, dass sich in einfacher Weise auch sehr komplexe Strukturen, insbesondere komplex und fein ausgestaltete Oberflächenstrukturen, der Bauteile darstellen lassen.

Das erfindungsgemäße LDS-Verfahren wird bevorzugt mit hohen Auftragsraten und hohen Sprühstrahlgeschwindigkeiten durchgeführt.

Dies äußert sich in hohen Abscheideraten. Mit den üblichen LDS-Spritzaggregaten werden für die erfindungsgemäßen

Bauteile bevorzugt Abscheideraten oberhalb 10 kg/h eingestellt. Je nach Materialauswahl, Drahtbeschaffenheit, sowie Leistung der Spritzanlage liegt die optimale Abscheiderate auch bei 20 kg/h und darüber. Mit dicken Drähten hoher Leitfähigkeit sind auch Abscheideraten oberhalb 200 kg/h möglich.

Die hohen Abscheideraten bewirken eine schnelle Abkühlung der Sprühpartikel und dass die Verweilzeit der die disperse Phase bildenden Partikel in der Schmelzphase gering ist. Somit werden chemische Reaktionen und strukturelle Umwandlungen dieser Partikel auf ein Minimum reduziert.

Zur Abscheidung können auch mehrere Spritzdüsen gleichzeitig verwendet werden.

Materialvielfalt und Homogenität der Verbundwerkstoffe der erfindungsgemäßen Bauteile werden insbesondere dadurch erreicht, dass bei dem LDS-Verfahren mindestens zwei Drähte verwendet werden, von denen mindestens einer ein Composite- oder Fülldrahtdraht ist.

Besonders bevorzugt umfasst der mindestens ein Composite- oder Fülldrahtdraht einen Metallmantel oder eine durchgängige Metallphase mit einem Anteil von 20 bis 80 Vol% des Drahtes. Der Metallmantel oder die durchgängige Metallphase (Matrix eines Compositedrahtes) geben dem Draht dabei typischerweise die benötigte mechanische Stabilität. Bevorzugt umschließt der Metallmantel oder die durchgängige Metallphase alle der wesentlichen Komponenten der dispersen Phase des abzuscheidenden Materialverbundes nahezu vollständig.

Der Mantel oder die durchgängige Metallphase sind bevorzugt im wesentlichen aus den die spätere Matrix des Verbundwerkstoffs bildenden Komponenten aufgebaut. Bevorzugt

ist der Mantel oder die durchgängige Metallphase aus Metall oder Legierung eines der Elemente Al, Ti, Cr, Fe, Co, Mo, W, Nb, Ta, Cu und/oder Sn aufgebaut; besonders bevorzugt aus Al-Legierung, Stahl, Edelstahl, Co-Basislegierung, Cu-Legierung, Messing oder Bronze.

Die Komponenten der dispersen Phase werden typischerweise durch Partikel oder Pulver gebildet, die vom Mantel des Fülldrahtes oder der Matrix des Compositendrahtes umschlossen sind.

Die Komponenten der dispersen Phase werden bevorzugt aus Partikeln der Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder Silizide eines Vertreters der Gruppe B, Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Nb, Ta gebildet. Besonders bevorzugt sind hierbei Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, TiC, B_4C , WC und/oder MoSi_2 .

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind die Komponenten der dispersen Phase im wesentlichen aus einem Metall oder einer Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Ti, Cr, Co, Mo, W, Nb, Ta, Cu und/oder Sn aufgebaut.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthalten die Komponenten der dispersen Phase Molybdänsulfid, hexagonales Bornitrid, Magnesiumoxid und oder Graphit.

Die verwendeten Pulverpartikel weisen typischerweise Größen im Bereich von 0,5 bis 100 μm auf.

Im Falle metallischer Komponenten der dispersen Phase kann es auch von Vorteil sein statt Pulvern Drähte zu verwenden.

Eine bevorzugte Methode, die für das erfindungsgemäße LDS-Verfahren geeigneten Fülldrähte aufzubauen, geht von Metall-Folien, oder Metall-Bändern aus. Das Metall-Band wird mit den pulverigen Komponenten beaufschlagt, parallel zur Längsachse zusammengerollt, umgekrümmt und zum Fülldraht ausgezogen. In analoger Weise lassen sich auch Metall-Rohre mit den weiteren Komponenten füllen und zu Drähten ausziehen.

Eine weitere Variante sieht vor, die gefüllten Rohre zu Bändern auszuwalzen und diese zu mehr oder weniger abgeflachten Drähten zu zerteilen. Dieses Verfahren führt beispielsweise zu den ausgeführten Compositedrähten.

In einer weiteren Ausführung der Erfindung wird mindestens eine Spritzdüse mit einem Compositendraht und einem Massivdraht betrieben, wobei der Massivdraht alle wesentlichen Komponenten der zu bildenden metallischen Phase des Materialverbundes und keine Komponenten der dispersen Phase umfasst.

Das erfindungsgemäße LDS Verfahren führt zu freitragenden dreidimensionalen Bauteilen, die im allgemeinen keine makroskopischen Risse aufweisen. Bevorzugt ist die mittlere Risslänge der hierdurch erhältlichen Bauteile nicht länger als das 10 fache der mittleren Korngröße im Gefüge des Bauteils.

Die prozentualen Angaben aller angegebenen Zusammensetzungen sind gleichwohl nicht auf die exakten Zahlenwerte beschränkt anzusehen, sondern umfassen auch geringe Abweichungen.

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Ausgestaltungen der Erfindung.

Dabei zeigen:

Fig. 1 Schliffbild eines gespritzten Cermet-Lagerbauteils

Fig. 2 Freitragender dreidimensionaler Körper aus einer
Aluminium-Basislegierung mit keramischer disperser
Phase (2) und Drehspäne des Bauteils (1)

Patentansprüche

1. Freitragendes dreidimensionales Bauteil aus einem Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC) oder einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff (Cermet)
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Bauteil aus einem thermisch gespritzten Materialverbund mit metallischer Matrix und einer metallischen oder keramischen dispersen Phase mit einem Anteil oberhalb 25 Vol%, bezogen auf den Materialverbund, gebildet ist, wobei die Komponenten der dispersen Phase nur teilweise in den Komponenten der metallischen Matrix löslich sind.
2. Freitragendes dreidimensionales nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die disperse Phase im wesentlichen aus metallischen Partikeln aus einem Metall oder einer Legierung mindestens eines Vertreters der Gruppe Ti, Cr, Co, Mo, W, Nb, Ta, Cu oder Sn aufgebaut ist.
3. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die disperse Phase im wesentlichen aus keramischen Partikeln der Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder Silizide eines Vertreters der Gruppe B, Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Nb und/oder Ta aufgebaut ist.
4. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 3
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die keramischen Partikel zum überwiegenden Teil aus

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , BN, Si_3N_4 , Titanborid, SiC, WC, TiC, Chromcarbid, MoSi_2 oder Titansilizid bestehen.

5. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die disperse Phase MoS_2 , hex-BN, TiO_2 , MgO und/oder C (Graphit) enthält.
6. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Matrix durch ein Metall oder eine Legierung aus der Gruppe Al, Cr, Fe, Co, Cu, Sn, Zn und/oder Ni aufgebaut ist.
7. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 6
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Legierung durch eine Al/Mg-Legierung, Stahl, Edelstahl, Messing oder Bronze gebildet wird.
8. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 1
g e k e n n z e i c h n e t ,
durch eine Matrixphase aus einer Fe-Legierung, Stahl, oder Edelstahl mit einem Mengenanteil im Bereich von 40 bis 60 Vol% und einer dispersen Phase aus Metall- oder Legierung der Elemente Mo, Cr oder Cu in einem Anteil von 40 bis 60 Vol%.
9. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach Anspruch 1
g e k e n n z e i c h n e t ,
durch eine Matrixphase aus einer Leichtmetall-Legierung auf der Basis von Al und/oder Ti, mit einem Mengenanteil im Bereich von 40 bis 60 Vol% und einer dispersen Phase aus Al_2O_3 , MoSi_2 , BN, Si_3N_4 und/oder SiC in einem Anteil von 40 bis 60 Vol%.

10. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach einem der vorangegangenen Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel der dispersen Phase eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen.
11. Freitragendes dreidimensionales Bauteil nach einem der vorangegangenen Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,
dass es frei von makroskopischen Rissen ist und äußere Abmessungen oberhalb 0,5 cm aufweist.
12. Verwendung von Bauteilen gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche als Halbzeuge im Kraftfahrzeugbau, insbesondere im Antriebsstrang von Automobilen.
13. Verfahren zur Herstellung von freitragenden dreidimensionalen Bauteilen aus einem Metall/Metall-Verbundwerkstoff (IMC), oder einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff (Cermet) mit metallischer Matrix und einer metallischen oder keramischen dispersen Phase
dadurch gekennzeichnet,
dass das Bauteil über ein Lichtbogendraht-Spritzverfahren (LDS) gefertigt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
gekennzeichnet durch die Schritte,
- Abscheidung eines Verbundwerkstoffs aus mindestens einer Spritzdüse auf oder in einem verlorenen Substrat
- Entfernen des verlorenen Substrates.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens zwei Drähte, von denen mindestens einer

ein Composite- oder Fülldrahtdraht ist, Verwendung finden.

16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass für die Abscheidung eines Metall/Metall-
Verbundwerkstoffs (IMC) Massivdrähte und keine Composite-
oder Fülldrähte verwendet werden.
17. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 15
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der mindestens ein Composite- oder Fülldrahtdraht
einen Metallmantel oder eine durchgängige Metallphase mit
einem Anteil von 20 bis 80 Vol% des Drahtes umfasst, der
alle wesentlichen Komponenten der dispersen Phase des
abzuscheidenden Materialverbundes, zumindest nahezu
vollständig, umschließt.
18. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Mantel oder die durchgängige Metallphase aus
Metall oder Legierung eines der Elemente Al, Ti, Fe, Cr,
Co, Mo, W, Nb, Ta, Cu oder Sn aufgebaut ist.
19. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Komponenten der dispersen Phase aus Partikeln
der Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder Silizide eines
Vertreters der Gruppe B, Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Nb,
Ta gebildet sind.
20. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Komponenten der dispersen Phase im wesentlichen
aus einem Metall oder einer Legierung mindestens eines

Vertretern der Gruppe Ti, Cr, Co, Mo, W, Nb, Ta, Cu und/oder Sn aufgebaut sind.

21. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das verlorene Substrat Oxidkeramik, Salz, Leichtmetall oder Kupfer umfasst.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das verlorene Substrat durch chemisches Ätzen oder durch spanabhebende Verfahren vom Bauteil entfernt wird.
23. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das verlorene Substrat nach der Abscheidung mindestens 35% der Bauteiloberfläche bedeckt, oder zu mindestens 65% seiner Oberfläche vom Bauteil umschlossen ist.
24. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das verlorene Substrat eine Formschale oder einen Formkern bildet.

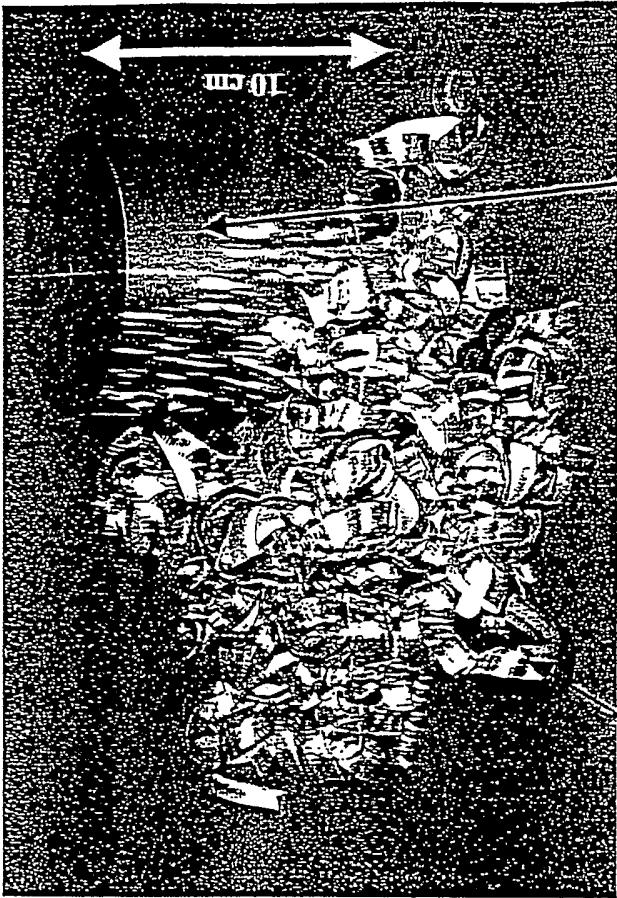


Fig. 2

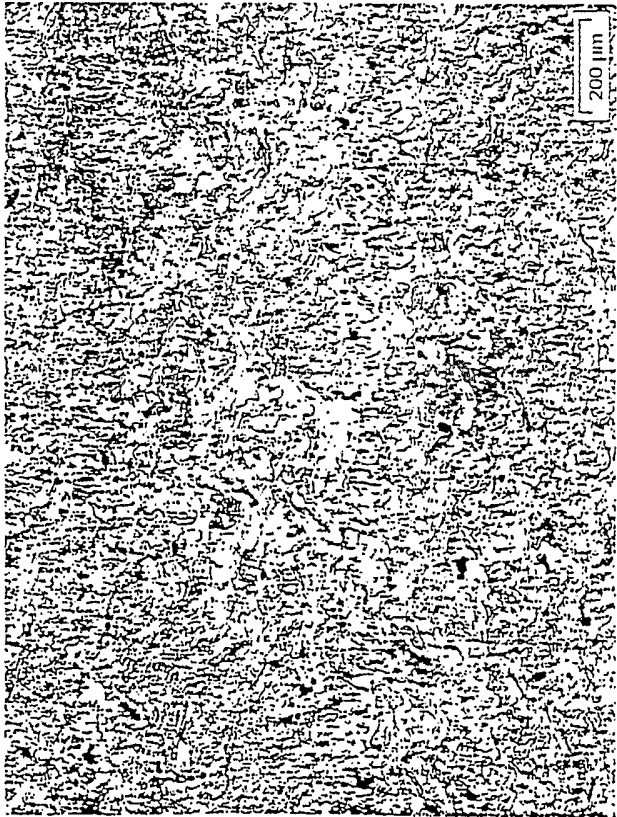


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B22F3/115 C23C4/12 C23C4/18

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)

IPC 7 B22F C23C

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EJ LAVERNIA, Y WUE: "Spray atomization and deposition" 1996, JOHN WILEY & SONS, ENGLAND, XP002307258 page 386 - page 396 page 518 - page 523	1-12
X	EP 1 285 975 A (FORD GLOBAL TECH INC) 26 February 2003 (2003-02-26) paragraph '0041!; claims	13-24
X,P	EP 1 358 943 A (SULZER METCO AG) 5 November 2003 (2003-11-05) paragraph '0022!; claim 1	13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

24 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/001457

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1285975	A	26-02-2003	US 2003034141 A1	20-02-2003
			EP 1285975 A1	26-02-2003
			JP 2003183804 A	03-07-2003
EP 1358943	A	05-11-2003	EP 1358943 A1	05-11-2003
			CA 2421658 A1	29-10-2003
			JP 2003321758 A	14-11-2003
			US 2003201251 A1	30-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F3/115 C23C4/12 C23C4/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B22F C23C

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, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EJ LAVERNIA, Y WUE: "Spray atomization and deposition" 1996, JOHN WILEY & SONS, ENGLAND, XP002307258 Seite 386 - Seite 396 Seite 518 - Seite 523	1-12
X	EP 1 285 975 A (FORD GLOBAL TECH INC) 26. Februar 2003 (2003-02-26) Absatz '0041!; Ansprüche	13-24
X,P	EP 1 358 943 A (SULZER METCO AG) 5. November 2003 (2003-11-05) Absatz '0022!; Anspruch 1	13



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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1285975	A	26-02-2003	US	2003034141 A1	20-02-2003
			EP	1285975 A1	26-02-2003
			JP	2003183804 A	03-07-2003
EP 1358943	A	05-11-2003	EP	1358943 A1	05-11-2003
			CA	2421658 A1	29-10-2003
			JP	2003321758 A	14-11-2003
			US	2003201251 A1	30-10-2003