

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 24/2019 (51) Int. Cl.: **B22F 3/00** (2006.01)  
(22) Anmeldetag: 23.01.2019 **B22F 5/10** (2006.01)  
(43) Veröffentlicht am: 15.08.2020

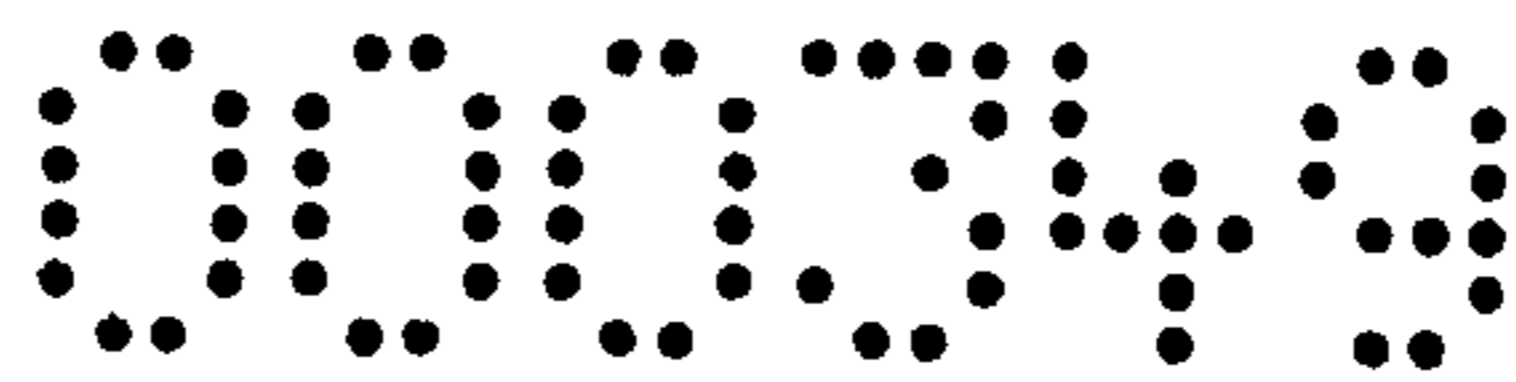
(71) Patentanmelder:  
Dr. Kochanek Entwicklungsgesellschaft  
67434 Neustadt an der Weinstraße (DE)

(72) Erfinder:  
Gruber Karl Dr.  
1190 Wien (AT)  
Kochanek Wolfgang Dr.  
67434 Neustadt an der Weinstraße (DE)  
Gärtner Jonas  
67434 Neustadt an der Weinstraße (DE)

(74) Vertreter:  
Gruber Karl Dr.  
1190 Wien (AT)

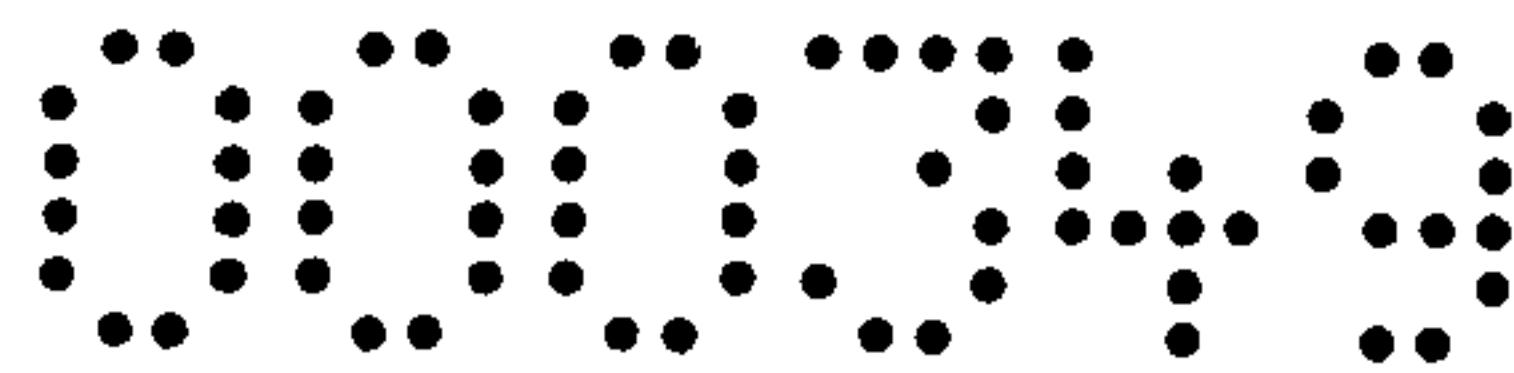
(54) **Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile**

(57) Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine „positive Kanalstruktur“ aus einem chemisch oder thermisch rückstandsfrei zu entfernenden Material gefertigt wird in einem zweiten Schritt ein pulvermetallurgischer Formgebungsschritt erfolgt bei dem die „positive Kanalstruktur“ mit einer Masse aus Pulver oder einem Pulver-Kunststoffcompound umgeben wird und in einem dritten Schritt die Masse aus Pulver vom Bindemittel befreit wird und gleichzeitig oder in einem eigenen vierten Schritt die Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ vorgenommen wird und so ein Abdruck der „positiven Kanalstruktur“ als finale Kanalstruktur verbleibt, in einem fünften Schritt eine weitere chemische oder thermische Behandlung des Bauteils erfolgt, beispielsweise durch sintern und in einem sechsten Schritt eine metallische Schmelze über die finalen Kanalstrukturen in das Bauteil infiltriert wird.



## **Zusammenfassung**

Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine „positive Kanalstruktur“ aus einem chemisch oder thermisch rückstandsfrei zu entfernenden Material gefertigt wird in einem zweiten Schritt ein pulvermetallurgischer Formgebungsschritt erfolgt bei dem die „positive Kanalstruktur“ mit einer Masse aus Pulver oder einem Pulver-Kunststoffcompound umgeben wird und in einem dritten Schritt die Masse aus Pulver vom Bindemittel befreit wird und gleichzeitig oder in einem eigenen vierten Schritt die Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ vorgenommen wird und so ein Abdruck der „positiven Kanalstruktur“ als finale Kanalstruktur verbleibt, in einem fünften Schritt eine weitere chemische oder thermische Behandlung des Bauteils erfolgt, beispielsweise durch Sintern und in einem sechsten Schritt eine metallische Schmelze über die finalen Kanalstrukturen in das Bauteil infiltriert wird.



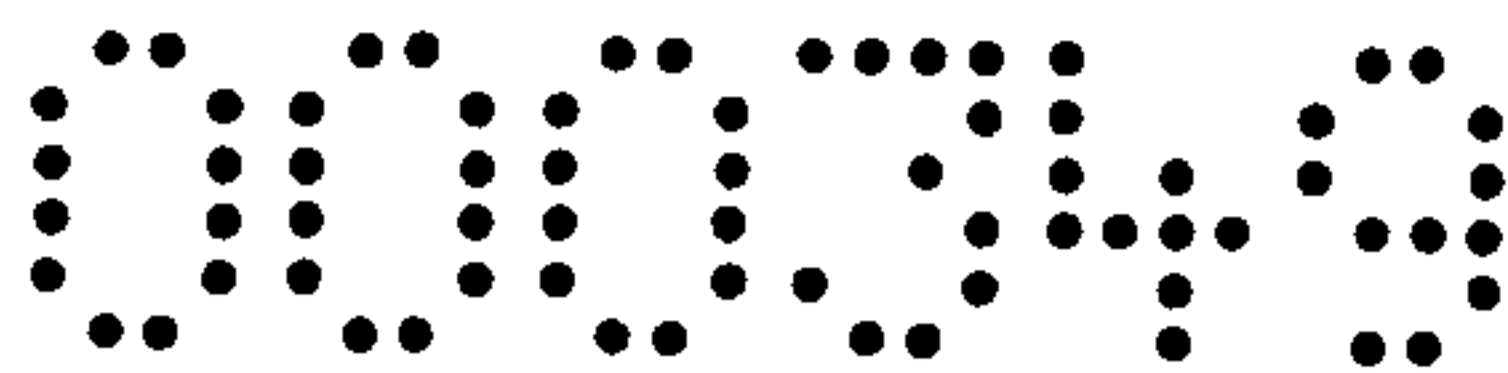
## **Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile**

In der klassischen Pulvermetallurgie werden Bauteile durch Verpressen von Pulvern- z.B. Metallpulvern und anschließendem Sintern hergestellt. So hergestellte Teile besitzen (ohne teure Nachbehandlung- z.B. Heiß isostatisch pressen) immer eine gewisse Porosität und letztlich mäßige mechanische Eigenschaften. Die Komplexität in der Formgebung ist sehr beschränkt. Weiterentwicklung der klassischen Pulvermetallurgie sind Verfahren wie MIM (Metal injection moulding) oder PIM (Powder injection moulding) bei denen Pulver (metallisch bzw. keramisch) mit einem Bindemittel (z.B. Thermoplast) vermischt werden. Diese Massen (compounds) können anschließend im Spritzgussprozess verarbeitet werden. Die nach diesem Formgebungsprozess erhaltenen Grünlinge werden vom Kunststoff befreit (entbindert) und abschließend gesintert. Die Komplexität der so herstellbaren Teile ist höher als im klassischen Press-Sinter Zugang. Als neueste Entwicklung wurde [EP1268105; US 6939509; CA 24224733] zu einem industriellen Prozess entwickelt, welches in weiterer Folge als KE Verfahren bezeichnet wird. Es werden dabei in einem ersten Schritt wie bei MIM Grünlinge erhalten, diese werden entbindert und einer chemischen Umwandlung (Reduktion) unterzogen. Es entstehen poröse Graulinge die aufgrund ihrer enormen Oberfläche extrem reaktiv sind. Diese Graulinge werden üblicherweise verpresst und abschließend gesintert. Die Werkstoffeigenschaften der so erzeugten Materialien sind allen bisher bekannten pulvermetallurgischen Werkstoffen, aufgrund ihrer extremen Feinkörnigkeit im sub- $\mu\text{m}$  Bereich überlegen. Aus [DE 3912298 A1] ist ebenfalls die Zugabe von Metalloxidpulvern zu MIM Massen bekannt.

Ebenfalls zu den pulvermetallurgischen Methoden kann auch die Herstellung von komplexen Bauteilen mittels selektivem Energieeintrag in Pulver (3D Druck von Metallen) wie SLM (Selective Laser Melting), LMD (Laser metal deposition), Lasersintern, EBM (Electron beam melting) gezählt werden, da sie von Metallpulvern ausgehen.

Ein klassisches Problem von pulvermetallurgisch hergestellten Teilen ist der einzugehende Kompromiss zwischen erzielbarer Dichte und Schrumpfung/Maßhaltigkeit/Verzug. In der Regel weisen alle pulvermetallurgischen Teile eine gewisse Restporosität auf. Sogar SLM Teile sind einfacher-ohne große Eigenspannung- herzustellen, wenn man eine gewisse Restporosität in Kauf nimmt. Schon früh hat man deshalb versucht PM Teile aus einem hochschmelzenden Metall mit einem niedrig schmelzenden Metall zu infiltrieren. So wurde laut Literatur beispielsweise Kupfer schon in den 1920er Jahren in Eisen PM Teile infiltriert um diese in dichte, mechanisch höher belastbare Werkstoffe überzuführen. Ein eigener Zweig entwickelte sich aus der Infiltration von Refraktärmetallen- hauptsächlich Wolfram und Molybdän für den Einsatz als Kontaktwerkstoffe oder Schleifkontakte. Das Gerüst aus hartem Refraktärmetall bietet Widerstand gegen Funkenerosion bzw. Abrieb, das infiltrierte Kupfer bietet hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe elektrische Leitfähigkeit.

Es gibt allerdings nur wenige Werkstoffpaare, die sich für diese Art der Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Teile eignen. Voraussetzung für eine selbsttätige Infiltration ist eine vollständige Benetzung des hochschmelzenden Materials mit der Schmelze. Der Kontaktwinkel zwischen Schmelze und zu infiltrierendem Material liegt also idealerweise bei Null. So können rein über Kapillarkräfte offen poröse Fe bzw. Mo Körper mit Cu infiltriert werden. Sobald der Kontaktwinkel größer ist, oder die Materialien chemische Verbindungen eingehen wird die Sache komplizierter. So kann z.B. Aluminium nicht über Kapillarkräfte allein in pulvermetallurgische Eisenbauteile infiltriert werden. Die Infiltration stoppt wenige 1/10tel mm unter der Oberfläche. Es



bilden sich neue intermetallische Phasen. Gleichzeitig löst sich Metallpulver in der Schmelze und verändert deren Schmelzpunkt. So kommt es zu einem „Einfrieren“ der Schmelze schon kurz nach dem Erstkontakt und einer Blockade des weiteren Eindringens.

In [DE 10 2017 008 848.9] wird offenbart wie man einen intermetallischen Körper (aus Eisenaluminid, Nickelaluminid, Titanaluminid) aus einem porös mittels SLM gefertigten Körper über Infiltration herstellen kann. Dazu wird beim schichtweisen Aufbau eine komplexe Kanalstruktur erzeugt, die es ermöglicht, dass Schmelze tief und komplett in den Körper eindringen kann. Über die Lage und Verteilung der Kanäle kann man die Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften des finalen Bauteils in gewissen Bereichen steuern. Es können so beispielsweise Bauteile gebaut werden, die nur im Inneren oder nur oberflächennahe Kanäle aufweisen. Die Kanäle sollten allerdings zusammenhängen, um eine gleichmäßige Infiltration ohne Gaseinschlüsse zu erreichen.

Diese Erfindung ist sehr nützlich für die Erzeugung hochkomplexer Bauteile. Einer Massenfertigung (z.B. für Anwendungen in der Automobilindustrie) stehen jedoch noch immer die hohen Investitionskosten in die SLM bzw. EBM, LMD Anlagen sowie die relativ langsamen Bauprozesse entgegen.

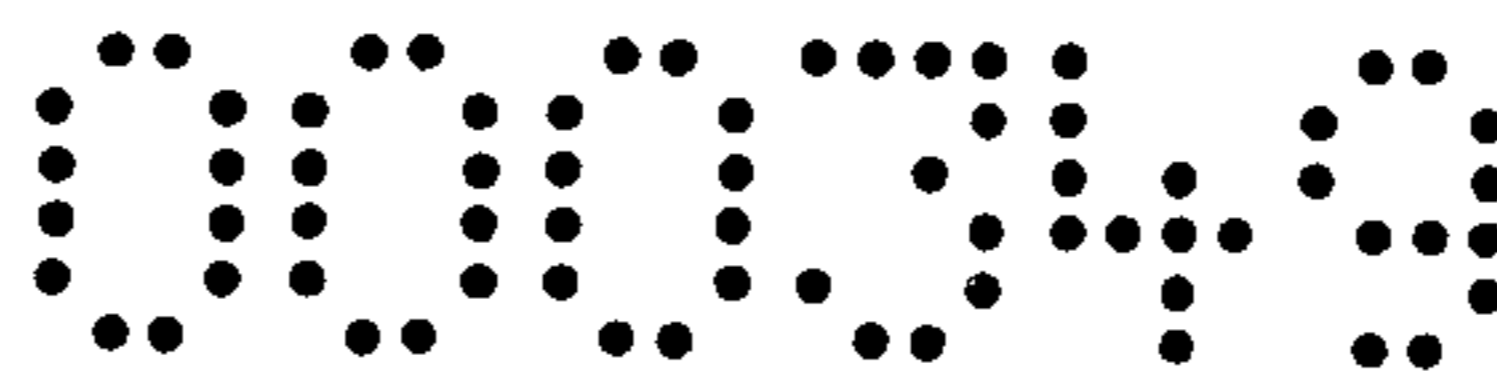
Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, dass die Hauptvorteile aus [DE 10 2017 008 848.9] mit einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit verbindet.

Dazu sollte die Herstellung von geometrisch exakt definierten Kanalstrukturen in pulvermetallurgischen Bauteilen jenseits von SLM, EBM und LMD erfolgen, die eine abschließende, vollständige Infiltration dieser Bauteile mit einem niedriger schmelzenden Metall erlauben würden.

#### **Beschreibung der Erfindung:**

Im Gegensatz zu 3D Druckern für Metallpulver, die über 0,5Mio Euro kosten (Stand 2018) sind die 3D Drucker zur Herstellung von Kunststoffbauteilen relativ günstig. Einfachste Kunststoffdrucker die den Kunststoff in Form von Filamenten verarbeiten sind schon für wenige 100Euro zu bekommen. Daneben gibt es auch pulverbettbasierte Systeme, sowie stereolithographische Systeme die 3D Objekte aus härtbarem Harz erstellen. Die Anzahl der am Markt verfügbaren verschiedenen Drucksysteme ist stark im Steigen begriffen. Auch das Angebot der zur Verfügung stehenden Kunststoffe wird immer größer. Es umfasst alle möglichen Thermoplaste unterschiedlicher Schmelztemperatur sowie Variationen mit diversen Füllstoffen. Für die Stereolithographie gibt es eine Reihe von verschiedenen Harzen am Markt. Einige der von uns getesteten Systeme sind in der Lage feinste Strukturen aus Kunststoff, als „Positiv“ einer komplexen Kanalstruktur, wirtschaftlich skalierbar, herzustellen. Diese Positive können in pulvermetallurgischen Massen eingebettet und später herausgelöst werden und bilden so die gewünschten Kanalstrukturen im zu infiltrierenden Material ab.

Die benötigte Geometrie von Kanalstrukturen zur Infiltration sind in [DE 10 2017 008 848.9] beschrieben. Diese „positiven Kanalstrukturen“ brauchen eine gewisse mechanische Steifigkeit um beim Formgebungsprozess (Spritzprozess) umspritzt bzw. vollkommen ummantelt und dabei nicht deformiert zu werden. Ebenso ist die definierte relative Lage der Kanäle zueinander für komplexere Werkstoffe und Phasengleichgewichte wichtig. Die derzeit optimale verfügbare Methode zur Herstellung der „Positiven“ Kanalstrukturen ist der 3D Kunststoffdruck.



Im Formgebungsprozess werden nun die „positiven Kanalstrukturen“ in eine Spritzgußform eingelegt und mit einer Masse aus Thermoplast und Metallpulver (gemäß MIM Verfahren) bzw. mit einer Masse aus Thermoplast und Metalloxidpulver (gemäß KE Verfahren) umspritzt.

Es ist ebenso denkbar die „positiven Kanalstrukturen“ in klassische PM Formen einzulegen, das Pulver einzurütteln und das Ganze zu verpressen. Es sind so auch Kanalstrukturen für eine abschließende Infiltration zu erreichen, allerdings bleiben sie geometrisch nicht so sauber definiert wie beim MIM bzw. KE Verfahren, da die steifen „positiven Kanalstrukturen“ aus dem 3D Druck beim Pressen deformiert werden. Es wird daher bei reinen „Press-Sinter-Teilen“ bevorzugt eine „positive Kanalstruktur“ in Form flexibler dreidimensionaler Kunststoffgeweben als Kanalplatzhalter verwendet. Für viele Anwendungen ist dieser Weg ausreichend. Für Anwendungen wo eine extreme Feinkörnigkeit des Metallpulvers- z.B. für abschließende volle Reaktion zu einer intermetallischen Phase gefordert ist- muss der Weg des MIM bzw. KE Verfahrens beschritten werden.

Nach dem Formgebungsprozeß wird das MIM bzw. KE Teil entbindert, beim PM Teil muß nur die positive Kanalstruktur aus vorzugsweise dreidimensionalen Kunststoffgeweben entfernt werden. Bei der Entbinderung wird normalerweise nur der thermoplastische Anteil der MIM Masse herausgelöst. Dies kann durch verschiedene Arten geschehen- chemisch durch Auflösen oder thermisch. Im vorliegenden Fall kann dabei allerdings auch gleich das umspritzte Kunststoffgerüst mit herausgelöst werden.

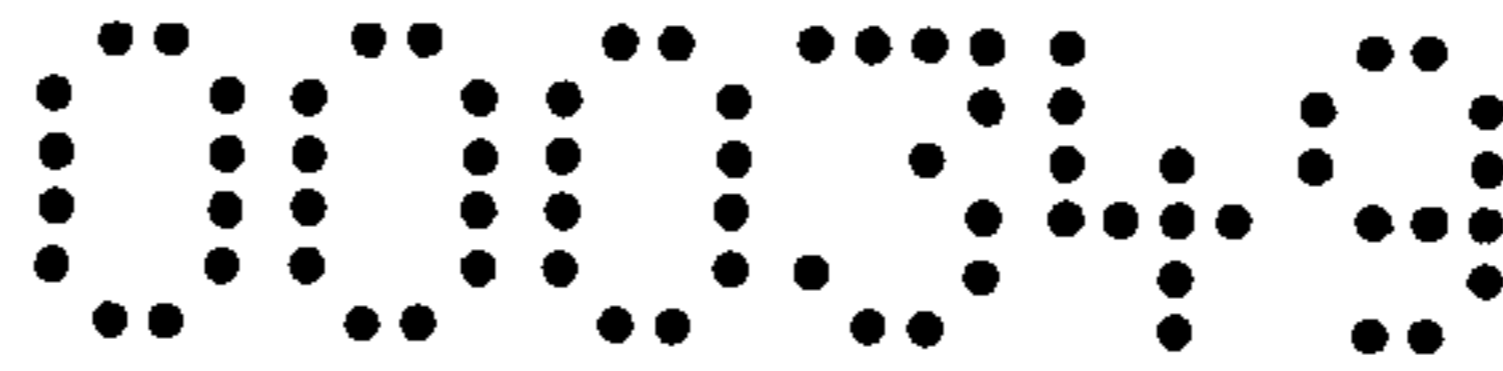
Man kann aber auch zweistufig vorgehen und zuerst den Binderanteil in der Spritzmasse chemisch lösen und in einem zweiten Schritt die „positive Kanalstruktur“ thermisch herausbrennen. In jedem Fall bestimmt die Wahl des Thermoplasten für die MIM Masse bzw. die Wahl des Kunststoffes für die „positive Kanalstruktur“ sowie die Entbinderungsprozedur, den am Schluss verbleibenden Restkohlenstoffgehalt in der Matrix.

In manchen Fällen ist dieser Restkohlenstoffgehalt- der sich geometrisch definiert entlang der finalen Kanalstruktur verteilt- willkommen, in manchen Fällen nicht. Will man keinen bzw. einen extrem kleinen Restkohlenstoffgehalt, so fertigt man die „positive Kanalstruktur“ beispielsweise aus POM (Polyoxymethylen), welches sich durch autokatalytische Auflösung durch Säurebehandlung, wie in [DE 4435904 A1] beschrieben, vollständig entfernen lässt. Es ist auch denkbar den thermoplastischen Binder in der MIM Masse gleich wie in der „positiven Kanalstruktur“ als POM zu wählen, und in einem Schritt „katalytisch“ (also durch Säureinduzierte Depolymerisation) entfernt.

Im Falle einer rein chemischen Entbinderung erhält man einen Körper der von einer finalen Kanalstruktur- dem Abdruck der „positiven Kanalstruktur“- durchzogen ist. Dieser Körper kann anschließend zur Steigerung der Festigkeit vor dem Infiltrieren etwas vorgesintert werden.

Im Falle einer zweistufigen Entbinderung, bzw. im Falle von PM Presslingen kann diese Vorsinterung im Anschluss an die thermische Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ erfolgen.

Im Falle der Verwendung von Metalloxid/Thermoplastmassen gemäß KE Verfahren hat es sich bewährt, nach dem Umspritzen der „positiven Kanalstruktur“ zuerst chemisch zu entbindern, und anschließend die „positiven Kanalstrukturen“ auszubrennen. Im Anschluss an den Ausbrennprozess folgt der Umwandlungsprozess des Grünlings in den Grauling. Man erhält eine feinporöse metallische Matrix die nun von makroskopischen finalen Kanälen, gemäß dem Abdruck der umspritzten „positiven Kanalstruktur“, durchzogen ist. Ein solcher Körper kann auch schon ohne weitere



Infiltration- z.B. als Filter, Katalysator, Katalysatorträger o.ä. benutzt werden. Im Falle der Weiterverwendung zur Infiltration sollten die „positiven Kanalstrukturen“ je nach gewünschtem Endergebnis richtig definiert sein:

Ist es das Ziel am Ende beispielsweise intermetallische Eisenaluminidkörper zu erhalten, so sollte der Durchmesser der finalen Kanäle im pulvermetallurgischen Eisenkörper, für die Infiltration mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen, vorteilhafterweise zwischen 0,1 und 1 mm am besten bei ca. 0,5-0,6mm liegen. Der Abstand der Kanäle voneinander liegt vorteilhafterweise zwischen 0,5 und 5mm. Je näher die Kanäle beieinander liegen und je kleiner deren Querschnitt, desto eher kann am Ende, aufgrund kurzer Diffusionswege im Zuge einer thermischen Nachbehandlung ein vollkommen homogener intermetallischer Körper erhalten werden.

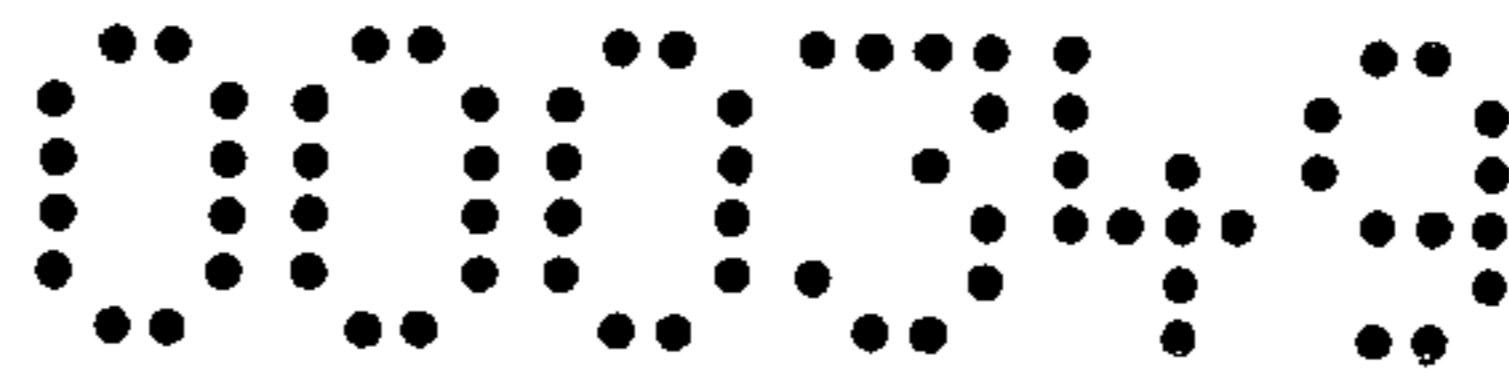
„Positive Kanalstrukturen“ mit größerem Durchmesser können mittels 3D Kunststoffdruck leichter gefertigt werden als solche mit kleinem Durchmesser. Im Prinzip sind alle möglichen „positiven Kanalstrukturen“ denkbar. Bevorzugt sind solche die sich umspritzen lassen und bei denen die finale Form sich bei Infiltration vollständig, ohne Gaseinschlüsse, füllen lässt.

Für die Erzeugung feinsten Strukturen bieten derzeit am Markt verfügbare stereolithographische Verfahren Vorteile. Allerdings können auch mit anderen 3D Druckverfahren brauchbare „Positive Kanalstrukturen“ hergestellt werden.

Je nach verwendeten Formgebungsprozess sowie Ausgangsstoffen für diesen Formgebungsprozesses liegt nach Entbinderung und Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ ein poröser Körper, durchzogen von einer klar definierten finalen Kanalstruktur vor. Im Falle der klassischen PM Route ein mehr oder weniger grobkörniger Pressling. Im Falle der MIM Route ein relativ grobes Metallgerüst oder bei der KE Route ein extrem feinkörnigem Metallgerüst (Ausgang Metalloxide gemäß KE Verfahren) vor.

Es ist auch möglich als Ausgangsstoff für den Spritzgussprozess der MIM bzw. KE Route eine Mischung aus grobkörnigen und feinkörnigem Anteil über Zumischung von gröberen Metallpulver, zum Compound der feineren Metalloxidpartikel gemäß KE Verfahren, zu erzielen. In diesem Falle liegt nach der chemischen Umwandlung ein poröser Körper, mit nebeneinander vorliegendem groben und feinen Korn vor, der von einer geometrisch exakt definierten finalen Kanalstruktur durchzogen ist.

Es ist natürlich ebenso möglich den metallischen oder metalloxidischen Ausgangsstoffen des Formgebungsprozesses teilweise keramische Massen z.B. Hartstoffe wie Silizide, Nitride, Boride, Carbide beizumischen um die physikalischen Eigenschaften des Zielbauteils zu beeinflussen. Ebenso ist es denkbar ausschließlich keramische Massen im Formgebungsprozess zu verwenden und diese abschließend mit metallischer Schmelze zu infiltrieren. Beispielsweise könnten so für spezielle Anwendungen komplexe Gebilde aus Keramik – z.B. Hartstoffen wie Silizide, Carbide, Nitride oder Boride gefertigt werden die abschließend mit relativ hoch schmelzenden Metallen wie Eisen oder Stahl infiltriert werden. Darüber hinaus ist es denkbar metallische oder keramische Zusatzstoffe schon beim Bau der dreidimensionalen „positiven Kanalstrukturen“ im 3D Druck in den Kunststoff miteinzubauen, so dass sie nach Entfernung der Kunststoffanteile feinverteilt in der finalen Kanalstruktur zurückbleiben. Ebenso ist es denkbar die „positiven Kanalstrukturen“ oberflächlich mit einer gewünschten chemischen Verbindung, beispielsweise aus Metall, oder Keramik zu versehen (beispielsweise über Aufspritzen oder Tauchverfahren), sodass diese Schicht nach Entfernung der



Kunststoffmatrix an der Oberfläche der entstehenden finalen Kanäle in der pulvermetallurgischen Matrix haften bleibt.

Nach Entfernung aller Kunststoffanteile und Vorsinterung, bzw. nach chemischer Umwandlung plus Vorsinterung, kann der jetzt mit der finalen Kanalstruktur versehene pulvermetallurgische Körper, mit einem niedriger schmelzenden Metall, infiltriert werden. In jedem Fall erfolgt bei druckloser Infiltration ein Eindringen des Metalls weiter, als es ohne Kanäle der Fall wäre. Im optimalen Fall erfolgt eine selbsttätige Infiltration rein über die Kapillarkräfte, wenn die Dimensionen der Kanäle richtig gewählt sind. Aber schon mit nur geringer Druckbeaufschlagung bzw. über Einsaugen mittels Unterdruckerzeugung können die Bauteile vollständig infiltriert werden.

Das nun vorliegende Hybridmaterial weist makroskopisch zwei nebeneinander vorliegende Metalle auf, die entweder gar nicht oder nur an ihren Kontaktgrenzen, also an der Innenoberfläche der Kapillaren miteinander reagiert haben- also neue Phasen gebildet haben. Für viele Anwendungen sind solche Materialien ausgezeichnet geeignet. Über eine nachfolgende Wärmebehandlung, können die Materialien allerdings auch homogenisiert werden. Die Wärmebehandlung ist abhängig vom Diffusionsverhalten der Materialien zu wählen. Der Fachmann wird die Anzahl und Lage der Kanäle bzw. die Wärmebehandlung -temperatur und -zeit so wählen, dass sich die gewünschten Phasen stöchiometrisch bilden können. Es ist naturgemäß eine Vielzahl von Materialien auf diese Art herstellbar. Natürlich muss bei jeder Materialkombination in Betracht gezogen werden, dass sich auch voluminösere Endphasen bilden können- es also zu einer Expansion kommt, oder sich das Gegenteil ereignet-es also zu einer Schrumpfung kommt. Es kommt hier sehr auf das Geschick der Auswahl der Anfangsstöchiometrie und der Lage und Verteilung der Kanäle an, um Rissbildung zu vermeiden. Als besonders kritisches System ist hierbei das System Eisen/Aluminium zu sehen. Beim Sintern von Eisen/Alu Pulvermischungen kommt es üblicherweise zu Beginn zur Ausbildung aluminiumreicher Phasen wie  $FeAl_3$  bzw.  $Fe_2Al_5$ . Diese führen zu einer Diffusionssperre unter gleichzeitiger Volumsvergrößerung. Die Folge sind Risse in den PM Presslingen. Beim Infiltrieren von Aluschmelze in PM Körper aus Fe geschieht ähnliches. Es bilden sich voluminösere aluminiumreiche Phasen, die die Kapillarkanäle eines Pulverpresslings verstopfen und weiteres Eindringen verhindern.

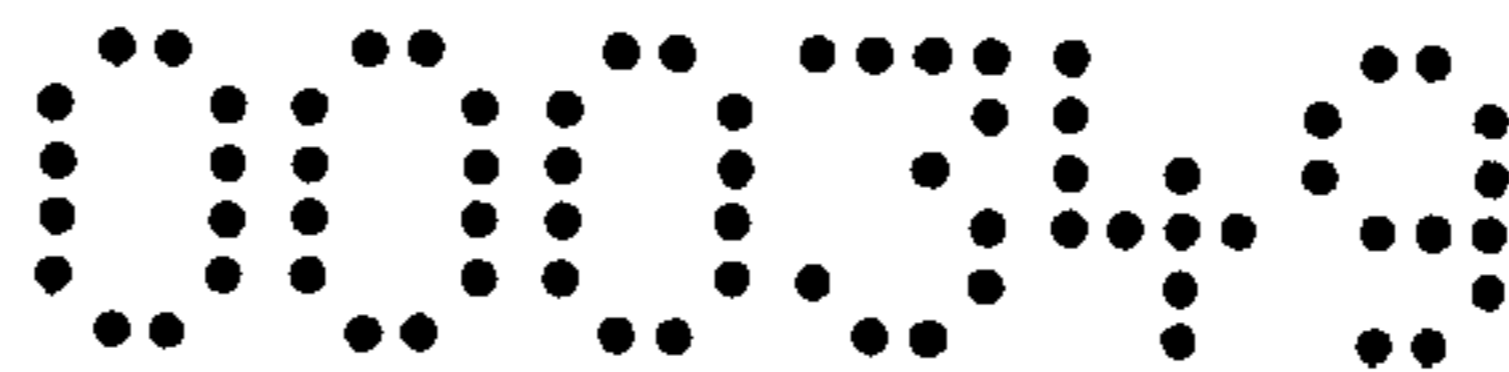
Es wurde deshalb dieses System mit der beschriebenen Methode genauer untersucht, da es sich um ein „schwieriges System“ handelt, welches bisher über die PM/MIM Route nicht zugänglich war.

Als Anwendungsbeispiel soll die erfindungsgemäße Herstellung eines Eisenaluminid-bauteils beschrieben werden:

Anwendungsbeispiel 1:

Es sollte ein Stab mit 105\*10\*26mm mit dem neuen Verfahren hergestellt werden. Es wurde hierzu mittels Stereolithographie aus einem Harz eine „positive Kanalstruktur“ gebaut (Fig.1, Fig.2). Der Durchmesser der Kanäle lag bei 0,5mm; die Abstände waren 3,1mm.

Diese „positive Kanalstruktur“ wurde nun in eine geeignete Spritzgußform eingelegt. Der Schmelzpunkt der „positiven Kanalstruktur“ lag sogar knapp unter der Einspritztemperatur von 220°C der Masse. Die „positive Kanalstruktur“ wurde beim Einspritzprozess trotzdem nicht aufgeschmolzen und auch nicht zerstört, wenn man die Rheologie der Masse sehr dünnflüssig gestaltete, die



Einspritzdrücke niedrig hielt, den Einspritzpunkt richtig wählte und rasch füllte. Wir konnten so diese „positiven Kanalstrukturen“ sowohl mit MIM Massen als auch mit Massen aus dem KE Verfahren umspritzen.

Anschließend führten wir eine chemische Entbinderung mit einem Ketone enthaltenden Lösungsmittel durch. Dabei blieb die „positive Kanalstruktur“ noch vollständig erhalten. Es ist hierbei darauf zu achten, dass der verwendete Kunststoff der „positiven Kanalstruktur“ nicht durch das Entbinderungslösemittel aufquillt und die Struktur des Grünlings zerstört. Der Fachmann kann vor allem über die Wahl des Kunstoffs bzw. Lösemittels und die Entbinderungszeit das Verhalten während des Entbinderungsprozesses kontrollieren.

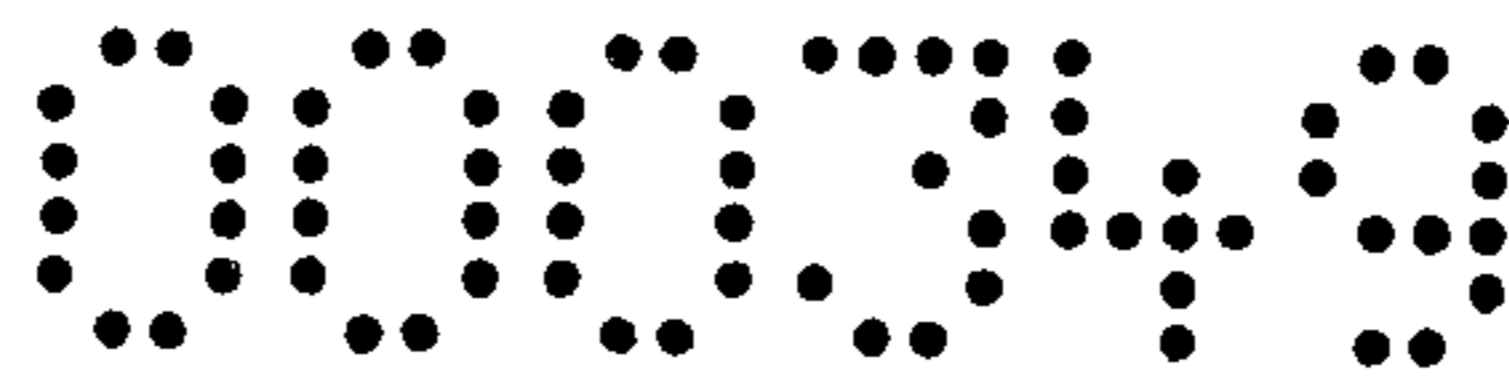
Anschließend legten wir die Stäbe mit der umspritzten „positiven Kanalstruktur“ in den Ofen und brannten den Kunststoff aus. Bei Verwendung von oxidischen Massen konnte dies noch unter Luft geschehen, bei Verwendung von MIM Massen erfolgte das „Ausbrennen“ unter Stickstoff. Es kommt hierbei eher zu einer Verdampfung statt zu einer Oxidation des Kunststoffes, die in weiterer Folge zu höheren Kohlenstoffgehalten führt.

Nach dem KE Verfahren hergestellte Vergleichsstäbe wurden gemäß KE Verfahren unter Wasserstoff umgewandelt, und zeigten geringeren Restkohlenstoffgehalt.

Die solcherart gemäß MIM bzw. KE Verfahren hergestellten Stäbe wurden mit reinem Aluminium bzw.  $\text{FeAl}_2$  Schmelzen unter Anlegen von Vakuum, bzw. analog zu [DE 10 2017 008 848.9] infiltriert. Bei Verwendung von reinem Aluminium erhält man ohne abschließende Wärmebehandlung Hybridmaterialien in denen in den Kanalstrukturen reines Aluminium bzw. aluminiumreiche  $\text{FeAl}$  Phasen vorliegen sowie im „Bulk-material“ reines Eisen bzw. eisenreichere Aluminidphasen. Es gibt hierbei deutliche Unterschiede – je nachdem ob MIM Teile (also „grobkörnige“ Pulver- 10-100 $\mu\text{m}$ ) oder feinkörnige Pulver (0,01-10 $\mu\text{m}$ ) gemäß KE Verfahren infiltriert wurden. Zweitere können nur mit  $\text{FeAl}_2$  Schmelzen infiltriert werden, da ihre Reaktivität bei Kontakt mit reinem Aluminium zu hoch ist und sie sich augenblicklich in der Schmelze lösen. Grobkörnigere (MIM) Bauteile können sowohl mit reinem Alu als auch mit  $\text{FeAl}_2$  vollständig infiltriert werden.

Es liegt auf der Hand für spätere Optimierungsmaßnahmen eine Mischung aus groben und sehr feinen Fe Körnern anzubieten. Also aus Massen die eine Mischung aus MIM Masse und oxidischen Massen gemäß KE Verfahren sind. So kann ein Kompromiss aus Beständigkeit bei Infiltration und gleichzeitiger hoher Reaktivität zur Bildung der gewünschten intermetallischen Phasen erreicht werden.

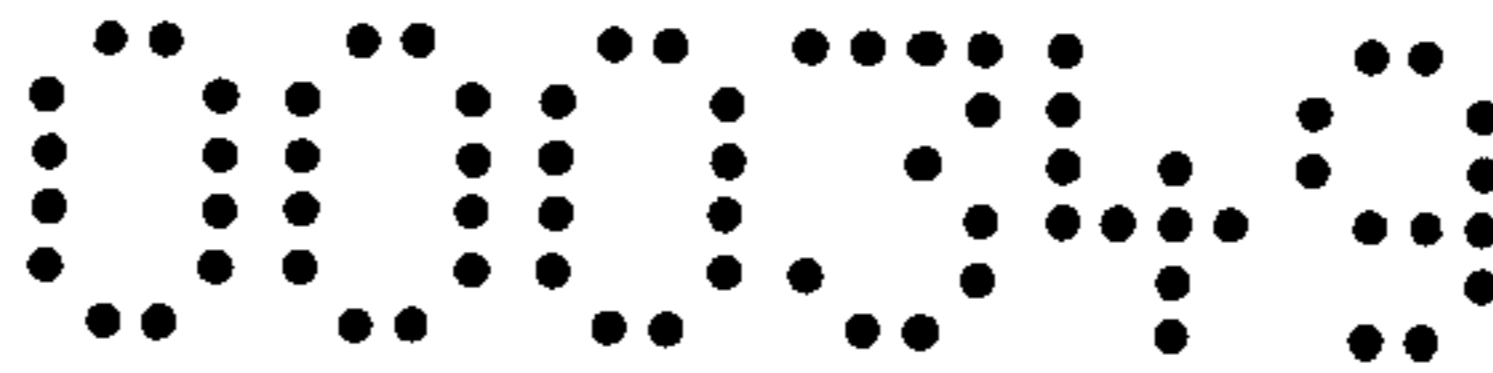
Durch eine abschließende Wärmebehandlung bei 1000°C über 200h konnten die Materialien weitestgehend homogenisiert werden. Mikroskopisch betrachtet sind die infiltrierten MIM Stäbe allerdings noch immer inhomogen, was für viele Anwendungen – vor allem bei niedrigerer Einsatztemperatur-sogar ein Vorteil sein kann. Es liegt so nämlich immer abwechselnd harte neben weicheren (duktileren) Phasen, was das mechanische Verhalten des Gesamtkörpers bei Belastung (Rissfortpflanzung) durchaus positiv beeinflussen kann.



## Figurenübersicht

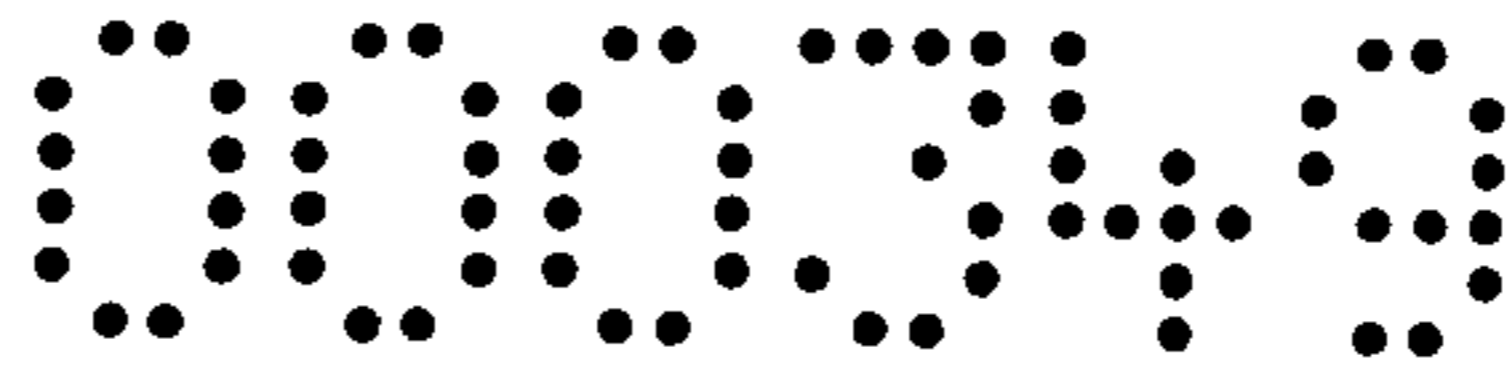
Figur 1: Drei Ansichten des Ausführungsbeispiels für eine „positive Kanalstruktur“ wie sie im Anwendungsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Hauptabmessungen des Stabes lagen bei 10\*105\*26mm. Der Durchmesser der Stege der positiven Kanalstruktur betrug 0,5mm, der Abstand der Knotenpunkte der Stäbe war gleichmäßig in x,y,z Richtung alle 3,1mm

Figur 2: Isometrische Ansicht der „positiven Kanalstruktur“ gemäß Anwendungsbeispiel 1.



## **Ansprüche**

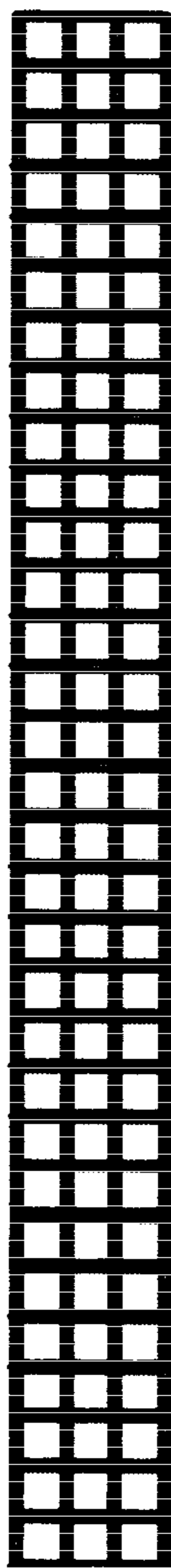
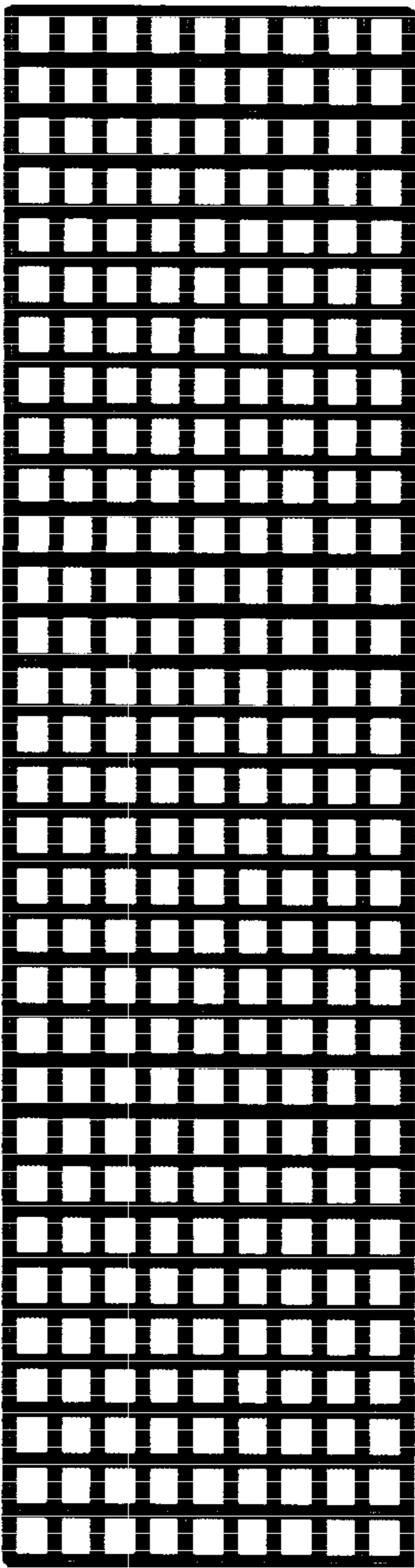
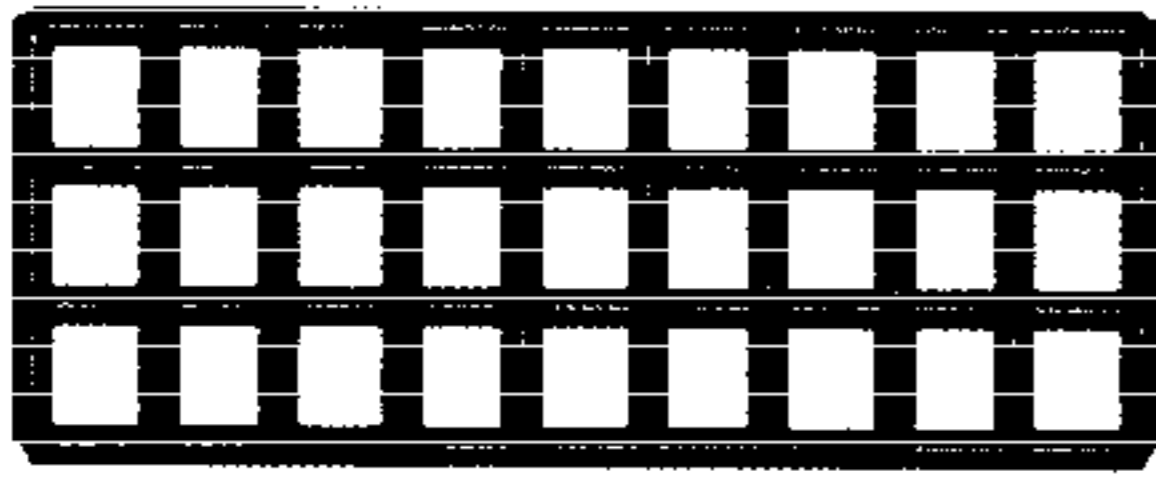
- 1.) Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine „positive Kanalstruktur“ aus einem chemisch oder thermisch rückstandsfrei zu entfernenden Material gefertigt wird in einem zweiten Schritt ein pulvermetallurgischer Formgebungsschritt erfolgt bei dem eine „positive Kanalstruktur“ mit einer Masse aus Pulver oder einem Pulver-Kunststoffcompound umgeben wird und in einem dritten Schritt die Masse aus Pulver vom Bindemittel befreit wird und gleichzeitig oder in einem eigenen vierten Schritt die Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ vorgenommen wird und so ein Abdruck der „positiven Kanalstruktur“ als finale Kanalstruktur verbleibt, in einem fünften Schritt eine weitere chemische oder thermische Behandlung des Bauteils erfolgt, beispielsweise durch Sintern und in einem sechsten Schritt eine metallische Schmelze über die finalen Kanalstrukturen in das Bauteil infiltriert wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die „positive Kanalstruktur“ aus Kunststoff mittels 3D Druck insbesondere mit filamentbasierten Verfahren oder stereolithographischen Verfahren hergestellt wird
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1-2 dadurch gekennzeichnet, dass ein thermisch und/oder chemisch weitgehend rückstandsfrei zersetzbarer Kunststoff beispielsweise Polyoxymethylen als Material für die Herstellung der „positiven Kanalstruktur“ gewählt wird
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, dass die „positive Kanalstruktur“ mit einem dreidimensionalen Gewebe erzeugt.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, dass der formgebende Schritt aus einem Spritzgußprozess besteht, bei dem entweder Mischungen (Compounds) aus Metallpulver und einem Bindemittel, oder Mischungen aus Metalloxidpulver und Bindemittel oder Mischungen aus Metallpulver, Metalloxidpulver und Bindemittel besteht, wobei das Bindemittel aus einem thermoplastischen Kunststoff, beispielsweise aus Polyoxymethylen besteht.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Bindemittels zeitlich getrennt von der Entfernung der Kanalstruktur erfolgt, beispielsweise über gezielte chemische Herauslösung des Bindemittels über ein Lösungsmittel das die „positive Kanalstruktur“ nicht angreift.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Bindemittels gemeinsam mit der Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ erfolgt, beispielsweise thermisch oder durch gezielte chemische Auflösung sowohl des Bindemittels als auch der „positiven Kanalstruktur“ in einem Lösemittel oder bevorzugt durch autokatalytisch vorgehende säureinduzierte Depolymerisation.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische und chemische Behandlung des Bauteils in Wasserstoffatmosphäre erfolgt, falls ausschließlich oder teilweise Metalloxide in der Ausgangsmasse vorhanden sind und eine rein thermische Behandlung zur Stabilisierung durch Sinterprozesse bei Verwendung von reinen Metallpulvern in der Ausgangsmasse.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der mit finalen Kanalstrukturen versehene Körper mit einem Metall welches einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Material des pulvermetallurgisch hergestellten Körpers aufweist, entweder drucklos, unter Anlegen eines Überdrucks oder bevorzugterweise über Anlegen eines Unterdruckes in den Körper infiltriert wird.



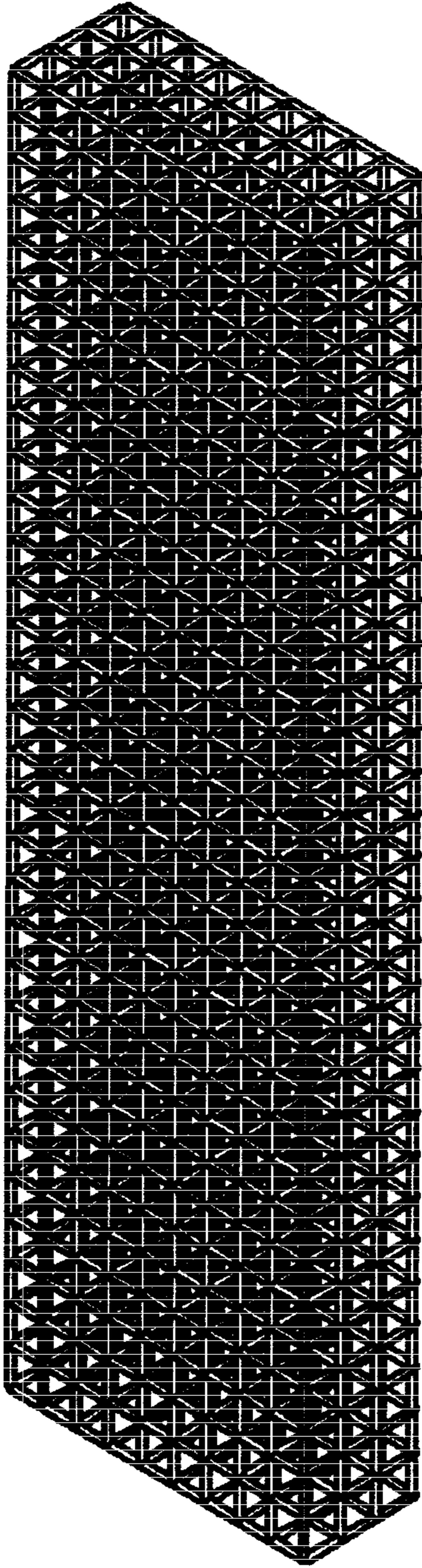
- 10.) Verfahren nach einem der obigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die pulvermetallurgische Masse gänzlich oder teilweise aus Metallpartikel besteht, bevorzugterweise aus Eisen.
- 11.) Verfahren nach einem der obigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die pulvermetallurgische Masse gänzlich oder teilweise aus keramischen Partikeln besteht, wobei die keramischen Partikel beispielsweise aus Hartstoffen wie Carbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden bestehen.
- 12.) Verfahren nach einem der obigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die zu infiltrierende Schmelze aus einem reinen Metall, beispielsweise Cu, Al oder einer metallischen Legierung beispielsweise Kupferbronzen, Aluminiumbronzen, oder Eisen-Aluminiumlegierungen bestehen.

00009

Figur 1:



Figur 2:



## **Ansprüche**

- 1.) Verfahren zur Herstellung hybrider pulvermetallurgischer Bauteile dadurch gekennzeichnet, dass
  - (a) in einem ersten Schritt eine verlorene Form gefertigt wird die sog. „positive Kanalstruktur“, welche aus einem chemisch oder thermisch rückstandsfrei zu entfernenden Material gefertigt wird, also beispielsweise einem bei niedrigem Schmelzpunkt auszubrennendem Wachs oder einem über Säureangriff sich zersetzendem Polyoxymethylen, oder ein sich in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel lösendes Polymer,
  - (b) in einem zweiten Schritt ein pulvermetallurgischer Formgebungsschritt zur Herstellung eines Metallpulvergrünlings erfolgt bei dem eine „positive Kanalstruktur“ mit einer Masse aus einem Pulver-Kunststoffcompound umgeben wird, bevorzugt mittels Spritzguß bei erhöhter Temperatur durch Umspritzen der positiven Kanalstruktur mit einem fließfähigen Metallpulver-Thermoplast Gemisch, bei dem der Thermoplast als Bindemittel agiert
  - (c) und in einem dritten Schritt der Metallpulvergrünling vom Bindemittel befreit wird
  - (d) und gleichzeitig oder in einem eigenen vierten Schritt die Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ beispielsweise über thermisches Ausbrennen oder chemisches Auflösen vorgenommen wird und so ein Abdruck der „positiven Kanalstruktur“ als finale Kanalstruktur im Metallpulvergrünling verbleibt,
  - (e) in einem fünften Schritt eine thermische Behandlung zur Stabilisierung des Grünlings erfolgt vorzugsweise durch Sintern unterhalb der Schmelztemperatur des Metallpulvers optional unter Wasserstoffatmosphäre
  - (f) und in einem sechsten Schritt eine metallische Schmelze über Kokillengußverfahren, Schleudergußverfahren oder bevorzugterweise unter Anlegen eines Vakuums in die Kanalstrukturen des Grünlings infiltriert wird und man so zum finalen Bauteil gelangt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die „positive Kanalstruktur“ aus Kunststoff mittels 3D Druck insbesondere mit filamentbasierten Verfahren aus säurelöslichem POM (Polyoxymethylen) Filament, wasserlöslichem PVA (Polyvinylacetat) Filament, niedrigschmelzendem Wachsfilament, oder einem stereolithographischen Verfahren aus POM, PVA oder Wachs hergestellt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1-2 dadurch gekennzeichnet, dass thermisch und/oder chemisch weitgehend rückstandsfrei zersetzbare Kunststoffe wie säurelösliche Polymere beispielsweise Polyoxymethylen, wasserlösliche Polymere wie beispielsweise PVA oder Zucker, oder sich in Laugen, bevorzugt ammoniakalischen Laugen lösende Polymere wie PLA (Polylactid) für die Herstellung der „positiven Kanalstruktur“ gewählt werden.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, dass die verlorene Form („positive Kanalstruktur“) durch Weben oder Stricken aus Filaments, beispielsweise aus POM, PVA oder PLA Filaments zu einem dreidimensionalen Gewebe erzeugt wird.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, dass der Formgebungsschritt aus einem dem Fachmann geläufigen Spritzgußprozess besteht, bei dem Mischungen aus einem Bindemittel, üblicherweise einem thermoplastischen Bindemittel und einem anorganischen Pulver in einer Extrudereinheit aufgeschmolzen werden und unter hohem Druck in die Kavitäten einer Spritzgußform gepresst werden, wobei im vorliegenden Fall entweder Mischungen (Compounds) aus reinem Metallpulver-beispielsweise Carbonyleisenpulver,

Refraktärmetallpulver, Nickelpulver, Cobaltpulver, gasverdünnten Legierungspulvern und einem thermoplastischen Bindemittel, oder Mischungen aus Metalloxidpulver beispielsweise reinem feinkörnigem Magnetit der Korngrößen 0-100µm und thermoplastischem Bindemittel oder Mischungen aus Metallpulver, Metalloxidpulver und Bindemittel besteht, wobei das Bindemittel aus einem thermoplastischen Kunststoff vorzugsweise aus Polyoxymethylen besteht.

- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Bindemittels vor der Entfernung der Kanalstruktur erfolgt, beispielsweise über gezielte chemische Herauslösung des POM basierten Bindemittels über eine Säure, beispielsweise eine autokatalytisch vorgehende säureinduzierte Depolymerisation durch verdünnte HNO<sub>3</sub> das die „positive Kanalstruktur“ die beispielsweise aus PLA gefertigt ist nicht angreift.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Bindemittels gemeinsam mit der Entfernung der „positiven Kanalstruktur“ erfolgt, beispielsweise thermisch oder durch gezielte chemische Auflösung falls sowohl Bindemittel als auch die „positiven Kanalstruktur“ aus demselben Material, beispielsweise POM bestehen.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische und chemische Behandlung des Metalloxidpulvergrünlings in Wasserstoffatmosphäre erfolgt, sodass dieser gemäß EP1268105 zum metallischen Grauling reduziert wird.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die pulvermetallurgische Masse gänzlich oder teilweise aus keramischen Partikeln besteht, wobei die keramischen Partikel beispielsweise aus Hartstoffen wie Carbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden bestehen.
- 10.) Verfahren nach einem der obigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die zu infiltrierende Schmelze aus einem reinen Metall, beispielsweise Cu, Al oder einer metallischen Legierung beispielsweise Kupferbronzen, Aluminiumbronzen, oder Eisen-Aluminiumlegierungen bestehen.

Figur 1:

