



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 35/58, 35/56, 35/65, 41/88, F16D 69/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/37034 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1998 (27.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00681 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1998 (09.02.98) (30) Prioritätsdaten: 197 06 926.6 20. Februar 1997 (20.02.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70546 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUG, Tilmann [DE/DE]; Erlenweg 3B, D-88690 Uhlidingen-Mühlhofen (DE). RAUSCHER, Steffen [DE/DE]; Herrenkellergasse 18, D-89073 Ulm (DE). SCHLEYDECKER, Michael [DE/DE]; Meisenweg 1, D-89278 Nersingen (DE). WEIS- SKOPF, Karl [DE/DE]; Hubert-Jedin-Strasse 36, D-53123 Bonn (DE). (74) Anwälte: PÖPEL, Friedemann usw.; Daimler-Benz Aktiengesellschaft, FTP/S - C 106, D-70546 Stuttgart (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC-METAL COMPOSITE BODIES, CERAMIC-METAL COMPOSITE BODIES AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMIK-METALL-VERBUNDKÖRPERN, KERAMIK-METALL-VERBUNDKÖRPER UND DEREN VERWENDUNG		
(57) Abstract The invention relates to a method for developing a wear resistant and high temperature resistant ceramic-metal composite material. To this end, a porous ceramic body is created by means of a targeted chemical reaction process. Said ceramic body has all functional properties important for wear resistance but in itself has only little mechanical strength. By introducing and then reacting it with a liquid metal, said body is transformed into a homogeneous, dense ceramic-metal composite material. The aim of the invention was to develop a new material, in particular for brakes. Owing to its properties this material is suitable for use in any area where high temperatures and high wear occur.		
(57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren vorgestellt, das die Entwicklung eines verschleißfesten, hochtemperaturbeständigen Keramik-Metall-Verbundwerkstoffes zeigt. Hierbei wird ein poröser Keramikkörper über eine gezielte chemische Reaktionsführung erzeugt. Dieser Keramikkörper enthält die für die Verschleißfestigkeit wichtigen funktionellen Bestandteile, besitzt aber selbst nur geringe mechanische Festigkeit. Durch eine Einbringung und anschließende Reaktion mit einem flüssigen Metall wird dieser Körper in einen homogenen, dichten Keramik-Metall-Verbundwerkstoff umgewandelt. Motivation für diese Erfindung war die Entwicklung eines neuen Werkstoffes, insbesondere für Bremsen. Die Eigenschaften, die dieser Werkstoff aufweist, prädestinieren ihn gleichzeitig für Anwendungen auf allen Gebieten, wo hohe Temperaturen und hoher Verschleiß auftreten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung.

Herkömmliche Bremsscheiben werden in der Regel aus Grauguß gefertigt. Hierfür existiert eine ausgereifte Technologie, woraus ein niedriges Kostenniveau in der Serienfertigung resultiert. In modernen Fahrzeugen treten jedoch vermehrt Probleme auf, da immer höhere Massen bei steigenden Höchstgeschwindigkeiten abgebremst werden müssen. Aus diesem Umstand heraus steigt der konstruktive Aufwand der Bremssysteme erheblich an (z.B. Innenbelüftung), da das Aufheizen der Bremsscheibe über eine kritische Temperatur verhindert werden muß. Mit der Größe der Bremssysteme steigt auch deren Masse, was sich negativ auf den Fahrkomfort auswirkt.

Eine weitere, bereits im Einsatz befindliche Werkstoffgruppe für Bremsenanwendung sind die sogenannten MMCs (Metal-Matrix-Composites). Dabei handelt es sich in der Regel um partikelverstärktes Aluminium, die Verstärkungsphase besteht üblicherweise aus einer Keramik wie SiC oder Al_2O_3 . Bei dieser Werkstoffklasse steht eine geringere Dichte im Vordergrund, wodurch Bauteile mit geringerem Gewicht realisiert werden können. Dieses Material gerät jedoch bei ca. 450 °C an seine thermischen Grenzen, da Aluminium als Basismaterial sehr schnell erweicht und seine mechanischen Festigkeiten verliert.

Das geringste spezifische Gewicht aller potentiellen Bremsenwerkstoffe weisen die kohlenstoffaserverstärkten Kohlenstoffe (C/C) auf. Diese Materialien werden schon seit längerer Zeit erfolgreich im Rennsport eingesetzt. Ihr Nachteil besteht vor allem in ihrem hohen Verschleiß, der sie für eine Großserienanwendung unrentabel machen würde. Hinzu kommt, daß C/Cs eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität aufweisen, was dazu führt, daß sie sich während des Bremsvorganges stark aufheizen.

Infiltriert man C/C Materialien mit Silizium, so entsteht ein keramischer SiC-Werkstoff, der mit Kohlenstoffasern verstärkt ist. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein interessantes Bremsenmaterial, das jedoch in der heutigen Form einen geringen Reibwert aufweist und wie alle faserverstärkten Materialien noch sehr teuer ist.

Verfahren zum Herstellen von Metallkeramiken durch Infiltration poröser Keramikkörper wurden bereits in mehreren Patentdokumenten beschrieben.

Die US-A-5,535,857 beansprucht die Herstellung einer metallkeramischen Bremsscheibe über die Infiltration eines porösen SiC Vorkörpers. Für diesen keramischen Körper wird das SiC-Pulver in die benötigte Form gepreßt und vorgesintert, so daß offene Porenkanäle bestehen bleiben. Die poröse Scheibe wird nun mit einer Aluminium-Legierung infiltriert, wodurch eine metallverstärkte Keramikmatrix entsteht. Das Metall geht während der Infiltration keine Reaktion mit der Matrix ein, so daß die Temperaturbeständigkeit des Werkstoffes von der Verstärkungsmatrix abhängt. Bei einer Aluminium-Infiltration bedeutet das, daß die Einsatzgrenze des Werkstoffes 400°C beträgt.

In einem weiteren Verfahren wird ebenfalls die Infiltration eines keramischen Vorkörpers mit Aluminium beschrieben (US-A-4,988,645). Hierbei wird der Keramikkörper über eine SHS-Reaktion hergestellt (SHS-Reaktion: Self propagating high tem-

perature synthesis, bedeutet die Zündung eines reaktiven Gemisches, wobei sich die Reaktion selbst aufrechterhält und als Reaktionsprodukte die gewünschte Keramikmatrix liefert).

In der US-A-4,033,400 wird die Infiltration eines porösen keramischen Körpers mit einem flüssigen Metall beansprucht, wobei die Matrix aus Si_3N_4 besteht und das Metall sich aus einer Al-Legierung zusammensetzt. Auch hier wird eindeutig darauf Wert gelegt, daß zwischen der Matrix und dem Metall keine Reaktion stattfinden soll.

Die Firma Lanxide Technology beansprucht ebenfalls eine Reihe von Materialien, die über Metallinfiltration hergestellt wurden (z.B. EP-B-0 368 785, EP-B-0 368 784). Diese Patente beanspruchen im wesentlichen neue Verfahrensschritte, wie z.B. die gerichtete Oxidation des keramischen Vorkörpers.

Allen Patenten war bisher eigen, daß keine Reaktionsinfiltration stattgefunden hat. Eine Ausnahme hierbei macht das Patent US-A-4,585,618, worin das einzige Verfahren vorgestellt wird, in dem das infiltrierte Metall (Aluminium) mit der Matrix eine Reaktion eingeht. Ziel dieser Erfindung ist es, eine verstärkte $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik für Elektrolyse-Zellen herzustellen. Zu diesem Zweck wird ein $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Gemisch mit Aluminium infiltriert. Die Infiltrationszeit beträgt 100 Stunden! Das Reaktionsprodukt besteht aus $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, wobei an der Oberfläche auch Al_3Ti nachgewiesen wird, was allerdings nicht erwünscht ist.

An dieser Stelle wird auf die mit selbem Zeitrang wie die vorstehende Patentanmeldung eingereichte Patentanmeldung "Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung" der Anmelderin verwiesen.

Das hier vorgestellte Verfahren unterscheidet sich von den bereits bestehenden Verfahren vor allem darin, daß durch die In-

filtration mit Aluminium eine Reaktion stattfindet, die eine hochtemperaturbeständige Aluminium-Legierung hervorbringt. Neben der Reaktionsinfiltration wird auch der keramische Vorkörper durch eine Reaktionssynthese erzeugt, wodurch die spätere Werkstoffzusammensetzung in ihren funktionellen Bestandteilen kontrolliert gestaltet werden kann.

Der Werkstoff dieser Erfindung weist eine Dichte von 3,4 g/cm³ auf, wobei diese Dichte geringfügig höher liegt als die der MMCs, jedoch nur 42 % der Dichte des Gußeisens beträgt. Durch die hochtemperaturbeständigen Phasen des TiAl dürfte sein Anwendungsgebiet bis zu 800 °C reichen, wobei die Werte für Grauguß deutlich überboten werden dürften.

Ein weiterer wichtiger Vorteil dieses Materials liegt im niedrigen Kostenniveau sowohl der Rohstoffe als auch der Prozeßtechnik. Der Werkstoff und das Verfahren besitzen das Potential, daß bei einer Großserienfertigung der Stückpreis in der Nähe von Gußscheiben liegen könnte.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren detailliert beschrieben.

Die reaktiven Ausgangsstoffe werden in Pulverform in den vorher berechneten stöchiometrischen Verhältnissen abgewogen und in einem Glaskolben grob gemischt. Anschließend wird ein in Azeton gelöster Binder (Polypropylencarbonat) zu der Pulvermischung hinzugegeben. Dieser Schlicker wird in einem Rotationsverdampfer gründlich gemischt und gleichzeitig getrocknet. Das getrocknete Material besteht aus großen, harten Agglomeraten, die wiederum in einer Zentrifugalmühle zerkleinert werden müssen. Das hierdurch erhaltene Pulver wird in einer runden Preßform uniaxial verpreßt (Formdurchmesser 60 mm, 100 mm, 330 mm).

Der entscheidende Prozeßschritt liegt nun in der Glühbehandlung dieser Keramikmatrix. Die Temperaturbehandlung liegt in einem Bereich zwischen 1100 °C und 1400 °C, mit einem Tem-

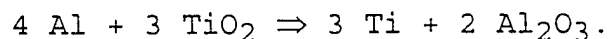
peraturprogramm, das in seinen Rampen und Haltezeiten den Reaktionsmechanismen gerecht wird. Als Heizung wird üblicherweise ein graphitbeheizter Kaltwandreaktor unter Vakuum verwendet.

Die so gewonnenen porösen keramischen Vorkörper werden anschließend in der selben Anlage bei 1100 °C unter Vakuum in einem Aluminiumoxidthiegel mit flüssigem Aluminium infiltriert. Die Infiltration ist selbsterhaltend und abhängig von der Benetzung zwischen der Schmelze und der Keramikmatrix. Hierdurch wird wiederum ein Temperatur- und Zeitfenster für den Infiltrationsvorgang festgelegt.

Die Prozeßschritte sind also wie folgt:

- Pulver abwiegen
- Binder zusetzen und naß mischen
- Trocknen und Mahlen (z.B. in einer Zentrifugalmühle)
- uniaxial pressen
- Matrixglühung
- Metallinfiltration
- Endbearbeitung.

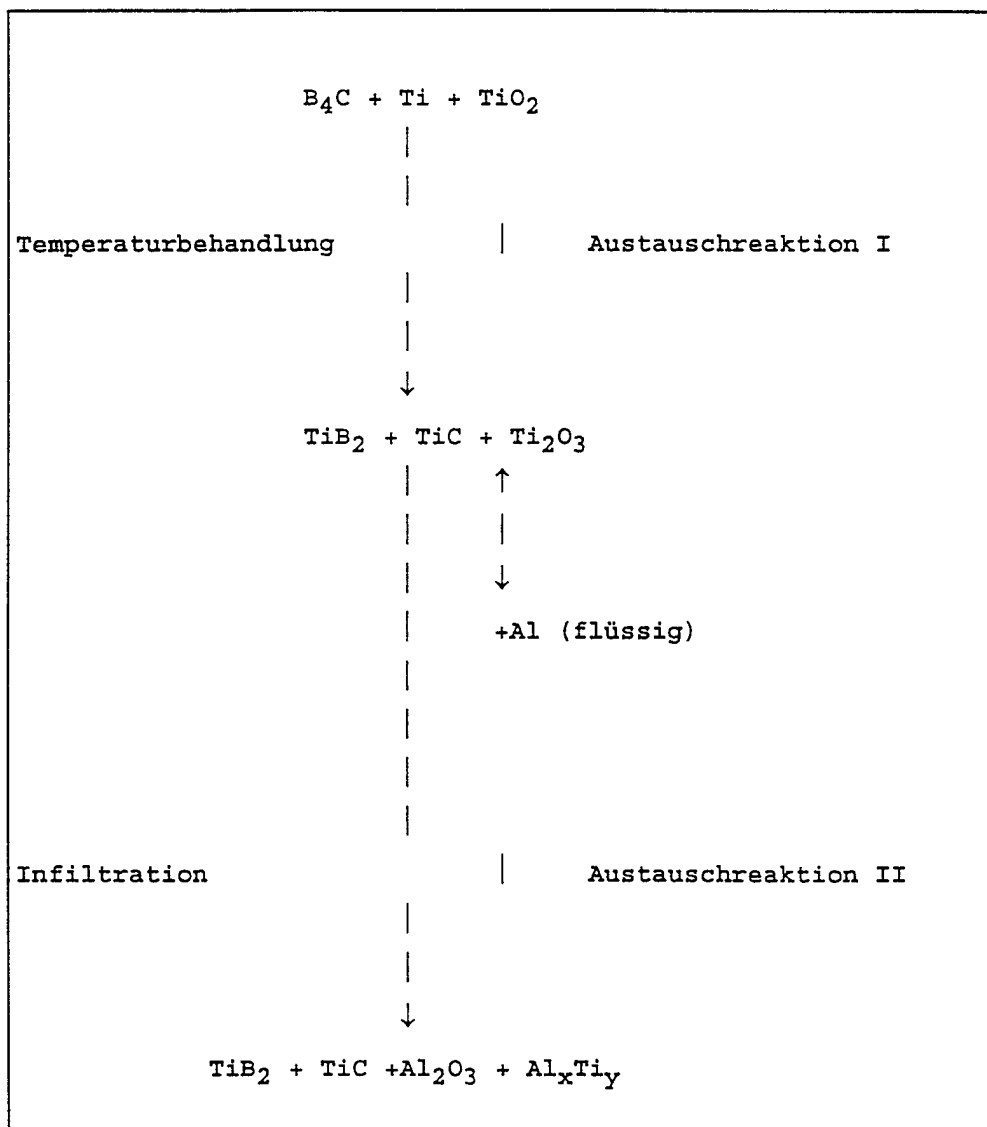
Für die Herstellung des Keramik-Metall-Composits laufen zwei Reaktionen in voneinander getrennten Prozeßschritten ab. Es handelt sich dabei im ersten Schritt um eine fest-fest Reaktion und im zweiten Schritt um eine fest-flüssig Reaktion. Die hier angewandten Reaktionen werden Austauschreaktionen (AR) genannt und entsprechen dem chemischen Begriff der Redox-Reaktion. Hierbei reagiert eine keramische Verbindung mit einem Metall, wobei eine neue keramische Verbindung entsteht und ein anderes Metall frei wird. Ein Beispiel hierfür besteht in der Reaktion zwischen Aluminium und Titanoxid, die wie folgt aussieht:



Der konkrete Vorteil an diesem Beispiel besteht darin, daß ein niedrigschmelzendes, preisgünstiges Metall (Aluminium) mit ei-

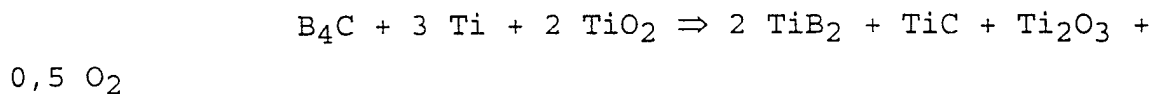
nem hochschmelzenden, teuren Metall (Ti) umgesetzt wird. Ähnlich verhält es sich mit den auftretenden keramischen Bestandteilen, auch hier wird eine niederwertige Substanz in eine höherwertige Substanz umgewandelt.

Bevor auf die genauen Details der Reaktionsführung eingegangen wird, soll der Übersicht halber eine schematische Darstellung hiervon vorangestellt werden.



a) Austauschreaktion I:

Im ersten Reaktionsschritt handelt es sich um die oben beschriebene Matrixglühung. Der gepreßte keramische Grünkörper, der aus einer stöchiometrischen Mischung von $B_4C/3$ Ti und 2 TiO_2 besteht, wird einer Temperaturbehandlung unterzogen, bei der im wesentlichen, folgende Reaktion stattfindet:



Es findet also eine Austauschreaktion zwischen B_4C und Ti statt, die als Reaktionsprodukte TiB_2 und TiC liefert. Das TiO_2 wird zwar auf eine niedrigere Oxidationsstufe reduziert, beeinflusst aber nicht die vorher genannte Reaktion, weshalb sein Verhalten als quasiinert bezeichnet werden kann.

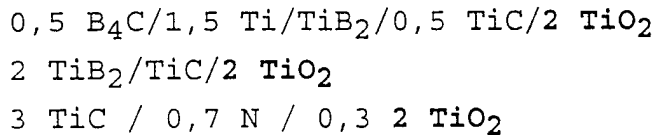
Die Austauschreaktion zwischen B_4C und Ti spielt eine zentrale Rolle in diesem Verfahren und wurde ausgewählt, da die Reaktionsprodukte TiB_2 und TiC gute Reibeigenschaften versprechen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gelungen, die Reaktion durch ein ausgefeiltes Temperaturprogramm kontrolliert ablaufen zu lassen.

In diesem Prozeßschritt ist es möglich, die Zusammensetzung und Eigenschaften des späteren Composites zu manipulieren. Bei der Austauschreaktion B_4C/Ti tritt eine starke negative Volumenänderung auf. Das bedeutet, daß die Porosität, die der Preßkörper ohnehin schon besitzt, sich erheblich erhöht, sie liegt nach der Matrixglühung üblicherweise zwischen 40 % und 55 %. Dabei ist es von großer Bedeutung die Porosität in diesem Prozeßstadium präzise einzustellen, denn die Porosität bestimmt bei der späteren Reaktionsinfiltration die zu reagierende Al-Menge und somit die endgültige Phasenzusammensetzung.

Um eine bestimmte Porosität einzustellen, läßt sich zum einen die Grünkörperzusammensetzung variieren, zum anderen kann man

mit Hilfe eines geeigneten Temperaturprogrammes Einfluß auf die Reaktion nehmen.

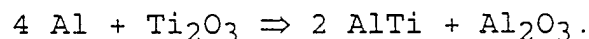
Die Variierung der Grünkörperzusammensetzung soll genauer beschrieben werden, denn hier besteht die Möglichkeit, die Produkte der Austauschreaktion B_4C/Ti , also TiB_2 und (oder) TiC von vornherein dem Grünkörper ganz oder teilweise zuzugeben. Die bisher verwendeten Ansätze sehen stöchiometrisch folgendermaßen aus:



Nach dem ersten Reaktionsschritt hat der keramische Vorkörper nahezu dieselbe Zusammensetzung, nur die Porosität ändert sich. Mit dieser Methode ist es möglich, die funktionellen keramischen Bestandteile genau vorzugeben und somit bestimmte Werkstoffeigenschaften, wie zum Beispiel den Reibwert, einzustellen.

b) Austauschreaktion II (Reaktionsinfiltration):

Die zweite Austauschreaktion wird in Form einer Reaktionsinfiltration durchgeführt. Hierbei wird der poröse keramische Körper in ein Aluminiumpulverbad gelegt und unter Vakuum auf eine Temperatur über 1000 °C aufgeheizt. Das Aluminium schmilzt auf und wird bei einer bestimmten Temperatur von dem Keramikkörper aufgesaugt. Während dieses Infiltrationsprozesses kommt es zu einer Reaktion zwischen Al und Ti_2O_3 , die je nach Zusammensetzung in etwa folgender Gleichung gehorcht:



Während dieser Reaktion bleiben die keramischen Bestandteile TiB_2 und TiC , die im fertigen Werkstoff die funktionellen Grup-

pen darstellen, inert. Das Al und das Ti_2O_3 reagieren so, daß schließlich ein nahezu dichter Formkörper vorliegt.

Beispiele:

Beispiel 1:

Eine Pulvermischung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{B}_4\text{C}/3 \text{ Ti}/2 \text{ TiO}_2$ wird mit einem Binder (Polypropylencarbonat) versetzt und uniaxial zu einer runden Scheibe verpreßt. Diese Scheibe wird anschließend in einem graphitbeheizten Kaltwandreaktor unter Vakuum zwischen 1200 °C und 1400 °C für 30 min geglüht. Der hierdurch entstehende Keramikkörper hat die stöchiometrische Zusammensetzung $2 \text{ TiB}_2/\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{O}_3$ und weist eine Porosität von 55% auf. Die Infiltration mit pulverförmigen Al erfolgt im selben Ofen bei 1100°C ebenfalls unter Vakuum für 1,5 h. Der resultierende Metall-Keramik Verbundkörper besteht aus ca. 20 Vol.-% TiB_2 , 10 % TiC , 15 % Al_2O_3 , 45 % Al_3Ti und 10 % Al.

Beispiel 2:

Eine Pulvermischung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $2 \text{ TiB}_2/\text{TiC}/2 \text{ TiO}_2$ wird unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 verarbeitet und geglüht. Der keramische Vorkörper hat ebenfalls die Zusammensetzung wie in Beispiel 1, besitzt aber eine Porosität von 45%. Nach der Infiltration mit Aluminium hat der Verbundwerkstoff einen metallischen Anteil von ca. 52 % Al_3Ti und 3 % Al, wobei die keramischen Bestandteile wie in Beispiel 1 bestehen bleiben.

Beispiel 3:

Eine Pulvermischung aus TiO_2/C wird unter geringem N_2 -Partialdruck (< 1 mbar) bei 1800 °C geglüht, wobei ein Pulver der Verbindung TiC_xNy entsteht (x,y je nach N_2 -Partialdruck). Das Pulver wird mit TiO_2 im Verhältnis 3:2 gemischt und wie in

Beispiel 1 verarbeitet. Der resultierende Werkstoff weist in der keramischen Phase nur TiC_xN_y und Al auf, die metallische Phase ist mit der in Beispiel 1 identisch.

Motivation für diese Erfindung war die Entwicklung eines neuen Bremsenwerkstoffes. Die Eigenschaften, die dieser Werkstoff aufweist, prädestinieren ihn gleichzeitig für Anwendungen auf allen Gebieten, wo hohe Temperaturen und hoher Verschleiß auftreten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Keramik-Metall-Verbundkörpers, das folgende Verfahrensschritte aufweist,
 - Vermischen von TiO_2 mit einer oder mehreren Bor (B) und/oder Kohlenstoff aufweisenden Ausgangsstoffen, insbesondere bori-
dischen und/oder carbidischen Keramiken zu einem Grünkörper-
Gemenge,
 - Glühen des Grünkörper-Gemenges bei Austauschtemperaturen zwi-
schen 900 °C und 1900 °C, bevorzugt zwischen 1100 °C und 1400
°C, und unterhalb einer zu einer autokatalytischen Reaktion,
insbesondere einer Explosion führenden Temperatur, zur Durch-
führung einer Austauschreaktion zwischen den Ausgangsstoffen
und dem TiO_2 mit den Reaktionsprodukten TiB_x und/oder TiC_y ,
wobei gilt:
$$0 \leq x \leq 2 \quad \text{und} \quad 0 \leq y \leq 1,$$
 - Herstellen eines formstabilen porösen Grünkörpers aus den Re-
aktionsprodukten,
 - Befüllen des porösen Grünkörpers mit flüssigem Aluminium nach
der Austauschreaktion, und
 - Durchführung einer Reaktion zwischen den Reaktionsprodukten
des Grünkörpers und dem vom Grünkörper aufgenommenen Alumini-
um unter Bildung des Keramik-Metall-Verbundkörpers mit einer
 TiB_x und/oder TiC_y und/oder TiCN und Al_2O_3 aufweisenden kera-

mischen Phase sowie einer intermetallischen Verbindung aus Ti und Al aufweisenden metallischen Phase.

2. Verfahren zum Herstellen eines Keramik-Metall-Verbundkörpers, das folgende Verfahrensschritte aufweist,

- Vermischen von TiO_2 mit einer oder mehreren Bor (B) und/oder Kohlenstoff aufweisenden Ausgangsstoffen, insbesondere bori-dischen und/oder carbidischen Keramiken zu einem Grünkörper-Gemenge,
- Herstellen eines formstabilen porösen Grünkörpers aus dem Grünkörper-Gemenge,
- Glühen des porösen Grünkörpers bei Austauschtemperaturen zwischen 900°C und 1900°C , bevorzugt zwischen 1100°C und 1400°C , und unterhalb einer zu einer autokatalytischen Reaktion, insbesondere einer Explosion führenden Temperatur, zur Durchführung einer Austauschreaktion zwischen den Ausgangsstoffen und dem TiO_2 mit den Reaktionsprodukten TiB_x und/oder TiC_y , wobei gilt:

$$0 \leq x \leq 2 \quad \text{und} \quad 0 \leq y \leq 1,$$

- Befüllen des porösen Grünkörpers mit flüssigem Aluminium nach der Austauschreaktion, und
- Durchführung einer Reaktion zwischen den Reaktionsprodukten des Grünkörpers und dem vom Grünkörper aufgenommenen Aluminium unter Bildung des Keramik-Metall-Verbundkörpers mit einer TiB_x und/oder TiC_y und/oder TiCN und Al_2O_3 aufweisenden keramischen Phase sowie einer intermetallischen Verbindung aus Ti und Al aufweisenden metallischen Phase.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß das Grünkörper-Gemenge stöchiometrisch oder mit einem Sauerstoffüberschuß oder einem Kohlenstoffüberschuß angesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das flüssige Aluminium bei einer Füll-Temperatur unterhalb 1000 °C, insbesondere unterhalb 900 °C in den Grünkörper vorzugsweise mittels eines Druckguß-Verfahrens eingepreßt wird und daß der Aluminium gefüllte Grünkörper zur Bildung des Keramik-Metall-Verbundkörpers anschließend auf Temperaturen oberhalb 1000 °C erhitzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß zur Befüllung des Grünkörpers mit Aluminium das Aluminium auf Temperaturen oberhalb 1000 °C erhitzt wird, daß das erhitzte Aluminium vom Grünkörper aufgesaugt wird, und daß das flüssige Aluminium beim auf einer Reaktionsinfiltration basierenden Aufsaugen, unter Bildung des Keramik-Metall-Verbundkörpers mit den Reaktionsprodukten reagiert wird.

6. Verfahren 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 der Grünkörper aus den Reaktionsprodukten in Pulverform durch Trockenmischen, Zugabe eines Binders, insbesondere eines die Reaktion zwischen Aluminium und den Reaktionsprodukten fördernden Binders, Naßmischen, Trocken, Zerkleinern und Pressen hergestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Grünkörper aus den reaktiven Ausgangsstoffen in Pulverform durch Trockenmischen, Zugabe eines Binders, insbesondere eines die Reaktion zwischen dem Aluminium und den Reaktionsprodukten fördernden Binders, Naßmischen, Trocken, Zerkleinern und Pressen hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Binder in einem Lösungsmittel, bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel und besonders bevorzugt in Azeton gelöst wird, und daß als Binder Polypropylencarbonat oder Natriumhydrogensilicat oder Ethylsilicat oder Polyvinylalkohol gewählt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Grünkörper-Gemenge TiB_x und/oder TiC_y und/oder $TiCN$ beigegeben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Grünkörper-Gemenge vor der Pressung zu dem Grünkörper Fasern, insbesondere Kurzfasern mit einer Länge kleiner 15 mm und insbesondere größer 3 mm und/oder ein Filz und/oder ein Gewebe - im folgenden zusammenfassend Fasern genannt - beigegeben und mit dem Grünkörper-Gemenge vermischt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß Fasern auf der Basis von Al_2O_3 und/ SiC und/oder Metall, insbesondere Stahl, und/oder Mineralien gewählt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß anstelle von Aluminium zumindest teilweise Magnesium verwendet wird.

13. Keramik-Metall-Verbundkörper, dessen keramische Phase Al_2O_3 und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Reaktionsprodukte TiB_x , TiC_y und $TiCN$ aufweist und daß die metallische Phase des Keramik-Metall-Verbundkörpers eine intermetallische Verbindung aus Al und Ti aufweist.

14. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Keramik-Metall-Verbundkörper nach seiner Herstellung
Aluminium als zusätzliche Phase aufweist.

15. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Keramik-Metall-Verbundkörper nach seiner Herstellung
einen Sauerstoffüberschuß aufweist.

16. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Phasen homogen verteilt sind.

17. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Restporosität des Keramik-Metall-Verbundkörpers kleiner
5 %, bevorzugt kleiner 1 % und besonders bevorzugt kleiner 0.1
% ist.

18. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Keramik-Metall-Verbundkörper Fasern, insbesondere Kurz-
fasern und/oder Filz und/oder Gewebe - im folgenden zusammen-
fassend Fasern genannt - aufweist.

19. Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Fasern auf der Basis von Al_2O_3 und/oder SiC und/oder
Metall, insbesondere Stahl, und/oder Mineralien hergestellt
sind.

20. Verwendung eines Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch
13, der insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1
oder 2 hergestellt ist, für tribologische Systeme.

21. Verwendung eines Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13, der insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist, für Strukturkomponenten in Strahltriebwerken und Motoren, insbesondere Gleitlager.

22. Verwendung eines Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13, der insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist, als Schneidwerkstoff.

23. Verwendung eines Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13, der insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist, als Kompositmaterial für insbesondere schußsichere Panzerungen.

24. Verwendung eines Keramik-Metall-Verbundkörper nach Anspruch 13, der insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist, als Material für Bremsscheiben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B35/58 C04B35/56 C04B35/65 C04B41/88 F16D69/02

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 6 C04B F16D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 116 809 A (ELTECH SYSTEMS CORP.) 29 August 1984 cited in the application see claims 1-8; examples 1-4 ---	1-24
A	EP 0 253 497 A (MARTIN MARIETTA CORP.) 20 January 1988 see column 2, line 27 - line 38; claims 19,20; examples 1-4,11 -----	13-24

☐ 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

15 May 1998

Date of mailing of the international search report

25/05/1998

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

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00681

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 116809 A	29-08-84	AU 2466684 A BR 8400677 A CA 1226151 A JP 59166642 A US 4585618 A	23-08-84 18-09-84 01-09-87 20-09-84 29-04-86
EP 253497 A	20-01-88	US 4774052 A CA 1304962 A DE 3750385 D DE 3750385 T JP 63307231 A US 5015534 A	27-09-88 14-07-92 22-09-94 01-12-94 14-12-88 14-05-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/00681

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B35/58 C04B35/56 C04B35/65 C04B41/88 F16D69/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B F16D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 116 809 A (ELTECH SYSTEMS CORP.) 29. August 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8; Beispiele 1-4 ---	1-24
A	EP 0 253 497 A (MARTIN MARIETTA CORP.) 20. Januar 1988 siehe Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 38; Ansprüche 19,20; Beispiele 1-4,11 -----	13-24

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/1998

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

Hauck, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00681

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 116809 A	29-08-84	AU 2466684 A	23-08-84
		BR 8400677 A	18-09-84
		CA 1226151 A	01-09-87
		JP 59166642 A	20-09-84
		US 4585618 A	29-04-86

EP 253497 A	20-01-88	US 4774052 A	27-09-88
		CA 1304962 A	14-07-92
		DE 3750385 D	22-09-94
		DE 3750385 T	01-12-94
		JP 63307231 A	14-12-88
US 5015534 A	14-05-91		
