



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 34 631 B4** 2009.07.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 34 631.6**
(22) Anmeldetag: **17.07.2000**
(43) Offenlegungstag: **22.02.2001**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **02.07.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C22C 47/06** (2006.01)
B22D 15/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
357161 19.07.1999 US

(73) Patentinhaber:
**Her Majesty in Right of Canada As Represented By
The Minister of Natural Resources, Ottawa,
Ontario, CA**

(74) Vertreter:
**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(72) Erfinder:
**Lo, Jason Sin Hin, Nepean, Ontario, CA;
Kuriakose, Areekattuthazhayil K., Nepean,
Ontario, CA; Santos, Raul, Ottawa, Ontario, CA**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US	42 79 289	A
US	49 95 444	A
US	57 91 397	A
US	47 15 422	A

JP 02-004935 A (Abstract)

(54) Bezeichnung: **Preform für Verbundwerkstoffe mit einer Metallmatrix aus Magnesium**

(57) Hauptanspruch: Verfahren für die Herstellung eines Preforms für die Verwendung in einem Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix, das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- (a) Herstellung einer Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial und dem Magnesiumfluorid in einer wässrigen Lösung des Magnesiumchlorid;
- (b) Einfüllen der Schlämme in eine Gussform;
- (c) Abwarten, bis die Schlämme in der Gussform abgebunden hat, um ein geformtes grünes Preform herzustellen;
- (d) Trocknen des grünen Preforms, um das Wasser auszuscheiden, und
- (e) Aushärten des grünen Preforms bei einer Temperatur von etwa 1.100°C, um ein fertiges Preform herzustellen, in dem der Binder aus einem gesinterten Magnesiumfluorid besteht.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht auf als Verstärkung verwendete Preforms, welche für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer Metallmatrix und des daraus resultierenden verstärkten Metalls eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Preforms, die für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer Metallmatrix aus Magnesium verwendet werden.

[0002] Es ist allgemein bekannt, dass viele Metalle, und insbesondere die sogenannten Leichtmetalle, die im allgemeinen Aluminium, Magnesium und Legierungen dieser Metalle umfassen, obwohl sie viele der Vorteile eines Metalls aufweisen, wie zum Beispiel die Eignung für das Schweißen, und den besonderen Vorteil eines niedrigen Gewichtes haben, trotzdem den Nachteil haben, dass sie relativ niedrige Eigenschaften der Festigkeit haben. In der Vergangenheit wurde dadurch die Verwendbarkeit dieser Metalle eingeschränkt. Eine der Methoden, die vorgeschlagen wurden, um diese Nachteile zu überwinden, bestand darin, die Metalle in Form eines Verbundwerkstoffes einzusetzen, um dadurch zu erreichen, dass dieser Verbundwerkstoff die unzureichenden mechanischen, physikalischen und andere fehlende Eigenschaften mehr als ausgleicht. Übliche Materialien, die in solchen Verbundwerkstoffen als Verstärkung eingesetzt werden, umfassen Kohlenstoff, Graphit, Siliziumkarbid, Titanborid, Borkarbid und Bornitrid.

[0003] JP 02-004935 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Metallmatrixverbundwerkstoffes, bei dem eine Preform hergestellt wird, indem SiC-Fasern in eine Schlämme gegeben werden, die Fluoride der Übergangsmetalle oder des Aluminiums enthält.

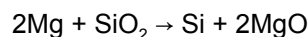
[0004] Techniken, die für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer Metallmatrix verwendet werden, die sowohl aus Aluminium, als auch aus Magnesium hergestellt wird, sind weitgehend bekannt und wurden zum Beispiel in der US 4,279,289, der US 4,715,422 der US 4,995,444 und der US 5,791,397 beschrieben.

[0005] Diese Methoden beinhalten im wesentlichen eine aus zwei Verfahrensschritten bestehende Technik. Im ersten Verfahrensschritt wird ein Preform aus dem Verstärkungsmaterial hergestellt, das mit Hilfe eines Binders zusammengehalten wird. Die üblicherweise verwendeten Binder bestehen aus Keramikwerkstoffen, unter denen Kieselsäureanhydrid wohl das am meisten verwendete Material ist. Das Verstärkungsmaterial wird im allgemeinen in das Bindersystem eingefügt und anschließend gebrannt, um sowohl organische Materialien auszubrennen, welche für die Verbindung mit dem Binder verwendet werden, als auch den Binder in Kieselsäureanhydrid umzuwandeln. Im zweiten Verfahrensschritt wird das

Preform mit dem geschmolzenen Metall vermischt, um einen Verbundwerkstoff herzustellen, wofür üblicherweise das sogenannte Spritzdruckverfahren eingesetzt wird, bei dem das geschmolzene Metall in einer Gussform in das Preform gepresst wird, in welcher das Preform unter einem hohen Druck gehalten wird.

[0006] Obwohl diese Methoden mehr oder weniger erfolgreich im Falle von Aluminium und Aluminiumlegierungen eingesetzt werden können, sind sie weniger erfolgreich, wenn sie für die Herstellung von Verbundwerkstoffen verwendet werden, in denen das Metall aus Magnesium oder einer Magnesium enthaltenden Legierung besteht. Die Schwierigkeiten entstehen aufgrund der Tatsache, dass geschmolzenes Magnesium ein sehr reaktives Material ist, wodurch sich zwei Konsequenzen ergeben.

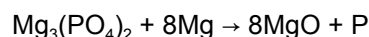
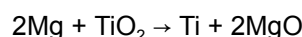
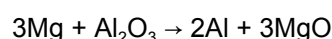
[0007] Die erste Konsequenz besteht darin, dass die Verwendung von Kieselsäureanhydrid als Binder für das Preform fraglich wird, weil die folgende Reaktion eintritt:



[0008] Das gebildete Silizium löst sich in Magnesium, um eine Phase aus Silizium und Magnesium zu bilden, die im allgemeinen keine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des Magnesiummetalls und damit auf den hergestellten Verbundwerkstoff hat. Das Magnesiumoxid entsteht jedoch in Form eines mehr oder minder kristallinen Feststoffes, welcher sich in dem Magnesiummetall nicht lösen kann. Die Anwesenheit dieser Kristalle des Magnesiumoxids hat gezeigt, dass sie eine negative Wirkung auf die gesamten Eigenschaften des Verbundwerkstoffes hat, wenn eine ausreichende Menge davon vorhanden ist. Daher kann man erkennen, dass diese Reaktion deutliche Limitierungen für den Binder des Preform bedeutet, der verwendet werden kann, wenn die Entstehung von Magnesiumoxid verhindert werden soll.

[0009] Die zweite Konsequenz besteht darin, dass vergleichbare Reaktionen ebenfalls bei verschiedenen anderen Materialien auftreten, die üblicherweise entweder als Binder oder Verstärkung verwendet werden.

[0010] Es ist bekannt, dass alle der nachfolgend genannten Reaktionen auftreten können:



[0011] Die Legierung aus Aluminium und Titan mit

dem Magnesium und dem Phosphor wird verdampft. Obwohl das Aluminium und das Titan nur eine geringe oder sogar überhaupt keine Wirkung auf die Eigenschaften des hergestellten Verbundwerkstoffes haben, gilt dies in den ersten beiden Fällen nicht für die Kristalle des Magnesiumoxids, die in allen drei Fällen erzeugt werden. Die Anwesenheit von spröden und schwachen Kristallen des Magnesiumoxids bewirkt, dass der Verbundwerkstoff zur Bildung von Rissen neigt. Man kann ebenfalls erkennen, dass diese Reaktionen wesentliche Einschränkungen für die Materialien bilden, die eingesetzt werden können, um das Magnesium zu verstärken, wenn die Entstehung von Magnesiumoxid vermieden werden soll.

[0012] Es besteht daher der Wunsch nach einem Bindersystem, das für die Herstellung von Preforms verwendet werden kann, die für die Produktion von Verbundwerkstoffen eingesetzt werden können, in denen das verwendete Metall Magnesium oder eine Magnesiumlegierung ist. Außerdem sollte ein solches Bindersystem zweckmäßigerweise in gleicher Weise sowohl für Verstärkungsmaterialien in Form von Partikeln als auch in Form von Fasern verwendbar sein, und es sollte potentiell auch geeignet sein, mit anderen weniger reaktiven Metallen eingesetzt zu werden.

[0013] Mit der vorliegenden Erfindung soll ein Verfahren für die Herstellung eines Preforms für einen Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix aus Magnesium vorgeschlagen werden, in dem ein Bindersystem für das Preform verwendet wird, welches mit dem geschmolzenen Magnesium nicht reagiert, keine unerwünschten Feststoffe in dem das Magnesium enthaltenden Verbundwerkstoff produziert und mit den Verstärkungsmaterialien eingesetzt werden kann, die üblicherweise zusammen mit Magnesium verwendet werden, und nicht die Entstehung von Magnesiumoxid während des Gießprozesses verursacht. Außerdem soll mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren für die Herstellung eines Preforms angeboten werden, das in Verbundwerkstoffen eingesetzt werden kann, in denen das verwendete Metall kein Magnesium ist, wie zum Beispiel in Verbundwerkstoffen, die aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehen.

[0014] So wird im Rahmen einer ersten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung ein Verfahren für die Herstellung eines Preform vorgeschlagen, das in einem Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix verwendet werden kann und das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- (a) Herstellung einer Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial und dem Magnesiumfluorid in einer wässrigen Lösung aus Magnesiumchlorid;
- (b) Einfüllen der Schlämme in eine Gussform;
- (c) Abwarten, bis sich die Schlämme in der Gussform gesetzt hat, um ein geformtes grünes Pre-

form herzustellen;

(d) Trocknen des grünen Preforms, um Wasser zu entfernen, und

(e) Aushärten des grünen Preforms bei einer Temperatur von etwa 1.100° C, um ein fertiges Preform herzustellen, in dem der Binder aus einem gesinterten Magnesiumfluorid besteht.

[0015] Nach einer zweiten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren für die Herstellung eines Verbundwerkstoffs mit einer Metallmatrix vorgeschlagen, welches folgende Verfahrensschritte umfasst:

(a) Herstellung einer Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial und dem Magnesiumfluorid in einer wässrigen Lösung aus Magnesiumchlorid;

(b) Einfüllen der Schlämme in eine Gussform;

(c) Abwarten, bis sich die Schlämme in der Gussform gesetzt hat, um ein geformtes grünes Preform herzustellen;

(d) Trocknen des grünen Preforms, um Wasser zu entfernen, und

(e) Aushärten des grünen Preforms bei einer Temperatur von etwa 1.100° C, um ein fertiges Preform herzustellen, in dem der Binder aus einem gesinterten Magnesiumfluorid besteht;

(f) Einlegen des Preform in eine zweite Gussform; und

(g) Infiltrieren des Preform in der zweiten Gussform mit geschmolzenem Metall, um einen metallischen Verbundwerkstoff herzustellen.

[0016] Nach einer dritten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung wird ein Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix vorgeschlagen, der ein Preform für die Verstärkung enthält, welches mit Hilfe von gesintertem Magnesiumfluorid gebunden ist.

[0017] Vorzugsweise ist das verwendete Metall ein Leichtmetall. Noch bevorzugter besteht das verwendete Metall aus Aluminium, Magnesium oder einer Legierung dieser Metalle. Besonders bevorzugt besteht das verwendete Metall aus Magnesium oder ein Magnesiumlegierung.

[0018] Im Verfahrensschritt (b) wird bevorzugt eine poröse Gussform verwendet.

[0019] Vorzugsweise besteht die in dem Preform verwendete Verstärkung aus mindestens einem Element der Gruppe, die Kohlenstoff, Graphit, Borkarbid, Siliziumkarbid, Titandiborid, Bornitrid und deren Gemische umfasst.

[0020] Vorzugsweise wird im Verfahrensschritt (a) eine aus Partikeln bestehende Verstärkung verwendet. Alternativ kann im Verfahrensschritt (a) eine Verstärkung aus Fasern, Werg oder Whisker verwendet werden. In einer weiteren Alternative kann im Verfahrensschritt (a) eine Mischung aus Partikeln und/oder

Fasern und/oder Werg und/oder Whisker als Verstärkung verwendet werden, so dass man einen hybriden Werkstoff erhält, der mehr als eine Verstärkung in einer oder mehreren physikalischen Formen enthält.

[0021] Vorzugsweise wird im Verfahrensschritt (d) das grüne Preform in einem Ofen luftgetrocknet. Noch bevorzugter wird im Verfahrensschritt (d) das grüne Preform in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 45°C luftgetrocknet.

[0022] Vorzugsweise wird im Verfahrensschritt (g) ein Spritzdruckverfahren durchgeführt.

[0023] In diesen Verfahren wird zuerst eine Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial hergestellt, das zum Beispiel aus Partikeln des Siliziumkarbid besteht, welche in einer Magnesiumchloridlösung mit Magnesiumfluorid vermischt werden. Die Schlämme wird in eine poröse Gussform gegossen, um zum Beispiel ein scheibenförmiges Preform herzustellen, und man wartet dann, bis die Schlämme abgebunden hat. Während dem Prozess der Abbindung wird hydriertes Magnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erzeugt, welches als Binder bei niedrigen Temperaturen dient, um das grüne Preform zusammenzuhalten. Die gegossene Scheibe wird dann luftgetrocknet, üblicherweise durch sanftes Erwärmen in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 45°C. Die Verwendung einer porösen Gussform stellt sicher, dass das Preform in dem Verfahrensschritt der Trocknung gleichmäßig trocknet, ohne dass Risse oder andere Verformungen auftreten. Das hydrierte Magnesiumchlorid verleiht dem grünen Preform eine ausreichende Festigkeit, so dass es mit entsprechender Sorgfalt gut bearbeitet werden kann.

[0024] Das getrocknete Preform wird anschließend bei einer Temperatur von etwa 1.100°C gebrannt. In dem Verfahrensschritt des Brennens zersetzt sich das Magnesiumchlorid und wird im wesentlichen ausgeschieden. Gleichzeitig wird das Magnesiumfluorid gesintert und bindet das Siliziumkarbidpulver, um einen porösen Körper zu bilden. Die dadurch erreichte gebrannte Scheibe ist ebenfalls fest genug, um bearbeitet zu werden.

[0025] Zum Zwecke der Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus einem Magnesiummetall wird das geformte Preform in eine zweite Gussform eingelegt und dann mit geschmolzenem Magnesium oder einer geschmolzenen Magnesiumlegierung infiltriert. Typische Legierungselemente umfassen Aluminium, Beryllium, Calcium, Kupfer, Lithium, Mangan, Metalle aus der Gruppe seltener Erden, Silizium, Silber, Thorium, Zinn, Zink, Zirkon und Yttrium, sowie Kombinationen von solchen Metallen. Vorzugsweise wird die Infiltration des Preform für die Herstellung des gewünschten metallischen Verbundwerkstoffes mit Hilfe des Spritzgussverfahrens durchgeführt.

[0026] Man kann daher erkennen, dass der erfindungsgemäße Binder die Schwierigkeiten vermeidet, welche mit der Verwendung eines Binders zusammenhängen, mit dem das geschmolzene Magnesium reagieren kann. Untersuchungen von Magnesium enthaltenden Verbundwerkstoffen, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, und in denen die Verstärkung aus Siliziumkarbid besteht, haben gezeigt, dass der größte Teil des Magnesiumfluorids mit dem Siliziumkarbid verbunden bleibt. Es zeigt sich, dass ein gewisser Anteil losplatzt und keine erkennbar negative Auswirkung auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes hat.

[0027] Obwohl der Binder aus Magnesiumfluorid, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, in einzigartiger Weise für den Einsatz in Preforms geeignet ist, die später mit geschmolzenem Magnesium oder einer geschmolzenen Magnesiumlegierung infiltriert werden, da er nicht mit ihnen reagiert, so ist er jedoch nicht auf solche Einsätze limitiert. Er ist auch für eine Verwendung mit anderen Metallen geeignet, bei denen das Problem einer Reaktion nicht auftritt, und zwar insbesondere mit Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung eines Preforms für die Verwendung in einem Verbundwerkstoff mit einer Metallmatrix, das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- (a) Herstellung einer Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial und dem Magnesiumfluorid in einer wässrigen Lösung des Magnesiumchlorid;
- (b) Einfüllen der Schlämme in eine Gussform;
- (c) Abwarten, bis die Schlämme in der Gussform abgebunden hat, um ein geformtes grünes Preform herzustellen;
- (d) Trocknen des grünen Preforms, um das Wasser auszuschcheiden, und
- (e) Aushärten des grünen Preforms bei einer Temperatur von etwa 1.100°C, um ein fertiges Preform herzustellen, in dem der Binder aus einem gesinterten Magnesiumfluorid besteht.

2. Verfahren für die Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus Metall, das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- (a) Herstellung einer Schlämme aus dem Verstärkungsmaterial und dem Magnesiumfluorid in einer wässrigen Lösung aus Magnesiumchlorid;
- (b) Einfüllen der Schlämme in eine erste Gussform;
- (c) Abwarten, bis die Schlämme in der Gussform abgebunden hat, um ein geformtes grünes Preform herzustellen;
- (d) Trocknen des grünen Preforms, um Wasser auszuschcheiden, und
- (e) Aushärten des grünen Preforms bei einer Temperatur von etwa 1.100°C, um ein fertiges Preform her-

zustellen, in dem der Binder aus einem gesinterten Magnesiumfluorid besteht;

(f) Einlegen des Preform in eine zweite Gussform; und

(g) Infiltrieren des Preform in der zweiten Gussform mit einem geschmolzenen Metall, um einen metallischen Verbundwerkstoff herzustellen.

3. Verbundwerkstoff aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung mit einem Preform für die Verstärkung, welches mit gesintertem Magnesiumfluorid verbunden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Preform verwendete Verstärkungsmaterial mindestens aus einem Element besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kohlenstoff, Graphit, Siliziumkarbid, Titandiborid, Borkarbid, Bornitrid und deren Gemischen besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Preform verwendete Verstärkungsmaterial mindestens aus einem Element besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Kohlenstoff, Graphit, Siliziumkarbid, Titandiborid, Borkarbid, Bornitrid und deren Gemischen umfasst.

6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Preform verwendete Verstärkungsmaterial mindestens aus einem Element besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Kohlenstoff, Graphit, Siliziumkarbid, Titandiborid, Borkarbid, Bornitrid und deren Gemische umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das im Verfahrensschritt (a) verwendete Verstärkungsmaterial eine physikalische Form hat, die mindestens aus einem Element der Gruppe besteht, die Partikel, Fasern, Werg, Whisker und deren Gemische umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das im Verfahrensschritt (a) verwendete Verstärkungsmaterial eine physikalische Form hat, die mindestens aus einem Element der Gruppe besteht, die Partikel, Fasern, Werg, Whisker und deren Gemische umfasst.

9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das im Verfahrensschritt (a) verwendete Verstärkungsmaterial eine physikalische Form hat, die mindestens ein Element aus einer Gruppe besteht, die Partikel, Fasern, Werg, Whisker und deren Gemische umfasst.

10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Preform eine mit Hilfe von gesintertem Magnesiumfluorid gebundene partikelförmige Verstärkung enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt (b) eine poröse Gussform verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt (b) eine poröse Gussform verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das grüne Preform im Verfahrensschritt (d) in einem Ofen luftgetrocknet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das grüne Preform im Verfahrensschritt (d) in einem Ofen luftgetrocknet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das grüne Preform im Verfahrensschritt (d) in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 45°C luftgetrocknet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das grüne Preform im Verfahrensschritt (d) in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 45°C luftgetrocknet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt (g) ein Spritzdruckverfahren eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen