

(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
26. Oktober 2006 (26.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/111445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/80 (2006.01) **H05B 3/14** (2006.01)
F23Q 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/060896

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2006 (21.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005018268.2 20. April 2005 (20.04.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLONCZYNSKI,
Alexander** [DE/DE]; Dunantstrasse 15, 96049 Bamberg
(DE). **KOEHNE, Martin** [DE/DE]; Wassily-Kandins-
sky-Weg 13, 71679 Asperg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH**;
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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

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: CERAMIC RESISTANCE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER WIDERSTAND UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a ceramic resistance that can be produced from a ceramic green body by pyrolysis or a sintering process. The ceramic resistance contains carbon fibres in order to improve the mechanical and/or electrical properties thereof.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein keramischer Widerstand beschrieben, der durch Pyrolyse oder einen Sintervorgang aus einem keramischen Grünkörper herstellbar ist, wobei der keramische Widerstand zur Verbesserung seiner mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften Kohlenstofffasern enthält.



WO 2006/111445 A1

5

10 Keramischer Widerstand und Verfahren zu dessen Herstellung

Stand der Technik

15 Die Erfindung bezieht sich auf einen keramischen Widerstand und ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie auf eine keramische Heizvorrichtung diesen enthaltend nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

20 Aus der EP 412 428 B1 ist bekannt, dass keramische Verbundkörper aus einem siliciumorganischen Polymer durch eine geeignete Pyrolyse hergestellt werden können. Die dabei resultierenden Keramiken sind jedoch hochporös und zeigen ein oft unkontrolliertes Schwindungsverhalten. Durch Zusatz von Füllstoffen kann der Volumenanteil des Polymers zwar deutlich gesenkt werden, das unbefriedigende Schwindungsverhalten der Keramik bleibt jedoch unverändert. In der EP 412 428 B1 wird vorgeschlagen, als Füllstoff reaktive Füllstoffkomponenten einzusetzen, die mit den bei der Pyrolyse
25 entstehenden Zersetzungsprodukten reagieren.

Aus der DE 195 38 695 C2 ist ein keramischer Widerstand bekannt, der aus einem siliciumorganischen Polymer unter Zusatz eines Füllstoffs hergestellt wird und dessen elektrische Leitfähigkeit durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Molybdändisilicid
30 eingestellt werden kann. Das gefüllte Polymer wird bei 200 °C ausgehärtet und anschließend bei Temperaturen zwischen 800 und 1400 °C pyrolysiert. Der resultierende keramischen Widerstand ist hochtemperaturbeständig; seine Langzeitstabilität ist jedoch begrenzt, da Molybdändisilicid bei höheren Temperaturen von 400 bis 800°C zur Oxidation neigt und die sich dabei bildenden Molybdänoxide zu einer Gefügezerrüttung
35 führen (so genannte Molybdändisilicid-Pest).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen keramischen Widerstand bereitzustellen, der auch im Rahmen von Anwendungen bei höheren Temperaturen eine über lange Zeiträume konstante und ausreichende elektrische Leitfähigkeit zeigt.

5

Vorteile der Erfindung

10

Der keramische Widerstand mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 löst in vorteilhafter Weise die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe. Von besonderem Vorteil ist, dass der keramische Widerstand eine weitgehend frei wählbare elektrische Leitfähigkeit aufweist, die auch im Langzeitbetrieb konstant ist, da sie nicht auf dem Zusatz von Molybdändisilid zur Keramik beruht. Als leitfähige Komponente enthält der keramische Widerstand Kohlenstofffasern. Dabei bewirkt der Zusatz von Kohlenstofffasern eine Verbesserung der elektrischen bzw. thermischen Leitfähigkeit der Keramik. Weiterhin kann deren Festigkeit und Schlagzähigkeit verbessert werden. Die verwendeten Kohlenstofffasern stellen dabei eine kostengünstige Alternative zu den bisher als elektrisch leitfähige Füllstoffe verwendeten Substanzen, wie beispielsweise Metallsiliciden, dar.

15

20

Dem keramischen Widerstand liegt als Zwischenprodukt bei dessen Herstellung ein Grünkörper zugrunde, der seinerseits Kohlenstofffasern oder Kohlenstofffaserprecursoren enthält. Insbesondere bei der Verwendung von Kohlenstofffaserprecursoren ist in vorteilhafter Weise eine kostengünstige Darstellung des keramischen Widerstands möglich, da es sich dabei oftmals um allgemein verfügbare Substanzen handelt.

25

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen keramischen Widerstandes möglich.

30

So ist von Vorteil, dass je nachdem, ob parallel zueinander ausgerichtete Kohlenstofffasern oder Kohlenstofffasern in Form eines Gewebes eingesetzt werden, die resultierenden Eigenschaften des keramischen Widerstandes entscheidend beeinflusst werden können. So führen innerhalb der keramischen Matrix parallel ausgerichtete Kohlenstofffasern zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit des keramischen Widerstands. Werden Kohlenstofffasern in Form eines Gewebes eingesetzt, so verbessert sich insbesondere die Festigkeit bzw. Schlagzähigkeit der Keramik.

35

Weiterhin ist von Vorteil, wenn der Anteil an Kohlenstofffasern im keramischen Material des keramischen Widerstands einen Anteil von 40 Vol. % nicht übersteigt, da sonst eine Formgebung des keramischen Materials mittels kunststofftechnischer Methoden nicht mehr möglich ist.

5 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die verwendeten Kohlenstofffasern mit Bornitrid beschichtet. Auf diese Weise lässt sich die Anbindung der Kohlenstofffasern an die sie umgebende keramische Matrix geeignet einstellen. Eine zu starke Anbindung der Kohlenstofffasern an die Keramik führt ggf. zu einer erhöhten Bruchgefahr.

10 Als Kohlenstofffaserprecursoren in einem dem keramischen Widerstand zugrunde liegenden Grünkörper werden vorzugsweise Polymerfasern eingesetzt. Dabei handelt es sich insbesondere um Polymere auf der Basis von Kohlenwasserstoffen. Weiterhin geeignet sind Polyamide, Polyester, Polyvinylalkohole, Polyimide, Polyetherimide, PEEK, Epoxidharze, Aminharze, Polyurethane, Polyamid-Imide, Cellulose oder deren Derivate sowie Mischungen derselben.

15 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Grünkörper, aus dem der keramische Widerstand hergestellt werden kann, auf der Basis eines siliciumorganischen Polymers ausgeführt. Auf diese Weise kann der Grünkörper durch eine Pyrolyse bei vergleichsweise moderaten Temperaturen in eine entsprechende Keramik überführt werden. Weiterhin ist von besonderem Vorteil, wenn der Grünkörper mindestens ein Pulver eines
20 Metall, einer Legierung oder einer intermetallischen Verbindung enthält, da auf diese Weise eine besonders gute Anbindung der Kohlenstofffasern an die keramischen Anteile der entstehenden Keramik gewährleistet ist. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Nanopulvern der Fall. Weiterhin ist es von Vorteil, die Pyrolyse insbesondere bei einem Druck von 100 bis 200 bar
25 durchzuführen.

Ausführungsbeispiele

30 Der erfindungsgemäße keramische Widerstand ist aus einem keramischen Material gebildet, das Kohlenstofffasern umfasst. Des weiteren können als Bestandteile neben üblichen Hilfsstoffen noch Füllstoffe zur Modifizierung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Widerstandsmaterials vorgesehen sein.

35 Die Kohlenstofffasern können in Form von Lang- oder Kurzfasern oder Geweben sowie als Faserbündel eingesetzt werden. Die Existenz in der Keramik dispergierter Kohlenstofffasern führt

zu einer Verbesserung der elektrischen bzw. thermischen Leitfähigkeit der Keramik sowie insbesondere bei der Verwendung von Kohlenstofffasergewebe zu einer Vergrößerung der Festigkeit und Schlagzähigkeit der Keramik. Werden die Kohlenstofffasern in Form von Faserbündeln in die Keramik eingebettet, so besteht die Möglichkeit, die Faserbündel gezielt elektrisch zu kontaktieren und so elektrische Leiterbahnen mit einem erhöhtem Widerstand innerhalb der elektrisch isolierenden Keramik zu realisieren und diese beispielsweise als Heizelement zu nutzen. Dadurch kann beispielsweise ein elektrischer Heizer auf der Basis einer elektrisch isolierenden Keramik hergestellt werden.

Das keramische Material selbst kann durch Thermolyse elementorganischer polymerer Vorläuferverbindungen (Precursor) gewonnen werden. Derartige Keramiken werden als so genannte Precursorkeramiken bezeichnet. Alternativ kann das keramische Material als klassische Sinterkeramik ausgebildet sein.

Als mögliche Füllstoffe kommen beispielsweise Molybdändisilicid, Siliciumnitrid, Siliciumpulver, Titansilicid, Ceroxid, Bismuthoxid, Bariumoxid, Siliciumcarbid, Borcarbid, Bornitrid, Graphit und/oder Aluminiumoxid in Frage.

Der keramische Widerstand wird durch Wärmebehandlung eines entsprechenden Grünkörpers erzeugt. Wird der keramische Widerstand auf der Basis einer Precursorkeramik ausgeführt, so umfasst der entsprechende Grünkörper als keramische Precursor beispielsweise ein Polysiloxan, Polysilsesquioxan, Polysilazan, Polyborosilazan, Polysilan, Polycarbosilan, ein Aluminoxan, ein metallpulvergefülltes Aminoplast oder Mischungen derselben. Unter einem Aluminoxan wird ein Polysiloxan verstanden bei dem zumindest teilweise Siliciumatome durch Aluminiumatome ausgetauscht sind. Die Integration von Kohlenstofffasern in die zu erzeugende Precursorkeramik kann erfolgen, indem dem keramischen Precursor entweder direkt Kohlenstofffasern zugesetzt werden oder alternativ Vorläuferverbindungen in Form von Kohlenstofffaserprecursor oder in Form von Kohlenstofffaserprecursor enthaltenden Stoffen, die bei der sich anschließenden Wärmebehandlung Kohlenstofffasern bilden.

Als Kohlenstofffaserprecursor eignen sich insbesondere Polymerfasern. Dies sind insbesondere Fasern aus Polymeren auf der Basis von Kohlenwasserstoffen wie Polypropylen, Polystyrol oder Polyethylen, Fasern auf der Basis eines Polyamids wie beispielsweise Aramid, eines Polyesters, eines Polyvinylalkohols, eines Polyimids, ein Polyetherimids, eines Polyetheretherketons (PEEK),

eines Epoxidharzes, eines Aminharzes wie beispielsweise eines Melaminharzes oder Harnstoffharzes, eines Polyurethans, eines Polyamid-Imids, eines Phenolharzes, eines Polyacrylnitrils, eines Pechs, insbesondere eines Mesophasen-Pechs, oder auf der Basis von Cellulose oder deren Derivate wie beispielsweise Acetylcellulose, Viskose, Modal, Cupro oder Acetat/Triacetat (Acetat-Rayon). Insbesondere die Verwendung von Polyacrylnitril ist von Vorteil.

Die genannten Kohlenstofffaserprecursor können dem keramischen Grünkörper zugesetzt werden und wandeln sich bei der nachfolgenden Wärmebehandlung des keramischen Grundkörpers in entsprechende Kohlenstofffasern um. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst die genannten Kohlenstofffaserprecursor oder entsprechende einen Kohlenstofffaserprecursor enthaltende Materialien einer Umwandlung in Kohlenstofffasern zu unterziehen und diese dann dem keramischen Grünkörper zuzusetzen. Beispielhafte Darstellungsweisen für Kohlenstofffasern aus entsprechenden Kohlenstofffaserprecursor sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt.

Ausgangsmaterial	Stabilisierungs- behandlung	Glühbehandlung	Kohlenstoff- ausbeute
Polyvinylalkohol	Luftoxidation bei 200°C	bei 2500°C	ca. 20 Gew. %
Phenolharz	---	bis 900°C	ca. 65 Gew. %
Rayon	HCl; Sauerstoff	bis 1300°C; bis 2900°C	ca. 30 Gew. %; ca. 25 Gew. %
PAN	Oxidation bei 220 – 250 °C	1100 °C	ca. 60 Gew. %
Mesophasen-Pech		1500 °C	ca. 80 Gew. %

Die Einarbeitung der Kohlenstofffaserprecursor bzw. Kohlenstofffasern in den Grünkörper kann in Form eines Zuschlagstoffs erfolgen, der unter die anderen Bestandteile im Rahmen des Herstellungsprozesses untergemischt wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Material des keramischen Widerstands auf der Basis einer Sinterkeramik auszuführen. Dabei wird aus einem keramischen Pulver, das mittels eines sich anschließenden Sinterprozesses in eine entsprechende Keramik überführt werden kann, ein keramischer Schlicker gebildet, aus dem ein entsprechender Grünkörper hergestellt wird. Derartige Keramiken können beispielsweise auf der Basis von Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Mullit, Siliziumnitrid, Borcarbid, Bornitrid, Aluminiumnitrid bzw. Silizium-Aluminium-Oxynitrid (SiAlON) ausgeführt sein.

Um eine gute Anbindung der Kohlenstofffasern an das keramische Material zu gewährleisten, können dem entsprechenden keramischen Grünkörper Substanzen zugesetzt werden, die einerseits stabile Verbindungen mit dem zu erzeugenden keramischen Material als auch mit dem Material der Kohlenstofffasern eingehen. Derartige Substanzen werden insbesondere als Pulver, vorzugsweise als Nanopulver zugesetzt. Als Substanzen eignen sich dabei Elemente oder deren Verbindungen, die bis 1300°C thermisch stabile Verbindungen mit Kohlenstoff bilden und gleichzeitig eine gute Anbindung an die im Anwendungsfall genutzten Keramiken gewährleisten. Dies sind insbesondere Aluminium, Silizium, Eisen, Molybdän und Chrom in elementarer Form bzw. deren Intermetallverbindungen oder Legierungen.

Die Herstellung der Nanopulver erfolgt vorteilhaft durch elektrische Drahtexplosion. Bei Verwendung von Nanopulvern ist bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine hohe Reaktivität zu beobachten.

Die Menge des zugegebenen Metallpulvers richtet sich nach dem gewünschten Grad der Anbindung an die keramische Matrix. Für eine hohe Risszähigkeit des keramischen Verbundwerkstoffes ist eine zu starke oder zu schwache Anbindung der Kohlenstofffasern an die Matrix ungünstig. Eine zu schwache Anbindung zeigt sich im Fehlen einer verstärkenden Wirkung der Fasern. Eine zu starke Anbindung erhöht zwar die Festigkeit des keramischen Materials, verhindert aber nicht einen so genannten katastrophalen Bruch derselben.

Optimal ist eine Anbindung der Kohlenstofffasern an den keramischen Anteil des Widerstandsmaterials in einem Umfang, bei dem die Ausreißkraft (pull-out-force) der Faser, bei der diese von der keramischen Matrix mechanisch abgelöst wird, kleiner ist als die Festigkeit der Matrix. Gleichzeitig sollte die Ausreißkraft so hoch sein, dass ein Riss, wenn er sich um eine

Faser herum ausbreitet und diese dabei aus der keramischen Matrix gerissen wird, durch das Ausreißen so viel an Energie verliert, dass der Rissfortschritt gebremst oder bestenfalls gestoppt wird. Durch diesen Mechanismus kann die Risszähigkeit erheblich gesteigert werden.

5 Eine bessere Anbindung der Kohlenstofffasern an die Precursorkeramik bzw. Sinterkeramik bei geeigneter Wahl des Zuschlagstoffs auch durch Brückenbildung bewirkt werden. Dabei treten die Partikel des Zuschlagstoffs auf der einen Seite mit der Precursorkeramik bzw. Sinterkeramik und auf der anderen Seite mit den Kohlenstofffasern in Kontakt. Als Zuschlagstoff können dabei Halbmatalle, Metalle, Metalllegierungen und Intermetallische Verbindungen verwendet werden,
10 wie bspw. Aluminium, Bor, Silicium, Zirkonium, Molybdändisilicid oder Tantaldisilicid.

Die Ausreißkraft kann durch Zugabe von Metallpulvern bzw. Zuschlagstoffen, wie bereits erwähnt, gesteigert werden. Sie kann jedoch auch gesenkt werden, wenn dies dem Anforderungsprofil entspricht. Eine Verringerung der Ausreißkraft kann beispielsweise durch
15 vollständige oder teilweise Beschichtung der Kohlenstofffaserprecursor bzw. der Kohlenstofffasern mit einem inerten, thermisch beständigen Trennmittel wie zum Beispiel Bornitrid, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Siliciumcarbonitrid, Borcarbonitrid oder Silicium-Bor-Carbonitrid erreicht werden. Dadurch wird eine starke Bindung zwischen keramischer Matrix und Kohlenstofffasern vermieden.

20 Zusätzlich kann die Stärke der Verbindung zwischen den Kohlenstofffasern über den Gehalt an freiem Kohlenstoff eingestellt werden. Dazu wird die Pyrolyse unter einer definierten wasserstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt. Liegen in dem entsprechenden elementorganischen Precursor z.B. Methylgruppen als Kohlenstoffquelle vor, so wird die Konzentration an freiem
25 Kohlenstoff in der resultierenden Keramik über das Methangasgleichgewicht in der Pyrolyseatmosphäre beeinflusst.

Je höher die Wasserstoffkonzentration in der Pyrolyseatmosphäre ist, um so stärker liegt das Gleichgewicht der Methangasreaktion $C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$ auf der Seite des Methans. Durch hohe
30 Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 25 bis 100 Vol.% in der Pyrolyseatmosphäre wird ein Methanmolekül bzw. Methylradikal, das während der Pyrolyse von einem elementorganischen Precursor, der Methylgruppen enthält, abgespalten wird, an einer Zersetzung zu Wasserstoff und Kohlenstoff gehindert und kann so aus der Precursorkeramik heraus diffundieren. Auf diese

Weise kann ein äußerst geringer Gehalt an freiem Kohlenstoff in der resultierenden keramischen Matrix erzielt werden. Durch geringe Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 0 bis 25 Vol.% in der Pyrolyseatmosphäre können dagegen hohe Gehalte an freiem Kohlenstoff von bis zu 5 Vol.% in der resultierenden Keramik erreicht werden.

5

Neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann durch die Zugabe von Kohlenstofffasern bzw. Kohlenstofffaserprecursor auch die elektrische bzw. thermische Leitfähigkeit einer Precursor- bzw. Sinterkeramik verbessert werden.

10

Dies wird beispielsweise erreicht, indem durch die kunststofftechnische Formgebung des Grünkörpers Einfluss auf die Ausrichtung der Fasern innerhalb der resultierenden Keramik genommen wird. Beispielsweise werden durch Spritzgießen des Grünkörpers die Fasern parallel in Strömungsrichtung ausgerichtet. Dadurch wird die thermische und insbesondere die elektrische Leitfähigkeit der resultierenden Keramik anisotrop eingestellt, d.h. bei einer auf

15

Spritzgussprozessen basierenden Keramik weisen die genannten Eigenschaften in Strömungsrichtung des Spritzgusses höhere Werte auf als senkrecht zur Strömungsrichtung.

Nachfolgend sind exemplarisch Beispiele von Grünkörpermaterialien zur Herstellung von mit Kohlenstofffasern verstärkten Precursor- bzw. Sinterkeramiken aufgeführt.

20

Die Ausgangsmaterialien von Precursorkeramiken weisen dabei vorzugsweise folgende allgemeine Zusammensetzung auf:

25

50-80	Vol.%	Polysilsesquioxan (enthält 0 - 3 Gew. % Zirkonacetylacetonat)
0-10	Vol.%	SiC
0-20	Vol.%	Al ₂ O ₃
0-20	Vol.%	MoSi ₂
0-10	Vol.%	Aluminium
0-40	Vol.%	Kohlenstofffaserprecursor (Fasern aus Polyvinylalkohol, Phenolharz, Rayon, PAN oder Mesophasenpech) oder Kohlenstofffasern

30

Nachfolgend ist ein konkretes Ausführungsbeispiel einer kohlenstofffaserverstärkten Precursorkeramik aufgeführt:

66	Vol. %	Polysilsesquioxan (MK-Harz, Wacker AG, Burghausen Deutschland)
1	Vol. %	Zirkonacetylacetonat (AlfaAesar Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe, DE)
8	Vol. %	SiC (UF 05, HCStarck, Goslar, Deutschland)
6	Vol. %	Al ₂ O ₃ (Nabalox NO 713-10, Nabaltec GmbH, Schwandorf, Deutschland)
10	Vol. %	MoSi ₂ (Grade B, HCStarck, Goslar, Deutschland)
3	Vol. %	Aluminium (Alex, Argonide, Sanford, USA)
6	Vol. %	Phenolharzfaser (KF-02 BT, Kynol Europa GmbH, Deutschland)

Die optimale Menge des Metallpulvers, hier Aluminium, in den beispielhaft aufgeführten keramischen Ausgangsmaterialien wird im wesentlichen nach folgendem Zusammenhang bestimmt.

Durch Oxidation des Metallpulvers, hier Aluminiums, während der Pyrolyse des keramischen Ausgangsmaterials wird der Precursorkeramik soviel Sauerstoff entzogen, dass die verbleibende Menge der Elemente Si, O und C, die aus einem elementorganischen Precursor stammen, in der Precursorkeramik rechnerisch nur noch als SiO₂ und SiC vorliegen können und somit zumindest rechnerisch kein freier Kohlenstoff in der Keramik existieren sollte oder sogar ein Kohlenstoffunterschuss vorliegt. Auf diese Weise wird eine Reaktion der während der Wärmebehandlung entstehenden Precursorkeramik mit den aus dem Kohlenstofffaserprecursor gebildeten und /oder zugesetzten Kohlenstofffasern erzwungen.

Die Herstellung des keramischen Ausgangsmaterials erfolgt allgemein, indem die pulverförmigen Ausgangssubstanzen in einen Behälter eingewogen und in einem Mischer des Typs Schnellläufer gemischt werden. Anschließend wird die Masse vorzugsweise in einem Knetextruder aufbereitet. Eine Formgebung der Masse kann durch Pressen, Spritzpressen, Spritzgießen oder ein anderes kunststofftechnisches Formgebungsverfahren erfolgen. Wird die Formgebung durch ein Warmpressen vorgenommen, so umfasst dieser Prozess beispielsweise die folgenden Verfahrensschritte:

- Eine Matrice wird mit Ölsäure als Trennmittel behandelt

- Einwiegen von ca. 20g der pulverförmigen Ausgangssubstanzen in die Matrize (5 cm * 5 cm)
- Pressen mit einer Warmpresse 30 min. bei ca. 150°C bei 200 bar
- Abkühlen auf Raumtemperatur
- Entformen

5

Nach der Formgebung wird das Formteil bzw. der Grünkörper unter einer Argonatmosphäre pyrolysiert. Dabei wird durch thermische Zersetzung des elementorganischen Precursors eine Precursorkeramik erzeugt. Die Pyrolyse kann beispielsweise unter nachfolgend aufgeführten Bedingungen erfolgen:

10

Ofen:	Typ HTK8 (Fa. Gero GmbH, Deutschland)
Atmosphäre:	Argon 4.9
Volumenstrom:	0,6 l/h
Aufheizgeschwindigkeit	100 K/min bis 1300°C erreicht sind
Pyrolyse	2h bei 1300°C
Abkühlungsgeschwindigkeit:	300K/min bis Raumtemperatur erreicht ist

15

20

Abschließend erfolgt vorzugsweise eine Wärmebehandlung an Luft zur Nachverdichtung und zum Aufbau einer Oxidschicht auf der Precursorkeramikoberfläche. Dies erfolgt beispielsweise unter Einhaltung folgender Parameter:

Ofen:	Typ HTRH (Fa. Gero GmbH, Deutschland)
Aufheizgeschwindigkeit:	100K/min bis 1300°C erreicht sind
Pyrolyse	2h bei 1300°C
Abkühlungsgeschwindigkeit:	300K/min bis Raumtemperatur erreicht ist

25

30

Nachfolgend sind weiterhin exemplarisch Beispiele von Grünkörpermaterialien zur Herstellung von mit Kohlenstofffasern verstärkten Sinterkeramiken aufgeführt. Die Ausgangsmaterialien der entsprechenden Sinterkeramiken weisen dabei vorzugsweise folgende allgemeine Zusammensetzung auf:

58 - 98	Vol.%	Keramisches Pulver (bspw. Siliziumnitrid)
1 - 5	Vol.%	Sinterhilfsmittel (bspw. Yttriumoxid)
0,5 - 4	Vol.%	Füllstoff (bspw. Aluminiumoxid)
3 - 40	Vol.%	Kohlenstoffaservorläufer oder Kohlenstofffaser

5

Neben dem aufgeführten Sinterhilfsmittel können auch Sinterhilfsmittel wie Verbindungen der Seltenen Erden oder Magnesiumoxid eingesetzt werden.

Nachfolgend ist ein konkretes Ausführungsbeispiel einer kohlenstofffaserverstärkten Sinterkeramik aufgeführt:

10

87,5	Vol.%	Siliziumnitrid (Grade M 11, HCStarck GmbH, Goslar, Deutschland)
4,5	Vol.%	Yttriumoxid (Grade C, HCStarck GmbH, Goslar, Deutschland)
1	Vol.%	Aluminiumoxid (Ceralox SPA-TMXX3, Sasol Inc., USA)
7	Vol.%	Phenolharzfaser (KF-02 BT, Kynol Europa GmbH, Deutschland)

15

Die Herstellung des keramischen Ausgangsmaterials erfolgt allgemein, indem die pulverförmigen Ausgangssubstanzen in einer Kugelmühle vermischt werden. Anschließend wird eine spritzgießfähige Ausgangsmischung durch Zusatz eines geeigneten Polymers als Kohlenstoffaservorläufer erzeugt. Dazu werden die Pulver und das Polymer in einem Knetter unter Schutzgas bei ca. 180°C geknetet. Danach erfolgt die Formgebung durch Spritzguß.

20

Die nachfolgende Thermolyse des so erzeugten Grünkörpers erfolgt beispielsweise in einem ersten Schritt bei ca. 900°C in einer Stickstoffatmosphäre. Dabei erfolgt eine Zersetzung der Polymeren (Entbinderung). Gleichzeitig findet eine Vorsinterung statt. Die eigentliche Sinterung erfolgt vorzugsweise drucklos in einer Stickstoffatmosphäre bei ca. 1750°C für ungefähr 2 Stunden. Abschließend wird optional ein Gasdrucksintern bei ca. 200 bar in einer Stickstoffatmosphäre bei ca. 1900°C für annähernd 2 Stunden durchgeführt.

25

Der erfindungsgemäße keramische Widerstand ist beispielsweise als Heizelement für Glühstiftkerzen, Flammkerzen oder keramische Sensorelemente geeignet sowie für Hochtemperaturanwendungen.

30

5

10

Ansprüche:

15

1. Keramischer Widerstand, der durch Pyrolyse oder einen Sintervorgang aus einem keramischen Grünkörper herstellbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Widerstand zur Verbesserung seiner mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften Kohlenstofffasern enthält.

20

2. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstofffasern ein Gewebe bilden.

25

3. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstofffasern parallel zueinander ausgerichtet sind.

4. Keramischer Widerstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Kohlenstofffasern im keramischen Material des Widerstandes > 0 und < 40 Vol.% ist.

30

5. Keramischer Widerstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstofffasern mit Bornitrid beschichtet sind.

35

6. Keramischer Widerstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Material des Widerstandes frei von Siliciden des Molybdäns, Tantals oder Titans ist.

7. Grünkörper zur Herstellung eines keramischen Widerstandes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper Kohlenstofffasern oder mindestens einen Kohlenstofffaserprecursor enthält.

5 8. Grünkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstofffaserprecursor Polymerfasern umfasst.

10 9. Grünkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerfaser ein Polymer auf der Basis von Kohlenwasserstoffen, ein Polyamid, ein Polyester, ein Polyvinylalkohol, ein Polyimid, ein Polyetherimid, ein PEEK, ein Epoxidharz, ein Aminharz, ein Polyurethan, ein Polyamid-Imid, ein Polyacrylnitril, ein Phenolharz, ein Teerderivat, Cellulose bzw. deren Derivate oder Mischungen derselben enthält.

15 10. Grünkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein siliciumorganisches Polymer auf der Basis eines Polysiloxans oder eines Polysilsesquioxans enthalten ist.

20 11. Grünkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das siliciumorganische Polymer ein Polysilazan, ein Polycarbosilan oder ein Polysilan enthält.

12. Grünkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Pulver eines Metall, einer Legierung oder einer intermetallischen Verbindung enthalten sind.

25 13. Grünkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver ein Nanopulver ist.

30 14. Verfahren zur Herstellung eines keramischen elektrischen Widerstands nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein Grünkörper nach einem der Ansprüche 8 bis 13 erzeugt wird und in einem zweiten Schritt dieser einer Hitzebehandlung unterzogen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung des Grünkörpers eine Formgebung mittels Spritzguss erfolgt.

35 16. Keramische Heizvorrichtung, insbesondere Glühstiftkerze, mit einer Widerstandsleiterbahn, die über elektrische Anschlüsse mit einer Spannungsquelle

elektrisch kontaktiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass als Widerstandsleiterbahn ein keramischer Widerstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7 vorgesehen ist.

- 5 17. Keramische Heizvorrichtung, insbesondere Glühstiftkerze, mit einer Widerstandsleiterbahn, die über elektrische Anschlüsse mit einer Spannungsquelle elektrisch kontaktiert ist und von einer elektrischen Isolierung aus einem keramischen Material zumindest teilweise umgeben ist, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrische Isolierung ein keramischer Widerstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7 vorgesehen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/060896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 2006/00 F23Q7/00 H05B3/14

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)
C04B F23Q H05B

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 33 961 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 10 February 2005 (2005-02-10) das ganze Dokument, insbesondere 1. Zeile, Absatz 0007 und Absätze 0026-0028, 0004 und 0025	1,4,6,7, 10-17
X	EP 1 496 033 A (NGK INSULATORS, LTD) 12 January 2005 (2005-01-12) claim 25; examples	1,4,6,7, 14,16
X	EP 0 372 381 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13 June 1990 (1990-06-13) page 4, line 57 - page 5, line 1; example 1	1,2,6,7, 11,14
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier 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

21 June 2006

Date of mailing of the international search report

28/06/2006

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

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060896

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 536 866 A (NORITAKE CO., LIMITED; NIIHARA, KOICHI) 14 April 1993 (1993-04-14) example 1 -----	1,3,6-9, 11,14
X	EP 0 623 571 A (TONEN CORPORATION) 9 November 1994 (1994-11-09) page 11, line 47 - page 12, line 28; examples 1,4,7 -----	1-3,5-9, 11,14
X	US 4 540 674 A (WATANABE ET AL) 10 September 1985 (1985-09-10) examples; tables -----	1,4,6,7, 14
X	GB 1 305 910 A (ROGER FRANK CO AND ROLAND JOHN LUMBY) 7 February 1973 (1973-02-07) the whole document -----	1,6,7,14
X	GB 1 264 476 A (STANLEY BERRY TURNER AND PETER BRUNO KAHN) 23 February 1972 (1972-02-23) claims -----	1,3,6,7, 14
X	EP 1 248 045 A (NGK SPARK PLUG COMPANY LIMITED) 9 October 2002 (2002-10-09) das ganze Dokument, insbesondere die Absätze 0051-0054 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060896

Patent document report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10333961	A1	10-02-2005	WO 2005014503 A1 EP 1651583 A1	17-02-2005 03-05-2006
EP 1496033	A	12-01-2005	JP 2005041765 A US 2005014628 A1	17-02-2005 20-01-2005
EP 0372381	A	13-06-1990	CA 2004406 A1 CN 1044273 A DE 3840781 A1 JP 2188471 A	03-06-1990 01-08-1990 07-06-1990 24-07-1990
EP 0536866	A	14-04-1993	DE 69203069 D1 DE 69203069 T2 DE 536866 T1 JP 2704332 B2 JP 5105521 A KR 230621 B1 US 5376599 A	27-07-1995 29-02-1996 04-11-1993 26-01-1998 27-04-1993 15-11-1999 27-12-1994
EP 0623571	A	09-11-1994	WO 9412448 A1 US 5459114 A	09-06-1994 17-10-1995
US 4540674	A	10-09-1985	DE 3329250 A1 JP 59152269 A	09-08-1984 30-08-1984
GB 1305910	A	07-02-1973	AT 294669 B CH 530348 A DE 2037395 A1 FR 2053222 A5 JP 50000721 B NL 7010925 A SE 340239 B	25-11-1971 15-11-1972 11-02-1971 16-04-1971 11-01-1975 01-02-1971 08-11-1971
GB 1264476	A	23-02-1972	NONE	
EP 1248045	A	09-10-2002	JP 2002299012 A US 2002175156 A1	11-10-2002 28-11-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060896

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/80 F23Q7/00 H05B3/14

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B F23Q H05B

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 33 961 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 10. Februar 2005 (2005-02-10) das ganze Dokument, insbesondere 1. Zeile, Absatz 0007 und Absätze 0026-0028, 0004 und 0025	1,4,6,7, 10-17
X	EP 1 496 033 A (NGK INSULATORS, LTD) 12. Januar 2005 (2005-01-12) Anspruch 25; Beispiele	1,4,6,7, 14,16
X	EP 0 372 381 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13. Juni 1990 (1990-06-13) Seite 4, Zeile 57 - Seite 5, Zeile 1; Beispiel 1	1,2,6,7, 11,14
	----- -/--	

☒ 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
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2006

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/06/2006

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

Munro, B

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Katego	j der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 536 866 A (NORITAKE CO., LIMITED; NIIHARA, KOICHI) 14. April 1993 (1993-04-14) Beispiel 1 -----	1,3,6-9, 11,14
X	EP 0 623 571 A (TONEN CORPORATION) 9. November 1994 (1994-11-09) Seite 11, Zeile 47 - Seite 12, Zeile 28; Beispiele 1,4,7 -----	1-3,5-9, 11,14
X	US 4 540 674 A (WATANABE ET AL) 10. September 1985 (1985-09-10) Beispiele; Tabellen -----	1,4,6,7, 14
X	GB 1 305 910 A (ROGER FRANK CO AND ROLAND JOHN LUMBY) 7. Februar 1973 (1973-02-07) das ganze Dokument -----	1,6,7,14
X	GB 1 264 476 A (STANLEY BERRY TURNER AND PETER BRUNO KAHN) 23. Februar 1972 (1972-02-23) Ansprüche -----	1,3,6,7, 14
X	EP 1 248 045 A (NGK SPARK PLUG COMPANY LIMITED) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) das ganze Dokument, insbesondere die Absätze 0051-0054 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060896

Im Recherchenbericht angetragenes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10333961 A1	10-02-2005	WO 2005014503 A1 EP 1651583 A1	17-02-2005 03-05-2006
EP 1496033 A	12-01-2005	JP 2005041765 A US 2005014628 A1	17-02-2005 20-01-2005
EP 0372381 A	13-06-1990	CA 2004406 A1 CN 1044273 A DE 3840781 A1 JP 2188471 A	03-06-1990 01-08-1990 07-06-1990 24-07-1990
EP 0536866 A	14-04-1993	DE 69203069 D1 DE 69203069 T2 DE 536866 T1 JP 2704332 B2 JP 5105521 A KR 230621 B1 US 5376599 A	27-07-1995 29-02-1996 04-11-1993 26-01-1998 27-04-1993 15-11-1999 27-12-1994
EP 0623571 A	09-11-1994	WO 9412448 A1 US 5459114 A	09-06-1994 17-10-1995
US 4540674 A	10-09-1985	DE 3329250 A1 JP 59152269 A	09-08-1984 30-08-1984
GB 1305910 A	07-02-1973	AT 294669 B CH 530348 A DE 2037395 A1 FR 2053222 A5 JP 50000721 B NL 7010925 A SE 340239 B	25-11-1971 15-11-1972 11-02-1971 16-04-1971 11-01-1975 01-02-1971 08-11-1971
GB 1264476 A	23-02-1972	KEINE	
EP 1248045 A	09-10-2002	JP 2002299012 A US 2002175156 A1	11-10-2002 28-11-2002