(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
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C22C 1/10, C04B 41/51

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008231

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2003 (25.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 751.5 10. August 2002 (10.08.2002) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BOLDIN, Jürgen** [DE/DE]; Göttinger Weg 3, 89275 Elchingen (DE). **HAUG, Tillmann** [DE/DE]; Sattlerstrasse 27, 89264 Weissenhorn (DE). **RAUSCHER, Steffen** [DE/DE]; Wengertweg 5, 71116 Gärtringen (DE). **SCHEYDECKER, Michael** [DE/DE]; Meisenweg 1, 89278 Nersingen (DE). **WEISSKOPF, Karl** [DE/DE]; Anemonenweg 4, 73635 Rudersberg (DE).

(74) Anwälte: **BRÜCKNER, Ingo** usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, IPM C 106, 70546 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaat *(national)*: US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A COMPONENT, COMPONENT AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BAUTEILS, BAUTEIL UND VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a component, which contains an intermetallic/ceramic composite material, involving the following method steps: producing a mixture consisting of at least one reactive constituent, whereby the reactive constituent contains titanium oxide; producing a ceramic preform from the mixture; whereby the ceramic preform has an open porosity ranging from 46 % to 60 %; placing the ceramic preform into a pressure die-casting tool; pressure-infiltrating the ceramic preform with aluminum or with an aluminum alloy to form an aluminum/ceramic composite material, whereby the aluminum alloy contains less than 7.3 % by weight of silicon; heat treating the aluminum/ceramic composite material above 500 °C in order to transform it into an intermetallic/ceramic composite material.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, das einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff, umfasst und folgende Verfahrensschritte einschliesst: • Herstellen einer Mischung aus mindestens einer reaktiven wobei die reaktive Komponente Titanoxid umfasst, • Herstellung einer keramischen Preform aus der Mischung, • wobei die keramische Preform eine offene Porosität zwischen 46 % und 60 % aufweist, • Einlegen der keramischen Preform in ein Druckgiesswerkzeug, • Druckinfiltrieren der keramischen Preform mit Aluminium oder einer Aluminiumlegierung zu einem Aluminium-Keramik-Verbundmaterial, wobei die Aluminiumlegierung weniger als 7,3 Gew. % Silizium aufweist, • Wärmebehandlung des Aluminium-Keramik-Verbundmaterials oberhalb 500°C zur Umwandlung in einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff.

WO 2004/022802 A1

Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, Bauteil und Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils umfassend einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoffs nach Anspruch 1 sowie ein Bauteil umfassend einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff nach dem Oberbegriff von Anspruch 16 sowie eine Verwendung des Bauteils nach Anspruch 20.

Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoffe, wie sie z. B. in der DE 197 50 599 A1 beschrieben werden, basieren in der Regel auf eine Druckinfiltration einer porösen keramischen Preform durch ein flüssiges Metall, wobei das flüssige Metall in einer Reaktion Komponenten der Preform in intermetallische Phasen umwandelt.

Diese intermetallischen Phasen sind meistens hochtemperaturbeständig, verschleißbeständig und weisen eine hohe Oxidationsresistenz auf.

Für einige Anwendungen, z. B. als Bremse besitzen diese Werkstoffe jedoch eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit, was u. a. zu hohen Wärmespannungen führt. Zudem belastet eine hohe Reaktivität zwischen Infiltrationsmetall (meistens Aluminium) und Preform wie im Beispiel der DE 197 50 599 A1 die Standzeit der Druckgießwerkzeuge, was zu erhöhten Produktionskosten führt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit einem Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff und ein derartiges Bauteil bereitzustellen, das bei Hochtemperaturbelastung geringere Wärmespannungen aufweist, und in der Herstellung einen geringeren Werkzeugverschleiß verursacht.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, in einem Bauteil nach Anspruch 15, sowie in einer Verwendung nach Anspruch 20.

Das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 umfasst folgende Schritte:
Mindestens eine reaktive Komponente wird mit Hilfsstoffen gemischt. Die reaktive Komponente besteht zumindest teilweise aus Titanoxid. Hilfsstoffe können hierbei Bindemittel, Füllstoffe, Lösungsmittel oder anorganische Zusatzstoffe sein. Aus dieser Mischung wird auf an sich bekannte Weise eine poröse keramische Preform hergestellt. Die Preform weist eine offene Porosität zwischen 46 % und 60 % auf. Die Preform wird in ein Druckgiesswerkzeug eingelegt und mit einer Aluminiumlegierung (im Folgenden Aluminium genannt) unter Druck infiltriert. Durch die Infiltration wird ein Aluminium-Keramik-Verbundmaterial erzeugt, das im Folgenden vereinfacht PKI (poröse Keramik Infiltration) genannt wird. Das PKI-Material wird anschließend einer Temperaturbehandlung unterzogen.

Das PKI-Material kann zur Ausbildung von funktionalen Bereichen eines Bauteils bereichsweise von Aluminium umgeben sein.

Die Temperaturbehandlung wird in zweckmäßiger Weise so geführt, dass das Aluminium zumindest teilweise aufschmilzt und mit dem Titanoxid, bzw. mit den möglichen weiteren reaktiven Komponenten reagiert (Umsetzungsreaktion). Eine Umsetzungsreaktion unterhalb der Solidustemperatur des Aluminiums ist grundsätzlich thermodynamisch möglich, jedoch langwierig. Als Reaktionsprodukte entstehen Titanaluminide und Aluminiumoxid.

Der Reaktionsverlauf der Umsetzungsreaktion ist neben der reaktiven Komponente der Preform von der Zusammensetzung der Aluminiumlegierung abhängig. Es hat sich gezeigt, dass ein Siliziumanteil in der Aluminiumlegierung die Bildung von reinen Titanaluminiden behindert. Zudem wird durch das Silizium ein spontaner unkontrolliert ablaufender Reaktionsablauf begünstigt. Aus gießtechnischen Gründen ist eine vollständig siliziumfreie Aluminiumlegierung schwer zu realisieren, der Siliziumanteil in der Legierung sollte jedoch nicht mehr als 7,3 Gew. % betragen. Dies entspricht dem Siliziumanteil einer AlSi7Mg-Legierung. Bevorzugt liegt der Siliziumanteil jedoch geringer als 2 Gew. %, besonders bevorzugt geringer als 1 Gew.%.

Die nichtreaktiven Komponenten verhalten sich während der Reaktion weitgehend inert. Das entstandene Material ist ein Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff, im Folgenden vereinfachend IMC (intermetallic Composite) genannt.

Die Preformporosität zwischen 46 % und 60 % ist für eine vollständige Infiltration der Preform besonders geeignet. Bei niedrigeren Porositäten neigt die Preform beim Infiltrieren zum Verstopfen, bei höheren Porositäten weist die Preform möglicherweise keine ausreichende Festigkeit für die Druckinfiltration auf.

Durch die Porosität der Preform wird die Aluminiummenge festgelegt, die für die Umsetzungsreaktion zur Verfügung steht. Das stöchiometrische Verhältnis des Aluminiums zur reaktiven Komponente der Preform bestimmt die Reaktionsprodukte der Umsetzungsreaktion und die Eigenschaften des IMC-Werkstoffs. Die relativ hohe Porosität der Preform führt auch im Vergleich zum Stand der Technik zu einem erhöhten Anteil an Metallischen oder intermetallischen Phasen, wodurch die Wärmleitfähigkeit des IMC-Materials steigt und Wärmespannungen reduziert werden.

Zur weiteren Unterdrückung der Reaktivität während der Druckinfiltration kann die Preform eine zusätzliche nichtreaktive, anorganische Komponente aufweisen. Während der Druckinfiltration, die in der Regel weniger als 1 s andauert, findet somit keine autokatalytische (sich selbst aufrechterhaltende) Reaktion zwischen den Komponenten statt und somit wird das Druckgießwerkzeug nicht durch zusätzliche Reaktionswärme belastet.

Zusätzlich führen die nichtreaktiven Komponenten zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit des IMC-Werkstoffs, was einen Aufbau von Thermospannungen bei hohen Betriebstemperaturen nachhaltig reduziert. Vorteilhafte nichtreaktive Komponenten mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit sind Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid. Auch verschiedene Metalle oder intermetallische Verbindungen können als nichtreaktive Komponenten zugefügt werden. Der Anteil der nichtreaktiven Komponenten liegt bevorzugt zwischen 5 % und 35 %.

Die Reaktivität zwischen der Preform und dem Metall wird während der Infiltration weiter verringert, wenn die reaktive Komponente Titanoxid (TiO_2) in ihrer Rutilmodifikation vorliegt. Die Rutilmodifikation des TiO_2 ist weniger reaktiv als eine Anastasmodifikation des TiO2.

Unter Druckgießen wird jedes Gießverfahren verstanden, dass unter erhöhtem Druck in einer metallischen Dauergießform durchgeführt wird. Die metallische Dauergießform wird entsprechend Druckgießwerkzeug genannt.

Eine bevorzugt Herstellung der keramischen Preform umfasst folgende Schritte:

- Mischen der Komponenten, gegebenenfalls Zugabe von Bindemitteln und Füllstoffen (Porosierungsmittel)
- sprühgranulieren des gemischten Pulvers,
- uniaxiales Pressen zu einem Grünkörper,
- gegebenenfalls entbindern des Grünkörpers.

Insbesondere das Sprühgranulieren führt in einer kostengünstigen Weise zu einem rieselfähigen Pulver, das sich wiederum sehr gut in dem kostengünstigen Pressverfahren des uniaxialen Pressens verarbeiten lässt. Füllstoffe dienen zur Einstellung der gewünschten Porosität der Preform. Bindemittel können gegebenenfalls auch zur Einstellung der Porosität geeignet sein.

Besonders rieselfähig und somit gut pressfähig wird das Pulver, wenn es nach dem Sprühgranulieren Aggregate aufweist, die Durchmesser zwischen 50 µm und 120 µm aufweisen. Unter Aggregaten werden hierbei feste, poröse, jedoch nicht chemisch gebundene Anhäufungen von einzelnen Pulverpartikeln verstanden. Die Pulverpartikel haben üblicherweise einen Durchmesser zwischen 0,5µm und 5 µm.

Bei der Zugabe von verschiedenen zusätzlichen Komponenten wie z. B. von Fasern kann diese in zweckmäßiger Weise nach dem Sprühgranulieren im trockenen Zustand erfolgen.

Für ein besseres Handling kann die Preform bei einer Temperatur zwischen 900 °C und 1200 °C bevorzugt zwischen 1000 °C und 1100 °C gesintert werden.

Der Porendurchmesser der Preform beträgt zwischen 0,5 µm und 4 µm. Dieser Bereich ist günstig für das Fließverhalten des Aluminiums während der Infiltration.

Die offene Porosität der Preform liegt zwischen 46 % und 60 %, bevorzugt zwischen 52 % und 58 %. Zur Einstellung der gewünschten Porosität können Füllstoffe dem Grünkörper beigegeben werden, die nach dem Entbindern Poren hinterlassen.

Zu Erzielung eines pseudoplastischen Verhaltens des IMC-Werkstoffs können der Mischung metallische oder nichtmetallische Verstärkungsfasern beigefügt werden (im Folgenden zusam-

menfassend Fasern genannt). Werden metallische Fasern beigefügt, bestehen diese bevorzugt aus einer Kupfer-, Nickel, Eisen oder Titan-Legierung. Die Fasern können auch zum Schutz während der Reaktion eine Beschichtung aufweisen. Ein guter Verstärkungseffekt stellt sich mit Fasern von einer Länge zwischen 6 mm und 20 mm ein.

Fasern die eine Wellen-, Spiral- oder Zick-Zack-Geometrie aufweisen können sich im Verbundwerkstoff besser verankern und tragen somit zur Festigkeitssteigerung bei.

Die Temperatur des Aluminiums in einem Gießreservoir beträgt zwischen 500 °C und 730 °C, bevorzugt zwischen 600 °C und 700 °C. Niedrigere Temperaturen können zu einem vorzeitigen Erstarren der Schmelzen und zu einer unzureichenden Infiltration führen, höhere Temperaturen fördern eine unerwünschte, spontanen Reaktion zwischen Preform und Aluminium im Druckgießwerkzeug. Grundsätzlich ist bei geeigneter Temperierung der Preform und der Gießvorrichtung auch eine Infiltration des Aluminiums im thixotropen Zustand möglich.

Die Wärmebehandlung des PKI-Materials, die zur Umwandlung zum IMC-Werkstoff führt (Umsetzungsreaktion), findet bevorzugt zwischen 500 °C und 1000 °C, bevorzugt zwischen 580°C und 800°C statt. Aufheizraten und Haltezeiten hängen hierbei von der stöchiometrischen und mikrostrukturellen Zusammensetzung des PKI-Werkstoffes ab. Die Heizdauer in diesem Temperaturbereich liegt zweckmäßiger Weise zwischen 1 h und 8 h.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe besteht in einem Bauteil mit einem Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff (IMC) nach Anspruch 16. Dieser Werkstoff umfasst mindestens ein Titanaluminid und Aluminiumoxid (Al2O3) und weist einen Aluminiumanteil zwischen 40 % und 54 % auf. Der Aluminiumanteil in Volumen % ist bezogen auf eine keramische Ausgangsmischung, die mit dem Aluminiumanteil zu dem Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff umgesetzt wird. Der Aluminiuman-

teil kann gebunden z. B. im Al2O3 oder als Aluminiumlegierung vorliegen. Insgesamt beträgt ein Siliziumanteil weniger als 2 % des Aluminiumanteils. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit dieses Werkstoffes beträgt mehr als 15 W/mK, insbesondere mehr als 25 W/mK, besonders bevorzugt mehr als 30 W/mK. Die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit wirkt sich positiv auf die Wärmespannungen des Materials aus.

Ein geringer E-Modul des Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoffs und ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient (zwischen 7 x 10^{-6} K^{-1} und 13 x 10^{-6} K^{-1}) wirken sich ebenfalls positiv auf Thermospannungen aus, die bei erhöhten Betriebstemperaturen auftreten.

Das Bauteil kann vollständig oder teilweise aus dem IMC-Werkstoff bestehen. In einer Ausführungsform der Erfindung weist das Bauteil neben dem IMC-Werkstoff Aluminium-Bereiche auf. Somit ist es möglich auf unterschiedliche Werkstoffanforderung in bestimmten Bauteilbereichen einzugehen.

Besonders geeignet ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Bauteils als Bremsschiebenreibring oder als Bestandteil eines mechanischen Laders, da so die Hochtemperaturbeständigkeit und die Verschleißbeständigkeit des IMC-Werkstoff besonders genutzt werden können.

Vorteilhafte Ausgestaltungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen und der einzigen Figur näher erläutert.

Dabei zeigt:

Fig. 1, eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung eines IMC-Werkstoffs.

Beispiel 1

Das erfindungsgemäße Verfahren, dass in einer vorteilhaften Ausführungsform in Fig. 1 dargestellt ist umfasst folgende Schritte.

Es wird eine Mischung aus 80 % Titanoxid in der Rutilmodifikation 20 Vol. % AlN gemischt. Die mittlere Korngröße beider Komponenten liegt bei etwa 3 μm. Hinzu kommen zusammen etwa 10 Vol % Bindemittel Polyvinylalkohol, Füllstoffe und Lösungsmittel (in der Regel Wasser). Als Füllstoff können z. B. Polyclycole oder Cellulosederivate verwendet werden. Gegebenenfalls können der Mischung noch weitere organische Hilfsstoffe oder weitere keramische Komponenten wie beispielsweise Al2O3 zugegeben werden.

Die wässrige Mischung wird sprühgranuliert, wobei sie in einen Sprühturm in einen Heißluftstrahl eingedüst werden. Es entstehen hierbei weiche Aggregate, die einen Durchmesser von etwa 90 μm aufweisen. Die Verbindung der Aggregate beruht auf Verzahnung und auf Adhäsion. Die Größe der Aggregate wirkt sich vorteilhaft auf die Rieselfähigkeit und die Pressfähigkeit des Pulvers aus. Die Bindung der Aggregate ist derart eingestellt, dass sie bei einem folgenden Pressvorgang zerfallen.

Das Sprühgranulat wird in eine ringförmige Pressform eingerüttelt, wobei durch das Rütteln (Vibration) das Granulat verdichtet wird. Ein Pressstempel wird mit einem Pressdruck von etwa 500 bar in die Pressform gedrückt. Nach dem Herausfahren des Pressstempels wird ein ringförmiger Grünkörper entformt.

Der Grünkörper wird bei etwa 400 °C an Luft entbindert, wobei die Bindemittel und die Füllstoffe thermisch zersetzt werden und in Form von flüchtigen Komponenten aus dem Grünkörper entweichen. Die Entbinderung kann je nach verwendeten Binde-

mittel oder Füllstoffen auch unter inerter Atmosphäre z. B. unter Stickstoff erfolgen. Der entbinderte Grünkörper wird nun als Preform bezeichnet.

Zur besseren Weitehrbehandlung wird die Preform bei 1000 °C unter Stickstoff gesintert. Die Sinterung kann auch unter Luft erfolgen, es muss jedoch dabei berücksichtigt werden, dass bei Beimischung der genannten nichtreaktiven Komponenten bei etwa 1150 °C eine Oxidation des Aluminiumnitrides einsetzt. Bei der Verwendung von SiC als nichtreaktive keramische Komponente findet bei einer Sinterung an Luft im angegebenen Temperaturbereich keine Oxidation statt.

Durch die Sinterung erhöht sich die Festigkeit der Preform gegenüber der nicht gesinterten Preform. Zwischen den einzelnen Partikeln bilden sich erste Sinterhälse aus, die gegenüber der Verklammerung, die nach dem Pressen vorliegt, einen Festigkeitszuwachs bewirken. Die Preform weist eine offene Porosität von 54 % mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 4 μm auf.

Durch die Sinterung wird eine Volumenschrumpfung von 0,5 % bis 2 % hervorgerufen. Eine Nachbearbeitung der gesinterten Preform ist dennoch nicht zwingend notwendig, da der einmal bestimmte Volumenschwund in einer Serienproduktion als Aufmaß im Presswerkzeug mit berücksichtigt werden kann.

Es ist möglich, auf die Sinterung zu verzichten, da die ungesinterte Preform grundsätzlich eine ausreichende Festigkeit zu Druckinfiltration aufweist. Dennoch erfordert das Handling einer ungesinterten Preform mehr Sorgfalt und Aufwand als das einer gesinterten Preform.

Alternative Herstellungsverfahren für die Preform sind beispielsweise das Schlickergießen, das kaltisostatische Pressen, das heißisostatische Pressen oder das Kernschießen.

Zur Druckinfiltration wird die Preform in einem geeigneten Ofen bei einer Temperatur zwischen 500 °C und 700 °C vorgeheizt. Das Vorheizen erfolgt entweder in einem Kammerofen oder bei einer Großserienproduktion in einem Durchlaufofen. Die Vorheizdauer ist so gewählt, dass die Preform gleichmäßig durchgeheizt wird. Die genaue Temperatur hängt von der Wärmekapazität der Preform deren Ausdehnungskoeffizienten und der Temperatur des zu infiltrierenden Aluminiums ab.

Die vorgeheizte Preform wird in ein Druckgießwerkzeug eingelegt. Das Werkzeug ist derart ausgelegt, dass die Biegemomente, die auf die Preform wirken, minimiert sind. Dies betrifft die Kräfte, die durch eine Fixierung im Werkzeug auftreten und die Kräfte, die durch die Druckeinwirkung des Aluminiums entstehen.

Die Druckinfiltration erfolgt nach den selben Grundlagen wie ein herkömmlicher Druckgussvorgang, mit einer 1. Phase, einer zweiten Phase und einer 3. Phase.

Aluminiumschmelze einer Al-Mg-Legierung, die in einem Reservoir eine Temperatur von 700° C aufweist wird über Befüllvorrichtungen zu dem Druckgießwerkzeug geleitet. Die 1. Phase des Druckgussvorgangs wird soweit geführt, dass ein Anschnitt des Druckgießwerkzeuges und bis zu 60 % eines Formhohlraums, der die Preform umschließt, mit der Aluminiumschmelze gefüllt ist. Die 1. Phase wird mit vergleichsweise geringen Kolbengeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 0,8 m/s geführt (entspricht der Geschwindigkeit der Aluminiumschmelze). Durch die geringe Schmelzengeschwindigkeit wird die mechanische Belastung der Preform eingeschränkt.

In der anschließenden zweiten Phase wird die Geschwindigkeit auf 1 m/s bis 2,5 m/s gesteigert. Die Geschwindigkeitssteigerung dient dazu, in einer dritten Phase ein Druck aufzubauen. Der Druck beträgt üblicherweise zwischen 600 bar und 1000 bar

und ist von der Geometrie des Formhohlraums und den Kolbengeschwindigkeiten der vorangegangen 1. und 2. Phase abhängig.

Während der dritten Phase erfolgt eine Nachverdichtung des Aluminiums und die Infiltration der Preform. Die Infiltrationstemperatur der Aluminiumschmelze liegt über der Liquidustemperatur der Aluminiumlegierung bzw. über dem Schmelzpunkt des Aluminiums, da ansonsten möglicherweise eine vorzeitigen Erstarrung des Aluminiums eintritt und die Infiltration abbricht.

Andererseits führt eine zu hohe, kritische Temperatur zu einer vorzeitigen Reaktion zwischen der Preform und dem Aluminium. Eine derartige Reaktion läuft spontan und von selbst ab, sie kann nicht abgebrochen werden. Die hierbei erzeugte Wärmemenge ist so groß, dass das Druckgießwerkzeug unbrauchbar wird. Die kritische Temperatur ist unter anderem von der Zusammensetzung der Preform, der Temperatur der Preform und der Temperierung des Druckgießwerkzeuges abhängig. Durch die Wahl der Preform-Rohstoffe, dem Titanoxid in der Rutilmodifikation und dem Aluminiumnitrid wird die Möglichkeit einer derartigen Reaktion stark gehemmt. Aluminiumnitrid ist als Rohstoff eine fakultative Mischungsbeigabe, es weist in vorteilhafter Weise eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf, führt jedoch auch zu höheren Rohstoffkosten.

Eine genaue Angabe der kritischen Temperatur ist auf Grund der verschiedenen Einflussfaktoren nicht möglich. Im angegebenen Beispiel liegt die kritische Temperatur des Aluminiums (im Gießreservoir) oberhalb von 730 °C.

Die Einstellung der Aluminiumtemperatur erfolgt empirisch und ist vom Aufbau der Druckgießmaschine abhängig, da der Wärmeverlust des Aluminiums vom Reservoir über die Befüllungseinrichtungen bis in das Druckgießwerkzeug bauartbedingt ist. Die verwendete Aluminiumlegierung ist eine AlSiMg-Legierung mit ca. 1% Legierungsbestandteile. Weitere gebräuchliche

Gießlegierungen wie die AlSi7Mg sind ebenfalls anwendbar, solange der Siliziumanteil unter 7,3% liegt. Ebenfalls vorteilhaft ist Reinaluminium, dass jedoch aus gießtechnischer Sicht einen höheren Aufwand erfordert.

Das durch die Infiltration erhaltene PKI-Material wird im Weiteren einer Wärmebehandlung unterzogen. Hierzu wird der PKI-Werkstoff bis über die Solidustemperatur der Aluminiumlegierung bzw. über den Schmelzpunkt des Aluminiums aufgeheizt. Sobald die flüssige Metallphasen im PKI-Werkstoff vorhanden sind, setzt die Reaktion ein.

Die Reaktionstemperatur wird bevorzugt knapp (10°-50°C) oberhalb der jeweiligen Solidustemperatur gehalten. Die Solidustemperatur ändert sich während Reaktion, da verschiedene Bestandteile der Legierung verbraucht werden. Ein Überschreiten der Liquidustemperatur sollte im Anfangsstadium der Umsetzungsreaktion vermieden werden. Die Reaktion läuft in idealisierter Form wie folgt ab:

$$Al + TiO_2 \rightarrow Al_3Ti + Al_2O_3 \qquad \text{(Gleichung 1)}$$

(Stöchiometriekoeffizienten werden in Gleichung 1 nicht berücksichtigt.)

Als Endprodukt der Reaktion liegt ein IMC-Werkstoff vor, der aus 35 % Al_3Ti, 30 % Al_2O_3, 25 % AlN und 10 % Al besteht. Der Anteil des Rest-Aluminiums kann durch die Porosität der Preform und durch den Anteil des AlN in der Preform gesteuert werden. Intermetallische Verbindungen von Legierungsbestandteilen der Aluminiumlegierung können ebenfalls Bestandteil des IMC-Materials sein. Die Legierungsbestandteile könne auch im Kristallgitter der Titanaluminide eingelagert sein. Aus diesen Gründen sind möglichst niedrig legierte Aluminiumlegierung bis hin zu Reinaluminium vorteilhaft, soweit dies aus gießtechnischen Gründen zweckmäßig ist.

Beispiel 2

Die Herstellung der Preform erfolgt analog dem Beispiel 1, die Infiltration erfolgt jedoch durch ein Squeeze-Casting-Verfahren.

Eine bei 600 °C vorgeheizte Preform wird in ein Squeeze-Casting-Werkzeug gelegt, dass im Wesentlichen einem Druckgießwerkzeug entspricht. Die Infiltration erfolgt kontinuierlich, angetrieben durch einen Squeeze-Kolben mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mm/s. Der Squeeze-Kolben hat einen Durchmesser von 80 mm, der Enddruck beträgt 800 bar. Die Infiltration ist in ca. 0,5 s abgeschlossen. Die genannten Parameter sind von der Geometrie eines zu erzeugenden PKI-Bauteils abhängig.

Beispiel 3

Entsprich den Beispielen 1 oder 2, der Mischung werden jedoch 10 Vol % metallische Fasern zugemischt. Die Fasern bestehen aus einer Eisen-Kobalt-Nickel-Legierung. Sie weisen eine mittlere Länge von 10 mm und einen Durchmesser von 170 µm auf. Die Fasern besitzen einen E-Modul von ca. 300 MPa und eine Zugfestigkeit von 600 MPa. Sie sind bis 1100 °C an Luft oxidationsbeständig.

Beispiel 4

Ein Bremsscheibenreibring, aus einem IMC-Werkstoff, umfassend folgende Phasenzusammensetzung (in Vol %):

40 % Al3Ti
35 % Al2O3
25 % AlN

Die Al3Ti-Phase ist weitgehend dreidimensional vernetzt. Die anderen Phasen sind zumindest teilweise dreidimensional vernetzt. Der Werkstoff weist eine Wärmeleitfähigkeit von 24 W/mK auf. Der E-Modul des Werkstoffs beträgt 110 MPA, die Biegefestigkeit 250 MPa und der thermische Ausdehnungskoeffizient 8 $10^{-1}K^{-1}$.

Das Zusammenwirken der charakteristischen Werkstoffeigenschaften, einem relativ niedrigen E-Modul (E) und Ausdehnungskoeffizienten (α) und einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit (λ) bzw. Biegefestigkeit (σ) führt zu vorteilhaft geringen Wärmespannungen TS, die folgender Proportionalität unterliegen:

$$TS \sim \alpha \times E/(\lambda \times \sigma) \qquad \text{Gleichung 2}$$

Beispiel 6

Ein Bremsschiebenreibring aus einem IMC-Werkstoff, umfassend folgende Phasenzusammensetzung (in Vol %):

35 % Al_3Ti
35 % Al_2O_3
20 % SiC
10 % Al_3Ni-Fasern.

Die Al_3Ti-Phase ist ebenfalls dreidimensional vernetzt und der Werkstoff weist ähnliche Eigenschaften wie der in Beispiel 5 auf. Die Fasern sind in eine Matrix, die aus den Al_3Ti, Al_2O_3 und SiC-Phasen gebildet wird, eingebunden. Eine Grenzfläche zwischen den Fasern und der Matrix ist derart gestaltet, dass bei einer Zug- oder Biegebelastung diese eine geringere Festigkeit aufweist als die Matrix oder die Fasern. Dies führt dazu, dass Energie bei der Trennung der Grenzflä-

che verzehrt wird und der Werkstoff ein pseudoduktiles Bruchverhalten aufweist. Die Bruchdehnung wird gegenüber dem unverstärkten Werkstoff erhöht.

Beispiel 7

Ein Verbundbauteil umfassend einen IMC-Werkstoff analog der Beispiele 4 bis 6 wird nach einem Verfahren analog der Beispiele 1 bis 3 hergestellt. Die Preform und der Formhohlraum sind geometrisch jedoch so aufeinander abgestimmt, dass nach dem Erstarren dass Bauteil sowohl Bereiche aus PKI-Material und Aluminium aufweist. Aluminium-Bereiche und PKI-Bereiche sind fest miteinander verbunden. Das PKI-Material wird anschließend selektiv über induktive Beheizung erhitzt und zu dem IMC-Werkstoff umgewandelt. Die Aluminiumbereiche bleiben hiervon unberührt. Das fertige Bauteil weist demnach an Bereichen, die beispielsweise einem hohen Verschleiß unterliegen den IMC-Werkstoff auf, Bereiche, die z. B. einer hohen Duktilität bedürfen wie Anbindungsbereiche an weitere Bauteile sind in dem dafür geeigneten Aluminium ausgestaltet.

Eine selektive Beheizung kann ebenfalls durch eine andere geeignete Heizquelle, z. B. durch eine Laserbehandlung oder eine Infrarotquelle erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils umfassend einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff unter Anwendung folgender Schritte:
   - Herstellen einer Mischung aus mindestens einer reaktiven Komponente, die mindestens ein Titanoxid umfasst und Hilfsstoffen,
   - Herstellung einer keramischen Preform aus der Mischung,
   - wobei die keramische Preform eine offene Porosität zwischen 46 % und 60 % aufweist,
   - Einlegen der keramischen Preform in ein Druckgiesswerkzeug, wobei die Preform einen Formhohlraum mindestens teilweise ausfüllt,
   - Druckbefüllung des Formhohlraums und gleichzeitiger Druckinfiltration der keramischen Preform mit einer Aluminiumlegierung zu einem Aluminium-Keramik-Verbundmaterial,
   - wobei die Aluminiumlegierung höchstens 7,3 % Silizium enthält,
   - Wärmebehandlung des Aluminium-Keramik-Verbundmaterials zur Umwandlung in einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff.

2. 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 die Preform eine nichtreaktive Komponente mit einer Wärmeleitfähigkeit von mindestens 10 W/mK umfasst.

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 Titanoxid zumindest teilweise in der Rutilmodifikation vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Herstellung der keramischen Preform folgende Schritte umfasst:
- mischen der Komponenten mit Bindemitteln und/oder Porosierungsmittel,
- Sprühgranulieren der Mischung,
- uniaxiales Pressen der Mischung zu einem Grünkörper,
- Wärmebehandlung des Grünkörpers und thermische Zersetzung der Bindemittel und/oder Porosierungsmittel.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
der sprühgranulierten Mischung weitere Komponenten trocken zugemischt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass durch das Sprühgranulieren ein rieselfähiges Pulver mit Aggregaten im Durchmesser zwischen 50 und 120 µm hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die keramische Preform bei einer Temperatur zwischen 900°C und 1200 °C gesintert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die keramische Preform einen Porendurchmesser zwischen 0,5 µm und 8 µm aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Preform eine Porosität zwischen 52 % und 58 % aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung metallische oder nichtmetallische Verstärkungsfasern beigefügt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Verstärkungsfasern auf der Basis von Nickel-, Eisen- oder Titan-Legierungen bestehen.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsfasern eine Länge zwischen 6 mm und 20 mm aufweisen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, die Fasern eine Wellen-, Spiral- oder Zick-Zack-Geometrie aufweisen.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium oder die Aluminiumlegierung während des Druckinfiltrieren eine Temperatur zwischen 500°C und 730°C aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung des Aluminium-Keramik-Verbundwerkstoffes zwischen 500°C und 1000°C, insbesondere zwischen 580°C und 800°C erfolgt.

16. Bauteil, umfassend einen Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff, wobei der Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff mindestens eine Titanaluminid-Phase und mindestens eine Aluminiumoxid-Phase aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff zwischen 40 % und 54 % Aluminium oder einer Aluminiumlegierung enthält, ein Anteil an Silizium weniger als 7,3 % am Anteil des Aluminiums oder der Aluminiumlegierung beträgt und eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als 15 W/mK aufweist.

17. Bauteil nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff ein Elastizitätsmodul von weniger als 180 MPa aufweist.

18. Bauteil nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff einen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 7 x 10^{-6} K^{-1} und 10 x $13^{-6}K^{-1}$ aufweist.

19. Bauteil nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil neben dem Intermetallic-Keramik-Verbundwerkstoff Funktionselemente aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung aufweist.

20. Verwendung eines Bauteils nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil eine Bremsscheibe, ein Bremsscheibenreibring oder Bestandteil eines mechanischen Laders ist.

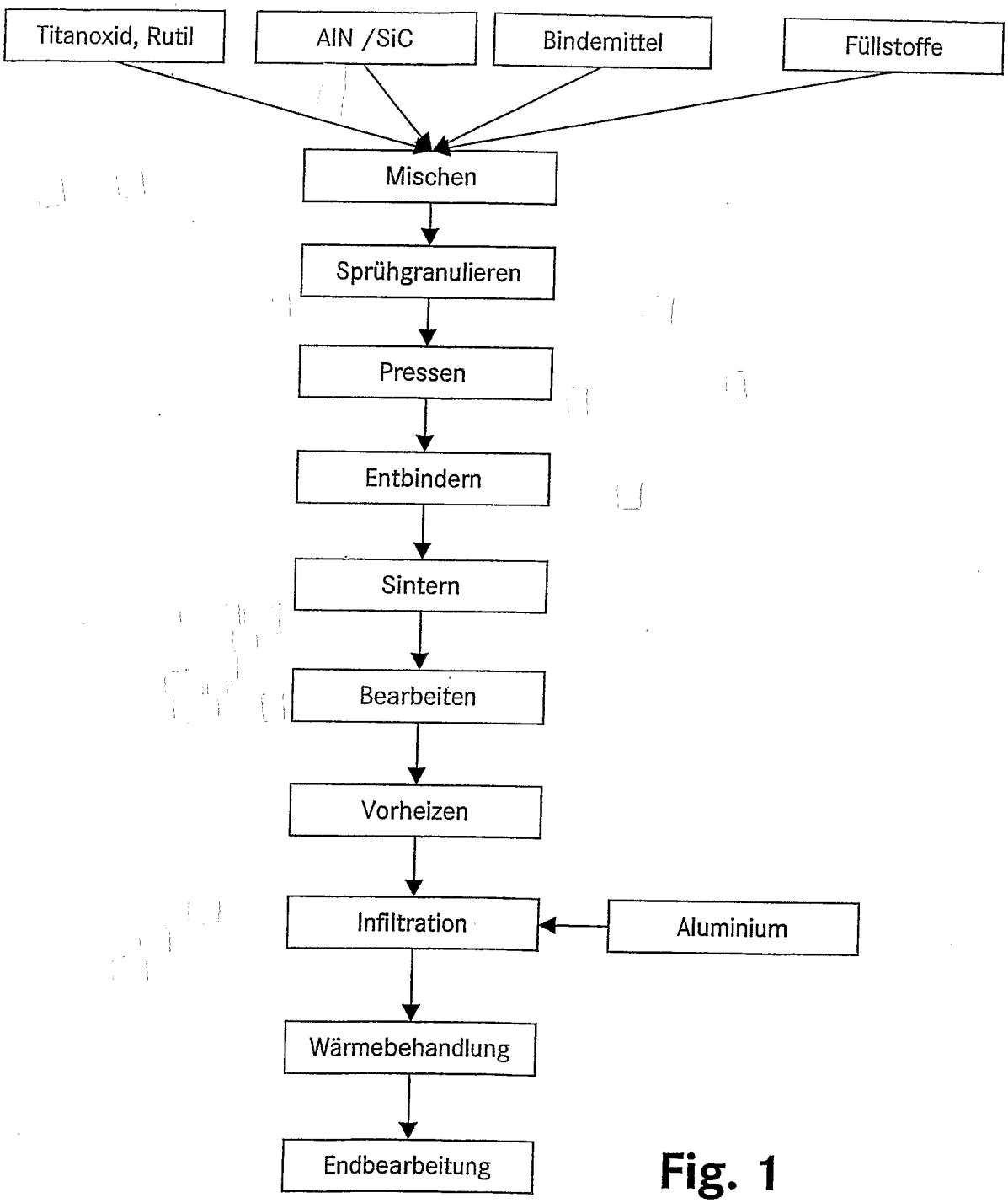

Titanoxid, Rutil
AlN /SiC
Bindemittel
Füllstoffe
Mischen
Sprühgranulieren
Pressen
Entbindern
Sintern
Bearbeiten
Vorheizen
Infiltration
Aluminium
Wärmebehandlung
Endbearbeitung

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22C1/10 C04B41/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C22C C04B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 864 551 A (DAIMLER BENZ AG) 16 September 1998 (1998-09-16) the whole document	1-20
X	DE 199 17 175 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 19 October 2000 (2000-10-19) the whole document	1-20
X	DE 197 50 599 A (CLAUSSEN NILS) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application the whole document	1-20
X	DE 101 25 814 C (DAIMLER CHRYSLER AG) 25 July 2002 (2002-07-25) the whole document	1-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
28 October 2003	11/11/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Swiatek, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 933 439 A (MAZDA MOTOR) 4 August 1999 (1999-08-04) the whole document	1-20
A	EP 0 790 223 A (CLAUSSEN NILS) 20 August 1997 (1997-08-20) the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/08231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0864551 A	16-09-1998	DE 19710671 A1	17-09-1998
		CN 1202403 A ,B	23-12-1998
		EP 0864551 A2	16-09-1998
		JP 10280068 A	20-10-1998
		US 6298957 B1	09-10-2001
DE 19917175 A	19-10-2000	DE 19917175 A1	19-10-2000
		DE 50002369 D1	10-07-2003
		WO 0062959 A1	26-10-2000
		EP 1183120 A1	06-03-2002
		JP 3420572 B2	23-06-2003
		JP 2002542035 T	10-12-2002
DE 19750599 A	30-07-1998	DE 19750599 A1	30-07-1998
		DE 59802228 D1	10-01-2002
		WO 9830725 A1	16-07-1998
		EP 0951574 A1	27-10-1999
		JP 2001508832 T	03-07-2001
DE 10125814 C	25-07-2002	DE 10125814 C1	25-07-2002
		WO 02096829 A1	05-12-2002
EP 0933439 A	04-08-1999	JP 3315659 B2	19-08-2002
		JP 11314975 A	16-11-1999
		EP 0933439 A1	04-08-1999
		US 6291057 B1	18-09-2001
EP 0790223 A	20-08-1997	DE 19605858 A1	21-08-1997
		EP 0790223 A1	20-08-1997
		JP 9227969 A	02-09-1997
		US 6051277 A	18-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C22C1/10 C04B41/51

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C22C C04B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 864 551 A (DAIMLER BENZ AG) 16. September 1998 (1998-09-16) das ganze Dokument ---	1-20
X	DE 199 17 175 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) das ganze Dokument ---	1-20
X	DE 197 50 599 A (CLAUSSEN NILS) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-20
X	DE 101 25 814 C (DAIMLER CHRYSLER AG) 25. Juli 2002 (2002-07-25) das ganze Dokument --- -/--	1-20

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Oktober 2003	11/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Swiatek, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 933 439 A (MAZDA MOTOR) 4. August 1999 (1999-08-04) das ganze Dokument ---	1-20
A	EP 0 790 223 A (CLAUSSEN NILS) 20. August 1997 (1997-08-20) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/08231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0864551	A	16-09-1998	DE	19710671 A1	17-09-1998
			CN	1202403 A ,B	23-12-1998
			EP	0864551 A2	16-09-1998
			JP	10280068 A	20-10-1998
			US	6298957 B1	09-10-2001
DE 19917175	A	19-10-2000	DE	19917175 A1	19-10-2000
			DE	50002369 D1	10-07-2003
			WO	0062959 A1	26-10-2000
			EP	1183120 A1	06-03-2002
			JP	3420572 B2	23-06-2003
			JP	2002542035 T	10-12-2002
DE 19750599	A	30-07-1998	DE	19750599 A1	30-07-1998
			DE	59802228 D1	10-01-2002
			WO	9830725 A1	16-07-1998
			EP	0951574 A1	27-10-1999
			JP	2001508832 T	03-07-2001
DE 10125814	C	25-07-2002	DE	10125814 C1	25-07-2002
			WO	02096829 A1	05-12-2002
EP 0933439	A	04-08-1999	JP	3315659 B2	19-08-2002
			JP	11314975 A	16-11-1999
			EP	0933439 A1	04-08-1999
			US	6291057 B1	18-09-2001
EP 0790223	A	20-08-1997	DE	19605858 A1	21-08-1997
			EP	0790223 A1	20-08-1997
			JP	9227969 A	02-09-1997
			US	6051277 A	18-04-2000