(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
04. April 2019 (04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/063832 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/52 (2006.01) *C04B 35/573* (2006.01)
C04B 35/532 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/076545

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. September 2018 (28.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 217 292.4
28. September 2017 (28.09.2017) DE

(71) Anmelder: **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Söhnleinstr. 8, 65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder: **KIENZLE, Andreas**; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **RIVOLA, Dominik**; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **OETTINGER, Oswin**; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **MODLMEIR, Philipp**; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **HELL, Blasius**; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

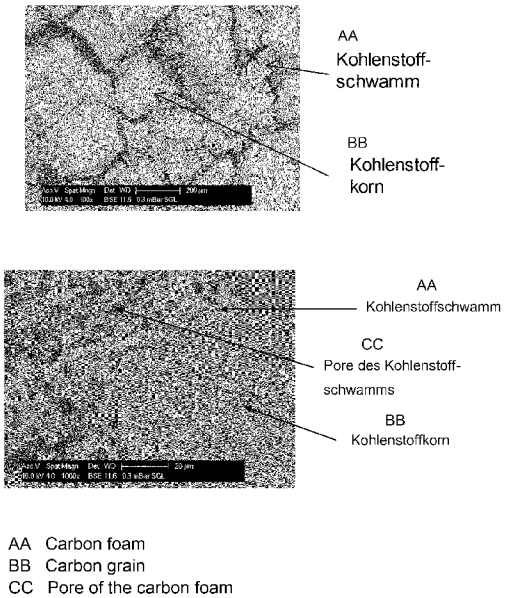
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

WO 2019/063832 A1

(54) **Title:** CERAMIC COMPONENT

(54) **Bezeichnung:** KERAMISCHES BAUTEIL

Figur 2:



AA Carbon foam
BB Carbon grain
CC Pore of the carbon foam

(57) **Abstract:** The invention relates to a ceramic component, wherein the component contains 20 - 60 wt.% SiC, 5 - 40 wt.%, free silicon and 10 - 65 wt.% free carbon. The invention also relates to the use of the component. The method for producing the ceramic component comprises the following steps: a) providing a green body based on carbon, which has been produced by means of a 3D-printing method, b) impregnating the green body with a solution selected from the group consisting of a sugar solution, a starch solution or a cellulose solution, or a resin system comprising a mixture containing at least one resin, at least one solvent and at least one curing agent, the at least one resin and the at least one solvent being different, c) drying or curing the impregnated green body, d) carbonising the dried or cured green body, wherein a fine-pored, foam-like carbon skeleton is produced from the dried solvent or a fine-pored, sponge-like carbon skeleton is produced from the cured resin system, e) silicizing the carbonated green body by infiltrating with liquid silicon.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein keramisches Bauteil, wobei das Bauteil, 20 bis 60 Gew.-% SiC, 5 bis 40 Gew.-%, freies Silizium und 10 bis 65 Gew.-% freien Kohlenstoff enthält, sowie die Verwendung des Bauteils. Das Verfahren zur Herstellung umfasst die folgenden Schritte: a) Bereitstellen eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt worden ist, b) Imprägnieren des Grünkörpers mit einer Lösung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Zuckerlösung, einer Stärkelösung oder einer Celluloselösung, oder einem Harzsystem umfassend eine Mischung enthaltend mindestens ein Harz, mindestens ein Lösungsmittel und mindestens einen Härter, wobei das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel unterschiedlich sind, c) Trocknen oder Aushärten des imprägnierten Grünkörpers, d) Karbonisieren

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

des getrockneten oder ausgehärteten Grünkörpers, wobei aus der getrockneten Lösung ein feinporiges, schaumartiges Kohlen stoff gerüst oder dem gehärteten Harzsystem ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst entsteht, e) Silizieren des karbonisierten Grünkörpers durch Infiltration mit flüssigem Silizium.

KERAMISCHES BAUTEIL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein keramisches Bauteil enthaltend Siliziumkarbid (SiC) sowie die Verwendung des Bauteils.

Siliziumkarbidkeramik zeichnet sich im Allgemeinen durch seine hohe Härte, gute Abriebbeständigkeit, hohe chemische Stabilität, hohe Festigkeit auch bei hohen Temperaturen und guter Temperaturbeständigkeit mit geringer Wärmedehnung bei hoher Wärmeleitfähigkeit aus. Ein Weg diese Keramik herzustellen, ist, kohlenstoffhaltige Füllstoffe zusammen mit einem Binder zu verpressen und zu einem Grünkörper auszuhärten. Der Grünkörper wird anschließend bei erhöhter Temperatur karbonisiert bzw. pyrolysiert, so dass ein Kohlenstoffkörper entsteht, welcher mit flüssigem Silizium infiltriert wird, wobei der Kohlenstoff mit Silizium reagiert und Siliziumkarbid bildet. Normalerweise wird durch ein derartiges Verfahren ein Verbundwerkstoff erhalten, der neben SiC noch nicht reagierten Kohlenstoff, sogenannten freien Kohlenstoff, und freies Silizium enthält. Ein solcher Verbundwerkstoff wird als ein C/Si/SiC-Verbundwerkstoff bezeichnet. Unter den Begriffen „freies Silizium“ und „freier Kohlenstoff“ werden in diesem Zusammenhang die Elemente in ihrer Reinform verstanden, die chemisch nicht, beziehungsweise nur mit sich selbst, verbunden sind. Bei solch einem Verbundwerkstoff stellen das Siliziumkarbid und der freie Kohlenstoff inerte Komponenten dar, wohingegen das freie Silizium chemisch und thermisch die am wenigsten stabile Komponente ist und Angriffen, von z.B. Fluss-Säuren oder heißen Laugen, wie heißer NaOH oder heißer KOH – im Gegensatz zum freien Kohlenstoff und dem Siliziumkarbid - nicht standhält. Da das freie Silizium schmelzbar ist, wird zudem die Einsatztemperatur des C/Si/SiC-Verbundwerkstoffs auf eine Temperatur, die kleiner als die Schmelztemperatur von Silizium, welche 1414 °C beträgt, beschränkt. Der freie Kohlenstoff in solch einem Verbundwerkstoff kann zwar grundsätzlich von oxidierenden Medien angegriffen werden, jedoch ist der Kohlenstoff durch die Flüssigsilizierung mit einer SiC-Hülle ummantelt und dadurch geschützt.

Bauteile aus Siliziumkarbidkeramik, welche eine komplexe, geometrische Struktur aufweisen, sind aufgrund der hohen Härte der Keramik durch einfache mechanische Bearbeitung nur schwer herstellbar. Solche Bauteile können allerdings einfach und kostengünstig mittels eines additiven Fertigungsverfahrens, dem 3D-Druckverfahren, hergestellt werden.

J. Moon et al., Materials Science and Engineering A298, 2001, 110-119 beschreiben die Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffs enthaltend SiC, bei welchem ein Kohlenstoff-Formkörper unter Verwendung eines Pulvers aus Glaskohlenstoff und einer Mischung aus Furfurylharz/Aceton als Binder mittels des 3D-Druckverfahrens hergestellt wird. Nach der Pyrolisierung des Formkörpers erfolgt eine Silizierung unter Vakuum. Die so hergestellten C/Si/SiC-Verbundwerkstoffe weisen eine inhomogene Gefügezusammensetzung auf, welche vergleichsweise große Seen bzw. Bereiche an freiem Silizium und Anteile an freiem Kohlenstoff umfasst, wie anhand der Mikroskopie-Aufnahmen gesehen werden kann. Der freie Kohlenstoff entspricht dabei den nicht zu SiC umgesetzten Kohlenstoff, welcher von SiC umschlossen ist.

WO 2017/089494 A1 offenbart keramische Verbundwerkstoffe enthaltend SiC, welche ebenfalls unter Verwendung des 3D-Druckverfahrens hergestellt worden sind. Hier wird ein Kohlenstoff-Formkörper unter Verwendung eines Pulvers umfassend Koks und eines flüssigen Binders, wie beispielsweise Furanharz oder Phenolharz, hergestellt. Nach der Karbonisierung des entstandenen Kohlenstoff-Formkörpers erfolgt die Silizierung. Die so hergestellten C/Si/SiC-Verbundwerkstoffe weisen typischerweise einen Gehalt an freiem Silizium von mehr als 30 Gewichtsprozent (Gew.-%) und einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von um die 40 Gew.-% auf. Auch diese Verbundwerkstoffe zeigen eine inhomogene Gefügezusammensetzung mit vergleichsweise großen Seen bzw. Bereichen an freiem Silizium und einen Anteil an freiem Kohlenstoff, der im Wesentlichen vom Kohlenstoffpulver stammt, auf.

Aufgrund der inhomogenen Gefügezusammensetzung, insbesondere des Vorhandenseins von großen Seen bzw. Bereichen an freiem Silizium, werden die chemische Stabilität, insbesondere gegenüber Säuren oder heißen Laugen, wie beispielsweise Fluss-Säure oder heißer NaOH-Lauge, und die Temperaturbeständigkeit der keramischen Verbundwerkstoffe enthaltend Siliziumkarbid erniedrigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein keramisches Bauteil enthaltend Siliziumkarbid bereitzustellen, welches neben einer hohen Härte, einer hohen Festigkeit, einer guten Abriebbeständigkeit, auch eine hohe chemische Stabilität und eine gute Temperaturbeständigkeit aufweist. Zudem soll dieses Bauteil in praktisch unbegrenzter geometrischer Komplexität einfach und kostengünstig hergestellt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung eines keramischen Bauteils enthaltend Siliziumkarbid (SiC) erhältlich nach einem Verfahren umfassend die folgenden Schritte gelöst:

a) Bereitstellen eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt worden ist,
b) Imprägnieren des Grünkörpers mit einer Lösung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Zuckerlösung, einer Stärkelösung oder einer Cellulose-lösung, oder einem Harzsystem umfassend eine Mischung enthaltend mindestens ein Harz, mindestens ein Lösungsmittel und mindestens einen Härter, wobei das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel unterschiedlich sind,
c) Trocknen oder Aushärten des imprägnierten Grünkörpers,
d) Karbonisieren des getrockneten oder ausgehärteten Grünkörpers, wobei aus der getrockneten Lösung ein feinporiges, schaumartiges Kohlenstoffgerüst oder dem gehärteten Harzsystem ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst entsteht,

e) Silizieren des karbonisierten Grünkörpers durch Infiltration mit flüssigem Silizium.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass wenn zum Imprägnieren des Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff eine obige Lösung oder ein Harzsystem umfassend mindestens ein Harz, mindestens ein Lösungsmittel und mindestens ein Härter verwendet wird, wobei das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel unterschiedlich sind, beim Karbonisieren des getrockneten oder ausgehärteten Grünkörpers aus der getrockneten, feinporigen, schaumartigen Lösung oder dem ausgehärtetem, schwammartigen, feinporigen Harzsystem ein feinporiges, schaumartiges bzw. schwammartiges Kohlenstoffgerüst entsteht (s. Figur 2). Wenn im Folgenden der Begriff schwammartiges Kohlenstoffgerüst verwendet wird, so steht dieser Begriff auch für ein schaumartiges Kohlenstoffgerüst. Bei der Silizierung eines solchen Grünkörpers werden die Poren des Grünkörpers mit Silizium gefüllt, wodurch das Porenvolumen des schwammartigen Kohlenstoffgerüsts mit Siliziumkarbid nahezu vollständig gefüllt wird. Diese Füllung der Poren hat zur Folge, dass der Anteil an vergleichsweise großen Seen bzw. Bereichen an freiem Silizium im Vergleich zum Stand der Technik deutlich reduziert wird, wie anhand der Figur 3 gesehen werden kann. Das freie Silizium ist also nicht mehr in Form von großen Seen bzw. Bereichen vorhanden, sondern in diesen Poren sind Siliziumkarbid-Gebilde vorhanden. Das Vorhandensein von diesen Siliziumkarbid-Gebilden, welche die Poren füllen, führt zu einer höheren chemischen Stabilität, einer größeren Härte und zu einer größeren Temperaturbeständigkeit des keramischen Bauteils. Entscheidend bei der Verwendung eines Harzsystems zur Imprägnierung des Grünkörpers ist, dass das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel unterschiedlich sind. Wenn das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel identisch sind, entsteht bei der Karbonisierung des ausgehärteten Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff kein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst, sondern eine kompakte Harzkohlenstoff-Form (s. Figur 1). Dies führt bei der Silizierung dazu, dass der karbonisierte Harzkohlenstoff lediglich oberflächlich in SiC umgewandelt werden kann und ein Großteil des Inneren des Harzkohlenstoffs aufgrund der

mangelnden Zugänglichkeit für Silizium als Kohlenstoff erhalten bleibt, wodurch der SiC- vergleichsweise Gehalt nur wenig gesteigert wird.

Der Grünkörper auf Basis von Kohlenstoff in Schritt a) wird mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt. Die Herstellung eines solchen Grünkörpers kann gemäß den in der WO 2017/089494 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Bei diesem Verfahren werden eine pulverförmige Zusammensetzung mit einer Körnung (d50) zwischen 3 µm und 500 µm, bevorzugt zwischen 50 µm und 350 µm, bevorzugter zwischen 100 µm und 250 µm, umfassend mindestens 50 Gew.-% Koks, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bevorzugter mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Koks, und ein flüssiger Binder bereitgestellt. Danach erfolgt ein flächiges Ablegen einer Lage aus der pulverförmigen Zusammensetzung, gefolgt von einem lokalen Ablegen von Tröpfchen des flüssigen Binders auf diese Lage. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis die gewünschte Form des Bauteils hergestellt ist, wobei bei den einzelnen Schritten eine Anpassung der Schritte an die gewünschte Form des Bauteils erfolgt. Danach erfolgt ein zumindest teilweises Aushärten oder Trocknen des Binders, wobei der die gewünschte Form des Bauteils aufweisende Grünkörper entsteht. Die oben genannte pulverförmige Zusammensetzung kann dabei sowohl ein Pulver aus Primärpartikeln als auch ein Granulat darstellen. Unter dem Begriff „d50“ wird verstanden, dass 50 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Der d50-Wert wurde unter Zuhilfenahme der lasergranulometrischen Methode (ISO 13320) bestimmt, wobei ein Messgerät der Firma Sympatec GmbH mit zugehöriger Auswertungssoftware verwendet wurde.

Unter dem Erhalt eines die gewünschte Form des Bauteils aufweisenden Grünkörpers ist Folgendes zu verstehen. Unmittelbar nach dem Aushärten oder Trocknen des Binders ist der Grünkörper noch von einer Pulverschüttung aus losen Partikeln der pulverförmigen Zusammensetzung umgeben. Der Grünkörper muss daher aus der Pulverschüttung entnommen bzw. von den losen, nicht-verfestigten Partikeln abgetrennt

werden. Dies wird in der Literatur zu 3D-Druck auch als „Entpacken" des gedruckten Bauteils bezeichnet. An das Entpacken des Grünkörpers kann sich eine (Fein-) Reinigung desselben anschließen, um anhaftende Partikelreste zu entfernen. Das Entpacken kann z. B. durch Absaugen von den losen Partikeln mit einem leistungsstarken Sauger erfolgen. Die Art des Entpackens ist jedoch nicht besonders eingeschränkt, und es können sämtliche bekannten Methoden angewandt werden.

Obwohl die Art des verwendeten Kokses nicht besonders eingeschränkt ist, ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der Grünkörper in Schritt a) unter Verwendung von Koks, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetylenkoks, Flexikoks, Fluidkoks, Petrolkoks, Shot Coke, Steinkohlenteerpechkoks, Koks aus carbonisierten Ionenaustauscherkügelchen und beliebigen Mischungen davon, bevorzugter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetylenkoks, Flexikoks, Fluidkoks, Shot Coke, Koks aus carbonisierten Ionenaustauscherkügelchen und beliebigen Mischungen davon, hergestellt worden. Der Vorteil der Verwendung dieser Kokse liegt darin, dass sie eine möglichst runde Koksform aufweisen, wobei die runde Form zu einer guten Rieselfähigkeit und damit zu einem reibungslosen 3D-Druckprozess führt. Weiterhin trägt eine möglichst runde Koksform zu einer erhöhten Bruchfestigkeit des keramischen Bauteils bei. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der runden und teils zwiebelschalenartig aufgebauten Struktur dieser Kokssorten. Diese Kokse können als sogenannter Grünkoks oder als kalzinierter bzw. karbonisierter oder als graphitierter Koks eingesetzt werden. Als Grünkoks wird ein Koks bezeichnet, welcher noch flüchtige Bestandteile enthält. Diese flüchtigen Bestandteile sind beim kalzinierten beziehungsweise karbonisierten Koks nahezu nicht mehr vorhanden, wobei dieser Koks eine Temperaturbehandlung von typischerweise 700 °C bis 1400 °C erfährt. Die Begriffe kalziniert beziehungsweise karbonisiert werden als Synonyme verstanden. Graphitierter Koks wird erhalten, in dem der Koks bei einer Temperatur von normalerweise mehr als 2000 °C bis 3000 °C behandelt wird.

Bei der Herstellung des Grünkörpers kann es vorteilhaft sein, dass der Koks mit einem flüssigen Aktivator, wie beispielsweise einem flüssigen schwefelsauren Aktivator, versetzt wird. Durch die Verwendung eines solchen Aktivators kann einerseits die Aushärtungszeit und die notwendige Temperatur für das Aushärten des Binders reduziert werden, andererseits wird die Staubentwicklung der pulverförmigen Zusammensetzung reduziert. Vorteilhafterweise beträgt die Menge an Aktivator 0,05 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, bevorzugter 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator. Werden mehr als 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Aktivator und Koks verwendet, so verklebt die pulverförmige Zusammensetzung und die Rieselfähigkeit wird reduziert; werden weniger als 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator, so ist die Menge an Aktivator, welche mit dem Binder, genauer gesagt der Harzkomponente des Binders, reagieren kann, zu gering, um die gewünschten obigen Vorteile zu erreichen.

Die Auswahl des Binders zur Herstellung des 3D-gedruckten Grünkörpers ist nicht besonders eingeschränkt. Geeignete Binder sind beispielsweise Phenolharze, Furanharze, Polyimide, Zellulose, Stärke, Zucker, Silikate, siliziumhaltige Polymere, Pech, Polyacrylnitril (PAN) oder beliebige Mischungen daraus. Auch Lösungen der genannten Binder sind hierin umfasst. Grundsätzlich sollten die Binder so beschaffen sein, dass nach dem Karbonisieren stabile Körper erhalten werden können, welche die Handhabung beim Überführen in die Silizierungsvorrichtung, sowie die bei der Silizierung angewandten Temperatur überstehen. Der Binder sollte dabei entweder eine ausreichend hohe Kohlenstoff-Ausbeute oder eine Si-haltige anorganische Ausbeute bei Verwendung von Si-organischen Bindern nach der Pyrolyse aufweisen. Bei der Wahl von thermoplastischen Bindern wie Pech kann es erforderlich sein, das gesamte Pulverbett zu karbonisieren, um es zu zersetzen und dadurch letztlich zu vernetzen. Gleiches gilt für PAN. Das Pulverbett ohne Binderzusatz fungiert dabei als Stütze des Bauteils, während der thermoplastische Binder wie Pech oder PAN karbonisiert wird. Zusätzlich wirkt das Pulverbett vorteilhaft als Oxidationsschutz für den gedruckten Grünkörper bei der anschließenden Karbonisierungsbehandlung.

Die Binder Phenolharze, Furanharze oder Polyimide stellen Harze und Polymere mit einer vergleichsweisen hohen Kohlenstoffausbeute dar. Sie zählen zu der Klasse von Bindern die durch Härtung in ein nicht schmelzbares Bindersystem überführt und beim Silizieren weitgehend in SiC umgewandelt werden. Aufgrund ihrer hohen Kohlenstoffausbeute setzt sich meist nicht sämtlicher Kohlenstoff bei der Silizierung in SiC um und es kommt zu Kohlenstoffeinschlüssen, was zu einem insgesamt leichteren Bauteil führt. Weiterhin führt die hohe Kohlenstoffausbeute dazu, dass der Gehalt an freiem Silizium im Bauteil entsprechend geringer ist, was zu einer verbesserten chemischen Stabilität und einer höheren Temperaturbeständigkeit führt.

Als Binder können aber auch Zellulose, Stärke oder Zucker, bevorzugt vorliegend als Lösung, eingesetzt werden. Diese Binder müssen nur getrocknet werden, was kostengünstig ist, und der bei der Karbonisierung entstehende Kohlenstoffrückstand wandelt sich bei der Silizierung ideal, das heißt im Wesentlichen vollständig, in SiC um.

Auch die Verwendung von Silikaten oder siliziumhaltigen Polymeren als Binder, bevorzugt vorliegend als Lösung, weist den Vorteil auf, dass diese Binder ebenfalls nur gehärtet werden müssen. Sie bilden bei der Karbonisierung von sich aus SiC. Weiterhin ist die Benetzung mit flüssigem Si besser als bei Kohlenstoff, was den Schritt der Silizierung erleichtert.

Bevorzugt beträgt der Anteil des Binders im Grünkörper 1,0 bis 35,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Grünkörpers.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Grünkörper gemäß Schritt a) neben Kohlenstoff auch Siliziumkarbid, bevorzugt enthält dieser Grünkörper bis zu 50 Gew.-% SiC bezogen auf das Gesamtgewicht des Grünkörpers. Das verwendete SiC wird in Form eines Pulvers eingesetzt, welches bevorzugt eine Körnung (d50) zwischen 50 und 500 µm, bevorzugter zwischen 75 und 200 µm,

aufweist. Für die Bestimmung des d50-Werts wurde auch hier die lasergranulometrischen Methode (ISO 13320) eingesetzt, wobei ein Messgerät der Firma Sympatec GmbH mit zugehöriger Auswertungssoftware verwendet wurde.

Durch die Verwendung von SiC-Pulver bei der Herstellung des Grünkörpers wird die Oxidationsstabilität des damit hergestellten keramischen Bauteils von vornherein erhöht, da der Anteil an freiem Kohlenstoff in diesem Bauteil reduziert wird. Weiterhin weist dieses Bauteil eine hohe Inertheit gegenüber zum Beispiel Säuren und Laugen auf, und die Temperaturbeständigkeit bleibt erhalten. Ebenso ist durch den hohen endgültigen SiC-Gehalt die Härte des Bauteils erhöht.

Um einen Grünkörper herzustellen, der neben Kohlenstoff auch Siliziumkarbid enthält, kann das obige für Koks beschriebene 3D-Druckverfahren angewandt werden, wobei anstelle des Koks eine Mischung aus Koks und Siliziumkarbid für den Schritt des flächigen Ablegens verwendet wird.

Im Rahmen der Erfindung wird das Imprägnieren des Grünkörpers gemäß Schritt b) mit einer Lösung oder einem Harzsystem durchgeführt. Bei der Lösung kann es sich um eine Zuckerlösung, vorzugsweise eine Monosaccharid-, eine Polysaccharid- oder eine Mannitlösung, eine Stärkelösung oder eine Celluloselösung handeln.

Es wird angenommen, dass diese Lösungen, wenn sie getrocknet sind, bei der Karbonisierung zu einem schaumartigen Kohlenstoffgerüst führen. Ein Trocknen erfolgt, wenn die oben genannten Lösungen zur Imprägnierung eingesetzt werden. Bei der Verwendung eines Harzsystems zur Imprägnierung des Grünkörpers erfolgt nach dem Imprägnieren der Schritt des Aushärtens.

Die Verwendung von solch einer Lösung zum Imprägnieren bringt den Vorteil mit sich, dass diese Lösungen keine Topfzeiten erfordern.

Wenn ein Harzsystem zur Imprägnierung des Grünkörpers gemäß Schritt b) verwendet wird, so wird vorzugsweise als Harz ein Phenolharz, ein Furanharz oder eine beliebige Mischung eines Phenolharzes mit einem Furanharz eingesetzt.

Bevorzugt wird bei einem Harzsystem das mindestens eine Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, eine Mischung von mindestens zwei der vorgenannten Alkoholen, eine Mischung von Wasser mit mindestens einem ein- und/oder mehrwertigem Alkohol oder Naphthalin ausgewählt. Als einwertige Alkohole können beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole (n-Propanol, iso-Propanol) oder Butanole, z.B. n-Butanol oder sec-Butanol, bevorzugt Ethanol, verwendet werden; als mehrwertige Alkohole können beispielsweise der zweiwertige Alkohol Glykol oder der dreiwertige Alkohol Glycerin eingesetzt werden.

Es wird angenommen, dass das Lösungsmittel beim Aushärtungsschritt in das Harzsystem in Form von feinen Tröpfchen mit homogener Größe eingeschlossen wird, und dann beim Karbonisierungsschritt entweicht, wobei leere, d.h. ungefüllte, Poren gebildet werden, welche für eine Art Schwammstruktur sorgen. Folglich weisen die Poren ebenfalls eine homogene Größe auf, was vorteilhaft in Bezug auf die spätere homogene Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Siliziumkarbid ist. Somit entsteht aus dem gehärteten Harzsystem ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst. Die Poren des schwammartigen Kohlenstoffgerüsts weisen bevorzugt eine mittlere Porengröße von kleiner als 50 µm, bevorzugter von kleiner als 20 µm, besonders bevorzugt von kleiner als 10 µm und ganz besonders bevorzugt von kleiner als 5 µm auf. Die mittlere Porengröße kann zum Beispiel durch eine quantitative Gefügeanalyse im Lichtmikroskop oder im Rasterelektronenmikroskop ermittelt werden. Durch diese Porenbildung wird die zugängliche Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts, welches aus dem gehärteten Harzsystem entstanden ist, stark vergrößert, was dafür sorgt, dass das flüssige Silizium gemäß Schritt e) diese Poren zum großen Teil vollständig ausfüllen kann. Die zugängliche Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts wird umso größer, je kleiner die mittlere Porengröße ist. Da der Kohlenstoff des genannten Kohlenstoffgerüsts mit

dem flüssigen Silizium schnell reagiert, kann dieser Kohlenstoff weitestgehend in Siliziumkarbid umgewandelt werden. Gleichzeitig werden durch die Schwammstruktur die ursprünglichen Poren des Grünkörpers weitestgehend gefüllt, wodurch bei der anschließenden Siliziuminfiltration die Seen bzw. Bereiche an freiem Silizium deutlich reduziert werden.

Vorzugsweise umfasst das Harzsystem, welches für das Imprägnieren des Grünkörpers gemäß Schritt b) verwendet wird, als Härter eine anorganische oder organische Säure, bevorzugt eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Maleinsäureanhydrid, Zitronensäure, Apfelsäure, Benzolsulfonsäuren oder Phenolsulfonsäuren, bevorzugter Benzolsulfonsäuren oder Phenolsulfonsäuren, besonders bevorzugt para-Toluolsulfonsäure. Als Härter wird hierbei eine chemische Verbindung verstanden, welche die Aushärtung des eingesetzten Harzes bewirkt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es möglich, dass das mindestens eine Lösungsmittel durch mindestens ein Treibmittel ersetzt wird. Vorteilhafterweise wird das mindestens eine Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus halogenisierten Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Trichlortrifluorethan, Pentanen, bevorzugt, n-Pentan, Isopentan und Cyclo-Pentan, oder Zinnchlorid. Das Harzsystem zum Imprägnieren des Grünkörpers gemäß Schritt b) kann auch eine Mischung aus einem der oben genannten Härter und einem der genannten Treibmittel umfassen. Im Falle der Verwendung von mindestens einem Treibmittel in dem Harzsystem kann als mindestens ein Harz ein Zweikomponentenharz, bevorzugt ein Polyurethan- oder ein Isocyanatharz, verwendet werden.

Gemäß einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Aushärten des imprägnierten Grünkörpers in Schritt c) bei Raumtemperatur oder unter Anwendung einer Temperatur erfolgen, welche kleiner als die Siedetemperatur des eingesetzten Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemischs ist, vorzugsweise

erfolgt die Aushärtung bei Raumtemperatur. Die Aushärtung bei Raumtemperatur wird bevorzugt, da keine Anwendung von Temperatur notwendig ist, was einen kostengünstigeren Verfahrensschritt darstellt. Diese Aushärtung bei Raumtemperatur wird ermöglicht, da das Harzsystem einen Härter umfasst. Desweiteren kann die Geschwindigkeit der Aushärtung durch den Anteil der Härterzugabe gezielt gesteuert werden. Es wird dabei angestrebt, eine Aushärtungszeit in einem Bereich von 10 Minuten bis 10 Stunden zu erreichen. Diese einstellbare Aushärtungszeit richtet sich dabei nach den gewünschten Verarbeitungszeiten. Nach dem Aushärten ist das eingesetzte Harz unschmelzbar, und kann daher karbonisiert werden. Ein weiterer Vorteil der Aushärtung bei Raumtemperatur liegt darin, dass eine Temperaturanwendung zur zeitweisen Reduktion der Harzviskosität führt, und damit zum Auslaufen des Harzes aus den Poren des Grünkörpers. Ein solches Auslaufen sorgt zum einen für einen Harzverlust und zum anderen kann der Grünkörper seine Form verlieren, da Teile des Harzes ungewollt am unteren Teil des Grünkörpers wie eine Art „Elefantenfuß“ ankleben.

Unter dem Begriff „Karbonisieren“ gemäß Schritt d) wird die thermische Umwandlung des Harzsystems, welcher der Grünkörper enthält, zu Kohlenstoff verstanden. Die Karbonisierung kann durch Erhitzen auf Temperaturen in einem Bereich von 500 °C – 1100 °C, bevorzugt von 800 °C bis 1000 °C, unter Schutzgasatmosphäre (z.B. unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre) mit anschließender Haltezeit erfolgen. Im Hinblick auf das eingeschlossene Lösungsmittel in den Poren ist es vorteilhaft, wenn das Erhitzen auf die Karbonisierungstemperatur behutsam erfolgt, da dieses eingeschlossene Lösungsmittel (meistens Wasser) zunächst ausgetrieben werden muss. Erfolgt diese Austreibung nicht langsam bzw. behutsam, so kann es zu einer Sprengung des Grünkörpers kommen.

Das Silizieren des karbonisierten Grünkörpers mit flüssigem Silizium gemäß Schritt e) kann grundsätzlich unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Ar oder He), im Überdruck, Normaldruck oder im Vakuum, bevorzugt unter Vakuum, stattfinden. Für die Erzeugung von

filigranen und komplexen Strukturen, wie beispielsweise Hinterschnitte, Hohlräume oder Kühlkanäle, ist es erforderlich, dass das flüssige Silizium von alleine, rein mittels Kapillarkräften, den karbonisierten Grünkörper infiltrieren kann. Die vorliegenden karbonisierten Grünkörper weisen genau diese erwünschte Eigenschaft auf, d.h., dass mittels des 3D-Druckverfahrens das Porensystem der karbonisierten Grünkörper derart gestaltet werden kann, dass ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung der Grünkörper rein durch Kapillarkräfte vollständig und praktisch porenfrei mit Silizium infiltriert wird. Darüber hinaus erfolgt im Abkühlvorgang nach der Infiltration kein Wieder-Herauslaufen des flüssigen Siliziums, zusätzlich zu dem üblichen, auf dem Dichtesprung von Silizium basierenden, Herausdrücken von Silizium. Besonders gut funktioniert die Infiltration des karbonisierten Grünkörpers mit flüssigem Silizium im Vakuum, da der Kohlenstoff so besser vom Silizium benetzt und das Saugverhalten des Grünkörpers verbessert wird. Des Weiteren kann die Silizierung im Vakuum bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden, wobei diese Temperatur natürlich oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegen muss. Der obige Schritt e), d.h. das Silizieren, erfolgt daher bevorzugt unter Vakuum. Das in diesem Zusammenhang bezeichnete flüssige Silizium umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Siliziumlegierungen mit einem Silizium-Anteil von mindestens 50 Gew.-%. Vorzugsweise wird jedoch reines Silizium verwendet.

Bei dem Schritt e), dem Silizieren, liegt der zu silizierende Grünkörper bevorzugt auf Dochten auf, welche aus einem Bad aus der Siliziumschmelze herausragen. Die Dochte sind dabei, ähnlich wie der Grünkörper selbst, in der Lage, das flüssige Silizium mittels Kapillarkräfte durch ihre poröse Struktur hindurch zu leiten. Der Grünkörper selbst taucht dabei nicht in das Siliziumbad ein, sondern befindet sich darüber. Nach vollendeter Silizierung und Abkühlen auf Raumtemperatur, ist der Docht durch das erstarrte Silizium mit dem Bauteil verbunden und muss daher mechanisch entfernt werden. Um das erfindungsgemäße Verfahren noch weiter zu vereinfachen, werden die Dochte bevorzugt bereits als Teil des Grünkörpers vorgesehen, d.h. sie werden bei der Herstellung des Grünkörpers mittels 3D-Druck an diesen „angedruckt“. So kann der Grünkör-

per, mit den Dochten nach unten weisend, einfach in das für das Siliziumbad vorgesehene Behältnis gestellt werden. Nach vollendeter Silizierung und Abkühlung werden die Dochte, wie gehabt, mechanisch entfernt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, dass die Schritte d) und e), d.h. das Karbonisieren und das anschließende Silizieren des ausgehärteten, imprägnierten Grünkörpers, praktisch in einem einzigen Verfahrensschritt erfolgen, denn bei der Silizierung karbonisiert der Grünkörper schon beim Aufheizen auf die Silizierungstemperatur - sozusagen in situ - mit.

Gemäß einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können nach dem Karbonisieren gemäß Schritt d) die Schritte des Imprägnierens gemäß Schritt b), des Trocknens oder Aushärtens gemäß Schritt c) und des Karbonisierens gemäß Schritt d) mindestens einmal in der genannten Reihenfolge wiederholt werden, bevor das Silizieren gemäß Schritt e) durchgeführt wird. Durch diese zusätzlichen Schritte werden die Poren des Grünkörpergrundgerüsts noch vollständiger mit dem feinporigen schwammartigen Kohlenstoffgerüst gefüllt, welches durch das Karbonisieren der getrockneten Lösung oder des ausgehärteten Harzsystems entsteht. Durch den höheren Anteil an diesem schwammartigen Kohlenstoffgerüst wird der Kohlenstoffanteil, welcher bei der anschließenden Silizierung in SiC umgewandelt wird, weiter erhöht, was dazu führt, dass der SiC-Anteil des keramischen Bauteils weiter gesteigert und der Anteil an freiem Silizium in diesem Bauteil gleichzeitig vorteilhafterweise reduziert wird.

Vorteilhafterweise wird das erste Imprägnieren mit einem Harzsystem, und das zweite Imprägnieren mit einer Zucker-, Stärke- oder Celluloselösung, durchgeführt. Durch den ersten Imprägnierschritt entsteht nach dem Karbonisieren ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst, welches allerdings nicht vollständig die Poren zwischen den Kohlenstoffkörnern füllt. Indem im zweiten Imprägnierschritt eine Zucker-, Stärke- oder Celluloselösung verwendet wird, welche bei der Karbonisierung ein schaumartiges

Kohlenstoffgerüst bildet, werden die verbleibenden Porenräume zwischen den Kohlenstoffkörnern nahezu vollständig gefüllt. Hierdurch wird der Kohlenstoffanteil, welcher bei der anschließenden Silizierung in SiC umgewandelt wird, weiter erhöht und damit der Anteil an freiem Silizium im keramischen Bauteil reduziert. Weiterhin wird durch diesen zweiten Imprägnierschritt die Dichte des keramischen Bauteils erhöht.

Durch den geringeren Gehalt an freiem Silizium werden die chemische Beständigkeit und die Temperaturbeständigkeit des keramischen Bauteils erhöht und durch den höheren Gehalt an Siliziumkarbid wird die Härte, Steifigkeit und die Festigkeit des keramischen Bauteils erhöht.

Durch diese Porenbildung wird die zugängliche Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts, welches aus dem gehärteten Harzsystem entstanden ist, stark vergrößert, was dafür sorgt, dass das flüssige Silizium gemäß Schritt e) diese Poren zum großen Teil vollständig ausfüllen kann. Da der Kohlenstoff des genannten Kohlenstoffgerüsts mit dem flüssigen Silizium schnell reagiert, kann dieser Kohlenstoff weitestgehend in Siliziumkarbid umgewandelt werden.

Im Rahmen der Erfindung wird es auch bevorzugt, dass zwischen den Schritten a) und b) folgende Schritte mindestens einmal durchgeführt werden:

i) Imprägnieren des Grünkörpers mit einem Imprägniermittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenolharzen, Furanharzen oder Pech,
ii) falls erforderlich, Aushärten des imprägnierten Grünkörpers,
iii) Karbonisieren des Grünkörpers aus Schritt i) oder ii), wobei nach der Karbonisierung kein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst entsteht.

Mit diesen Schritten erfolgt eine Nachverdichtung des Grünkörpers, was zu einer höheren Festigkeit des karbonisierten Körpers führt. Ein mögliches Verziehen bzw. Reißen des karbonisierten Körpers während der anschließenden Verfahrensschritte, wie z.B. der Silizierungsbehandlung, kann dadurch minimiert werden.

Es ist auch möglich, dass diese Nachverdichtung mittels chemischer Gasphaseninfiltration (= Chemical Vapor Infiltration = CVI) erfolgt. Hierbei werden Kohlenwasserstoffgase, wie z.B. Methan oder Propan, bei hohen Temperaturen im Bereich von 950 °C – 1500 °C und reduziertem Druck in die Poren des Kohlenstoffkörpers eingebracht und zersetzt, so dass sich der Kohlenstoff an allen Porenwänden abscheidet und so ein stabilerer Kohlenstoffkörper entsteht.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung umfasst das Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bauteils enthaltend Siliziumkarbid (SiC), so wie es in der Anmeldung beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße keramische Bauteil, welches auf einem Grünkörper basiert, bei dessen Herstellung kein SiC-Pulver, sondern ausschließlich Kohlenstoffpulver, verwendet wurde, enthält 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, SiC, 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, freies Silizium und 10 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 30 – 50 Gew.-%, freien Kohlenstoff. Der Anteil an freiem Silizium, an freiem Kohlenstoff und an Siliziumkarbid wurde in den keramischen Bauteilen nach DIN EN ISO21068-2 bestimmt. Je niedriger der Anteil an freiem Silizium, umso höher ist die chemische Stabilität und Temperaturbeständigkeit des keramischen Bauteils. Der Anteil an freiem Kohlenstoff spielt eine Rolle bei der Oxidationsbeständigkeit und Stabilität des keramischen Bauteils. Je größer der Kohlenstoffgehalt, umso geringer ist die Oxidationsbeständigkeit und die Stabilität des keramischen Bauteils. Allerdings führt ein hoher Anteil an freiem Kohlenstoff zu einer geringeren Dichte, und damit zu einem leichteren keramischen Bauteil. Zudem ist ein keramisches Bauteil aufweisend einen hohen Anteil an freiem Kohlenstoff weniger spröde. Zusätzlich ist anzunehmen, dass das SiC, welches den freien Kohlenstoff umhüllt, die Oxidationsstabilität des Kohlenstoffs erhöht.

Das erfindungsgemäße keramische Bauteil, welches auf einem Grünkörper basiert, bei dessen Herstellung kein SiC-Pulver verwendet wurde, weist vorzugsweise eine Brucharbeit von mindestens 200 Nmm, bevorzugter von mindestens 250 Nmm, besonders bevorzugt von mindestens 300 Nmm, auf. Die Brucharbeit wurde hierbei aus der Fläche der Biegeverformungskurve des 3-Punkt-Biegeverfahrens ermittelt.

Das erfindungsgemäße keramische Bauteil, welches auf einem Grünkörper basiert, bei dessen Herstellung kein SiC-Pulver verwendet wurde, weist zudem bevorzugt eine Festigkeit von mindestens 40 MPa, bevorzugter von mindestens 60 MPa, besonders bevorzugt von mindestens 70 MPa, am höchsten bevorzugt von mindestens 80 MPa auf. Somit ist dieses Bauteil auch in Hinsicht auf die mechanische Belastung ausreichend stabil. Die Festigkeit wurde nach dem 3-Punkt-Biegeverfahren nach DIN 51902 bestimmt.

Das erfindungsgemäße dreidimensionale, keramische Bauteil, unabhängig davon, ob bei dem Grünkörper, auf welchem das Bauteil basiert, SiC-Pulver verwendet wurde oder nicht, zeichnet sich durch seine elektrische Leitfähigkeit, seine hohe chemische und mechanische Stabilität und Härte und seine Abriebbeständigkeit aus. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen dreidimensionalen, keramischen Bauteils als Laufrad und Trenn- oder Drehschieber in Pumpen und Verdichtern, als Pumpengehäuse, insbesondere in der chemischen Industrie, als Einbauten in Kolonnen, als statische Mischerelemente, als Turbulatoren, als Brennerdüsen, als Brennereinsätze, als Auskleidung von Brennerwänden, als elektrischer Kontakt, als elektrische Heizelemente und Traggestelle in Hochtemperaturöfen (insbesondere wegen der guten Thermoschockbeständigkeit) und als Sichterlaufrad bzw. Sichterrad für Mühlen zum Sichten von Mischungen aus Partikeln unterschiedlicher Korngröße.

Desweiteren zeichnet sich dieses erfindungsgemäße keramische Bauteil durch eine gute thermische Leitfähigkeit und eine hohe chemische Stabilität, hohe Temperaturbeständigkeit und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus. Ein noch weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen keramischen Bauteils als Wärmetauscher, als Element für Wärmetauscher, als Heißpressenmatrix, als Kühlkörper in der Elektronik, als Kühlgehäuse für Leuchtdioden oder Kameras oder als Messlehre.

Weiterhin zeichnet sich dieses erfindungsgemäße keramische Bauteil durch seine hohe mechanische Härte und Abriebbeständigkeit aus. Dadurch eignet es sich besonders für den Einsatz als mechanisch beanspruchtes Bauteil, wie beispielsweise einem Gleitelement in Lagern oder Scharnieren umfassend Gleitlager und Gleitringdichtungen, einer Nocke in Getrieben, einem Zahnrad, einer Gleitplatte und einem Gleitrohr von flexiblen Wellen, einem Kolben und einer Kolbenhülse, oder von Bearbeitungswerkzeugen in Form von Fräsern, Bohrern, Bohrköpfen oder Wendeschneidplättchen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen keramischen Bauteils als mechanisch beanspruchtes Bauteil umfassend die obigen mechanisch beanspruchten Bauteile.

Nachdem das erfindungsgemäße keramische Bauteil auch eine hohe Abriebbeständigkeit aufweist, eignet es sich als Friktionselement für Kupplungen und Bremsen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung des erfindungsgemäßen keramischen Bauteils als Friktionselement für Kupplungen und Bremsen.

Die oben genannten Verwendungen beziehen sich auch auf keramische Bauteile enthaltend Siliziumkarbid, welche mit dem in der Anmeldung beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von diese erläuternden, diese aber nicht einschränkenden Beispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen weiter beschrieben.

Fig. 1 a) zeigt eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme (REM-Aufnahme) eines karbonisierten Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoffs;
b) zeigt REM-Aufnahme eines karbonisierten Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher mit Furanharz imprägniert und karbonisiert wurde.

Fig.2 zeigt eine REM-Aufnahme eines karbonisierten Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher zusätzlich mit einer Mischung enthaltend Norsophen 1203 (einem Phenolharz), Wasser und para-Toluolsulfonsäure imprägniert, ausgehärtet und dann karbonisiert wurde.

Fig. 3 a) zeigt ein Schliffbild eines keramischen Bauteils auf Basis von Kohlenstoff, welches direkt siliziert worden ist;
b) zeigt ein Schliffbild eines erfindungsgemäßen keramischen Bauteils.

In Figur 1a) kann eine REM-Aufnahme eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt worden ist. Wie anhand der Aufnahme gesehen werden kann, werden Kohlenstoffkörner durch karbonisierten Binder miteinander verbunden, d.h. es liegen „karbonisierte Binderbrücken“ vor. Der Binder, ist derjenige, welcher für das 3D-Druckverfahren verwendet wird.

Figur 1 b) zeigt eine REM-Aufnahme eines Grünkörpers, auf Basis von Kohlenstoff, welcher einmal mit Furanharz (10 Teile Furfurylalkohol, 1 Teil Maleinsäureanhydrid) imprägniert, ausgehärtet und karbonisiert worden ist. In dem Harzsystem hat der Furfurylalkohol die Funktion des Harzes inne und gleichzeitig die Funktion als viskositätserniedrigendes Lösungsmittel. Das Maleinsäureanhydrid fungiert als Härter. Vor der

Karbonisierung wurde das Harzsystem bei 160 °C ausgehärtet. Wie anhand der Aufnahme gesehen werden kann, liegt das karbonisierte Harz an den Wänden der Poren des Kohlenstoffgrundgerüsts. Zwischen den Kohlenstoffkörnern können große Restporen vorliegen. Hier hat das karbonisierte Harz kein feinporiges schwammartiges Kohlenstoffgerüst gebildet.

Anhand von Figur 2 kann gesehen werden, dass wenn die Imprägnierung eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff mit einem Harzsystem umfassend eine Mischung enthaltend ein Resolharz (Phenolharz) mit der Handelsbezeichnung Norsophen 1203, Wasser als Lösungsmittel (und zur Erniedrigung der Viskosität) und para-Toluolsulfonsäure (gelöst in Wasser) als Härter erfolgt, der karbonisierte Grünkörper Bereiche aufweist, welche ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst darstellen. Diese Bereiche entstehen beim Karbonisieren aus dem gehärteten Harzsystem.

Das Schliffbild gemäß Figur 3a) zeigt ein keramisches Bauteil basierend auf Kohlenstoff, welches unter Verwendung eines 3D-Drucks hergestellt worden ist. Hier erfolgte vor der Silizierung keine Imprägnierung, insbesondere nicht mit einer Lösung oder einem Harzsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung. Es sind große Seen bzw. Bereiche an freiem Silizium und die Umhüllung von Kohlenstoffkörnern mit SiC gut erkennbar. Das Schliffbild gemäß Figur 3b) zeigt, dass nach der Silizierung eines in Figur 2 gezeigten karbonisierten Grünkörpers die Poren des schwammartigen Kohlenstoffgerüsts in Siliziumkarbid umgewandelt worden sind. Hier liegen keine großen Seen bzw. Bereiche an freiem Silizium vor, sondern diese Seen bzw. Bereiche sind mit Siliziumkarbidgebilden gefüllt, so dass vielfach nur noch Adern aus freiem Silizium vorhanden sind. Dies führt zu einer homogeneren Gefügezusammensetzung des keramischen Bauteils.

BEISPIELE:

Die Herstellung des Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff gemäß Schritt a) unseres erfindungsgemäßen Verfahrens kann anhand der in der WO 2017/089494 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Es wurde ein kalzinierter Acetylenkoks mit einem d50 von 190 µm verwendet. Dieser wurde zunächst mit 1,0 Gew.-% eines schwefelsauren flüssigen Aktivators für Phenolharz, bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator, versetzt und mit einer 3D-Druck-Pulverbettmaschine verarbeitet. Eine Rackeleinheit legte dabei auf ein ebenes Pulverbett eine dünne Kokspulverlage (ca. 0,3 mm Höhe) ab und eine Art Tintenstrahldruckeinheit druckte eine alkoholische Phenolharzlösung entsprechend der gewünschten Bauteilgeometrie auf das Koksbett. Im Anschluss daran wurde der Drucktisch um die Lagenstärke abgesenkt und erneut eine Lage Koks aufgetragen und es wurde erneut Phenolharz lokal aufgedruckt. Dabei wurden durch die wiederholte Vorgehensweise quaderförmige Prüfkörper mit beispielsweise den Abmessungen 120 mm (Länge) x 20 mm (Breite) x 20 mm (Höhe) aufgebaut. Sobald das komplette „Bauteil“ gedruckt war, wurde das Pulverbett in einen auf 140 °C vorgewärmten Ofen eingebracht und dort ca. 6 Stunden gehalten, wobei das Phenolharz aushärtete und einen formstabilen Grünkörper gebildet hat. Das überschüssige Kokspulver wurde dann nach der Abkühlung abgesaugt und der Grünkörper entnommen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1:

Der mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellte Grünkörper auf Basis von Kohlenstoff wurde einer Imprägnierung bei Unterdruck mit einer Mischung enthaltend, ein Resolharz (Phenolharz) mit der Handelsbezeichnung Norsophen 1203, Wasser als Lösungsmittel und para-Toluolsulfonsäure (gelöst in Wasser) als Härter unterzogen. Der Härtergehalt in dieser Mischung lag bei 3,0 Gew.-%. Vorteilhafterweise ist der Gehalt an Härter in der obigen Mischung nicht größer als 10,0 Gew.-%, bevorzugter liegt der Gehalt an Härter zwischen 1,0 und 6,0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 5,0 Gew.-%, in der obigen Mischung. Wenn der Gehalt an Härter in

dieser Mischung über 10,0 Gew.-% liegt, erfolgt bei der Karbonsierung des ausgehärteten Harzsystems keine Bildung eines feinporigen, schwammartigen Kohlenstoffgerüsts und die Topfzeit des Harzsystems für die Imprägnierbehandlung ist zu kurz. Beträgt der Gehalt an Härter in der obigen Mischung deutlich weniger als 1,0 Gew.-%, so erfolgt keine ausreichende Bildung eines feinporigen schwammartigen Kohlenstoffgerüsts und die Aushärtungszeit wird zu lange. Liegt hingegen der Gehalt an Härter in der obigen Mischung zwischen 2,0 und 5,0 Gew.-% so erfolgt mit diesem Gehalt an Binder eine gute Bildung eines feinporigen schwammartigen Kohlenstoffgerüsts aus dem gehärteten Harzsystems nach der Karbonisierung. Gleichzeitig liegt die Topfzeit des Harzes in einem praktikablen Rahmen.

Nach dieser Imprägnierung erfolgte eine Aushärtung bei Raumtemperatur für mindestens 12 Stunden, bevor der ausgehärtete Grünkörper bei 900 °C unter Stickstoffatmosphäre karbonisiert wurde. Für die Karbonisierungsbehandlung wurde eine langsame Aufheizkurve über 3 Tage bei 900 °C gewählt, um sicher zu stellen, dass kein Sprengen des Grünkörpers, hervorgerufen durch das schlagartige Verdampfen des Lösungsmittels, sprich Wasser, erfolgt. Anschließend wurde dieser karbonisierte Grünkörper in einen Silizierungsofen eingebaut, wobei der Grünkörper auf Dochte gestellt wurde. Diese Dochte standen dabei in einer Silizium-Pulverschüttung, wobei sich diese Schüttung selber in einem beschichteten Graphittiegel befand. Der Ofen wurde dann unter Vakuum auf ungefähr 1600 °C aufgeheizt. Hierbei wurde das Siliziumpulver flüssig und stieg durch reine Kapillarwirkung über die Dochte in den 3D-gedruckten, karbonisierten Grünkörper, ohne dass zusätzlich ein Gas- oder Flüssigkeitsdruck aufgebracht werden musste. Große Teile des Kohlenstoffs reagierten mit dem flüssigen Silizium und bildeten Siliziumkarbid. Nach der Abkühlung des Ofens wurden die keramischen Bauteile ausgebaut und die Dochte mechanisch entfernt. Das erhaltene keramische Bauteil wies einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von 41 Gew.-%, einen Gehalt an freiem Silizium von 17 Gew.-% und einen Gehalt an Siliziumkarbid von 42 Gew.-% auf. Die Dichte des erhaltenen keramischen Bauteils betrug 2,4 g/cm^3 und wurde mittels des Archimedes-Verfahren nach DIN 51918 bestimmt.

Nicht erfindungsgemäßes Beispiel:

Der mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellte Grünkörper auf Basis von Kohlenstoff wurde einer Tauchimprägnierung mit einem Furanharz (10 Teile Furfurylalkohol, 1 Teil Maleinsäureanhydrid) unterzogen. Nach der stufenförmigen Aushärtung des imprägnierten Körpers unter Anwendung einer Temperatur bis 160 ° wurde der Körper analog zu dem erfindungsgemäßen Beispiel karbonisiert und siliziert. Das erhaltene Bauteil wies einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von 47 Gew.-%, einen Gehalt an freiem Silizium von 30 Gew.-% und einen Gehalt an Siliziumkarbid von 23 Gew.-% auf. Die Dichte des erhaltenen keramischen Bauteils betrug 2,2 g/cm^3 und wurde mittels des Archimedes-Verfahren bestimmt.

In der folgenden Tabelle 1 sind Eigenschaften der keramischen Bauteile enthaltend Siliziumkarbid hergestellt nach dem nicht erfindungsgemäßen und dem erfindungsgemäßen Beispiel aufgeführt. Bei den hier aufgeführten Werten handelt es sich um Mittelwerte.

Tabelle 1:

	Festigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bruch-energie [Nmm]	Bruch-dehnung [%]	Universal-härte [MPa]
Nicht erfindungs-gemäßes Beispiel	50	33	150	0,18	2500
Erfindungsgemäßes Beispiel	75	38	300	0,20	3000

Die Festigkeit wurde nach dem 3-Punkt-Biegeverfahren nach DIN 51902 bestimmt. Die Bruchenergie wurde aus der Fläche der Biegeverformungskurve des 3-Punkt Biegeverfahrens ermittelt. Die Bruchdehnung und die Steifigkeit (E-modul) wurden ebenfalls unter Anwendung des oben genannten 3-Punkt-Biegeverfahrens bestimmt. Die Universalhärte wurde nach der DIN 50359-1 ermittelt.

Wie der Vergleich der Beispiele zeigt, ist die Festigkeit, die Steifigkeit (E-modul) und die Bruchenergie bei dem erfindungsgemäßen keramischen Bauteil höher als bei dem keramischen Bauteil gemäß dem Stand der Technik. Durch den höheren SiC-Anteil von 42 Gew.-% des Bauteils gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 gegenüber einem SiC-Anteil von 23 Gew.-% gemäß dem nicht erfindungsgemäßen Beispiel ist eine deutliche Zunahme der Härte des erfindungsgemäßen keramischen Bauteils (erfindungsgemäßes Beispiel 1) im Vergleich zum keramischen Bauteil gemäß dem nicht erfindungsgemäßen Bauteil zu finden. Der niedrigere Anteil an freiem Silizium (17 Gew.-%) bei dem erfindungsgemäßen keramischen Bauteil wird die Temperaturbeständigkeit und die chemische Beständigkeit des Bauteils im Vergleich zu Bauteilen gemäß dem Stand der Technik erhöhen.

Patentansprüche

1. Keramisches Bauteil enthaltend Siliziumkarbid (SiC) erhältlich nach einem Verfahren umfassend die folgenden Schritte:
   a) Bereitstellen eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt worden ist,
   b) Imprägnieren des Grünkörpers mit einer Lösung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Zuckerlösung, einer Stärkelösung oder einer Celluloselösung, oder einem Harzsystem umfassend eine Mischung enthaltend mindestens ein Harz, mindestens ein Lösungsmittel und mindestens einen Härter, wobei das mindestens eine Harz und das mindestens eine Lösungsmittel unterschiedlich sind,
   c) Trocknen oder Aushärten des imprägnierten Grünkörpers,
   d) Karbonisieren des getrockneten oder ausgehärteten Grünkörpers, wobei aus der getrockneten Lösung ein feinporiges, schaumartiges Kohlenstoffgerüst oder dem gehärteten Harzsystem ein feinporiges, schwammartiges Kohlenstoffgerüst entsteht,
   e) Silizieren des karbonisierten Grünkörpers durch Infiltration mit flüssigem Silizium.

2. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei der Grünkörper gemäß Schritt a) unter Verwendung von Koks hergestellt worden ist.

3. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Grünkörper gemäß Schritt a) neben Kohlenstoff SiC enthält.

4. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Harz in Schritt b) ein Phenolharz, ein Furanharz oder eine beliebige Mischung eines Phenolharzes mit einem Furanharz ist.

5. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, einer Mischung von mindestens zwei der vorgenannten Alkoholen, einer Mischung von Wasser mit mindestens einem ein- und/oder mehrwertigem Alkohol oder Naphthalin.

6. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei der Härter in Schritt b) eine anorganische oder organische Säure darstellt.

7. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Lösungsmittel durch mindestens ein Treibmittel ersetzt wird.

8. Keramisches Bauteil nach Anspruch 7, wobei das mindestens eine Harz ein Zweikomponentenharz ist.

9. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei das Aushärten in Schritt c) bei Raumtemperatur oder unter Anwendung einer Temperatur erfolgt, welche kleiner als die Siedetemperatur des eingesetzten Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemischs ist.

10. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei das schwammartige Kohlenstoffgerüst des karbonisierten Grünkörpers aus Schritt d) eine mittlere Porengröße von kleiner als 50 µm aufweist.

11. Keramisches Bauteil nach Anspruch 1, wobei nach dem Karbonisieren gemäß Schritt d) die Schritte des Imprägnierens gemäß Schritt b), des Aushärtens gemäß Schritt c) und des Karbonisierens gemäß Schritt d) mindestens einmal in der genannten Reihenfolge wiederholt werden, bevor das Silizieren gemäß Schritt e) durchgeführt wird.

12. Keramisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4 bis 11, wobei das Bauteil, 20 bis 60 Gew.-% SiC, 5 bis 40 Gew.-%, freies Silizium und 10 bis 65 Gew.-% freien Kohlenstoff enthält.

13. Keramisches Bauteil nach Anspruch 12, wobei das Bauteil eine Brucharbeit von mindestens 200 Nmm aufweist.

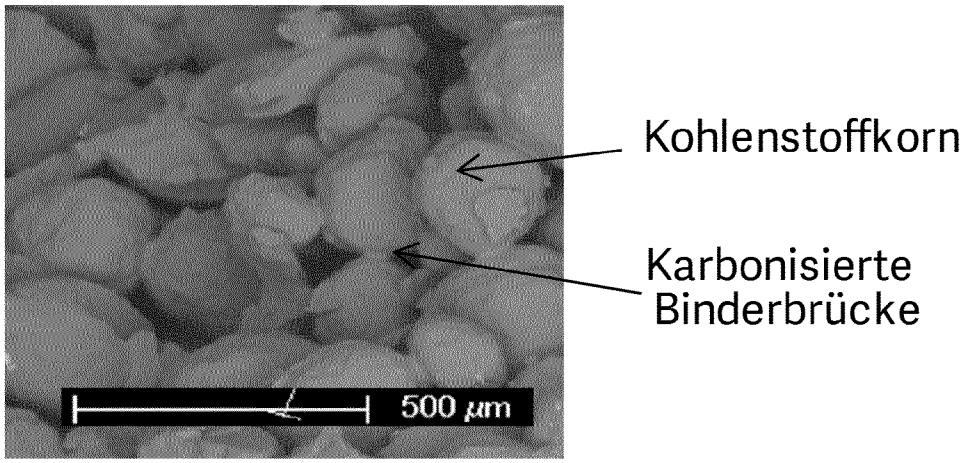
14. Keramisches Bauteil nach Anspruch 12, wobei die Festigkeit des Bauteils mindestens 40 MPa beträgt.

15. Verwendung eines Bauteils nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche als Laufrad und Trenn- oder Drehschieber in Pumpen und Verdichtern, als Pumpengehäuse, als Brennerdüse, als Brennereinsatze, als Auskleidung von Brennerwänden, als Einbauten in Kolonnen, als statische Mischerelemente, als Turbulatoren, als elektrischer Kontakt, als elektrisches Heizelement und als Traggestell in Hochtemperaturöfen, als Sichterrad für Mühlen, als Wärmetauscher oder Element für Wärmetauscher, als Kühlkörper in der Elektronik, als Kühlgehäuse für Leuchtdioden oder Kameras, als Messlehre, als Gleitelement in Lagern oder Scharnieren umfassend Gleitlager und Gleitringdichtung, als Nocke in Getrieben, als Zahnrad, als Gleitplatte und Gleitrohr von flexiblen Wellen, als Kolben und als Kolbenhülse, als Heißpressenmatrix, als Friktionselemente für Kupplungen und Bremsen oder als Bearbeitungswerkzeuge in Form von Fräsern, Bohrern, Bohrköpfen und Wendeschneidplättchen.

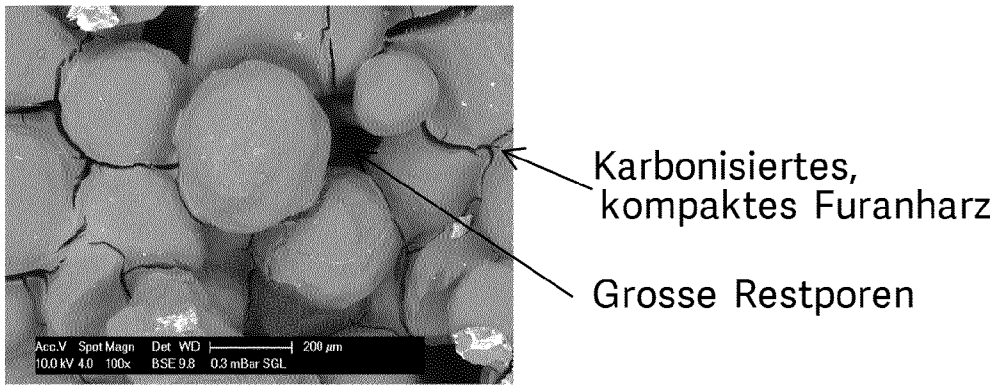
FIGUREN

Figur 1:

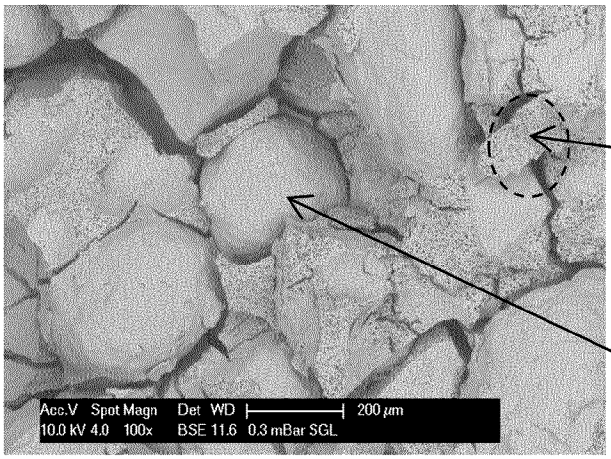
a)



b)

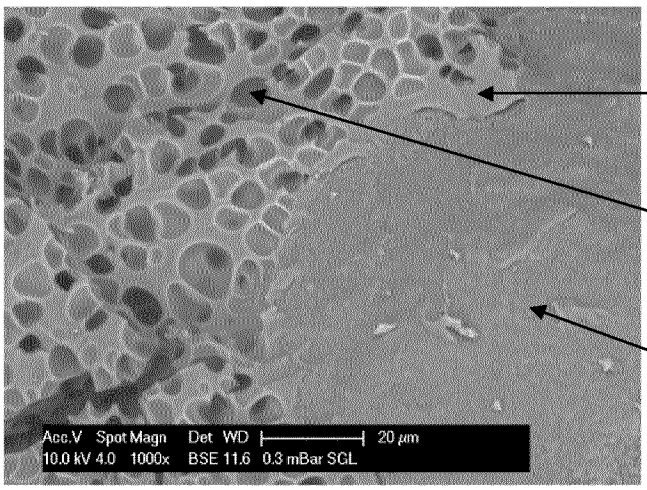


Figur 2:



Kohlenstoff-
schwamm

Kohlenstoff-
korn



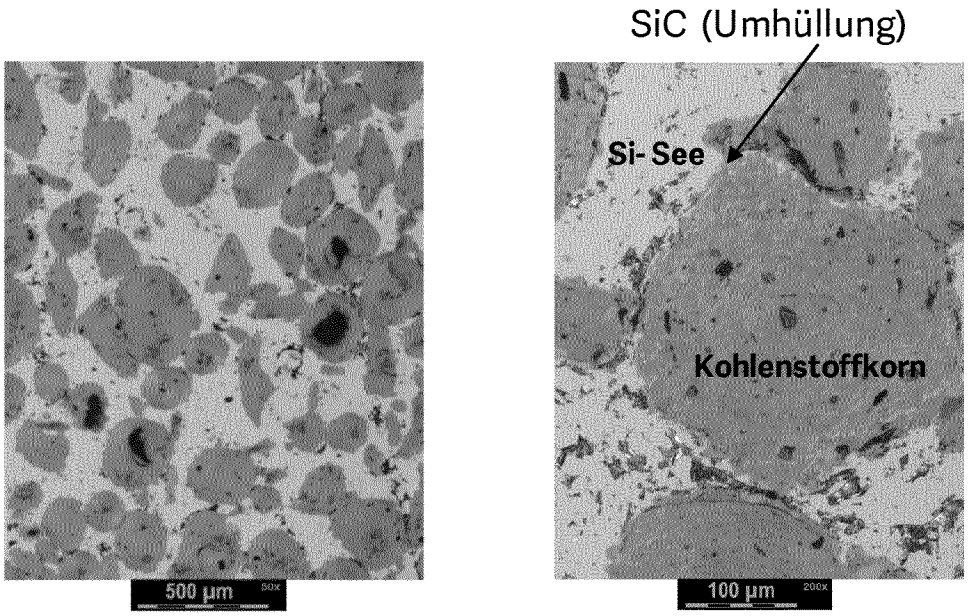
Kohlenstoffschwamm

Pore des Kohlenstoff-
schwamms

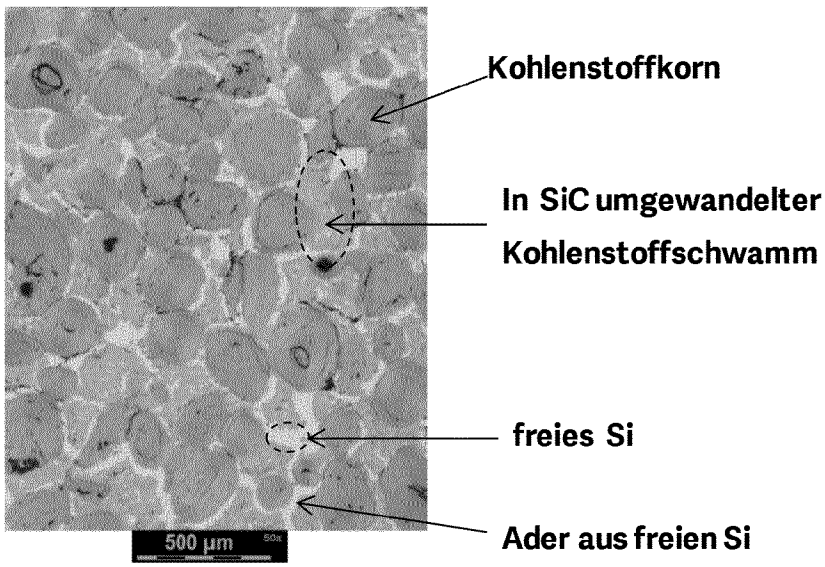
Kohlenstoffkorn

Figur 3:

a)


SiC (Umhüllung)
Si- See
Kohlenstoffkorn
500 µm
100 µm

b)


Kohlenstoffkorn
In SiC umgewandelter
Kohlenstoffschwamm
freies Si
Ader aus freien Si
500 µm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/076545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/52(2006.01)i; ***C04B 35/532***(2006.01)i; ***C04B 35/573***(2006.01)i; ***C04B 35/626***(2006.01)i

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017089494 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 01 June 2017 (2017-06-01)	1, 2, 4-15
Y	page 8, line 8 - line 10; example 1 page 12, line 3 - line 26; claim 15	3
X	JOOHO MOON ET AL. "Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP(TM)) process" *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A,* AMSTERDAM, NL, Vol. 298, No. 1-2, 01 January 2001 (2001-01-01), pages 110-119 DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01282-X ISSN: 0921-5093, XP055272634	1, 2, 4-11
Y	Experimental procedure	3

☐ 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 application or patent 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
10 December 2018	**21 December 2018**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Raming, Tomas**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/076545

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017089494 A1	01 June 2017	CN 108290390 A	17 July 2018
		DE 102015223236 A1	24 May 2017
		EP 3380324 A1	03 October 2018
		US 2018339946 A1	29 November 2018
		WO 2017089494 A1	01 June 2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/076545

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/52 C04B35/532 C04B35/573 C04B35/626
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2017/089494 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 1. Juni 2017 (2017-06-01)	1,2,4-15
Y	Seite 8, Zeile 8 - Zeile 10; Beispiel 1 Seite 12, Zeile 3 - Zeile 26; Anspruch 15 -----	3
X	JOOHO MOON ET AL: "Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP(TM)) process", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A, Bd. 298, Nr. 1-2, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 110-119, XP055272634, AMSTERDAM, NL ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01282-X	1,2,4-11
Y	Experimental procedure -----	3

☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
10. Dezember 2018	21/12/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Raming, Tomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/076545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017089494 A1	01-06-2017	CN 108290390 A	17-07-2018
		DE 102015223236 A1	24-05-2017
		EP 3380324 A1	03-10-2018
		US 2018339946 A1	29-11-2018
		WO 2017089494 A1	01-06-2017