

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑬ Anmeldenummer: 88105430.8

⑮ Int. Cl.⁴ **C25D 15/02**

⑭ Anmeldetag: 06.04.88

⑯ Priorität: 14.05.87 DE 3716117

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.88 Patentblatt 88/46

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT SE

⑴ Anmelder: **Battelle-Institut e.V.**
Am Römerhof 35 Postfach 900 160
D-6000 Frankfurt/Main 90(DE)

⑵ Erfinder: **Ehrhardt, Josef**
Lerchenweg 6
D-6203 Hochheim(DE)
Erfinder: **Grünthaler, Karl-Heinz, Dr.**
Mozartstrasse 6a
D-6390 Usingen(DE)
Erfinder: **Poeschel, Eva Dr.**
Sodener Weg 51
D-6232 Bad Soden 3(DE)
Erfinder: **Walter, Gerhard, Dr.**
Hessenring 75
D-6374 Steinbach(DE)

⑶ Vertreter: **Sartorius, Peter, Dipl.-Ing.**
Battelle-Institut e.V. Abteilung Patente Am
Römerhof 35
D-6000 Frankfurt am Main 90(DE)

⑸ Verfahren zur Einlagerung von Whiskern in eine metallische Matrix.

⑹ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einlagerung von Whiskern in eine metallische Matrix zwecks Herstellung von faserverstärkten, auch kompliziert geformten Bauteilen in einem Arbeitsgang.

EP 0 290 779 A1

Verfahren zur Einlagerung von Whisker in eine metallische Matrix

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einlagerung von Whiskern in eine metallische Matrix zwecks Herstellung von faserverstärkten, auch kompliziert geformten Bauteilen in einem Arbeitsgang.

Fadenförmig gewachsene perfekte Kristalle, auch Whisker genannt, erreichen oft die theoretische Zugfestigkeit von $\sigma_{\max} = G/30$, wobei G der Schubmodul und δ die Zugfestigkeit darstellen. β -SiC-Whisker mit einem Durchmesser von 0,2 bis 1 μm und einer Länge bis zu 50 μm erreichen beispielsweise eine Zugfestigkeit von 1300 $\text{kp}\cdot\text{mm}^2$ (13 GPa). Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, derartige hochfeste Fasern in eine metallische Matrix einzulagern, um damit einen hochfesten Verbundwerkstoff herzustellen.

Die heute bekannten Verfahren zur Inkorporation von Whiskern in eine metallische Matrix sind in der Regel pulvermetallurgische Verfahren. Bei diesen Verfahren wird in einem ersten Schritt eine möglichst homogene Mischung aus Whiskern und einem Metallpulver hergestellt. In einem zweiten Schritt wird diese Mischung zu einem Formkörper verpreßt und gesintert. Das Pressen kann u.a. nach dem Verfahren des Cold Isostatic Pressing (kurz CIP genannt) erfolgen; das Sintern kann durch Normaldrucksintern, Heißpressen oder Heiß-Isostatisches Pressen (kurz HIP genannt) erfolgen.

Eine Orientierung der Fasern in der Matrix kann nur durch einen nachträglich durchgeführten Umformvorgang, z.B. Ziehen, Walzen oder Strangpressen, erreicht werden.

Prinzipiell sind bei dem pulvermetallurgischen Verfahren zwei Arten von Faserbeschädigungen zu beobachten:

- mechanische Schädigung durch die genannten Misch-, Preß- und Umformungsverfahren;
- thermochemische Schädigung bei Reaktion der Faserstoffe mit dem Matrixmaterial bei dem Sinterprozeß, wenn eine solche Reaktion unter den Temperaturbedingungen des Heißpressens bzw. heißisostatischen Pressens möglich ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, auch komplizierte Formkörper in einem Arbeitsschritt so herstellen zu können, daß weder auf mechanischem noch auf thermischem Wege die Gefahr einer fühlbaren Faserschädigung gegeben ist.

Erfindungsgemäß werden dazu entsprechend dem Kennzeichen von Patentanspruch 1 die einzulagernden Whisker in der Elektrolytlösung suspendiert und Matrixwerkstoff wird auf galvanotechnischem Wege auf einer elektrisch leitfähigen Unterlage abgeschieden, wobei die Whisker bei der Abscheidung in die Matrix eingebaut werden.

Die Whisker werden in der Suspension durch Rühren, Einblasen von Luft, durch Umpumpen, durch Schwerelosigkeit, durch Einwirkung von Ultraschall und/oder durch Zugabe von Netzmitteln in Schwebe gehalten.

Durch strömungstechnische Maßnahmen läßt sich eine Orientierung der Whisker in der Matrix erreichen, so daß gezielt eine Anisotropie auch in den mechanischen Eigenschaften des Bauteils erreicht werden kann.

Dieses Verfahren eröffnet Möglichkeiten zur Herstellung auch kompliziert geformter Bauteile, wobei die Form des Bauteils durch die Geometrie der Kathode vorgegeben wird.

Weiterhin eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit der Nutzung des Prinzips der Faserverstärkung auch für solche Whisker/Metall-Kombinationen, bei denen unter den thermischen Bedingungen bei pulvermetallurgischer Herstellung durch chemische Reaktion zwischen den Komponenten eine Faserschädigung und damit Abnahme der Festigkeitseigenschaften resultieren würde.

Darüber hinaus wird bei der Herstellung von Bauteilen auf diesem Wege auch die mechanische Faserschädigung weitgehend vermieden.

Es ist bekannt, daß partikelförmige elektrisch nichtleitende Materialien, die in einem galvanischen Bad suspendiert werden, bei der Abscheidung der Metallschichten miteingebaut werden, wenn sie bestimmte Größen nicht überschreiten, in der Regel $<30 \mu\text{m}$. Auch Agglomerate aus diesen Partikeln können - wie sich aus Untersuchungen unter Schwerelosigkeit zur Klärung des Mechanismus dieses Einbaus ergeben hat - nicht eingebaut und umwachsen werden. Insoweit war es aus den o.a. bekannten Tatsachen nicht abzuleiten, daß sich Faserstoffe einbauen lassen. Diese weisen zwar Durchmesser auf, die denen der eingelagerten Partikel vergleichbar sind, jedoch Längenabmessungen, die nach bisherigen Erfahrungen mit Partikeln einen Einbau nicht ermöglichen.

Anders als SiC-Partikel, die eingelagert in Nickelschichten für Verschleißschutzzwecke Anwendung finden, lassen sich SiC-Whisker (offenbar bedingt durch unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit) ohne weitere Behandlung in Nickelschichten nur unvollkommen einlagern. Hier kann der Einbau durch Aufbringen von sehr dünnen elektrisch isolierenden Schichten aus z.B. TiO_2 oder SiO_2 wesentlich begünstigt werden.

Es stellte sich heraus, daß auf diese Weise bis zu 30 Vol.-% an Whiskern feindispers in galvanisch abgeschiedenen Formkörpern eingelagert werden können. Dabei wird eine gute Bindung der -

schonend eingelagerten Whisker in der metallischen Matrix erreicht, was zu sehr guten mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes führt. Auch lassen sich auf diese Weise, wie schon gesagt, thermisch empfindliche Whiskermaterialien unter Beibehaltung ihrer guten mechanischen Eigenschaften in Matrixmetalle mit höheren Schmelztemperaturen einlagern. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem pulvermetallurgischen Verfahren besteht darin, daß man durch eine gezielte Elektrolytführung die faserförmigen Whisker ausrichten kann, so daß sie strömungsorientiert auf die Kathode auftreffen und haften und dann von dem abgeschiedenen Matrixmetall eingebaut werden. Darüber hinaus lassen sich Schwachstellen in dem Verbundwerkstoff, die bei konventioneller Herstellung durch Oxidanreicherung an den Korngrenzen auftreten können, vermeiden.

Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung lassen sich auf einfache Weise somit galvanoplastisch Formkörper mit schonend und orientiert eingelagerten Whiskern herstellen.

Solche Formkörper, deren Metallmatrix aus Nickelbasislegierungen besteht, sind für den Einsatz bei höheren Temperaturen, z.B. in Turbinen oder Abgasladern von Verbrennungsmotoren, geeignet.

Die mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen durch die angeführten Anwendungsbeispiele nicht eingeschränkt werden.

Im folgenden sollen die Einzelheiten an Hand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

In einem Elektrolyt der Zusammensetzung

300 g Nickelsulfat
37 g Nickelchlorid
20 g Borsäure

wurden 100 g/l SiC-Whisker suspendiert und bei einer Stromdichte von 3 A/dm² ein 500 µm dickes Formteil abgeschieden. Eine Analyse der Schicht ergab einen Whiskeranteil von 12,4 Vol.-%.

Beispiel 2:

Aus einem nach Beispiel 1 abgeschieden Formkörper wurden die Whisker durch chemisches Auflösen der Nickelmatrix wieder zurückgewonnen. Die so isolierten Whisker wurden mit dem Whiske-

ausgangsmaterial verglichen. Das Ergebnis der Untersuchung ergab, daß das Längenverteilungsspektrum der eingelagerten Whisker und das der Ausgangswhisker völlig gleich war; bedingt durch den Einlagerungsprozeß konnten keine Whiskerbrüche oder sonstige Schäden beobachtet werden.

Beispiel 3:

In einem Kobalt-Whisker-Suspensionselektrolyt wurde mittels einer Pumpe und einer Schlitzdüse eine zylinderförmige rotierende Kathode gezielt angeströmt und ein 1 mm dicker Formkörper abgeschieden. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des sukzessiv aufgelösten Formkörpers ergab, daß etwa 40 % der eingelagerten Whisker in Strömungsrichtung bzw. etwa in Strömungsrichtung orientiert in die Kobaltmatrix eingelagert waren.

Ansprüche

1. Verfahren zur Einlagerung von Whiskern in eine metallische Matrix,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Whisker in einem Elektrolyten suspendiert werden und bei der galvanoplastischen Abscheidung von Formkörpern zusammen mit dem Matrixmetall dergestalt abgeschieden werden, daß die Whisker in der metallischen Matrix feindispers eingelagert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß Elektrolyt/Whisker-Suspensionen mit Whiskerkonzentrationen im Bereich von etwa 3 bis 8 Volumenprozent verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Suspension der Whisker in dem Elektrolyt während der Elektrolyse durch Einblasen von Luft, mit Hilfe von Ultraschall durch Umpumpen, mechanisches Rühren, durch Schwerelosigkeit und/oder durch Zusatz von Netzmitteln gewährleistet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß durch Ausrichtung eines parallelen hydrodynamischen Strömungsfelds im Suspensionselektrolyt die Whisker in Strömungsrichtung ausgerichtet eingelagert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß etwa 3 - 30 Volumenprozent an Whiskern in die metallische Matrix eingelagert werden.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß bei Whiskern mit hoher elektrischer Leitfähigkeit diese vor dem Suspendieren mit einem dünnen Überzug aus einem elektrisch isolierenden Material, wie beispielsweise TiO_2 , SiO_2 usw., überzogen werden.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

15

dadurch gekennzeichnet,

daß als metallische Matrix Nickel, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink, Cadmium, Silber, Blei und/oder galvanisch abscheidbare Legierungen, wie Messing, verwendet werden und als Whisker solche aus Karbiden, Oxiden, Nitriden, wie z.B. Siliziumkarbid SiC oder Siliziumnitrid Si_3N_4 , eingelagert werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 5430

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 498 890 (DIVECHA) * Spalte 3, Zeilen 70-75; Spalte 4, Zeilen 21-27 * ---	1-3,5-7	C 25 D 15/02
X	GB-A-1 224 166 (BRISTOL AEROJET LTD) * Ansprüche * -----	1,3,4,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		30-05-1988	NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	