



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 031 393 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.08.2000 Patentblatt 2000/35

(51) Int. Cl.⁷: **B22F 3/11**

(21) Anmeldenummer: **00102816.6**

(22) Anmeldetag: **11.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI
(30) Priorität: **24.02.1999 DE 19907855**

(71) Anmelder: **Goldschmidt AG
45127 Essen (DE)**
(72) Erfinder:
• **Knott, Wilfried, Dr.
45141 Essen (DE)**
• **Weier, Andreas, Dr.
45289 Essen (DE)**

(54) **Herstellung von Metallschäumen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen sowie die auf diesem Wege erhaltenen schaumförmigen Metallkörper.

Bei dem Verfahren vermischt man ein oder mehrere Metallpulver, gegebenenfalls beaufschlagt mit mehr oder minder stückigen metallischen oder nichtmetallischen, z. B. mineralischen Zuschlagstoffen, mit einem gasabspaltenden Treibmittel, vorerhitzt das Gemisch in einer offenen oder geschlossenen Form gegebenenfalls auf eine Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels, erhitzt das Gemisch anschließend auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des niedrigschmelzenden Metalls so, daß die Temperaturdifferenz zwischen der Gleichgewichtszersetzungstemperatur des Treibmittels und der Schmelztemperatur des Metalls in einer Zeitspanne überbrückt wird, die kürzer ist als die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes im System Treibmittel/Treibgas bei dieser Temperatur erforderlich ist und kühlt anschließend den erhaltenen Metallschaum auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigschmelzenden Metalls ab.

EP 1 031 393 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen sowie die auf diesem Wege erhaltenen schaumförmigen Metallkörper.

[0002] Der Stand der Technik zur Herstellung von Metallschäumen umfaßt im wesentlichen fünf prinzipielle Vorgehensweisen:

1. das Kompaktieren von Metallpulvern mit geeigneten Treibmitteln und Erhitzen der so gewonnenen Grünkörper auf Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur der Metallmatrix und oberhalb der Zersetzungstemperatur des verwendeten Treibmittels;
2. das Lösen bzw. Einblasen von Treibgasen in Metallschmelzen;
3. das Einrühren von Treibmitteln in Metallschmelzen;
4. das Sintern metallischer Hohlkugeln;
5. die Infiltration von Metallschmelzen in Füllkörper, die nach Erstarren der Schmelze entfernt werden.

[0003] ad 1) Die DE 197 44 300 A beschäftigt sich mit der Herstellung und Verwendung von porösen Leichtmetall-Teilen bzw. Leichtmetall-Legierungsteilen, wobei die aus einer Pulvermischung (Leichtmetall- bzw. Al-Legierung und Treibmittel) gepreßten Körper in einem beheizbaren geschlossenen Gefäß mit Einlaß- und Austrittsöffnung auf Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels und/oder Schmelztemperatur des Metalls bzw. der Legierung erhitzt werden.

[0004] ad 2) Die JP 03017236 A beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung metallischer Artikel mit Hohlräumen, indem man Gase in einer Metallschmelze löst und den Aufschäumvorgang dann durch plötzliche Druckverringerung einleitet. Abkühlen der Schmelze stabilisiert den so erhaltenen Schaum.

[0005] Die WO 92/21457 lehrt die Herstellung von Al-Schaum bzw. Al-Legierungsschaum durch das Einblasen von Gas unter die Oberfläche eines geschmolzenen Metalls, wobei Abrasivstoffe, wie z. B. SiC, ZrO₂ usw., als Stabilisatoren dienen.

[0006] ad 3) Der Lehre der JP 09241780 A folgend, werden metallische Schäume unter kontrollierter Freisetzung von Treibgasen gewonnen, indem die Metalle zunächst bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur des verwendeten Treibmittels geschmolzen werden. Durch nachfolgendes Dispergieren des Treibmittels im geschmolzenen Metall und Erhitzen der Matrix über die dann zur Freisetzung von Treibgasen benötigte Temperatur etabliert sich ein Metallschaum.

[0007] metallischer Hohlkugeln, die aus der thermischen Zersetzung ad 4) Die Herstellung ultraleichter Ti-6Al-4V-Hohlkugelschäume beruht auf der bei Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ erfolgenden Sinterung hydrierter Ti-6Al-4V-Hohlkugeln bei 600°C hervorgehen

(Synth./Process. Lightweight Met. Mater. II, Proc. Symp. 2nd (1997), 289-300).

[0008] ad 5) Schaumaluminium wird nach Infiltration geschmolzenen Aluminiums in einen porösen Füllstoff durch Entfernen desselben aus dem erstarrten Metall erhalten (Zhuzao Bianjibu (1997) (2) 1-4; ZHU-ZET, ISSN: 1001-4977).

[0009] Bei Würdigung des Standes der Technik ist festzustellen, daß die Verfahren, die ein Vorkompaktieren Treibmittel enthaltender Grünkörper vorsehen, aufwendig und kostspielig sind und sich nicht zur Herstellung von Massengütern eignen. Außerdem ist diesen Verfahren gemeinsam, daß die angestrebte Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt des zu schäumenden Metalls und der Zersetzungstemperatur des verwendeten Treibmittels möglichst gering sein soll, da sonst bereits während des Kompaktierens oder später in der Aufschmelzphase störende Treibmittelzerse-
tzung stattfindet.

In Analogie dazu gilt diese Betrachtung auch für das Eintragen von Treibmitteln in Metallschmelzen.

[0010] Dem Versintern präformierter Hohlkugeln zu einem metallischen Schaum kommt allenfalls akademisches Interesse zu, da die Herstellung der Hohlkugeln bereits eine aufwendige Verfahrenstechnik erfordert.

[0011] Unter diesem Aspekt ist auch die Infiltrationstechnik zu bewerten, bei der man mühevoll den porösen Füllstoff aus der Schaummatrix entfernen muß.

[0012] Das Lösen bzw. Einblasen von Treibgasen in Metallschmelzen ist nicht zur Fertigung endkonturnaher Werkstücke geeignet, da ein System, bestehend aus der Schmelze mit okkludierten Gasblasen, nicht ausreichend zeitstabil ist, um in formgebenden Werkzeugen verarbeitet zu werden.

[0013] Vor diesem Hintergrund war es Aufgabe der Erfindung, ein einfaches und zugleich für die Massenfertigung taugliches Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen bereitzustellen, das mit geringem Aufwand die Produktion von endkonturnahen Teilen gestattet und auf der Verwendung fester, gasgenerierender Treibmittel beruht.

[0014] Erstaunlicherweise wurde nun gefunden, daß die Erzeugung metallischer Schäume weder mit Treibmittel versehene, kompaktierte Grünkörper noch das Eintragen von Treibmitteln in schmelzflüssige Metalle benötigt, wenn bestimmte verfahrenstechnische Randbedingungen eingehalten werden.

[0015] In der einfachsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zur Erzeugung eines porösen Metallkörpers hinreichend, eine geringe Menge des gasliefernden Treibmittels unter das zu verschäumende, pulverförmige Metall zu mischen und dieses Gemisch zügig zu erwärmen. Erhalten wird ein poröser Metallkörper.

[0016] Die vorgenannte Aufgabe wird somit in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen, wobei man ein oder mehrere Metallpulver, gegebenenfalls beauf-

schlägt mit mehr oder minder stückigen metallischen oder nichtmetallischen, z. B. mineralischen Zuschlagstoffen, mit einem gasabspaltenden Treibmittel vermischt,

das Gemisch in einer offenen oder geschlossenen Form gegebenenfalls auf eine Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels vorerhitzt,

das Gemisch anschließend auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls so erhitzt, daß die Temperaturdifferenz zwischen der Gleichgewichtszersetzungstemperatur des Treibmittels und der Schmelztemperatur des Metalls in einer Zeitspanne überbrückt wird, die kürzer ist als die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes im System Treibmittel//Treibgas bei dieser Temperatur erforderlich ist und

den erhaltenen Metallschaum auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigstschmelzenden Metalls abkühlt.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren verzichtet auf Methoden, die in der aufzuschäumenden Metallmatrix für den Aufbau eines dem Treibmitteldruck entgegenwirkenden, mechanischen Widerstandes verantwortlich sind. Essentiell für die vorliegende Erfindung ist jedoch, daß die Temperaturdifferenz zwischen der Gleichgewichtszersetzungstemperatur des Treibgases erzeugenden Stoffes bzw. Stoffgemisches und der Schmelztemperatur des zu schäumenden Metalls bzw. der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls in einem Metallgemisch in einer Zeit überbrückt wird, die kürzer ist als die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes im System Treibmittel//Treibgas bei dieser Temperatur erforderlich ist.

Das rasche Erreichen der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls in einem aufzuschäumenden Metallgemisch erlaubt in vorteilhafter Weise die Nutzung Endmatrix-verträglicher Komponenten (nicht-geschmolzene Metallpartikel) als die Gleichmäßigkeit des Metallschaums fördernde Keimbildner.

[0018] Zur schnellen Erhitzung der Reaktionsmasse dienen beispielsweise die Induktiverhitzung oder der Beschuß mit Laserstrahlung. In einer besonderen Modifizierung des vorgestellten Verfahrens kann aber auch anstelle oder zusätzlich zu dem externen Energieeintrag die Reaktionswärme eines schnellen, stark exothermen Prozesses (z. B. der aluminothermischen Reduktion) die Aufgabe übernehmen, sowohl Schmelzwärme für das zu verschäumende Metall als auch Zersetzungswärme für das verwendete Treibmittel zu liefern.

[0019] Prinzipiell sind alle schmelzbaren Metalle oder Metall-Legierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung schäumbar. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird als Metallpulver Aluminium oder Eisen sowie deren Legierungen eingesetzt. Im Gegensatz zum üblichen Stand der Technik ist es somit möglich, nicht nur Leichtmetalle, sondern auch Schwermetalle in Schaumform herzustellen.

[0020] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird Magnesiumhydrid als gasabspaltendes Treibmittel eingesetzt, das kommerziell erhältlich ist. Neben Magnesiumhydrid können aber auch an sich bekannte Metallhydride, beispielsweise Titanhydrid, sowie Carbonate, beispielsweise Calciumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Hydrate, beispielsweise Aluminiumsulfat-hydrat, Alaun, Aluminiumhydroxid oder leicht verdampfende Stoffe, beispielsweise Quecksilberverbindungen oder pulverisierte organische Substanzen eingesetzt werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es selbstverständlich besonders bevorzugt, wenn das gasabspaltende Treibmittel dieselben Metallionen enthält, die auch für das zu schmelzende Metall vorgesehen sind.

[0021] Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge des gasabspaltenden Treibmittels ist üblicherweise sehr gering. So reichen die Treibmittelanteile in der Größenordnung von mehreren Zehntel Gewichtsprozent üblicherweise aus. Als besonders günstig im Sinne der vorliegenden Erfindung haben sich Treibmittelmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Metallpulver, erwiesen.

[0022] Insbesondere im letztgenannten Fall war für den Fachmann vollkommen überraschend, daß sich beispielsweise Stahl mit einem Schmelzpunkt von 1500 °C bis 1600 °C mit Hilfe von Magnesiumhydrid ($T_{\text{Zersetzung}} \geq 280 \text{ °C}$) als Treibmittel verschäumen läßt, wenn man eine kleine Menge MgH_2 einer pulverförmigen THERMIT®-Mischung zusetzt und dann durch Zündung des Reaktionsgemisches die aluminothermische Reduktion von Eisenoxid zu Eisen initialisiert.

[0023] Der nach dem Erkalten gewonnene und in der Längsrichtung aufgesägte Regulus gemäß Fig. 1 enthält auf Hydridersetzung beruhende Gasporen im metallischen Eisen.

[0024] Diese Beobachtung ist absolut verblüffend, da weder eine Vorkompaktierung der Pulvermischung notwendig war, noch die Prämisse einer möglichst kleinen Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt des Metalls und der Zersetzungstemperatur des Treibmittels erfüllt wurde. Darüber hinaus grenzt sich diese Beobachtung von den Verfahren ab, die auf einem nachträglichen Eintrag von Treibmitteln in die metallische Schmelze beruht, da das Ausgangsmaterial als Festkörpermischung vorlag.

[0025] Zugleich eröffnet diese erfindungsgemäße Ausführungsform das weite Feld einer "Reaktivverschäumung" von Metallen, wobei ein exotherm verlaufender Vorgang (beispielsweise eine Reduktion) zeitlich und räumlich an den Aufschäumvorgang (Treibmittelzersetzung und Bildung der Metallschmelze) gekoppelt wird.

[0026] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entbehrliche, mechanische Vorbehandlung der schaubildenden Mischung läßt nahezu beliebige Formgebung bei den geschäumten Halbzeugen zu und

bereitet einer Massenfertigung den Weg.

[0027] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein schaumförmiges Metallhalbzeug, das unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich ist.

[0028] Die Qualität des nach dem neuen Verfahren gewonnenen Metallschaums (Porengröße, Porenverteilung, etc.) hängt beispielsweise von der Abkühlrate der Metallmasse ab.

Ausführungsbeispiel

[0029] In einem Tiegel werden 6 kg einer handelsüblichen THERMIT®-Mischung mit 200 g (3,3 m-%) autokatalytisch hergestellten Magnesiumhydrids versetzt. Durch einen Thermitzündler wird die aluminothermische Reduktionsreaktion initialisiert. Nach Abklingen der heftigen Reaktionsphase läßt man den Ansatz im Tiegel erkalten. Der metallische Regulus wird von Schlackenresten befreit und in Längsrichtung aufgesägt. Fig. 1 zeigt das Längsprofil des porösen Stahlkörpers.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen, wobei man ein oder mehrere Metallpulver, gegebenenfalls beaufschlagt mit mehr oder minder stückigen metallischen oder nichtmetallischen, z. B. mineralischen Zuschlagstoffen, mit einem gasabspaltenden Treibmittel vermischt, das Gemisch in einer offenen oder geschlossenen Form gegebenenfalls auf eine Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels vorerhitzt, das Gemisch anschließend auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls so erhitzt, daß die Temperaturdifferenz zwischen der Gleichgewichtszersetzungstemperatur des Treibmittels und der Schmelztemperatur des Metalls in einer Zeitspanne überbrückt wird, die kürzer ist als die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes im System Treibmittel/Treibgas bei dieser Temperatur erforderlich ist und den erhaltenen Metallschaum auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigstschmelzenden Metalls abkühlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Energieeintrag zur Aufschmelzung des Metalls durch Induktionserhitzung, Laserstrahlung und/oder chemische Reaktionswärme vornimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gasabspaltendes Treibmittel Metallhydride, insbesondere Magnesiumhydride,

Carbonate, Hydrate und/oder bei Reaktionstemperatur verdampfende Stoffe einsetzt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das gasabspaltende Treibmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Metallpulver, einsetzt.
5. Schaumförmiges Metallhalbzeug erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

Fig. 1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 2816

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 213 612 A (MINNEAR WILLIAM P ET AL) 25. Mai 1993 (1993-05-25) * Spalte 3, Zeile 40 - Zeile 53 *	1	B22F3/11
A	DE 196 51 197 A (DIETZSCHOLD DIRK DR ING ;DIETZSCHOLD SUSAN (DE)) 19. Juni 1997 (1997-06-19) * Spalte 2, Zeile 30 - Spalte 3, Zeile 8 *	1	
A	DE 197 34 394 A (FRIEDRICH WILHELM BESSEL INST) 26. Februar 1998 (1998-02-26) * Ansprüche 1,2 *	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		28. Juni 2000	Schruers, H
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 2816

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5213612	A	25-05-1993	KEINE	
DE 19651197	A	19-06-1997	KEINE	
DE 19734394	A	26-02-1998	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82