(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 031 393 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.01.2004 Patentblatt 2004/05

(51) Int Cl.[7]: **B22F 3/11**

(21) Anmeldenummer: **00102816.6**

(22) Anmeldetag: **11.02.2000**

(54) **Herstellung von Metallschäumen**

Preparation of metal foams

Préparation de mousses métalliques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **24.02.1999 DE 19907855**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.2000 Patentblatt 2000/35

(73) Patentinhaber: **Goldschmidt AG**
45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
- **Knott, Wilfried, Dr.**
  45141 Essen (DE)
- **Weier, Andreas, Dr.**
  45289 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 651 197
DE-A- 19 734 394
US-A- 5 213 612

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 031 393 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen.

[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, ZrO_2 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] ad 4) Die Herstellung ultraleichter Ti-6Al-4V-Hohlkugelschäume beruht auf der bei Temperaturen ≥ 1000 °C erfolgenden Sinterung metallischer Hohlkugeln, die aus der thermischen Zersetzung 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; ZHUZET, 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 Treibmittelzersetzung stattfindet.

[0010] In Analogie dazu gilt diese Betrachtung auch für das Eintragen von Treibmitteln in Metallschmelzen.

[0011] Dem Versintern präformierter Hohlkugeln zu einem metallischen Schaum kommt allenfalls akademisches Interesse zu, da die Herstellung der Hohlkugeln bereits eine aufwendige Verfahrenstechnik erfordert.

[0012] Unter diesem Aspekt ist auch die Infiltrationstechnik zu bewerten, bei der man mühevoll den porösen Füllstoff aus der Schaummatrix entfernen muß.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Die vorgenannte Aufgabe wird somit in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein 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 bzw. der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden metalls in einem metallgemisch 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.

[0018] 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 Treibmittels und der Schmelztemperatur des Metalls bzw. der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls in einem Metallgemisch 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.

[0019] Das rasche Erreichen der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalls in einem aufzuschäumenden Metallgemisch erlaubt in vorteilhafter Weise die Nutzung Endmatrix-verträglicher Komponenten (nichtgeschmolzene Metallpartikel) als die Gleichmäßigkeit des Metallschaums fördernde Keimbildner.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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 Aluminiumsulfathydrat, 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.

[0023] 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.

[0024] 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 ($T_{zersetzung} \geq 280$ °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.

[0025] Der nach dem Erkalten gewonnene und in der Längsrichtung aufgesägte Regulus gemäß Fig. 1 enthält auf Hydridzersetzung beruhende Gasporen im metallischen Eisen.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entbehrliche, mechanische Vorbehandlung der schaumbildenden Mischung läßt nahezu beliebige Formgebung bei den geschäumten Halbzeugen zu und

bereitet einer Massenfertigung den Weg.

[0029] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein schaumförmiges Metallhalbzeug, das unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich ist.

[0030] Die Qualität des nach dem neuen Verfahren gewonnenen Metallschaums (Porengröße, Porenverteilung, etc.) hängt beispielsweise von der Abkühlrate der Metallmasse ab.

Ausführungsbeispiel

[0031] In einem Tiegel werden 6 kg einer handelsüblichen THERMIT®-Mischung mit 200 g (3,3 m-%) autokatalytisch hergestellten Magnesiumhydrids versetzt. Durch einen Thermitzünder 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 bzw. der Schmelztemperatur des niedrigstschmelzenden Metalles in einem Metallgemisch 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.

Claims

1. Process for producing metal foams, in which one or more metal powders, if appropriate with the addition of more or less lumpy metallic or non-metallic, e.g. mineral additions, is/are mixed with a gas-releasing blowing agent,
   the mixture, in an open or closed mould, is preheated if appropriate to a temperature below the decomposition temperature of the blowing agent,
   the mixture is then heated to a temperature above the melting point of the lowest-melting metal, in such a way that the temperature difference between the equilibrium decomposition temperature of the blowing agent and the melting point of the metal or the melting point of the lowest-melting metal in a metal mixture is covered within a period of time which is shorter than the time which is required to reach the equilibrium state in the blowing agent/blowing gas system at this temperature, and
   the metal foam obtained is cooled to a temperature below the melting point of the lowest-melting metal.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the energy required to melt the metal is introduced by induction heating, laser radiation and/or chemical reaction heat.

3. Process according to Claim 1, **characterized in that** the gas-releasing blowing agent used is metal hydrides, in particular magnesium hydrides, carbonates, hydrates and/or substances which evaporate at the reaction temperature.

4. Process according to one or more of Claims 1 to 3, **characterized in that** the gas-releasing blowing agent is used in an amount of from 0.1 to 10% by weight, in particular 0.2 to 5% by weight, based on metal powder.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de mousses métalliques consistant à

mélanger une ou plusieurs poudre(s) métallique(s), le cas échéant additionnée(s) de plus ou moins de matières additives métalliques ou non métalliques, par exemple minérales en morceaux, avec un agent porogène libérant un gaz,
préchauffer le mélange dans un moule ouvert ou fermé, le cas échéant à une température inférieure à la température de décomposition de l'agent porogène,
chauffer ensuite le mélange à une température supérieure à la température de fusion du métal fondant à la température la plus basse, de telle sorte que le différence de température entre la température de décomposition à l'équilibre de l'agent porogène et la température de fusion du métal ou la température de fusion du métal fondant à la température la plus basse dans un mélange de métaux, soit « couverte » dans un laps de temps qui est inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dans le système agent porogène//gaz porogène à cette température, et
refroidir la mousse métallique obtenue à une température inférieure au point de fusion du métal fondant à la température la plus basse.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on effectue l'apport d'énergie pour la fusion du métal par chauffage par induction, rayonnement laser et/ou chaleur d'une réaction chimique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise, comme agent porogène libérant un gaz, des hydrures métalliques, en particulier des hydrures de magnésium, des carbonates, des hydrates et/ou des substances qui s'évaporent à la température de réaction.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise l'agent porogène libérant un gaz en une quantité de 0,1 à 10% en poids, en particulier 0,2 à 5% en poids, rapporté à la poudre métallique.

Fig. 1

