(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 22 788 B4** 2006.04.27

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 22 788.8**
(22) Anmeldetag: **23.05.2002**
(43) Offenlegungstag: **11.12.2003**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **27.04.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C04B 35/65*** (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

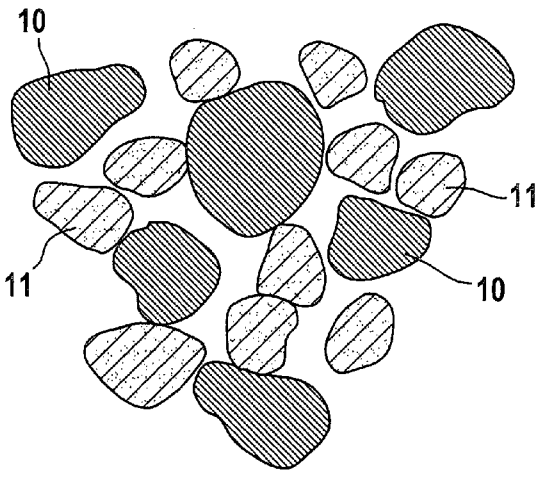
(73) Patentinhaber:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE; Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:
Schulte, Thomas, 70376 Stuttgart, DE; Kristoffersson, Annika, 70499 Stuttgart, DE; Dierkes, Stephan, 28195 Bremen, DE; Grathwohl, Georg, 28207 Bremen, DE; Kuntz, Meinhard, 28211 Bremen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 43 02 721 A1
DE 41 26 738 A1
DE 40 39 530 A1
EP 06 50 467 B1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffs mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten Poren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit einer oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (13), wobei eine Ausgangsmischung mit mindestens einem Metallpulver und/oder mindestens einem Metalllegierungspulver (10) sowie mindestens einem Keramikpulver (11) vorbereitet wird, die Ausgangsmischung zur Ausbildung eines Grünkörpers einer Formgebung unterzogen wird, und der Grünkörper mittels Reaktionssintern in einer oxidierenden Atmosphäre in den keramischen Werkstoff überführt wird, wobei folgende Stufen durchgeführt werden:
a) Erhitzen des in dem Grünkörper enthaltenen Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers auf eine Temperatur, bei der die Teilchen des Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers lediglich oberflächlich oxidiert werden;
b) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der das im Innern der Teilchen vorliegende Metall und/oder die Metalllegierung schmilzt, ohne dass die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen; und
c) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen und die darin enthaltene Metallschmelze aus den Teilchen austritt,...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffes mit einer zumindest im Wesentlichen oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten Poren.

Stand der Technik

[0002] Zur Herstellung einer gasdichten, hochtemperaturfesten Keramik-Keramik- oder Metall-Keramik-Verbindung sind Techniken wie Glasschmelzen („glass melting"), CVD („chemical vapour deposition"), Plasma-Sprühen oder PVD („physical vapor deposition") bekannt. Weiter werden auch Verbindungstechniken eingesetzt, die anorganische Binder, Zemente oder Sole auf Basis von SiO_2 oder Aluminiumphosphaten verwenden. Für Niedertemperaturanwendungen, d. h. Verbindungen, die maximal 500°C ausgesetzt sind, können zudem auch Kleber auf Basis von Epoxidharzen eingesetzt werden.

[0003] Wird ein keramischer Werkstoff eingesetzt, der von pulverförmigen Ausgangsstoffen ausgeht, beispielsweise eine Mischung eines anorganischen Binders mit einem pulverförmigen keramischen Füllstoff, führt dies in der Regel zunächst zu einem porösen Grünkörper, der im Laufe eines weiteren Sinterns schrumpft. Insofern ist eine aus einem solchen Material gebildete Verbindung oder Dichtung zwischen zwei, beispielsweise gesinterten Keramiken oder einer gesinterten Keramik und einem Metall erheblichen, bereits aus dem Herstellungsverfahren herrührenden Zugspannungen ausgesetzt, was vielfach zu Rissen und Ablösungen führt, so dass eine Gasdichtigkeit nicht gegeben ist.

Stand der Technik

[0004] Aus EP 0 650 467 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidkeramik bekannt. Dazu wird eine Al-Si-Legierungspulver gemeinsam mit Al_2O_3-Pulver in oxidierender Atmosphäre einem Reaktionssinterprozess unterzogen. Bei diesem Verfahren ist wesentlich, dass die eingesetzte Al-Si-Legierung spröde ist, so dass vor dem Reaktionssintern eine zwingend erforderliche Vermahlung des Legierungspulvers mit dem Aluminiumoxidpulver möglich wird. Die gemäß EP 0 650 467 B1 erhaltene Oxidkeramik ist jedoch nicht gasdicht und weist den Nachteil auf, dass sie bei dem Reaktionssintern schrumpft.

[0005] In DE 43 02 721 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von feinen, Al_2O_3 enthaltenden keramischen Formkörpern bekannt, wobei pulverförmiges, metallisches Aluminium zusammen mit Aluminiumoxid in Gegenwart von Sauerstoff gemahlen wird, bis sich aus dem metallischen Aluminiumpulver ein Aluminiumoxid oder eine aluminiumorganische Verbindung gebildet hat. Anschließend wird das so vorbehandelte Pulver dann zu einem Grünkörper geformt, der in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt wird, bis mindestens 50% des nach dem Mahlen verbliebenen metallischen Aluminiumpulvers zu Al_2O_3 reagiert haben. Abschließend wird der Grünkörper dann bei 1100°C bis 1650°C gesintert. Auch in diesem Fall ist nachteilig, dass einerseits eine Nassvermahlung des Aluminiumpulvers erfolgen muss, und dass weiter der erhaltene Werkstoff nicht gasdicht ist bzw. der Grünkörper beim Sintern schrumpft.

[0006] Weiter ist aus DE 41 26 738 A1 ein ZrO_2-haltiger Keramikformkörper bekannt, der gegenüber seinem Grünkörper eine Schrumpfung von weniger als 5% aufweist. Der Keramikformkörper wird hergestellt durch Reaktionssintern eines Grünkörpers, der aus einem mechanisch legierten Gemisch geformt ist, welches aus mindestens 1 Vol.-% Zirkoniummetallpulver und mindestens 20 Vol.-% eines weiteren metallischen Pulvers bzw. Oxiden dieser Metalle besteht. Eine gezielte Vorgehensweise mit unterschiedlichen Temperatureinstellungen in mehreren Prozess-Stufen zum Herbeiführen von geschlossenen Poren wird nicht diskutiert.

[0007] In DE 40 39 530 A1 wird ein reaktionsgebundener Mullithaltiger Keramikformkörper beschrieben, der durch Wärmebehandlung eines aus einer feindispersiven Pulvermischung aus Aluminium, Al_2O_3 und einem Si-haltigen Material geformten Körpers in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erhältlich ist. Eine mehrstufige Wärmebehandlung des Körpers zum Herbeiführen von geschlossenen Poren ist in der Lehre dieser Schrift ebenfalls nicht vorgesehen.

[0008] Im Übrigen sei noch auf den Artikel von N. Claussen, T. Le und S. Wu, „Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 5, (1989), Seiten 29 bis 35, verwiesen, in dem weitere Eigenschaften eines analog zu DE 43 02 721 A1 hergestellten Werkstoffes beschrieben sind.

Aufgabenstellung

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines oxidischen, insbesondere polykristallinen keramischen Werkstoffes mit geschlossenen Poren. Der Werkstoff kann auch als oxidischer Keramik-Metall-Kompositwerkstoff bezeichnet werden, mit variabel einstellbarer Porosität, der von einer insbesondere pulverförmigen Ausgangsmischung ausgeht, und der einerseits gasdicht hergestellt werden kann und der andererseits im Laufe eines Reaktionssinterprozesses nicht schrumpft oder sich bevorzugt dabei sogar ausdehnt, um auf diese Weise ein Material zur Verfügung zu haben, das beispielsweise zur zuverlässigen und dichten Verbindung einer Keramik mit einem Metall oder zur zuverlässigen Abdichtung ei-

ner Verbindung zwischen zwei Keramiken oder zwei Metallen geeignet ist.

Vorteile der Erfindung

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffs hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass über das Reaktionssintern mit dreistufiger Wärmebehandlung aus der zunächst insbesondere pulverförmigen Ausgangsmischung und dem daraus durch Formgebung hergestellten Grünkörper ein polykristallines keramisches Material mit variabel einstellbarer Porosität erhältlich ist, das keine effektive Sinterschwindung im Laufe der mit dem Reaktionssintern einher gehenden Wärmebehandlung aufweist. Weiter kann über die Zusammensetzung des zunächst hergestellten Grünkörpers und eine geeignete Prozessführung auch erreicht werden, dass der keramische Werkstoff eine geringe permanente Volumenzunahme bei dem Reaktionssintern aufweist und/oder nach Abschluss des Herstellungsverfahrens gasdicht ist.

[0011] Insofern liefert das Verfahren einen keramischen Werkstoff, der ideal zur gasdichten Verbindung von Keramiken untereinander oder zum Verbinden oder Versiegeln von unterschiedlichen Komponenten miteinander, beispielsweise zum Verbinden einer Keramik mit einem Metall, geeignet ist. Daneben wird dadurch, dass bei dem Reaktionssintern keine Schwindung und in der Regel sogar eine zumindest geringe Ausdehnung des gesinterten Materials oder Grünkörpers auftritt, ein rissfreies Material erhalten, das bei Verwendung als Dichtung einer vorteilhaften Druckspannung ausgesetzt ist.

[0012] Schließlich ist es ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der Vorgehensweise gemäß EP 0 650 467 B1, dass dabei nicht besonders feine Metallpulverteilchen, beispielsweise Aluminiumpulverteilchen, eingesetzt werden müssen, die die Gefahr von unter starker Wärmeentwicklung ablaufenden oxidierenden Reaktionen, die zu einem Brand oder einer Explosion führen können, in sich bergen.

[0013] Überdies kann bei der Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffes mit seinen in der Matrix eingeschlossenen Poren unter dem Aspekt der Reduktion der Sinterschwindung auch auf den Einsatz eines üblichen organischen Porenbildners, beispielsweise Ruß oder Glaskohlenstoff, verzichtet werden, durch dessen Verwendung überdies die gewünschte Gasdichtigkeit aufgrund der bei dessen Pyrolyse auftretenden Gase verloren ginge. Insbesondere sei betont, dass der erfindungsgemäße keramische Werkstoff frei von organischen Bestandteilen wie Polymeren ist.

[0014] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

[0015] So ist bei dem Verfahren zur Herstellung des Werkstoffes vorteilhaft, dass sich die mittlere Größe der Poren und in Grenzen auch die Porengrößenverteilung sehr einfach über die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung des in die Ausgangsmischung eingesetzten Metallpulvers bzw. Legierungspulvers auf im Wesentlichen ähnliche Werte einstellen lässt.

[0016] Zudem ist vorteilhaft, dass das durchgeführte Reaktionssintern gegenüber dem Stand der Technik bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann, und dass auch keine gemeinsame Vermahlung der eingesetzten Metallpulverteilchen bzw. Metalllegierungspulverteilchen mit den eingesetzten Keramikpulverteilchen, insbesondere Metalloxidpulverteilchen, erforderlich ist. Insofern können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des keramischen Werkstoffes vorteilhaft sowohl spröde als auch duktile Metalle oder Legierungen eingesetzt werden.

[0017] Daneben ist vorteilhaft, wenn die eingesetzte Ausgangsmischung derart zusammengesetzt ist, dass sich daraus nach dem Reaktionssintern zumindest teilweise ein Metalloxid, insbesondere ein binäres Metalloxid vorzugsweise ein Spinell, bildet. Dies führt zu einem besonders stabilen keramischen Werkstoff mit guten mechanischen Eigenschaften.

[0018] Weiter ist vorteilhaft, wenn die eingesetzte Ausgangsmischung Metallpulverteilchen oder Legierungspulverteilchen mit vergleichsweise großem mittleren Teilchendurchmesser, von 1 µm bis 200 µm, vorzugsweise von 5 µm bis 50 µm, und diesen gegenüber feineren Metalloxidpulverteilchen, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 µm bis 50 µm, vorzugsweise 1 µm bis 10 µm, aufweist. Dies erleichtert das Einstellen einer zumindest weitgehend geschlossenen, vergleichsweise hohen Porosität des keramischen Werkstoffes zwischen 5% und 40% unter Wahrung der Gasdichtigkeit, und fördert über erhöhte Kapillarkräfte das Austreten der erzeugten flüssigen Metallschmelze in die benachbarte Matrix mit den Keramikpulverteilchen im Laufe des Reaktionssinterns, was dazu führt, dass sich am Ort der Metallteilchen die gewünschten Poren mit zu diesen zumindest näherungsweise ähnlicher Größe ausbilden.

[0019] Die Porosität des erhaltenen keramischen Werkstoffes wird im Übrigen beispielsweise durch Präparation eines Schliffes und eine anschließende Analyse der präparierten Oberfläche mit Hilfe eines Elektronenmikroskopes (SEM = „Scanning Electron Mikroscopy") ermittelt, da sich auf diese Weise auch geschlossene Poren erfassen lassen. Daneben eig-

net sich auch das Archimedische Prinzip zur Messung der Porosität sowie mit Einschränkungen die Hg-Porosimetrie oder ein He-Pyknometer.

[0020] An dieser Stelle sei weiter betont, dass die erreichte Gasdichtigkeit trotz der Porosität des keramischen Werkstoffes vor allem darauf zurückzuführen ist, dass die Poren in dem keramischen Werkstoff zumindest im Wesentlichen geschlossen sind, d. h. dass es sich bei der erzielten Porosität von 5% bis 40%, insbesondere von 15% bis 35%, zumindest im Wesentlichen um eine geschlossene Porosität handelt. Dies ergibt sich, wie bereits angedeutet, daraus, dass der von den Poren eingenommene Raum zumindest näherungsweise dem von den ursprünglich eingesetzten Metallpulverteilchen oder Legierungspulverteilchen eingenommenen Raum entspricht, d. h. die Porengröße und die Porengrößenverteilung entspricht näherungsweise der mittleren Teilchengröße der eingesetzten Metallpulverteilchen bzw. Legierungspulverteilchen. Insofern weisen auch die Poren einen mittleren Porendurchmesser von näherungsweise 1 µm bis 200 µm, insbesondere 5 µm bis 50 µm, auf. Daneben sei noch erwähnt, dass beispielsweise in dem Fall, dass ein gasdichter keramischer Werkstoff nicht erforderlich oder nicht erwünscht ist, die Porosität des keramischen Werkstoffes auch auf mehr als 40% eingestellt werden kann.

[0021] Zur Herstellung einer elektrisch gut isolierenden Verbindung zwischen zwei Keramiken oder zwischen einer Keramik und einem Metall ist schließlich vorteilhaft, dass der erfindungsgemäße keramische Werkstoff beispielsweise dadurch, dass die Bestandteile der Ausgangsmischung bei dem Reaktionssintern möglichst weitgehend oder vollständig oxidiert werden, auch als elektrisch isolierender Werkstoff erhalten werden kann, d. h. er weist dann bei Raumtemperatur einen elektrischen Widerstand von mindestens 10^{10} Ωm, insbesondere von mindestens 10^{14} Ωm, auf. In diesem Fall ist insbesondere darauf zu achten, dass möglichst wenig metallische Gefügebereiche in der Matrix vorliegen bzw. dass diese zumindest keine leitfähigen Pfade in der Matrix bilden.

Zeichnungen

[0022] Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt Fig. 1 einen ersten Verfahrensschritt bei der Herstellung des keramischen Werkstoffes aus der Ausgangsmischung, Fig. 2 einen nachfolgenden Verfahrensschritt und Fig. 3 einen weiteren Verfahrensschritt.

Ausführungsbeispiel

Ausführungsbeispiele

[0023] Grundsätzlich wird beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffs mit einer oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (**13**) eine Ausgangsmischung mit mindestens einem Metallpulver und/oder mindestens einem Metalllegierungspulver (**10**) sowie mindestens einem Keramikpulver (**11**) vorbereitet. Weiter wird die Ausgangsmischung zur Ausbildung eines Grünkörpers einer Formgebung unterzogen und der Grünkörper mittels Reaktionssintern in einer oxidierenden Atmosphäre in den keramischen Werkstoff überführt. Dabei werden folgende Stufen a) bis c) durchgeführt:

a) Erhitzen des in dem Grünkörper enthaltenen Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers auf eine Temperatur, bei der die Teilchen des Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers lediglich oberflächlich oxidiert werden;

b) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der das im Innern der Teilchen vorliegende Metall und/oder die Metalllegierung schmilzt, ohne dass die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen; und

c) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen und die darin enthaltene Metallschmelze aus den Teilchen austritt, das Keramikpulver benetzt und mit dem Keramikpulver reagiert und auf diese Weise die oxidkeramische Matrix bildet und das Innere der Teilchen als geschlossene Poren zurücklässt.

[0024] Das vorliegende Ausführungsbeispiel geht zunächst von einer Ausgangsmischung von Pulvern von AlMg5 und MgO, aus.

[0025] Im Einzelnen werden 25,00 g AlMg5-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 30 µm mit einer Standardabweichung von ca. 10 µm (Hersteller: Eckart Mepura, Typbezeichnung: ECKA Aluminiumgrieß A5), mit 15,66 g MgO-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 4 µm, und einer spezifischen Oberfläche von 1,2 m^2/g eingesetzt.

[0026] Diese Mischung ist derart stöchiometrisch zusammengesetzt, dass sich bei einer vollständigen Oxidation der Al-Mg-Legierung im Rahmen des nachfolgenden Reaktionssinterns ein $MgAl_2O_4$ mit Spinell dem Magnesiumoxid bildet.

[0027] Die eingesetzten Ausgangspulver werden zunächst in Ethanol eingebracht und dort intensiv gerührt, bevor das Ethanol wieder abgezogen wird. Anschließend wird die Pulvermischung einer Formgebung unterzogen, d.h. in eine Form eingebracht und so zu einem Grünkörper geformt, der nachfolgend verdichtet wird, so dass sich eine Gründichte des Grünkörpers von 45% bis 55%, vorzugsweise 47% bis 52%, einstellt. Eine Gründichte von x % entspricht einer Porosität von (100 – x)%.

[0028] Wird diese Gründichte unterschritten, weist der schließlich erhaltene keramische Werkstoff in der Regel eine zu hohe offene Porosität auf und/oder das sich im Laufe des nachfolgenden Reaktionssinterns verflüssigende Metall tritt teilweise aus dem Grünkörper aus, was die Gasdichtigkeit beeinträchtigt.

[0029] Anschließend an die Formgebung zur Ausbildung des Grünkörpers erfolgt dann im Rahmen einer Wärmebehandlung ein Reaktionssintern in einer oxidierenden Gasatmosphäre, beispielsweise unter Luft, Sauerstoff oder einer sonstigen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Bevorzugt erfolgt das Reaktionssintern unter Luft bei definierter Luftfeutigkeit.

[0030] Ein typisches Wärmebehandlungsprogramm sieht vor, dass der Grünkörper zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 3 K/min auf 550°C aufgeheizt wird (Stufe a). Danach erfolgt ein weiteres Aufheizen von 550°C auf 700°C mit einer Aufheizrate von 1 K/min (Stufe b). Nach Erreichen von 700°C wird der Grünkörper mit einer Aufheizrate von 0,5 K/min weiter auf 1000°C aufgeheizt (Stufe c). Nach Erreichen der Endtemperatur von 1000°C wird der gesinterte Körper dort über zwei Stunden gehalten, und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0031] Allgemein ist eine Aufheizrate von 2 K/min bis 5 K/min in der Stufe a) und 0,5 K/min bis 3 K/min in den Stufen b) und c) geeignet. Der gesinterte Körper kann bei der Endtemperatur über bis zu 3 h gehalten werden.

[0032] Im Laufe des Reaktionssinterns werden die in dem Grünkörper enthaltenen Legierungspulverteilchen wie dies ausgehend von Fig. 1 erläutert wird, die die Ausgangsmischung mit Metallpulverteilchen **10** und Keramikpulverteilchen **11** zeigt, zunächst oberflächlich oxidiert, bevor bei weiter steigenden Temperaturen die im Inneren der nun oberflächlich oxidierten Metallpulverteilchen vorliegende Legierung schmilzt. Dies wird mit Hilfe der Fig. 2 erläutert, wo angedeutet ist, wie sich aus den Metallpulverteilchen **10** eine Metallschmelze **10'** gebildet hat, die von einer Oxidhülle **12** eingeschlossen ist. Danach brechen bei weiter steigender Temperatur die oberflächlich oxidierten, im Inneren die Metallschmelze **10'** aufweisenden Teilchen auf, so dass die flüssige Metalllegierung aufgrund von Kapillarkräften und der möglichst guten Benetzbarkeit der Keramikpulverteilchen **11**, mit der Metallschmelze **10',** austritt, und die Oxidhülle **12**, die nicht geschmolzen ist und aufgrund der eingesetzten Keramikpulverteilchen **11** eine poröse, wie ein Schwamm wirkende Matrix bildet, zunächst durchdringt und dann mit dieser reagiert, so dass sich im erläuterten Beispiel eine gasdichte Matrix bildet. Diese weist gemäß Fig. 3 ein Spinell **14**, im erläuterten Beispiel $MgAl_2O_4$, gegebenenfalls nicht abreagierte Metallreste **10"**, zumindest weitgehend geschlossene Poren **13** an den Orten der vormals dort vorhandenen Metallpulverteilchen **10** und gegebenenfalls noch Reste der Keramikpulverteilchen **11'** auf. Insofern kann man den hergestellten oxidischen keramischen Werkstoff aufgrund der in der Regel noch vorhandenen Metall- oder Legierungsreste auch als Metall-Keramik-Kompositwerkstoff bezeichnen.

[0033] Bei dem mit Hilfe der Fig. 1 bis Fig. 3 erläuterten Reaktionsmechanismus kann der Grad der Oxidation der Metallpulverteilchen **10** zunächst durch das Wärmebehandlungsprogramm, die Auswahl des Metalles bzw. der Legierung und deren Teilchengröße beeinflusst werden. Weiter ist es hinsichtlich eines möglichst weitgehenden und effektiven Austretens bzw. Übertretens der Metallschmelze **10'** in den umgebenden Bereich mit dem Metalloxid bzw. den Keramikteilchen **11** wichtig, dass die Metallschmelze **10'** die Metalloxidpulverteilchen **11** effektiv benetzt, was, wie erläutert, auch dazu führt, dass das Innere der oberflächlich oxidierten und im Inneren aufgeschmolzenen Metallpulverteilchen **10** eine zu bildende, in der Regel geschlossene Pore **13** definiert.

[0034] Insbesondere ist es über eine geeignete Temperaturführung bei der Wärmebehandlung möglich, den Zeitpunkt bzw. die Temperatur, bei der die Metallschmelze **10'** aus den oberflächlich oxidierten Teilchen austritt, vergleichsweise präzise einzustellen, so dass die Reaktion des flüssigen Metalls mit den Keramikpulverteilchen **11** innerhalb eines definierten Temperaturbereiches erfolgt, der möglichst an die gewünschte polykristalline Matrixphase, d.h. im erläuterten Beispiel die zumindest teilweise zu bildende chemische Verbindung $MgAl_2O_4$, angepasst ist.

[0035] Im Übrigen sei noch erwähnt, dass vor der Stufe c) ein mechanisches Bearbeiten wie ein Schleifen, Polieren, Fräsen oder Schneiden des zunächst aus dem Grünkörper erhaltenen Körpers erfolgen kann.

[0036] Im erläuterten Beispiel einer Ausgangsmischung mit dem Al-Mg-Legierungspulver als Metallpulverteilchen **10** und dem MgO-Pulver als Keramikpulverteilchen **11** tritt die zunächst passivierende Bildung der Oxidhülle **12** oder allgemeiner Keramikhülle **12** im Temperaturbereich zwischen 350°C und der Schmelztemperatur des Metalls, insbesondere zwischen 500°C und 600°C, auf der Oberfläche der Metallpulverteilchen **10** auf, so dass das Aufschmelzen der Legierung danach innerhalb dieser oberflächlich oxidierten Pulverteilchen bzw. innerhalb der oxidkeramischen Hülle **12** erfolgt. Dabei ist weiter die Sinteratmosphäre und die Aufheizgeschwindigkeit so gewählt, dass diese Hülle **12** zunächst auch jenseits der Schmelztemperatur der eingeschlossenen Metallschmelze **10'** intakt bleibt und diese so umschließt.

[0037] Im Laufe des weiteren Temperaturanstiegs bei der Wärmebehandlung expandieren dann sowohl Oxidhülle **12** als auch die eingeschlossene Metallschmelze **10'**. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Metallschmelze **10'** größer als der der Keramikhülle **12** ist, kommt es bei wachsender Temperatur zu einer kritischen Spannung und zu einem Aufbrechen der Keramikhülle **12** bei einer definierten Auslauftemperatur, so dass die im Inneren der oxidierten Pulverteilchen befindliche Metallschmelze **10'** austritt und die umgebende Keramikmatrix mit den Metalloxidpulverteilchen **11** benetzt. Dieses Ausfließen wird durch die erwähnt günstigen Benetzungseigenschaften der Matrix und Kapillarkräfte unterstützt, so dass die Metallschmelze **10'** praktisch vollständig aus den Hüllen **12** in die Matrix gesaugt wird.

[0038] Im Übrigen ist zu beachten, dass die Auslauftemperatur von der Teilchengröße der Metallpulverteilchen **10**, ihrer chemischen Zusammensetzung und dem Feuchtegehalt der Sinteratmosphäre beeinflusst wird. Bevorzugt erfolgt das Aufbrechen und Auslaufen in einem möglichst festgelegten Temperaturintervall von 700°C bis 900°C, besonders bevorzugt 750°C bis 850°C. Unmittelbar nach dem Auslaufen laufen dann chemische Reaktionen ab, die zur Verfestigung und Verdichtung der Matrix führen. So steht zunächst in dem noch offenporigen Körper Sauerstoff aus der Atmosphäre für die zumindest partielle Oxidation der Metallschmelze **10'** zur Verfügung, so dass im erläuterten Beispiel primär Aluminiumoxid entsteht, sekundär aber auch bereits komplexere Mischoxide wie Spinell. Diese Reaktionen sind mit einer lokalen Volumenexpansion unter gleichzeitiger Matrixverdichtung verbunden und führen so zu dem gewünschten schaumartigen zumindest weitgehend, insbesondere vollständig gasdichten Gefüge, in dem die Orte, an denen sich zuvor die Metallschmelze **10'** befand, als geschlossene Poren **13** vorliegen, die von der neu gebildeten Matrix aus dem oxidkeramischen Werkstoff vollständig umschlossen sind.

[0039] Wird der vorstehend erläuterte Reaktionsprozess bei einer Temperatur von maximal 1000°C geführt, entsteht im Beispiel ein mehrphasiges Gefüge mit einem dominierenden Anteil von Spinell sowie MgO, Al_2O_3 und geringen Resten von metallischem Al, wobei die Phasenanteile je nach Wahl der Ausgangszusammensetzung, Teilchengrößen in der Ausgangsmischung, Aufheizgeschwindigkeiten, Maximaltemperatur, Sinteratmosphäre und Haltezeit variieren. Insofern ist dieser Werkstoff ein schaumartiger Metall-Keramik-Verbundwerkstoff.

[0040] Eine überwiegende oder vollständige Umsetzung der Matrix zu Spinell kann durch eine Endtemperatur ab 1200°C erreicht werden.

[0041] Insgesamt wird nach Abschluss des erläuterten Verfahrens stets ein oxidkeramischer Werkstoff mit einer oxidkeramischen Matrix mit darin eingebetteten geschlossenen Poren **13** sowie gegebenenfalls metallischen Gefügebereichen erhalten, wobei die Orte und Größen der Poren **13** weitgehend durch die Orte der zuvor dort befindlichen Metallpulverteilchen **10** definiert werden.

[0042] Dieser Werkstoff weist somit eine weitestgehend geschlossene Porosität auf und ist in der Regel gasdicht.

[0043] Unter dem Begriff „gasdichter Werkstoff" wird dabei ein Werkstoff verstanden, der bei einem Druck von 4 bar gegenüber Luft als äußeres Gas nur eine vernachlässigbar geringe Gasdurchlässigkeit aufweist.

[0044] Gegenüber dem Volumen des Grünkörpers vor dem Reaktionssintern weist der nach dem Reaktionssintern erhaltene Formkörper eine Volumenzunahme von 0% bis 10%, insbesondere 0 bis 3%, auf.

[0045] Es sei weiter betont, dass es im Rahmen des erläuterten Ausführungsbeispiels ohne Weiteres möglich ist, die Gründichte des zunächst erzeugten Grünkörpers und die Zusammensetzung der Ausgangsmischung derart abzustimmen, dass im Laufe des Reaktionssinterns eine Volumenzunahme zwischen 0% und 20%, insbesondere von 1% bis 5%, auftritt, so dass der nach dem Sintern erhaltene Formkörper ein gegenüber dem Grünkörper entsprechend größeres oder gleiches Volumen aufweist.

[0046] Generell ist es ein typisches Merkmal des durch das erläuterte Verfahren erhaltenen keramischen Werkstoffes, dass dieser weitaus überwiegend geschlossene Poren **13** aufweist, die die Plätze der zuvor eingesetzten Metallpulverteilchen **10** einnehmen. Zudem wird durch den Austritt der Metallschmelze **10'** die die Poren **13** umgebende Matrix verdichtet, so dass man eine gasdichte Umgebung der Poren **13** erhält, während gleichzeitig keine Schrumpfung des Grünkörpers auftritt. Die fehlende Schrumpfung beruht vor allem darauf, dass die vergleichsweise großen Poren, die in dem erhaltenen keramischen Werkstoff vorliegen, keine oder nur eine geringe Tendenz zur Schrumpfung aufweisen und durch ihre zumindest noch in Resten vorhandene Oxidhülle **12** stabilisiert werden.

[0047] Insofern stellt sich ein keramischer Werkstoff ein, der als keramischer Schaum mit zumindest weitgehend geschlossenen Poren beschreibbar ist.

[0048] Neben dem erläuterten Beispiel eignen sich prinzipiell auch andere Metalle, Legierungen oder Metalloxide zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit den erläuterten Eigenschaften. Bevorzugt wird dabei als Metall eine Legierung eines Elementes der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der

Elemente mit einem Element der ersten und/oder der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und/oder als Metall ein Element der zweiten oder der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Das Metalloxid ist bevorzugt ein Erdalkalimetalloxid oder ein Oxid mit mindestens einem der Elemente Skandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Wolfram oder Silizium, insbesondere SiO_2, TiO_2 oder Yttriumoxid.

[0049] Besonders bevorzugt wird in die Ausgangsmischung als erster Bestandteil stets Aluminiumpulver oder ein Aluminium-Basislegierungspulver eingesetzt, d.h. eine Legierung, deren Hauptbestandteil Aluminium ist, wobei dieser Legierung zur Steuerung der Prozesskinektik und Zusammensetzung der entstehenden Phasen weitere Bestandteile wie Mg oder Si zugesetzt sein können.

[0050] Insbesondere kann das eingesetzte Metall- oder Legierungspulver duktil oder spröde sein, und auch eine Vorbehandlung wie Mahlen oder Konditionieren ist nicht erforderlich.

[0051] Über die Teilchengröße, die generell vergleichsweise grob ist, lässt sich die Prozesskinetik und Reaktionsausbeute wie ausgeführt optimieren.

[0052] Daneben wird der Ausgangsmischung ein Keramikpulver zugesetzt, das deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des eingesetzten Metalls oder der eingesetzten Metalllegierung aber unterhalb von 1000°C von der flüssigen Phase des Metalls oder der Metalllegierung, d.h. der Al-Basislegierung, benetzt wird. Dazu kommen neben dem bereits erwähnten MgO vor allem SiO_2 oder $MgAl_2O_4$ in Frage.

[0053] Schließlich ist es erforderlich, dass das Keramikpulver zumindest teilweise chemisch mit dem Metall oder der Metalllegierung und dem Sauerstoff der Atmosphäre reagieren kann.

[0054] Die Teilchengröße des eingesetzten Keramikpulvers **11** ist bevorzugt kleiner als die des eingesetzten Metallpulvers **10** gewählt. Sie beeinflusst ebenfalls die Prozesskinetik.

[0055] Die deutlich besten Ergebnisse wurden jedoch mit dem erläuterten Ausführungsbeispiel mit einem Al-Mg-Legierungspulver und einem MgO-Pulver erzielt.

[0056] Ähnliche nach dem erläuterten Prinzip erhältliche keramische Werkstoffe sind neben dem keramischen Werkstoff mit dem Spinell $MgAl_2O_4$ keramische Werkstoffe mit den Verbindungen $Al_6Si_2O_{13}$, Al_2O_3, insbesondere dotiert mit MgO, $3Y_2O_3{\cdot}5Al_2O_3$, Al_2TiO_5 oder $Mg_2Al_4SiO_{18}$.

[0057] Der vorstehend hergestellte keramische Werkstoff eignet sich beispielsweise zum Einbau und zur Abdichtung von Bauelementen, insbesondere Sensorelementen, sowie zur Verwendung in planaren Lambdasonden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffes mit einer oxidkeramischen Matrix und darin eingebetteten, zumindest überwiegend geschlossenen Poren (**13**), wobei eine Ausgangsmischung mit mindestens einem Metallpulver und/oder mindestens einem Metalllegierungspulver (**10**) sowie mindestens einem Keramikpulver (**11**) vorbereitet wird, die Ausgangsmischung zur Ausbildung eines Grünkörpers einer Formgebung unterzogen wird, und der Grünkörper mittels Reaktionssintern in einer oxidierenden Atmosphäre in den keramischen Werkstoff überführt wird, wobei folgende Stufen durchgeführt werden:
a) Erhitzen des in dem Grünkörper enthaltenen Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers auf eine Temperatur, bei der die Teilchen des Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers lediglich oberflächlich oxidiert werden;
b) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der das im Innern der Teilchen vorliegende Metall und/oder die Metalllegierung schmilzt, ohne dass die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen; und
c) weiteres Erhitzen der Teilchen auf eine Temperatur, bei der die oberflächlich oxidierten Teilchen aufbrechen und die darin enthaltene Metallschmelze aus den Teilchen austritt, das Keramikpulver benetzt und mit dem Keramikpulver reagiert und auf diese Weise die oxidkeramische Matrix bildet und das Innere der Teilchen als geschlossene Poren zurücklässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Legierung eines Elementes der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit einem Element der ersten und/oder zweiten Hauptgruppe und/oder der vierten Hauptgruppe, und/oder dass ein Metall der zweiten oder dritten Hauptgruppe, insbesondere Al, ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Legierung auf Basis von Aluminium, insbesondere eine Al-Mg-Legierung wie $AlMg_5$ ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Keramikpulver ein Metalloxid, insbesondere ein Erdalkalimetalloxid wie MgO oder ein Oxid mit mindestens einem der Elemente Sc, Y, La, Al, Ti, Zr, Hf V, Nb, Fe, Ta, W oder Si wie SiO_2, TiO_2, $MgAl_2O_4$ oder Y_2O_3 ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden An-

sprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Grünkörper bei dem Reaktionssintern in seinem Volumen um 0% bis 20%, insbesondere um 1% bis 5% ausdehnt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbereiten der Ausgangsmischung ein Mischen des Metallpulvers und/oder des Metalllegierungspulvers (**10**) sowie des insbesondere als Metalloxidpulvers eingesetzten Keramikpulvers, ein Einrühren der Mischung in eine Flüssigkeit, insbesondere einen Alkohol wie Ethanol, und ein zumindest weitgehendes Abziehen, insbesondere ein Verdampfen, der Flüssigkeit umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung zur Ausbildung des Grünkörpers ein Verdichten der Ausgangsmischung derart umfasst, dass der Grünkörper danach eine Gründichte von 45% bis 75%, insbesondere 45% bis 55%, aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver und/oder das Metalllegierungspulver (**10**) mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 100 µm, insbesondere 10 µm bis 50 µm, eingesetzt wird, und/oder dass das Keramikpulver (**11**) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 50 µm, insbesondere 1 µm bis 10 µm, eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionssintern unter Luft, Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt, wobei das eingesetzte Metall oder die eingesetzte Metalllegierung zumindest teilweise chemisch mit dem Keramikpulver und dem Sauerstoff reagiert.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Stufe c) ein mechanisches Bearbeiten wie ein Schleifen, Polieren, Fräsen oder Schneiden des Körpers erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Ausgangsmischung ohne vorausgehende Vermahlung der Ausgangsmischung erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Metalls oder der Metalllegierung unterhalb von 1000°C liegt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

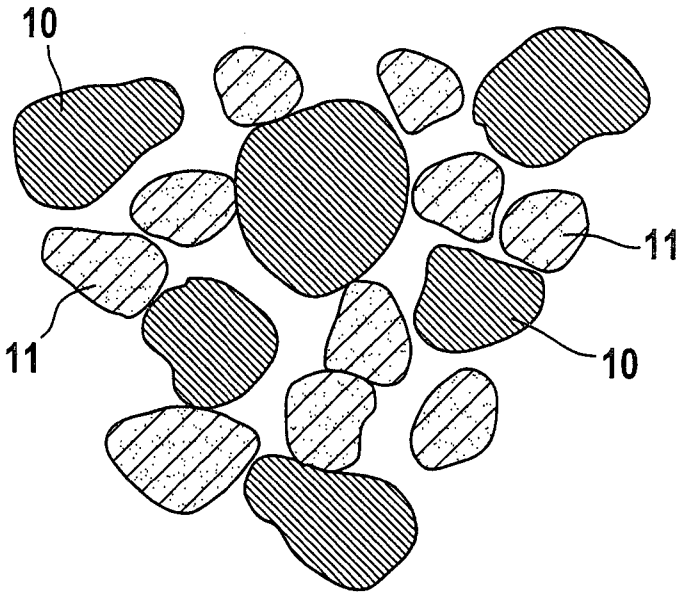


Fig. 2

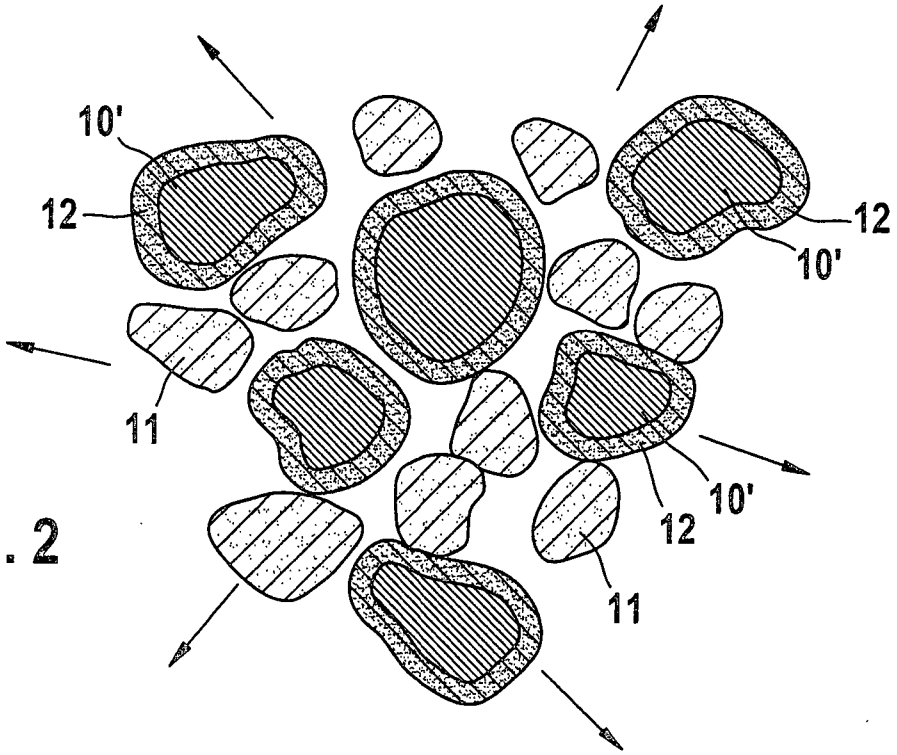
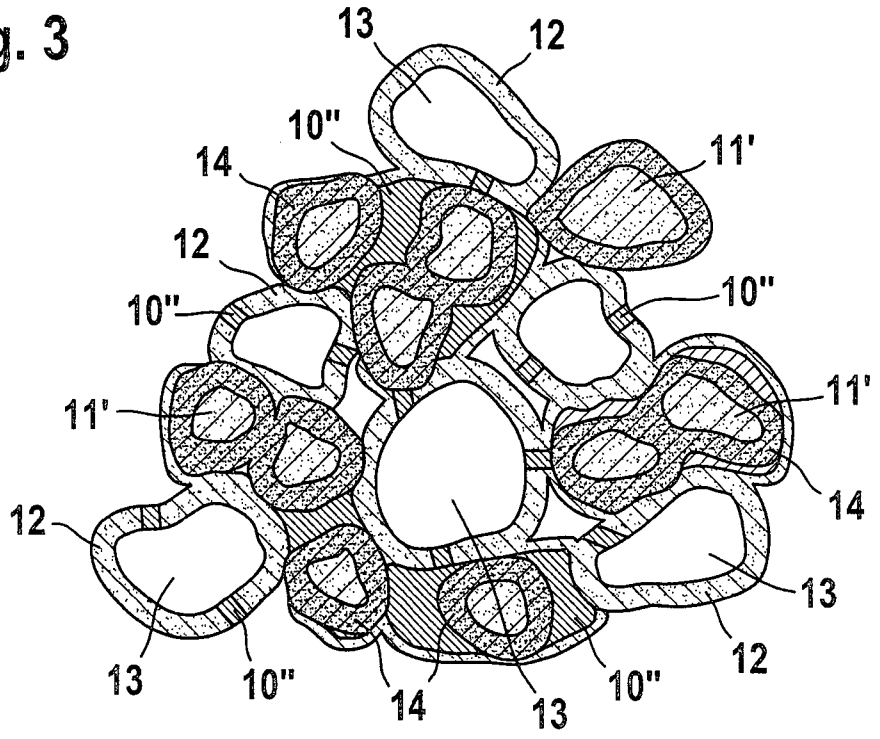



Fig. 3