



(11) **EP 2 427 284 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**31.12.2014 Patentblatt 2015/01**
- (51) Int Cl.:  
**B22F 3/11<sup>(2006.01)</sup> C22C 1/04<sup>(2006.01)</sup>**  
**C22C 18/04<sup>(2006.01)</sup>**
- (21) Anmeldenummer: **10736959.7**
- (86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2010/000512**
- (22) Anmeldetag: **30.04.2010**
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/127668 (11.11.2010 Gazette 2010/45)**

(54) **PULVERMETALLURGISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLSCHAU**

**POWDER-METALLURGICAL METHOD FOR PRODUCING METAL FOAM**

**PROCÉDÉ DU DOMAINE DE LA MÉTALLURGIE DES POUDRES POUR FABRIQUER UNE MOUSSE MÉTALLIQUE**

- (84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR**
- (30) Priorität: **05.05.2009 DE 102009020004**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.03.2012 Patentblatt 2012/11**
- (73) Patentinhaber: **Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH**  
**14109 Berlin (DE)**
- (72) Erfinder:  
**• MUKHERJEE, Manas**  
**10589 Berlin (DE)**  
**• JIMENEZ, Catalina**  
**10589 Berlin (DE)**  
**• BANHART, John**  
**14532 Klein-Machnow (DE)**  
**• GARCIA-MORENO, Francisco**  
**14482 Potsdam (DE)**
- (56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2007/014559 DE-A1- 10 115 230**  
**US-A- 4 283 465 US-A1- 2004 258 553**

**EP 2 427 284 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Aluminium-basiertem Metallschaum.

**[0002]** Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen mit Treibmittel bzw. gasabspaltendem Mittel (z. B. US 3,087,807 -  $ZrH_{1,01}$  als gasabspaltendes Mittel; US 2,935,396 -  $CdCO_3$  oder  $MgCO_3$  als gasabspaltendes Mittel; US 2,983,597 -  $TiH_2$  oder  $ZrH_2$  als Treibmittel) sind seit langem bekannt.

**[0003]** Auch pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen werden seit Jahren weiterentwickelt und die hergestellten Metallschäume auf ihre Eigenschaften untersucht.

**[0004]** Ganz allgemein umfasst ein solches pulvermetallurgisches Verfahren die folgenden Verfahrensschritte: Mischen mindestens eines Metallpulvers und eines Treibmittelpulvers, danach Kompaktieren zu einem dichten, aufschäumbaren Halbzeug. Wird dieses Halbzeug über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, expandiert es und das Metall wird in einen semi-flüssigen, viskosen Zustand überführt, wobei gleichzeitig Gas aus dem sich zersetzenden Treibmittel frei wird und das Aufschäumen des Halbzeugs erfolgt.

**[0005]** In DE 101 15 230 A1 wird ein pulvermetallurgisches Verfahren beschrieben, bei dem als treibmittelhaltiges Pulver eine Metallverbindung ausgewählt wird, deren Metallkomponente ausschließlich aus einem oder mehreren Metallen des zu schäumenden pulverförmigen metallischen Materials besteht, um mit der Metallkomponente die Legierungszusammensetzung in geringem Umfang zu ändern und keine metallischen Verunreinigungen zu verursachen. Als Treibmittel sind bevorzugt Salze angegeben, die aus Acetaten, Hydraten, Hydroxiden, Hydriden und Carbonaten bzw. Mischsalze hieraus ausgewählt werden und die besonders effiziente Gasbildner sind, die bei ihrer Zersetzung bevorzugt Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser und/oder Methan bilden.

**[0006]** In den letzten Jahren sind auch pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen ohne Verwendung eines Treibmittels entwickelt worden. So ist beispielsweise in DE 10 2005 037 305 A1 ein Verfahren beschrieben, bei dem das Metallpulver zunächst unter mechanischem Druck und einer Temperatur von bis zu 400 °C zu einem formstabilen Halbzeug gepresst wurde, dieses anschließend in einer druckdicht verschlossenen Kammer bei einem gewählten Anfangsdruck von bis zu 5 MPa auf die Schmelz- bzw. die Solidustemperatur des Metallpulvers aufgeheizt wird. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Druck definiert reduziert, das Halbzeug schäumt sich auf, der entstandene Metallschaum erstarrt während der abschließenden Absenkung der Temperatur. Dieses Verfahren ist durch die Notwendigkeit druckdichter Behälter relativ aufwändig.

**[0007]** Ein in US 4,283,465 A beschriebenes Verfahren betrifft die Herstellung eines porösen Sinterkörpers.

Bei diesem Verfahren wird einem ersten Bestandteil aus einem Al-Legierungspulver mit 0,1 % Mg, 0,1 % Si, 1 % Cu und 0,2 % Mn ein zweiter Bestandteil aus einem Al-Mg(20 %)-Pulver bzw.-Granulat zugemischt. Der zugemischte Bestandteil bildet den zweiten Schmelzanteil für den dem Mischschritt folgenden Flüssigphasen-Sinterprozess beider Bestandteile. Der dabei angewendete Druck von kleiner 80 Pa dient der Formgebung des Sinterkörpers sowie der Verringerung der beim Sintern entstandenen Hohlräume, die alle miteinander verbunden sind. Eine Gasfreisetzung erfolgt hierbei nicht.

**[0008]** Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung, ein weiteres pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Aluminium-basiertem Metallschaum anzugeben, das im Vergleich zum Stand der Technik weniger aufwändig und kostengünstiger und nur mit legierungs-eigenen Bestandteilen realisierbar ist.

**[0009]** Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

**[0010]** Dabei wird das überraschenderweise bei Versuchen zur Änderung einer Al-Legierung durch Zugabe von  $Al(1-x)Mg(x)$ -Pulver gefundene Ergebnis ausgenutzt, dass das  $Al(1-x)Mg(x)$ -Pulver und sogar auch reines Mg-Pulver so viel Wasserstoff enthält, dass es eine für den Aufschäumprozess ausreichende Menge Wasserstoff bei der Temperaturerhöhung abgibt. Damit wirkt dieses  $Al(1-x)Mg(x)$ -Pulver sowohl als Legierungsbestandteil - bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem wesentlich größeren Umfang als dem Stand der Technik nach bereits erwähnt - als auch als Gasbildner. Die Zuführung eines speziellen Treibmittels, das notwendigerweise auch legierungsfremde Bestandteile enthält, ist damit nicht mehr notwendig.

**[0011]** Erfindungsgemäß umfasst das pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von Aluminium-basiertem Metallschaum mindestens die Verfahrensschritte: Mischen eines Metallpulvers aus mindestens Aluminium mit  $Al(1-x)Mg(x)$  mit 10 Massen%  $\leq x \leq 100$  Massen% als Gasbildner in Form von Metallpulver in einer Konzentration von 4 bis 50 Massen%; anschließendes Verdichten der Metallpulvermischung; danach Erhitzen des Presslings bei Atmosphärendruck auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Metallmatrix zur Erzeugung eines flüssigen Metallschaumes und abschließendes Kühlen des entstandenen Metallschaumes bei einer Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Metallmatrix.

**[0012]** Ist  $x < 100$  Massen% wird vorlegiertes Al-Mg-Metallpulver verwendet.

**[0013]** Das Verdichten der Metallpulvermischung erfolgt beispielsweise mittels uniaxialer Kompaktierung oder mittels Strangpressen.

**[0014]** In Ausführungsformen der Erfindung ist vorgesehen, dass für die Herstellung von Al-basiertem Metallschaum Al-Pulver in einer Konzentration von 50 bis 96 Massen% mit  $Al(1-x)Mg(x)$  als Rest vermischt wird.

**[0015]** Zur Verringerung der Schmelztemperatur einer Al-basierten Legierung kann wahlweise anstelle des Al-

Pulvers bis zu 40 Massen% Cu-Pulver oder bis zu 15 Massen% Si-Pulver oder bis zu 40 Massen% Zn-Pulver verwendet werden. Auch geringe Zugaben von bis zu 5 Massen% Sn- oder Sb- oder Mn- oder Ni-Pulver zur Metallpulvermischung anstelle des Al-Pulvers bewirken eine Verringerung der Schmelztemperatur.

**[0016]** Weitere Ausführungsformen betreffen die Kompaktierung der Pulvermischung, die bei einer Temperatur im Bereich von  $200\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$  und bei einem Druck im Bereich von  $200\text{ MPa} \leq p \leq 500\text{ MPa}$  durchgeführt wird, und die Temperatur für den Aufschäumprozess für einen Al-basierten Metallschaum zwischen 450 und 650 °C eingestellt wird.

**[0017]** Die  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Legierung mit  $10\text{ Massen}\% \leq x \leq 100\text{ Massen}\%$  kann sowohl als Gasbildner als auch als Legierungsbestandteil bei der Herstellung von Metallschäumen verwendet werden.

**[0018]** Der bisher beim Schaumbildungsprozess unerwünschte Wasserstoff, der durch die Zugabe von vorlegiertem  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Pulver zur Veränderung der Legierung während der Temperaturerhöhung entstand, wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ganz bewusst als Gasbildner ausgenutzt, so dass kein weiteres Treibmittel zugegeben werden muss. Damit kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen keine legierungsfremden Bestandteile zum Einsatz.

**[0019]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten Metallschäume mit einer homogenen und stabilen Schaumstruktur, die kleine Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 0,05 und 2 mm aufweist, hergestellt werden. Die Poren sind außerdem nicht miteinander verbunden, was mit den bisher dem Stand der Technik nach bekannten pulvermetallurgischen Verfahren noch nicht erreicht werden konnte. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht - wie schon erwähnt - darin, dass mit der Beimischung von  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Pulver mit  $10\text{ Massen}\% \leq x \leq 100\text{ Massen}\%$  der Schmelzpunkt der Al-basierten Legierung abgesenkt wurde.

**[0020]** Die Erfindung wird nun in Ausführungsbeispielen anhand von Figuren näher erläutert.

**[0021]** Dabei zeigen

Fig. 1: Aufnahme eines Al-basierten Metallschaums gemäß Stand der Technik-Verfahren hergestellt;

Fig. 2: Aufnahme eines Al-basierten Metallschaums gemäß erfindungsgemäßigem Verfahren hergestellt;

Fig. 3: Mikroskopaufnahme eines Al-basierten Metallschaums hergestellt mit erfindungsgemäßigem Verfahren;

Fig. 4: Spannungs-Druckverhalten des Al-basierten Metallschaums gemäß Fig. 2 und 3.

**[0022]** Fig. 1 und Fig. 2 zeigen zur Gegenüberstellung jeweils eine Aufnahme eines Al-basierten Metallschaums hergestellt gemäß einem bekannten pulvermetall-

urgischen Verfahren mit Treibmittel (Fig. 1) und ohne Treibmittel (Fig. 2), d. h. gemäß erfindungsgemäßigem Verfahren hergestellt. Gut erkennbar sind die deutlich größeren Poren in dem mit Treibmittel hergestellten Metallschaum.

**[0023]** Fig. 3 zeigt eine Mikroskopaufnahme der Schaumstruktur eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Al-basierten Metallschaums, nunmehr in einer höheren Vergrößerung als in Fig. 1. Dieser Metallschaum wird wie folgt hergestellt: Für die Herstellung der Pulvermischung wird 60 Massen% Al-Pulver und 30 Massen% AlMg50-Pulver sowie 10 Massen% Cu-Pulver verwendet. Das Cu-Pulver wurde hinzugefügt, um den Schmelzpunkt der Legierung zu verringern. Die Kompaktierung erfolgt bei 400 °C und einem Druck von 300 MPa. Für das Aufschäumen der kompaktierten Probe wird eine Temperatur von 600 °C eingestellt. Der so hergestellte Al-basierte Metallschaum weist eine Dichte von  $0,6\text{ gcm}^{-3}$  auf und Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 800  $\mu\text{m}$ .

**[0024]** In Fig. 4 ist die Kurve für das Spannungs-Stauchungsverhalten eines Metallschaums mit der Zusammensetzung AlMg15Cu10 dargestellt, der eine Dichte von  $0,72\text{ gcm}^{-3}$  und einen durchschnittlichen Durchmesser der Poren von 1 mm aufweist. Untersuchungen des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metallschaums haben gezeigt, dass seine Druckfestigkeit und Steifigkeit mindestens so gut sind wie bei anderen Standard-Schäumen.

## Patentansprüche

1. Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Aluminium-basiertem Metallschaum, mindestens aufweisend die Verfahrensschritte

- Mischen eines Metallpulvers aus mindestens Aluminium mit  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$  mit  $10\text{ Massen}\% \leq x \leq 100\text{ Massen}\%$  als Gasbildner in Form von Metallpulver in einer Konzentration von 4 bis 50 Massen%;
- anschließendes Verdichten der Metallpulvermischung,
- danach Erhitzen des Presslings bei Atmosphärendruck auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Metallmatrix zur Erzeugung eines flüssigen Metallschaumes,
- abschließend Kühlen des entstandenen mikrozellularen Metallschaumes bei einer Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Metallmatrix.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$  mit  $40\text{ Massen}\% \leq x \leq 60\text{ Massen}\%$ , bevorzugt AlMg50, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für  $x < 100$  Massen% vorlegiertes Metallpulver verwendet wird. 5
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Metallpulver Zn zugemischt wird. 10
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Herstellung von Al-basiertem Metallschaum Al-Pulver in einer Konzentration von 50 bis 96 Massen% mit Al(1-x)Mg(x) als Rest vermischt wird. 15
6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wahlweise anstelle des dem Metallschaum zugrundeliegenden Al-Pulvers bis zu 40 Massen% Cu-Pulver verwendet wird. 20
7. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wahlweise anstelle des dem Metallschaum zugrundeliegenden Al-Pulvers bis zu 15 Massen% Si-Pulver verwendet wird. 25
8. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wahlweise anstelle des dem Metallschaum zugrundeliegenden Al-Pulvers bis zu 40 Massen% Zn-Pulver verwendet wird. 30
9. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wahlweise anstelle des dem Metallschaum zugrundeliegenden Al-Pulvers bis zu 5 Massen% Sn- oder Sb- oder Mn- oder Ni-Pulver verwendet wird. 35
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kompaktierung der Pulvermischung bei einer Temperatur im Bereich von  $200\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$  und bei einem Druck im Bereich von  $200\text{ MPa} \leq p \leq 500\text{ MPa}$  durchgeführt wird. 40
11. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufschäumen des Presslings für einen Al-basierten Metallschaum bei einer Temperatur von  $450\text{ °C} \leq T \leq 650\text{ °C}$  durchgeführt wird. 45
- Claims** 55
1. A powder-metallurgical method for producing aluminium-based metal foam, at least comprising the method steps of
- mixing a metal powder formed of at least aluminium with Al(1-x)Mg(x) where  $10\text{ mass \%} \leq x \leq 100\text{ mass \%}$  as gas producer in the form of metal powder in a concentration from 4 to 50 mass %;
  - then compacting the metal powder mixture,
  - then heating the compact at atmospheric pressure to a temperature above the melting point of the metal matrix in order to produce a liquid metal foam,
  - lastly cooling the produced microcellular metal foam at a temperature below the solidus temperature of the metal matrix.
2. The method according to Claim 1, **characterised in that** Al(1-x)Mg(x) with  $40\text{ mass \%} \leq x \leq 60\text{ mass \%}$ , preferably AlMg50, is used.
3. The method according to Claim 1, **characterised in that** pre-alloyed metal powder is used for  $x < 100\text{ mass \%}$ .
4. The method according to Claim 1, **characterised in that** Zn is admixed to the metal powder.
5. The method according to Claim 4, **characterised in that** for the production of Al-based metal foam, Al powder is mixed in a concentration of 50 to 96 mass % with Al(1-x)Mg(x) forming the rest.
6. The method according to claim 4 and 5, **characterised in that** up to 40 mass % Cu powder is used selectively instead of the Al powder forming the basis of the metal foam.
7. The method according to claim 4 and 5, **characterised in that** up to 15 mass % Si powder is used selectively instead of the Al powder forming the basis of the metal foam.
8. The method according to claim 4 and 5, **characterised in that** up to 40 mass % Zn powder is used selectively instead of the Al powder forming the basis of the metal foam.
9. The method according to claim 4 and 5, **characterised in that** up to 5 mass % Sn or Sb or Mn or Ni powder is used selectively instead of the Al powder forming the basis of the metal foam.
10. The method according to Claim 1, **characterised in that** the compaction of the powder mixture is carried out at a temperature in the range of  $200\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$  and at a pressure in the range of  $200\text{ MPa} \leq p \leq 500\text{ MPa}$ .
11. The method according to Claim 1 and 4, **characterised in that** the compact for an Al-based metal foam

is foamed at a temperature of  $450\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

% en masse de la poudre d'Al, laquelle constitue la base de la mousse métallique, par de la poudre de Si.

### Revendications

1. Procédé de métallurgie des poudres, destiné à fabriquer une mousse métallique à base d'aluminium, ledit procédé comportant au moins les étapes consistant à
  - réaliser une poudre métallique en mélangeant au moins de l'aluminium avec du  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ , dans lequel  $x$  est supérieur ou égal à 10 % en masse et inférieur ou égal à 100 % en masse et lequel joue le rôle d'un générateur de gaz se présentant sous forme d'une poudre métallique, dans une concentration comprise entre 4 et 50 % en masse ;
  - compacter ensuite le mélange de poudres métalliques,
  - chauffer le corps compacté ensuite à pression atmosphérique jusqu'à une température en-dessous du point de fusion de la matrice métallique, pour ainsi obtenir une mousse métallique liquide,
  - soumettre la mousse métallique micro-cellulaire ainsi obtenue ensuite à un refroidissement à une température en-dessous de la température de solidus de la matrice métallique.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise du  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$  dans lequel  $x$  est supérieur ou égal à 40 % en masse et inférieur ou égal à 60 % en masse, préférentiellement du  $\text{AlMg}_{50}$ .
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, si  $x$  est inférieur à 100 % en masse, on utilise une poudre métallique dont l'alliage a été réalisé au préalable.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on mélange du Zn à la poudre métallique.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, pour obtenir de la mousse métallique à base d'Al, on réalise un mélange à partir de poudre d'Al dans une concentration comprise entre 50 et 96 % en masse, le reste étant du  $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ .
6. Procédé selon les revendications 4 et 5, **caractérisé en ce que**, sélectivement, on remplace jusqu'à 40 % en masse de la poudre d'Al, laquelle constitue la base de la mousse métallique, par de la poudre de Cu.
7. Procédé selon les revendications 4 et 5, **caractérisé en ce que**, sélectivement, on remplace jusqu'à 15
8. Procédé selon les revendications 4 et 5, **caractérisé en ce que**, sélectivement, on remplace jusqu'à 40 % en masse de la poudre d'Al, laquelle constitue la base de la mousse métallique, par de la poudre de Zn.
9. Procédé selon les revendications 4 et 5, **caractérisé en ce que**, sélectivement, on remplace jusqu'à 5 % en masse de la poudre d'Al, laquelle constitue la base de la mousse métallique, par de la poudre de Sn ou Sb ou Mn ou Ni.
10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit mélange de poudres est compacté à une température  $T$  supérieure ou égale à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  et inférieure ou égale  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à une pression  $p$  supérieure ou égale à 200 MPa et inférieure ou égale 500 MPa.
11. Procédé selon les revendications 1 et 4, **caractérisé en ce que** ledit corps compacté est gonflé en mousse à une température  $T$  supérieure ou égale à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  et inférieure ou égale  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pour obtenir une mousse métallique à base d'Al.



Fig. 1 Stand der Technik

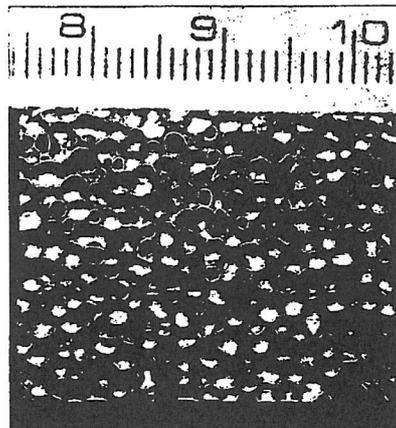


Fig. 2

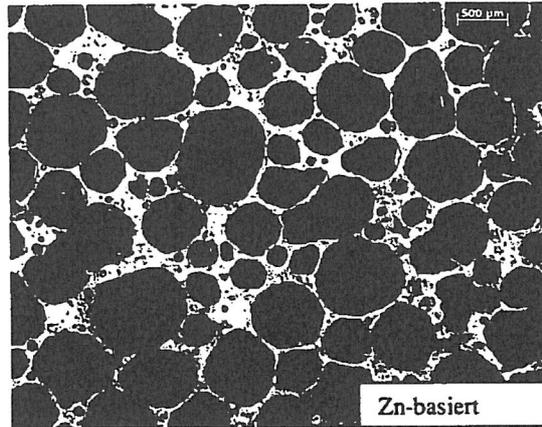


Fig. 3

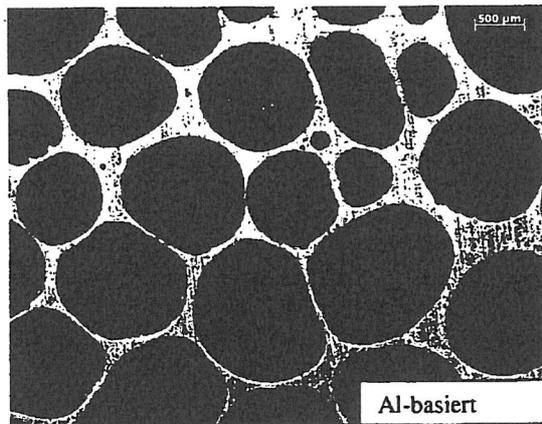


Fig. 4

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 3087807 A [0002]
- US 2935396 A [0002]
- US 2983597 A [0002]
- DE 10115230 A1 [0005]
- DE 102005037305 A1 [0006]
- US 4283465 A [0007]