

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2010 (11.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/127668 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2010/000512

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2010 (30.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 020 004.5 5. Mai 2009 (05.05.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE GMBH [DE/DE]; Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUKHERJEE, Manas [IN/DE]; Osnabrücker Str. 29, 10589 Berlin (DE). JIMENEZ, Catalina [AR/DE]; Osnabrücker Str. 29, 10589 Berlin (DE). BANHART, John [DE/DE]; Uhlenhorst 27, 14532 Klein-Machnow (DE). GARCIA-MORENO, Francisco [ES/DE]; August-Bebel-Str. 60, 14482 Potsdam (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: POWDER-METALLURGICAL METHOD FOR PRODUCING METAL FOAM

(54) Bezeichnung : PULVERMETALLURGISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLSCHAUM

(57) Abstract: The powder-metallurgical method according to the invention for producing metal foam, which can only be implemented with alloy-inherent components, comprises at least the steps of mixing a powder made of at least the underlying metal of the metal foam, or the underlying metals of the metal foam, with Al(1-x)Mg(x) having 10 mass percent $\leq x \leq 100$ mass percent as a gas-forming agent in the form of metal powder in a concentration of 4 to 50 mass percent; subsequent compacting of the metal powder mixture, then heating the pressed body at atmospheric pressure to a temperature above the melting point of the metal matrix in order to generate a liquid metal foam, and subsequent cooling of the resulting microcellular metal foam at a temperature below the solidus temperature of the metal matrix.

(57) Zusammenfassung: Das erfindungsgemäße und nur mit legierungseigenen Bestandteilen realisierbare pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschaum weist mindestens die Verfahrensschritte Mischen eines Pulvers aus mindestens dem dem Metallschaum zugrundeliegenden Metall bzw. der dem Metallschaum zugrunde liegenden Metalle 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 mikrozellularen Metallschaumes bei einer Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Metallmatrix auf.



WO 2010/127668 A2

Bezeichnung

Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschaum

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschaum.

10

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.

15

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

20

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.

25

30

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.

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.

Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung, ein weiteres pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschaum anzugeben, das im Vergleich zum Stand der Technik weniger aufwändig und kostengünstiger und nur mit legierungseigenen Bestandteilen realisierbar ist.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Dabei wird das überraschenderweise bei Versuchen zur Änderung einer Al- bzw. Zn-Legierung durch Zugabe von $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Pulver gefundene Ergebnis ausgenutzt, dass das $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -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 $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -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.

Erfindungsgemäß umfasst das pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von Metallschaum mindestens die Verfahrensschritte: Mischen eines Metallpulvers aus mindestens dem dem Metallschaum zugrundeliegenden Metall bzw. der dem Metallschaum zugrunde liegenden Metalle 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 und abschließendes Kühlen des entstandenen Metallschaumes bei einer Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Metallmatrix.

Ist $x < 100 \text{ Massen}\%$ wird vorlegiertes Al-Mg-Metallpulver verwendet.

Das Verdichten der Metallpulvermischung erfolgt beispielsweise mittels uniaxialer Kompaktierung oder mittels Strangpressen.

In Ausführungsformen der Erfindung ist vorgesehen, dass für die Herstellung von Al-basiertem bzw. von Zn-basiertem Metallschaum Al-Pulver bzw. Zn-Pulver in einer Konzentration von 50 bis 96 Massen% mit $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ als Rest vermischt wird.

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.

- 5 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.

10 Die Verringerung der Schmelztemperatur einer Zn-basierten Legierung wird z.B. durch die Verwendung von bis zu 6 Massen% Al-Pulver anstelle des Zn-Pulvers realisiert.

Weitere Ausführungsformen betreffen die Kompaktierung der Pulvermischung, die bei einer Temperatur im Bereich von
15 $200\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$ und bei einem Druck im Bereich von $200\text{ MPa} \leq p \leq 500\text{ MPa}$ durchgeführt wird, und die Temperatur für den Aufschäumprozess, die in Abhängigkeit der verwendeten Metallpulver, nämlich für einen Al-basierten Metallschaum zwischen 450 und 650 °C und für einen Zn-basierten Metallschaum zwischen 350 und 550 °C eingestellt
20 wird.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Legierung mit $10\text{ Massen\%} \leq x \leq 100\text{ Massen\%}$ sowohl als Gasbildner als auch als Legierungsbestandteil bei der Herstellung von Metallschäumen.

25 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
30 dass kein weiteres Treibmittel zugegeben werden muss. Damit kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen keine legierungsfremden Bestandteile zum Einsatz.

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 Massen% $\leq x \leq 100$ Massen% der Schmelzpunkt der Al- bzw. Zn-basierten Legierung abgesenkt wurde.

Die Erfindung wird nun in Ausführungsbeispielen anhand von Figuren näher erläutert.

Dabei zeigen

- Fig. 1: Aufnahme eines Al-basierten Metallschaums gemäß Stand der Technik-Verfahren hergestellt;
- Fig. 2: Aufnahme eines Al-basierten Metallschaums gemäß erfindungsgemäßem Verfahren hergestellt;
- Fig. 3: Mikroskopaufnahme eines Zn-basierten Metallschaums hergestellt mit erfindungsgemäßem Verfahren;
- Fig. 4: Mikroskopaufnahme eines Al-basierten Metallschaums hergestellt mit erfindungsgemäßem Verfahren;
- Fig. 5: Spannungs-Druckverhalten des Al-basierten Metallschaums gemäß Fig. 2 und 4;
- Fig. 6 : Projektionsflächenausdehnung eines Zn-basierten Metallschaumes und Temperatur des Aufschäumprozesses in Abhängigkeit der Zeit.

30

Fig. 1 und **Fig. 2** zeigen zur Gegenüberstellung jeweils eine Aufnahme eines Al-basierten Metallschaumes hergestellt gemäß einem bekannten

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

5

Für den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zn-basierten Metallschaum, dessen Schaumstruktur in der Mikroskopaufnahme in **Fig. 3** gezeigt ist, wird zur Herstellung eines Metallschaums eine Pulvermischung aus 94 Massen% Zn-Pulver und 6 Massen% AlMg50-Pulver hergestellt, die bei 300 °C und 300 MPa kompaktiert wird. Der Aufschäumprozess läuft dann bei 400 °C ab. Der durchschnittliche Durchmesser der Poren beträgt 500 µm, die Probendichte $1,1 \text{ gcm}^{-3}$.

10

Fig. 4 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 µm.

15

20

25

In **Fig. 5** ist die Kurve für das Spannungs-Stauchungs-Verhalten 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.

30

Die Projektionsflächenausdehnung (Ausdehnung der Fläche des Metallschaums in der Draufsicht) eines Zn-basierten Metallschaumes der Zusammensetzung ZnAl5Mg5 und die Temperatur des Aufschäumprozesses sind in Abhängigkeit der Zeit in **Fig. 6** dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Fläche auf ca. das Vierfache ihrer Ausgangsgröße im Aufschäumprozess anwächst. Das bedeutet, dass eine ausreichende Schaumexpansion erfolgt und der Schaum im expandierten, flüssigen Zustand sehr stabil bleibt ohne nach einer bestimmten Zeit zu kollabieren, wie es üblich ist bei Schäumen, die nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Treibmittel hergestellt worden sind.

Patentansprüche

1. Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallschaum,
5 mindestens aufweisend die Verfahrensschritte
 - Mischen eines Metallpulvers aus mindestens dem dem Metallschaum zugrundeliegenden Metall bzw. der dem Metallschaum zugrunde liegenden Metalle 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
10 Massen%;
 - anschließendes Verdichten der Metallpulvermischung,
 - danach Erhitzen des Presslings bei Atmosphärendruck auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Metallmatrix zur Erzeugung eines flüssigen Metallschaumes,
 - 15 - abschließend Kühlen des entstandenen mikrozellularen Metallschaumes bei einer Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Metallmatrix.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ mit $40 \text{ Massen\%} \leq x \leq 60 \text{ Massen\%}$, bevorzugt AlMg50 , verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 für $x < 100 \text{ Massen\%}$ vorlegiertes Metallpulver verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die dem Metallschaum zugrunde liegenden Metalle Al oder Zn oder
30 Mischungen hiervon sind.

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 $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ als Rest vermischt
wird.

5

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.

10

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.

15

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.

20

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.

25

10. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
für die Herstellung von Zn-basiertem Metallschaum Zn-Pulver in einer
Konzentration von 50 bis 96 Massen% mit $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ als Rest vermischt
wird.

30

11. Verfahren nach Anspruch 4 und 10,

dadurch gekennzeichnet, dass
wahlweise anstelle des dem Metallschaum zugrundeliegenden Zn-Pulvers bis
zu 6 Massen% Al-Pulver verwendet wird.

- 5 12. 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.

10

13. 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.

15

14. Verfahren nach Anspruch 1 und 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Aufschäumen des Presslings für einen Zn-basierten Metallschaum bei
einer Temperatur von $350\text{ °C} \leq T \leq 550\text{ °C}$ durchgeführt wird.

20

15. Verwendung der $\text{Al}(1-x)\text{Mg}(x)$ -Legierung mit
 $10\text{ Massen\%} \leq x \leq 100\text{ Massen\%}$ als Gasbildner bei der Herstellung von
Metallschäumen.

1/3

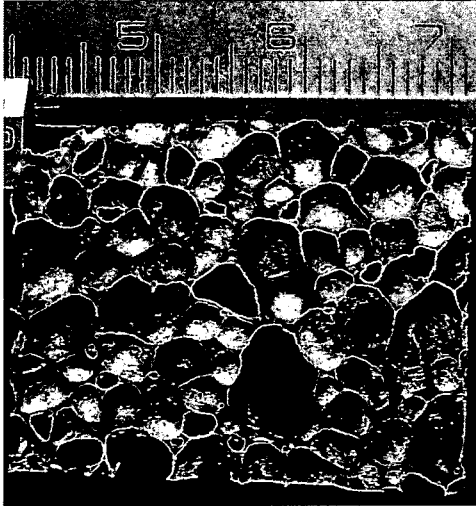


Fig. 1 Stand der Technik

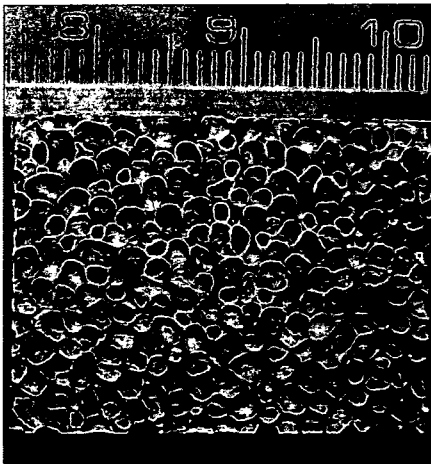


Fig. 2

2/3

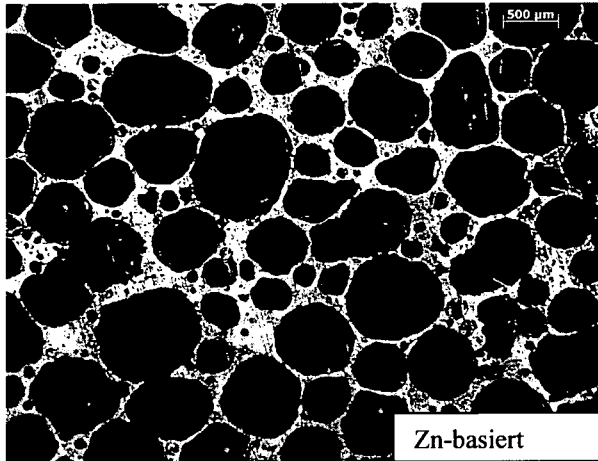


Fig. 3

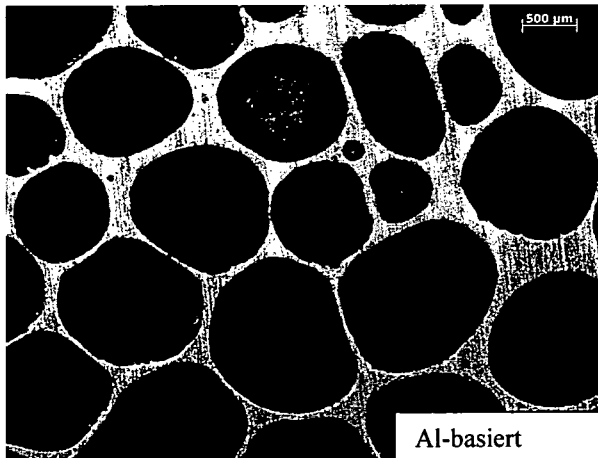


Fig. 4

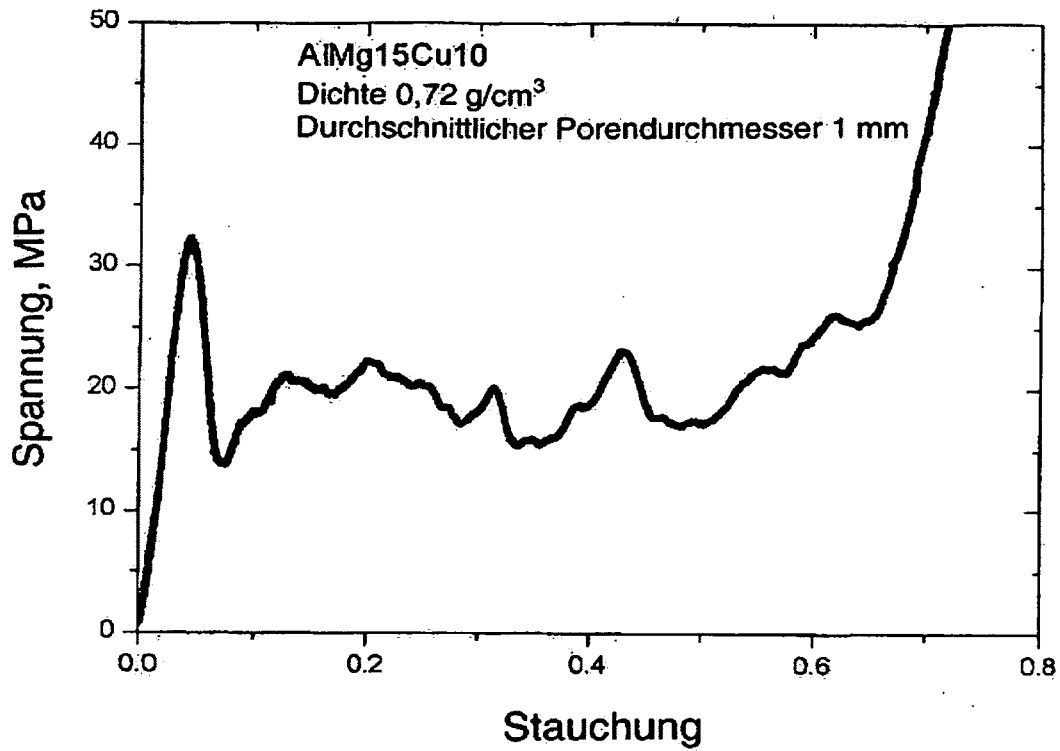


Fig. 5

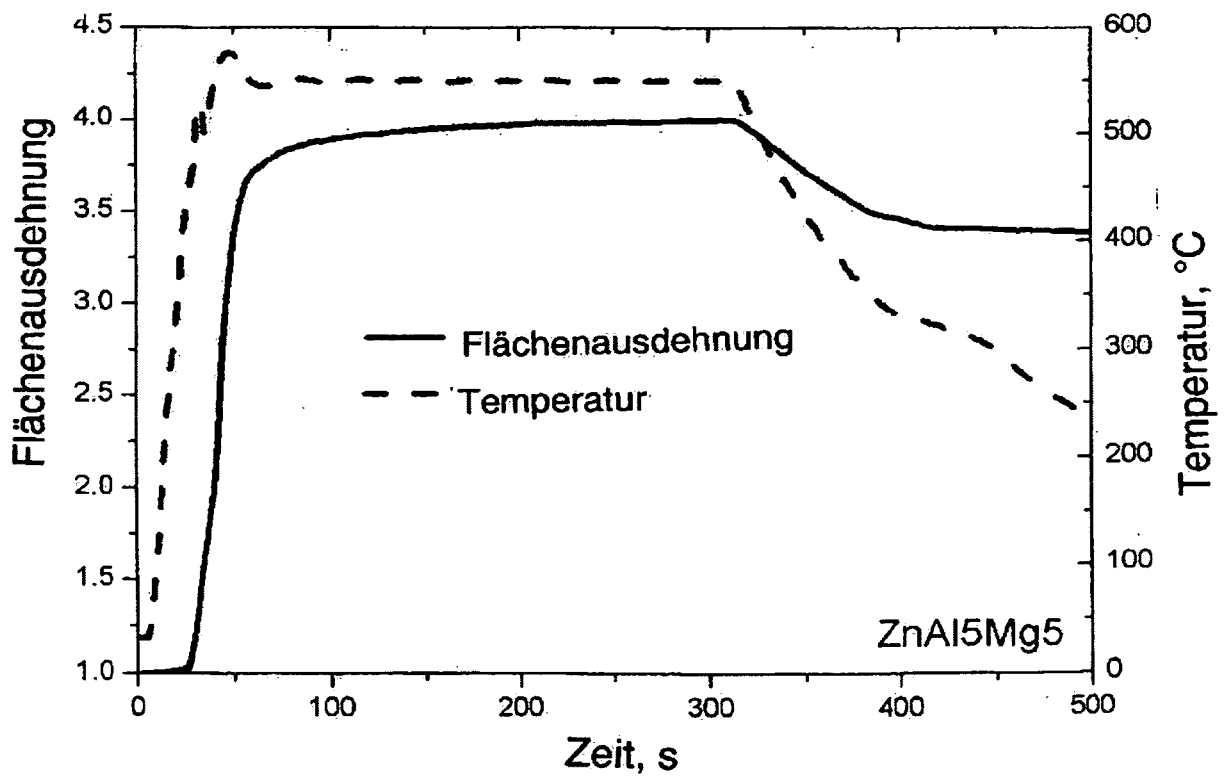


Fig. 6