

(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  
04. April 2019 (04.04.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2019/063831 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/52 (2006.01) C04B 35/565 (2006.01)  
C04B 35/532 (2006.01)

Veröffentlicht:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/076544

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. September 2018 (28.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 217 358.0  
28. September 2017 (28.09.2017) DE

(71) Anmelder: SGL CARBON SE [DE/DE]; Söhlleinstr. 8,  
65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder: OETTINGER, Oswin; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). RIVOLA, Dominik; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). MODLMEIR, Philipp; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPLEX GEOMETRIC COMPONENTS CONTAINING CARBON OR SILICON CARBIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPLEXEN GEOMETRISCHEN BAUTEILEN ENTHALTEND KOHLENSTOFF ODER SILIZIUMKARBID

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a complex geometric component containing carbon or silicon carbide, to the component produced by said method and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines komplexen geometrischen Bauteils enthaltend Kohlenstoff oder Siliziumkarbid, das mit diesem Verfahren hergestellte Bauteil und dessen Verwendung.



WO 2019/063831 A2

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPLEXEN GEOMETRISCHEN BAUTEILEN ENTHALTEND KOHLENSTOFF ODER SILIZIUMKARBID

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines komplexen  
5 geometrischen Bauteils enthaltend Kohlenstoff oder Siliziumkarbid, das mit diesem  
Verfahren hergestellte Bauteil und dessen Verwendung.

Komplexe geometrische Bauteile enthaltend Kohlenstoff, Graphit oder Siliziumkarbid  
können mittels eines additiven Fertigungsverfahrens, dem 3D-Druckverfahren, her-  
10 gestellt werden. Bei der Herstellung dieser Bauteile wird eine Nachverdichtung mit  
Harz (WO 2017/089494, DE 10 2015 223 238) oder mit Pech (WO 2015/038260)  
durchgeführt. Im Falle der Herstellung eines Bauteils enthaltend Siliziumkarbid dient  
beispielsweise das Harz, mit welchem der Schritt der Nachverdichtung erfolgt, ledig-  
15 lich als Kohlenstoffspender. Bei solch einem Bauteil gibt es keine besonderen Anfor-  
derungen hinsichtlich der Festigkeit. Ein Bauteil enthaltend Kohlenstoff oder Graphit,  
welches höhere Festigkeiten aufweist, kann hergestellt werden, in dem zuerst eine  
Nachverdichtung mit beispielsweise Phenolharz erfolgt, dann eine Graphitierung und  
dann noch einmal eine Imprägnierung mit einem Harz. Durch diese letzte Impräg-  
20 nierung wird die Festigkeit des Bauteils erhöht; die Imprägnierung mit dem Phenol-  
harz und die Graphitierung sorgen für ein elektrisch leitfähiges Netzwerk in dem  
Bauteil. Die Einsatztemperatur dieses Bauteils ist durch die letzte Harzimprägnier-  
ung gegeben. Erfolgt hingegen eine Nachverdichtung mit Pech, so wird dieses bei  
der Pyrolyse bzw. Karbonisierung wieder flüssig, so dass ein Ausbluten (Heraus-  
25 laufen) des Pechs aus dem mittels 3D-Druck hergestellten Kohlenstoffkörpers  
erfolgt. Weiterhin wird es aufgrund der Schwerkraft zu einem Absacken des Pechs  
kommen. Als Folge hiervon ist das Bauteil auf Basis von Kohlenstoff oder Graphit  
inhomogen und weist deutliche Dichtegradienten von oben nach unten auf. Durch  
das Ausbluten wird zudem die Außenkontur des Baukörpers signifikant verändert,  
wodurch eine Nachbearbeitung erforderlich wird. Weiterhin gilt Pech als krebser-  
30 regend und kann daher nur unter Beachtung von gewissen Sicherheitsauflagen  
weiterverarbeitet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines komplexen geometrischen Bauteils enthaltend Kohlenstoff oder Siliziumkarbid bereitzustellen, mit welchem ein weitestgehend homogenes Bauteil mit guten mechanischen Eigenschaften und hoher Endkonturnähe hergestellt werden kann.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Herstellen eines komplexen geometrischen Bauteils enthaltend Kohlenstoff oder Siliziumkarbid umfassend die folgenden Schritte gelöst:

- 10 a) Bereitstellen eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff oder Siliziumkarbid, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt worden ist,
- b) Nachverdichten des Grünkörpers mittels der chemischen Gasphaseninfiltration.

15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass unter Verwendung der chemischen Gasphaseninfiltration (CVI) die Poren des Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff oder Siliziumkarbid gleichmäßiger ausgefüllt werden, was zu einer höheren Homogenität und verbesserten mechanischen Eigenschaften bei hoher Endkonturnähe des hergestellten Baukörpers führt.

20

Der Grünkörper auf Basis von Kohlenstoff oder Siliziumkarbid in Schritt a) wird mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt. Die Herstellung eines solchen Grünkörpers kann gemäß den in der WO 2017/089494 beschriebenen Verfahren erfolgen.

25

Bei diesem Verfahren werden eine pulverförmige Zusammensetzung mit einer Körnung ( $d_{50}$ ) zwischen 3  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 350  $\mu\text{m}$ , bevorzugter zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$ , umfassend mindestens 50 Gew.-% Koks, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bevorzugter mindestens 90 Gew.-% und  
30 besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Koks, und ein flüssiger Binder bereitgestellt. Danach erfolgt ein flächiges Ablegen einer Lage aus der pulverförmigen Zusammensetzung, gefolgt von einem lokalen Ablegen von Tröpfchen des flüssigen Binders auf diese Lage. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis die gewünschte

Form des Bauteils hergestellt ist, wobei bei den einzelnen Schritten eine Anpassung der Schritte an die gewünschte Form des Bauteils erfolgt. Danach erfolgt ein zumindest teilweises Aushärten oder Trocknen des Binders, wobei der die gewünschte Form des Bauteils aufweisende Grünkörper entsteht. Die oben  
5 genannte pulverförmige Zusammensetzung kann dabei sowohl ein Pulver aus Primärpartikeln als auch ein Granulat darstellen. Unter dem Begriff „d50“ wird verstanden, dass 50 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Der d50-Wert wurde unter Zuhilfenahme der Lasergranulometrischen Methode (ISO 13320) bestimmt, wobei ein Messgerät der Firma Sympatec GmbH mit zugehöriger Aus-  
10 wertungssoftware verwendet wurde.

Unter dem Erhalt eines die gewünschte Form des Bauteils aufweisenden Grünkörpers ist Folgendes zu verstehen. Unmittelbar nach dem Aushärten oder Trocknen des Binders ist der Grünkörper noch von einer Pulverschüttung aus losen Partikeln  
15 der pulverförmigen Zusammensetzung umgeben. Der Grünkörper muss daher aus der Pulverschüttung entnommen bzw. von den losen, nicht-verfestigten Partikeln abgetrennt werden. Dies wird in der Literatur zu 3D-Druck auch als „Entpacken“ des gedruckten Bauteils bezeichnet. An das Entpacken des Grünkörpers kann sich eine (Fein-) Reinigung desselben anschließen, um anhaftende Partikelreste zu entfernen.  
20 Das Entpacken kann z. B. durch Absaugen von den losen Partikeln mit einem leistungsstarken Sauger erfolgen. Die Art des Entpackens ist jedoch nicht besonders eingeschränkt, und es können sämtliche bekannten Methoden angewandt werden.

Obwohl die Art des verwendeten Kokes nicht besonders eingeschränkt ist, ist  
25 gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der Grünkörper in Schritt a) unter Verwendung von Koks, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetylenkoks, Flexikoks, Fluidkoks, Petrolkoks, Shot Coke, Steinkohlenteerpechkoks, Koks aus carbonisierten Ionenaustauscherkügelchen und beliebigen Mischungen davon, bevorzugter ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
30 aus Acetylenkoks, Flexikoks, Fluidkoks, Shot Coke, Koks aus carbonisierten Ionenaustauscherkügelchen und beliebigen Mischungen davon, hergestellt worden. Der Vorteil der Verwendung dieser Kokse liegt darin, dass sie eine möglichst runde Koksform aufweisen, wobei die runde Form zu einer guten Rieselfähigkeit und damit

zu einem reibungslosen 3D-Druckprozess führt. Weiterhin trägt eine möglichst runde Koksform zu einer erhöhten Bruchfestigkeit des keramischen Bauteils bei. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der runden und teils zwiebelschalenartig aufgebauten Struktur dieser Kokssorten. Diese Kokse können als sogenannter grüner Koks, als kalzinierter bzw. karbonisierter Koks oder als graphitierter Koks, bevorzugt als grüner Koks, eingesetzt werden. Als Grünkoks wird ein Koks bezeichnet, welcher noch flüchtige Bestandteile enthält. Diese flüchtigen Bestandteile sind beim kalzinierten beziehungsweise karbonisierten Koks nahezu nicht mehr vorhanden, wobei dieser Koks eine Temperaturbehandlung von typischerweise 700 °C bis 1400 °C erfährt. Die Begriffe kalziniert beziehungsweise karbonisiert werden als Synonyme verstanden. Graphitierter Koks wird erhalten, in dem der Koks bei einer Temperatur von normalerweise mehr als 2000 °C bis 3000 °C behandelt wird.

Bei der Herstellung des Grünkörpers kann es vorteilhaft sein, dass der Koks mit einem flüssigen Aktivator, wie beispielsweise einem flüssigen schwefelsauren Aktivator, versetzt wird. Durch die Verwendung eines solchen Aktivators kann einerseits die Aushärtungszeit und die notwendige Temperatur für das Aushärten des Binders reduziert werden, andererseits wird die Staubentwicklung der pulverförmigen Zusammensetzung reduziert. Vorteilhafterweise beträgt die Menge an Aktivator 0,05 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, bevorzugter 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator. Werden mehr als 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Aktivator und Koks verwendet, so verklebt die pulverförmige Zusammensetzung und die Rieselfähigkeit wird reduziert; werden weniger als 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator, so ist die Menge an Aktivator, welche mit dem Binder, genauer gesagt der Harzkomponente des Binders, reagieren kann, zu gering, um die gewünschten obigen Vorteile zu erreichen.

Die Auswahl des Binders zur Herstellung des 3D-gedruckten Grünkörpers ist nicht besonders eingeschränkt. Geeignete Binder sind beispielsweise Phenolharze, Furanharze, Polyimide, Zellulose, Stärke, Zucker, Silikate, siliziumhaltige Polymere, Pech, Polyacrylnitril (PAN) oder beliebige Mischungen daraus. Auch Lösungen der genannten Binder sind hierin umfasst. Grundsätzlich sollten die Binder so

beschaffen sein, dass nach dem Karbonisieren stabile Körper erhalten werden können. Der Binder sollte dabei entweder eine ausreichend hohe Kohlenstoff-Ausbeute oder eine Si-haltige anorganische Ausbeute bei Verwendung von Si-organischen Bindern nach der Pyrolyse aufweisen. Bei der Wahl von thermo-  
5 plastischen Bindern wie Pech kann es erforderlich sein, das gesamte Pulverbett zu karbonisieren, um es zu zersetzen und dadurch letztlich zu vernetzen. Gleiches gilt für PAN. Das Pulverbett ohne Binderzusatz fungiert dabei als Stütze des Bauteils, während der thermoplastische Binder wie Pech oder PAN karbonisiert wird. Zusätzlich wirkt das Pulverbett vorteilhaft als Oxidationsschutz für den gedruckten  
10 Grünkörper bei der anschließenden Karbonisierungsbehandlung.

Die Binder Phenolharze, Furanharze oder Polyimide stellen Harze und Polymere mit einer vergleichsweise hohen Kohlenstoffausbeute dar. Sie zählen zu der Klasse von Bindern die durch Härtung in ein nicht schmelzbares Bindersystem überführt  
15 werden.

Als Binder können aber auch Zellulose, Stärke oder Zucker, bevorzugt vorliegend als Lösung, eingesetzt werden. Diese Binder müssen nur getrocknet werden, was kostengünstig ist.  
20

Auch die Verwendung von Silikaten oder siliziumhaltigen Polymeren als Binder, bevorzugt vorliegend als Lösung, weist den Vorteil auf, dass diese Binder ebenfalls nur gehärtet werden müssen. Sie bilden bei der Karbonisierung von sich aus SiC.

25 Bevorzugt beträgt der Anteil des Binders im Grünkörper 1,0 bis 35,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Grünkörpers.

30 Wird hingegen Siliziumkarbid in Schritt a) für das 3D-Drucken verwendet, so wird SiC-Pulver mit einer Körnung ( $d_{50}$ ) zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 60  $\mu\text{m}$  und 350  $\mu\text{m}$ , bevorzugter zwischen 70  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 75  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$ , und ein flüssiger Binder eingesetzt. Die Binder sind die gleichen Binder, welche für das 3D-Drucken von Koks verwendet

werden. Das verwendete SiC wird in Form eines Pulvers eingesetzt, welches bevorzugt eine Körnung (d50) zwischen 50 µm und 500 µm, bevorzugt zwischen 60 µm und 350 µm, bevorzugter zwischen 70 µm und 300 µm, besonders bevorzugt zwischen 75 µm und 200 µm, aufweist. Für die Bestimmung des d50-Werts wurde  
5 auch hier die Lasergranulometrischen Methode (ISO 13320) eingesetzt, wobei ein Messgerät der Firma Sympatec GmbH mit zugehöriger Auswertungssoftware verwendet wurde.

Verfahren zur chemischen Gasphaseninfiltration (CVI), insbesondere von  
10 Kohlenstoff, werden in DE 19646094 oder WO 2013/104685 beschrieben. Als CVI-Verfahren können beispielsweise ein Verfahren, das isotherm und isobar arbeitet („klassisches CVI-Verfahren“) wie in DE 19646094 oder ein Verfahren, bei welchem hohe Drücke und eine kurze Verweilzeit des Gases erfolgen, das sogenannte „rapid-CVI Verfahren“ gemäß WO 2013/104685 eingesetzt werden.

15

Vorteilhafterweise wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens das klassische CVI-Verfahren oder das rapid-CVI-Verfahren verwendet. Es wird weiterhin bevorzugt, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die chemische Gasphaseninfiltration gemäß Schritt b) unter Verwendung eines kohlenstoffhaltigen  
20 Gases, bevorzugt Erdgas, Methangas oder Propangas, bevorzugter Erdgas, erfolgt.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die chemische Gasphaseninfiltration gemäß Schritt b) des Verfahrens bei einer Temperatur zwischen 950 °C und 1400 °C, bevorzugt bei einer Temperatur  
zwischen 1100 °C und 1300 °C.

30

In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die chemische Gasphaseninfiltration gemäß Schritt b) bei einem Druck von 5 mbar – 50 mbar, bevorzugt bei einem Druck von 15 mbar – 30 mbar, durchgeführt.

Vorteilhafterweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt b) eine Begasungszeit von 100 – 400 Stunden, bevorzugt von 150 – 350 Stunden durchgeführt.

Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, dass nach Schritt a) des Verfahrens ein Imprägnieren des Grünkörpers mit einem Imprägniermittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Phenolharz, einem Furanharz, einer Zuckerlösung, einer Celluloselösung, einer Stärkelösung oder einem Pech, bevorzugt einem Phenolharz, einem Furanharz oder Pech, erfolgt. Durch diesen Imprägnierschritt wird die Dichte des Grünkörpers erhöht und der Grünkörper erlangt mehr Festigkeit.

Bevorzugt erfolgt nach dem genannten Imprägnierschritt des Grünkörpers ein Karbonisierungsschritt. Unter dem Begriff „Karbonisieren“ wird die thermische Umwandlung des Imprägniermittels, welcher der Grünkörper enthält, zu Kohlenstoff verstanden. Die Karbonisierung kann durch Erhitzen auf Temperaturen in einem Bereich von 500 °C – 1100 °C, bevorzugt von 800 °C bis 1000 °C, unter Schutzgasatmosphäre (z.B. unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre) mit anschließender Haltezeit erfolgen.

Gemäß einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der oben genannte Imprägnierschritt und der Karbonisierungsschritt mehr als einmal durchgeführt werden.

Gemäß einer jetzt noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann nach Schritt b) des Verfahrens auch ein Graphitierungsschritt erfolgen, wobei dieser Graphitierungsschritt in einem Temperaturbereich von 2000 °C - 3000 °C, bevorzugt in einem Temperaturbereich 2400 °C – 2800 °C durchgeführt wird. Hierbei umfasst ist auch, dass vor dem Schritt b) der/die oben aufgeführte(n) Imprägnierungsschritt(en) und Karbonisierungsschritt(en) erfolgt/erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein komplexes geometrisches Bauteil, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

Das erfindungsgemäße Bauteil kann Kohlenstoff, Graphit oder Siliziumkarbid umfassen.



Das erfindungsgemäße Bauteil umfassend Kohlenstoff weist eine Dichte von mehr als  $1,3 \text{ g/cm}^3$  und das erfindungsgemäße Bauteil umfassend Graphit weist eine Dichte von größer als  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , bevorzugt von größer als  $1,5 \text{ g/cm}^3$  auf.

5

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Bauteil umfassend Graphit eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als  $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , bevorzugt von mehr als  $40 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  auf. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach DIN 51908 bestimmt. Dieses erfindungsgemäße Bauteil weist zudem eine Biegefestigkeit von mehr als  $10 \text{ MPa}$ , bevorzugt von mehr als  $15$   
10  $\text{MPa}$  auf. Die Festigkeit wurde nach dem 3-Punkt-Biegeverfahren nach DIN 51902 bestimmt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Bauteile für den chemischen Apparatebau, als Gießkern oder  
15 als Gießform, bevorzugt als eine Gießform aufweisend Hinterschnitte oder Kühlschnitte, oder als Hohlkörper.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von diese erläuternden, diese aber nicht einschränkenden Beispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen  
20 weiter beschrieben.

Figur 1 zeigt ein Schliffbild eines erfindungsgemäßen Bauteils umfassend Graphit.

## BEISPIELE

### Erfindungsgemäße Beispiele 1 und 2:

- 5 Kokspulver vom Typ grüner Flexikoks nach unten abgesiebt mit 0,1 mm und nach oben abgesiebt mit 0,4 mm wurde zunächst mit 0,35 Gew.-% eines schwefelsauren flüssigen Aktivators für Phenolharz, bezogen auf das Gesamtgewicht von Koks und Aktivator, versetzt und mit einer 3D-Druck Pulverbettmaschine verarbeitet. Eine Rackeleinheit legt dabei auf ein ebenes Pulverbett eine dünne Kokspulverlage (ca. 10 0,26 mm Höhe) ab und eine Art Tintenstrahldruckeinheit druckt eine alkoholische Phenolharzlösung entsprechend der gewünschten Bauteilgeometrie auf das Koksbett. Im Anschluss daran wird der Drucktisch um die Lagenstärke abgesenkt und erneut eine Lage Koks aufgetragen und erneut Phenolharz lokal aufgedruckt. Durch die wiederholte Vorgehensweise wurden dabei quaderförmige Prüfkörper mit 15 den Abmessungen 120 mm (Länge) x 20 mm (Breite) x 20 mm (Höhe) aufgebaut. Nach dem Druckvorgang wird das Pulverbett in einen auf 140 °C vorgewärmten Ofen eingebracht und dort ca. 6 Stunden gehalten, so dass der Phenolharzbinder aushärtet und ein formstabiler Grünkörper entsteht. Die Dichte des Grünkörpers beträgt nach der Aushärtung des Binders 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte wurde geometrisch 20 (durch Wiegen und Bestimmung der Geometrie) bestimmt. Anschließend wurde der Grünkörper einer Furanharz-Tauchimprägnierung unterzogen und ebenso bei 140°C ausgehärtet. Das Harz bestand dabei zu 10 Teilen aus Furfurylalkohol und zu einem Teil aus Maleinsäureanhydrid als Härter. Anschließend wurden die Grünkörper unter Stickstoffatmosphäre langsam auf 900 °C aufgeheizt und dabei karbonisiert. Die 25 Dichte wurde dadurch auf 1,1 g/cm<sup>3</sup> erhöht. Die offene Porosität betrug ca. 30%. Durch diese Maßnahme wurde das Handling des Körpers robuster gemacht. Im Anschluss daran wurde der Körper einer Gasphaseninfiltration mit einer Erdgas/Argonmischung unterworfen. Die Prozesstemperatur lag dabei bei 1200 °C der Prozessdruck bei 50 mbar Druck und die Begasungsdauer bei 300 Stunden. Die 30 Enddichte der Körper war 1,37 g/cm<sup>3</sup> und der Körper hatte eine offene Porosität von ca. 12%. Ein Teil der Proben wurde physikalisch und mechanisch charakterisiert (Beispiele 1.1); ein anderes Teil der Proben wurde in einem Graphitierungsofen auf 2600 °C aufgeheizt. Diese Proben wurden ebenso einer analogen Charakterisierung

unterworfen (Beispiel 1.2). Durch die Graphitierungsbehandlung kam es zu einem geringen geometrischen Schwund, so dass die Enddichte der Probekörper auf 1,51 g/cm<sup>3</sup> anstieg. Die Eigenschaften der Probekörper sind nach dem Vergleichsbeispiel in Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

5

Vergleichsbeispiel 1- Flüssigharzimprägnierung:

Ein Teil der 3D Körper aus den obigen Beispielen wurden nach der Furanharz-  
imprägnierung und Karbonisierung anstelle der CVI- Nachverdichtung einer Flüssig-  
10 harz-Nachverdichtung unterworfen. Hierbei wurde das Phenolharz mit der  
Typenbezeichnung 9905 DL verwendet. Die Körper wurden mit dem Phenolharz  
zunächst unter Vakuum-Druck imprägniert und nach der Aushärtung bei 140°C  
anschließend unter Stickstoffatmosphäre bei 900 °C karbonisiert. Nach der ersten  
Flüssigharznachverdichtung mit Phenolharz und anschließender Karbonisierung  
15 betrug die Dichte 1,28 g/cm<sup>3</sup> und die offene Porosität lag bei ca. 22%. Der Nachver-  
dichtungsprozess mit dem Phenolharz wurde nochmal zweimal wiederholt, so dass  
am Ende die karbonisierten Körper eine Dichte von 1,39 g/cm<sup>3</sup> aufwiesen. Die offene  
Porosität lag bei 11%. Ein Teil der Proben wurden analog dem Beispiel 1.1 charak-  
terisiert (siehe Tabelle Beispiel 2.1). Ein weiterer Teil wurde analog Beispiel 1.2 bei  
20 2600 °C graphitiert und abschließend charakterisiert (siehe Tabelle Beispiele 2.2).  
Zusätzlich wurden eine graphitierte Proben einer mikroskopischen Untersuchung  
unterworfen.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die Eigenschaften der Körper aus Beispiel 1  
25 und 2 für den karbonisierten Zustand (Beispiel 1.1 und Beispiel 2.1) und für den  
graphitierten Zustand (Beispiel 1.2 und Beispiel 2.2) zusammengefasst:

30

Tabelle 1: Physikalische und mechanische Eigenschaften der karbonisierten Körper

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Biegefestigkeit [MPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]
Nicht erfindungs- gemäß Beispiel 2.1	1,39	11	1,5
Erfindungsgemäß Beispiel 1.1	1,37	22	6

Wie Tabelle 1 zeigt können 3D gedruckte Kohlenstoffkörper sowohl mittels Flüssigharz als auch über die Gasphase mit Kohlenstoff nachverdichtet werden, so dass Dichten von ca. 1.4 g/cm<sup>3</sup> erreicht werden können. Das Biegefestigkeitsniveau der Proben mit Gasphasenabscheidung ist dabei deutlich besser, was auf eine bessere Anbindung des Pyrokohlenstoffes durch Gasphasenabscheidung an die Kokskörner schließen lässt.

10

Diese bessere Anbindung des Pyrokohlenstoffs durch die Gasphasenabscheidung an die Kokskörner kommt noch deutlicher nach der Graphitierungsbehandlung zum Tragen. Während der graphitierte Kohlenstoff mit Harz als Ausgangssubstanz von dem Kokskorn abschrumpft und dadurch eine schlechte Verbindung zwischen Matrix und Kokskörnern sich einstellt, bildet sich bei der Pyrokohlenstoffbeschichtung über CVI ein inniger Kontakt mit den Kokskörnern und damit relativ gute mechanische Eigenschaften. Die gute Anbindung von CVI Kohlenstoff mit den Kokskörnern wird durch das Schliffbild gemäß Figur 1 bestätigt.

15

Zum Vergleich von Eigenschaften des erfindungsgemäßen Bauteils umfassend Graphit wurde zusätzlich Sigratine<sup>®</sup> MKUN, ein vibrationsverdichtetes Graphit, kommerziell erhältlich von der SGL Carbon GmbH, herangezogen.

20

Der Eigenschaftvergleich des erfindungsgemäßen Bauteils umfassend Graphit mit dem klassisch durch Vibrationsverdichtung hergestellten Graphit zeigt, dass ein gleichwertiges Materialeigenschaftsprofil durch die Verfahrensschritte 3D Druck und CVI Verdichtung erzeugt werden kann. Trotz der niedrigeren Dichte des erfindungsgemäßen Bauteils konnte sogar leicht verbesserte Biegeeigenschaften erzielt

25

werden. Ein Grund könnte das leicht feine Gefüge des erfindungsgemäßen Bauteils mit max. Korn 0,4 mm gegenüber dem Vergleichsgraphit mit max. Korn 0,8 mm sein.

5 Tabelle 2: Physikalische und mechanische Eigenschaften der graphitierten Körper im Vergleich zu Sigrafine® MKUN

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Biegefestigkeit [MPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]
Nicht erfindungsgemäß Beispiel 2.2	1,56	4	40
Erfindungsgemäß Beispiel 1.2	1,51	16	45
Sigrafine MKUN	1,66	12	120

10 Zusätzlich wurde bei der Herstellung von Sigrafine® MKUN ein anderer Koks verwendet, der leichter graphitiert. Damit können die leicht unterschiedlichen Werte bei spezifisch elektrischen Widerstand (Beispiel 1.2: 15 µOHM\*m, Sigrafine MKUN: 15 µOHM\*m), die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit und auch der leichte Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten (Raumtemperatur/200 °C; Beispiel 1.2: 4,0 µm/(mK), Sigrafine MKUN: 3,0 µm/(mK) erklärt werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines komplexen geometrischen Bauteils  
5            enthaltend Kohlenstoff oder Siliziumkarbid umfassend die folgenden Schritte:
  - a) Bereitstellen eines Grünkörpers auf Basis von Kohlenstoff oder  
          Siliziumkarbid, welcher mittels eines 3D-Druckverfahrens hergestellt  
          worden ist,
  - b) Nachverdichten des Grünkörpers mittels der chemischen Gasphasen-  
10           infiltration.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Grünkörper enthaltend Kohlenstoff  
          gemäß Schritt a) unter Verwendung von Koks hergestellt worden ist.
  
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Koks ein grüner Koks, ein  
          carbonisierter oder ein graphitierter Koks ist.
  
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemische Gasphaseninfiltration  
          gemäß Schritt b) unter Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Gases erfolgt.  
20
  
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemische Gasphaseninfiltration  
          gemäß Schritt b) bei einer Temperatur zwischen 950 °C und 1400 °C wird.
  
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemische Gasphaseninfiltration  
25           gemäß Schritt b) bei einem Druck von 5 mbar – 50 mbar durchgeführt wird.
  
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemische Gasphaseninfiltration  
          gemäß Schritt b) mit einer Begasungszeit von 100 – 400 Stunden  
          durchgeführt wird.  
30
  
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach Schritt a) ein Imprägnieren des  
          Grünkörpers mit einem Imprägniermittel ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus einem Phenolharz, einem Furanharz, einer Zuckerlösung, einer Celluloselösung, einer Stärkelösung oder einem Pech erfolgt.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei nach der Imprägnierung ein Karbonisierungsschritt des Grünkörpers erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei nach Schritt b) ein Graphitierungsschritt erfolgt.
- 10 11. Bauteil hergestellt nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend Kohlenstoff, Graphit oder Siliziumkarbid.
12. Bauteil nach Anspruch 11, wobei das Bauteil umfassend Kohlenstoff eine Dichte von mehr als  $1,3 \text{ g/cm}^3$ , und das Bauteil umfassend Graphit eine Dichte von größer als  $1,4 \text{ g/cm}^3$  aufweist.
- 15 13. Bauteil nach Anspruch 11, wobei das Bauteil umfassend Graphit eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als  $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  aufweist.
- 20 14. Bauteil nach Anspruch 11, wobei das Bauteil umfassend Graphit eine Biegefestigkeit von mehr als  $10 \text{ MPA}$  aufweist.
- 25 15. Verwendung eines Bauteils nach einem der Ansprüche 11 bis 14 als Bauteile für den chemischen Apparatebau, als Gießkern, als Gießform oder als Hohlkörper.

FIGUR

Figur 1:

Graphitierte  
Koks-Körner

Lokalisierte,  
definierte Pore

