

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 534/2010
(22) Anmeldetag: 01.04.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2011

(51) Int. Cl. : **B22F 3/22** (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)

(73) Patentanmelder:
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
A-1040 WIEN (AT)
FOTEC FORSCHUNGS- UND
TECHNOLOGIETRANSFER GMBH
A-2700 WIENER NEUSTADT (AT)
BASF SE GLOBAL INTELLECTUAL
PROPERTY GVX/H-C006
D-67056 LUDWIGSHAFEN (DE)
RUBERT FERTINGER GMBH
A-2120 WOLKERSDORF (AT)

(72) Erfinder:
DANNINGER HERBERT
WIEN (AT)
GIERL CHRISTIAN
WIEN (AT)
ZLATKOV BRANISLAV
WR. NEUSTADT (AT)
TER MAAT JOHAN
MANNHEIM (DE)

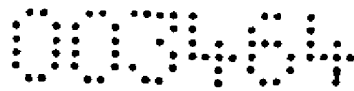
(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖPERN AUS ALUMINIUMLEGIERUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Aluminiumlegierungen durch Metallpulverspritzguss, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Herstellung eines Feedstocks durch Vermischen der in der gewünschten Legierung enthaltenen Metalle in Form von Metallpulvern und/oder einem oder mehreren Metalllegierungspulvern mit einem Binder;
- b) Herstellung eines Grünlings durch Spritzgießen des Feedstocks;
- c) Herstellung eines Bräunlings durch zumindest teilweises Entfernen des Binders aus dem Grünling durch katalytisches und/oder Lösungsmittel- und/oder thermisches Entbindern;
- d) Sintern des zumindest teilweise entbinderten Bräunlings zum Erhalt des gewünschten Formkörpers; mit dem Kennzeichen, dass in Schritt c) der Binder vollständig entfernt wird, wobei, gegebenenfalls nach Durchführung eines oder mehrerer vorhergehender Entbinderungsstufen, eine thermische Entbinderung zur Entfernung des (Rest-)Binders erfolgt, die in einer zumindest 0,5 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird, wonach der so erhaltene, vollständig entbinderte Bräunling gesintert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

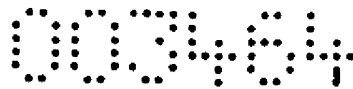
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Aluminiumlegierungen durch Metallpulverspritzguss, umfassend die folgenden Schritte: a) Herstellung eines Feedstocks durch Vermischen der in der gewünschten Legierung enthaltenen Metalle in Form von Metallpulvern und/oder einem oder mehreren Metalllegierungspulvern mit einem Binder; b) Herstellung eines Grünlings durch Spritzgießen des Feedstocks; c) Herstellung eines Bräunlings durch zumindest teilweises Entfernen des Binders aus dem Grünling durch katalytisches und/oder Lösungsmittel- und/oder thermisches Entbindern; d) Sintern des zumindest teilweise entbinderten Bräunlings zum Erhalt des gewünschten Formkörpers; mit dem Kennzeichen, dass in Schritt c) der Binder vollständig entfernt wird, wobei, gegebenenfalls nach Durchführung eines oder mehrerer vorhergehender Entbinderungsstufen, eine thermische Entbinderung zur Entfernung des (Rest-)Binders erfolgt, die in einer zumindest 0,5 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird, wonach der so erhaltene, vollständig entbinderte Bräunling gesintert wird.



Die Technologie des Metallpulverspritzgusses hat in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung genommen und ist zur Herstellung von kompliziert geformten Klein-
teilen eine eingeführte Technologie mit einem weltweiten Jahresumsatz von etwa
1 Mrd. €. Die Möglichkeit, die Formgebungstechnologie des Kunststoffspritzgusses
mit der Werkstoffvielfalt der Pulvertechnologie zu verbinden, hat für viele Werkstoffe
interessante Märkte erschlossen.

Das Herstellungsverfahren besteht im Wesentlichen aus den nachstehend beschrie-
benen Prozessschritten. Zunächst wird ein Feedstock in Form eines spritzbaren Gra-
nulats aus Metallpulver und einer Kunststoffkomponente, die zumindest zwei intensiv
vermischte Polymerkomponenten umfasst, hergestellt. Dieser Feedstock wird an-
schließend in Kunststoffspritzgussmaschinen zu Formteilen verspritzt. Dieser sog.
"Grünkörper" oder "Grünling" enthält üblicherweise ca. 40 Vol.-% Kunststoffbinder,
der im nachfolgenden Schritt, der sog. Entbinderung, zum überwiegenden Teil ent-
fernt wird. Es verbleibt nur eine Restkomponente des Binders, das sog. "Backbone",
das die Restfestigkeit des entbinderten Körpers gewährleistet. Die Entbinderung
kann auf vielfältige Weise geschehen, z.B. thermisch, durch Lösungsmittel, kataly-
tisch usw., wobei sie sehr gut auf den eingesetzten Kunststoffbinder abgestimmt sein
muss. Der entbinderte Körper, der sog. "Braunteil" oder "Bräunling", wird nun einem
Sinterprozess unterzogen, in dessen erster Stufe normalerweise der "Backbone"-
Restbinder thermisch entfernt und der Körper dann unter entsprechender Schrump-
fung zu einem annähernd dichten metallischen Bauteil gesintert wird. Die Technolo-
gie wird derzeit für hoch- und niedriglegierte Stähle, Edelmetalle, Hartmetalle, aber
auch für Keramiken eingesetzt.

Obwohl mehrere diesbezügliche Patente existieren, wurde Metallpulverspritzguss für
Aluminiumwerkstoffe bisher noch nicht erfolgreich industriell eingeführt, da sich die
Mechanismen des Sinterns von Aluminiumlegierungen sehr stark von dem der oben
erwähnten Werkstoffe unterscheiden. Die Anwesenheit von nicht reduzierbaren Oxi-
den auf der Oberfläche von Aluminiumpulvern behindert nämlich massiv die Sinte-
rung. Aus diesem Grund wird in der Fachliteratur auch durchwegs eine sauerstoff-
freie Atmosphäre beschrieben.



Eine besondere Schwierigkeit bei der Verarbeitung von Aluminium auf die oben beschriebene Weise ist auch der relativ niedrige Schmelzpunkt von Aluminium (660 °C), der durch den Zusatz von Legierungselementen, wie z.B. Zinn, noch gesenkt wird. Das daraus resultierende Problem besteht darin, dass die Entbinderung der Kunststoffkomponente bei sehr niedrigen Temperaturen abgeschlossen sein muss, wodurch das zur Verfügung stehende Prozessfenster oftmals zu klein wird, um eine vollständige Entfernung zu gewährleisten. Falls dies jedoch nicht gelingt, kann es zu unerwünschten Reaktionen von organischen Restbestandteilen mit den metallischen Komponenten kommen, die die Sinterung behindern und damit die erzielbaren mechanischen Eigenschaften verschlechtern.

Beispielsweise beschreiben Liu et al. in Powder Metallurgy 51, 78-83 (2008) ein Verfahren unter Zusatz von Zinn als Legierungsmetall sowie von Magnesiumblöcken, wobei das Magnesium als "Opfermetall", d.h. als Sauerstoff- und Feuchtigkeitsfänger, dient.

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines Metallpulverspritzgussverfahrens, durch das Formkörper aus Aluminiumwerkstoffen mit guten mechanischen Eigenschaften auf einfachere Weise und reproduzierbar hergestellt werden können.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel haben die Erfinder durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Aluminiumlegierungen durch Metallpulverspritzguss erreicht, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellung eines Feedstocks durch Vermischen der in der gewünschten Legierung enthaltenen Metalle in Form von Metallpulvern und/oder einem oder mehreren Metalllegierungspulvern mit einem Binder;
- b) Herstellung eines Grünlings durch Spritzgießen des Feedstocks;
- c) Herstellung eines Bräunlings durch zumindest teilweises Entfernen des Binders aus dem Grünling durch katalytisches und/oder Lösungsmittel- und/oder thermisches Entbindern;

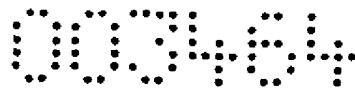


d) Sintern des zumindest teilweise entbinderten Bräunlings zum Erhalt des gewünschten Formkörpers;

wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass in Schritt c) der Binder vollständig entfernt wird, wobei, gegebenenfalls nach Durchführung eines oder mehrerer vorhergehender Entbinderungsstufen, eine thermische Entbinderung zur Entfernung des (Rest-)Binders erfolgt, die in einer zumindest 0,5 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird, wonach der so erhaltene, vollständig entbinderte Bräunling gesintert wird.

Durch dieses Verfahren werden hochreine Formkörper aus Aluminiumlegierungen erhalten, da es aufgrund der vollständigen Entfernung des Binders in Schritt c) zu keinen unerwünschten Reaktionen des Kunststoffes mit den Legierungsmetallen kommt. Diese restlose Entfernung des Binders gelingt – sogar bei relativ niedrigen Temperaturen – aufgrund der Gegenwart von Sauerstoff in der Atmosphäre. Entgegen der herrschenden Lehre, wonach Sauerstoff unbedingt zu vermeiden ist, haben die Erfinder herausgefunden, dass ein geringer Anteil von zumindest 0,5 Vol.-%, die Oxidation des Aluminiums nicht nennenswert fördert, aber zu einer raschen und vollständigen Entbinderung beiträgt. In Abhängigkeit von Zusammensetzung des Pulvergemischs und den Temperaturbedingungen wird beispielsweise ein Sauerstoffanteil zwischen 20 und 100 Vol.-% eingesetzt, d.h. es kann sogar reines O₂-Gas eingesetzt werden.

Die Aluminiumlegierung enthält neben Aluminium ein oder mehrere andere Metalle, die nicht speziell eingeschränkt sind. Vorzugsweise sind die Legierungspartner aus der aus Magnesium, Kupfer, Silicium und Mangan bestehenden Gruppe ausgewählt und sind besonders bevorzugt in einem jeweiligen Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-% enthalten, um Formkörper mit wünschenswerten Eigenschaften zu erhalten. Deutlich niedriger schmelzende Metalle, wie z.B. Bismut, Zinn, Blei, Indium oder auch Zink, oder Legierungen wie etwa Woodsches Metall, die mitunter als Sinterhilfen zur Erniedrigung der Temperatur des Schmelzbegins dienen, sind gemäß vorliegender Erfindung nicht erforderlich, können jedoch auf Wunsch dennoch als Legierungspartner zugesetzt werden, um Sinterkörper aus den entsprechenden Legierungen zu erhalten.



ten. In besonders vorteilhafter Weise werden die weiteren Metalle als Legierungen mit Aluminium, d.h. als Vorlegierungs- oder so genannte Masteralloy-Pulver, eingesetzt.

Gemäß vorliegender Erfindung werden vorzugsweise Binder eingesetzt, die bekanntermaßen bei niedrigen Temperaturen entfernbar sind, besonders bevorzugt Polyacetal-basierte Binder, z.B. Polyoxymethylen- (POM-) Binder, beispielsweise solche, wie sie von BASF in EP 413.231^{A2}, WO 94/25205^{A1} und vor allem EP 446.708^{A2} offenbart und auch unter dem Markennamen Catamold® vertrieben werden. Um die rasche und vollständige Entfernbarkeit bei niedrigen Temperaturen und in Gegenwart von Sauerstoff zu fördern, ist im Binder ein hoher Polyacetal-Anteil wünschenswert, weswegen der Binder vorzugsweise zu 50 bis 95 %, noch bevorzugter zu 80 bis 90 %, aus Polyacetal besteht. Alternativ können auch Bindersysteme zum Einsatz kommen, die auf Wachs-Polymer-Basis aufgebaut sind und bei denen die Hauptkomponente Wachs durch vorhergehende Lösungsentbinderung, d.h. vor der erfindungsgemäßen Durchführung der thermischen Entbinderung in Gegenwart von Sauerstoff, entfernt wird.

Die Entbinderung in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann einen einzigen Schritt der thermischen Entbinderung in Gegenwart von Sauerstoff umfassen, in dem der gesamte Binder entfernt wird. Alternativ dazu können ein oder mehrere vorhergehende Entbinderungsschritte durchgeführt werden, um die Hauptmenge des Binders zu entfernen, worauf der erfindungsgemäße thermische Entbinderungsschritt zur Entfernung des Restbinders in Gegenwart von Sauerstoff folgt. So kann ein vorhergehender Entbinderungsschritt ebenfalls eine thermische Entbinderung – in Abwesenheit oder ebenfalls in Gegenwart von Sauerstoff – sein. Das heißt, als Entbinderung kann auch eine mehrstufige thermische Entbinderung bei unterschiedlichen Verfahrensparametern, beispielsweise unterschiedlicher Temperatur oder Atmosphäre, z.B. ohne und mit Sauerstoff oder mit Luft und reinem Sauerstoff usw., durchgeführt werden.

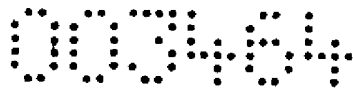


In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird in Schritt c) vor der thermischen Entbinderung zur Entfernung des Restbinders in Gegenwart von Sauerstoff zunächst eine katalytische Entbinderung und/oder eine Lösungsentbinderung durchgeführt. Dabei wird bereits die Hauptmenge des Binders aus der Zusammensetzung entfernt, so dass bei der anschließenden thermischen Entbinderung vorzugsweise nur noch die "Backbone"-Komponente entfernt zu werden braucht.

Die katalytische Entbinderung erfolgt dabei vorzugsweise in Gegenwart zumindest einer Säure, ausgewählt aus Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure, da diese Säuren durch Acidolyse die vollständige Entfernung der bevorzugten Polyacetal-Binder beschleunigen, ohne zu unerwünschten Nebenreaktionen mit den Legierungspartnern zu führen. Im Falle der Lösungsentbinderung wird hingegen die Hauptmenge des Binders durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wie z.B. Aceton, n-Heptan, Wasser etc., entfernt. Besonders bevorzugt ist gemäß vorliegender Erfindung eine katalytische Entbinderung mit sublimierter Oxalsäure.

Wie bereits erwähnt wird die thermische Entbinderung zur Entfernung des Restbinders in Schritt c) bei einer relativ niedrigen Temperatur durchgeführt, um Oxidationsreaktionen, vor allem des Aluminiums im Pulvergemisch, zu unterdrücken. Unter einer relativ niedrigen Temperatur ist hierin eine Temperatur deutlich unterhalb des Schmelzpunkts von Aluminium, vorzugsweise unterhalb von 500 °C, noch bevorzugter zwischen 100 und 420 °C, zu verstehen. Insbesondere wird ein für das jeweilige Pulvergemisch empirisch optimiertes Temperaturprofil eingestellt, das vorzugsweise eine Heizrate von nicht mehr als 5 K/min, noch bevorzugter von nicht mehr als 1 bis 2 K/min, vorsieht. Dadurch wird das zu entbindernde Gemisch auf schonende, gleichmäßige Weise erhitzt.

Der Sinterschritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abgesehen von der Anforderung, dass der Binder zuvor vollständig entfernt worden sein muss, nicht speziell eingeschränkt. Vorzugsweise wird jedoch unter Ausbildung einer flüssigen Phase gesintert, wie dies nachstehend näher ausgeführt wird.



Die bisher bekannte Technologie der pulvermetallurgischen Formteilherstellung von Aluminiumlegierungen mittels Formpressen beruht auf dem theoretischen Ansatz, dass durch den Pressvorgang in der Matrize die Oberfläche der mit einer Aluminiumoxidschicht überzogenen Aluminiumpartikel mechanisch verletzt wird, wodurch eine metallurgische Reaktion überhaupt erst ermöglicht wird. Bei einem (vollständig) entbinderten Braunkörper aus dem Pulverspritzguss handelt es sich aber de facto um eine Metallpulverschüttung, wobei die Oxidhäute der Metalle keinerlei mechanischer Belastung ausgesetzt waren und deshalb diesem bekannten Mechanismus nicht unterliegen. Das heißt, es gibt hier keine direkten Metall-Metall-Kontakte zwischen den Pulverpartikeln. Trotzdem gelingt es im erfindungsgemäßen Verfahren, durch geeignete Wahl der Sinterbedingungen die erforderliche Schrumpfung zu erzielen, anhand derer sich die Verdichtung des Sinterkörpers manifestiert, und somit weitestgehend dichte Bauteile zu erhalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher Ausführungsformen, bei denen der vollständig entbinderte Bräunling in Schritt d) unter Ausbildung einer flüssigen Phase gesintert wird. Diese flüssige Phase, die nach Ansicht der Erfinder – ohne sich auf eine spezielle Theorie festlegen zu wollen – zu einem Teil intermediär, aber vorwiegend stationär, d.h. im thermodynamischen Gleichgewicht mit der festen Al-Phase, vorliegt, stellt über Mikrorisse, -poren oder ähnliche "Öffnungen" in den Oxidhäuten der Metallpulverpartikel und Unterwanderung der Oxidhäute den erforderlichen Kontakt zwischen den Metallen im Pulvergemisch her und unterstützt so die Ausbildung eines hochdichten Sinterkörpers aus dem vollständig entbinderten Bräunling. Besonders bevorzugt wird das Sintern in Schritt d) bei einer Temperatur zwischen der Solidus- und der Liquidus-Temperatur der jeweiligen Aluminiumlegierung durchgeführt, so dass zu jedem Zeitpunkt während des Sintervorgangs nur ein durch die Wahl eines entsprechenden Temperaturprofils steuerbarer Anteil der Legierungsmetalle in flüssiger Phase vorliegt, was einen Verlust der Maß- und Formstabilität wirksam verhindert.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Atmosphäre in den einzelnen Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abgesehen von der Gegenwart des Sauerstoffs bei



der thermischen Entbinderung in Schritt c) nicht speziell eingeschränkt, und der einschlägige Fachmann kann in jedem einzelnen Schritt die für das jeweilige Pulvergemisch am besten geeignete Atmosphäre wählen, wobei auch Vakuum möglich ist. Der Sinterschritt d) wird jedoch vorzugsweise in extrem trockener stickstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt, d.h. in reinem Stickstoff, unter Normaldruck oder reduziertem Druck ("Teildrucksintern"), oder in einem Gemisch aus Stickstoff und reinem Edelgas (Helium, Argon), vorzugsweise mit einem Taupunkt $< -40\text{ }^{\circ}\text{C}$, da die Gegenwart von Stickstoff die Benetzbarkeit der Pulverteilchen mit der entstehenden Metallschmelze maßgeblich unterstützt.

Auf das Sintern kann gegebenenfalls eine geeignete Nachbehandlung folgen, mittels derer die fertigen Formteile in der gewünschten Form erhalten werden. Beispielsweise kann das bekannte Verfahren des heißisostatischen Pressens (HIP) angewandt werden, um die Formteile auf die gewünschte endgültige Dichte zu bringen. Dabei werden nach dem Sintern verbliebene Restporen durch die gleichzeitige Einwirkung von äußerem Gasdruck und Temperatur zugeedrückt und die Porenwände miteinander verschweißt.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

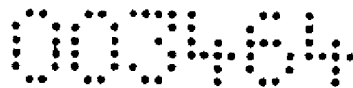
Fig. 1 ist eine Fotografie des Grünlings (oben) und des daraus erhaltenen Sinterkörpers (unten) aus Beispiel 9.

Fig. 2 ist eine Fotografie des Grünlings (links) und des daraus erhaltenen Sinterkörpers (rechts) aus Beispiel 10.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von nicht einschränkenden konkreten Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

BEISPIELE

Sämtliche in den nachstehenden Beispielen hergestellten Feedstocks wurden in einem beheizten Messknetter bei $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ homogenisiert. Aus diesen Feedstocks wurden mittels Spritzguss gemäß ISO 2740 Zugprobestäbe bzw. Hohlzylinder geformt,



wobei das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt zum Einsatz kam. Zur Herstellung der Grünteile wurde eine hydraulische Spritzgießmaschine (Battenfeld HM 600/130) mit PIM-Ausstattung herangezogen.

In einem ersten Schritt wurde zunächst der Feedstock in einen Trichter der Spritzgießmaschine eingefüllt. Das Pulverspritzgießen zur Herstellung der Grünteile erfolgte in folgenden Schritten: Das aufbereitete Einsatzmaterial wurde mittels eines beheizten Spritzzylinders, in dem sich eine Schnecke dreht, nach voreingestellten Einstellungsparametern (wie z.B. Umdrehungsgeschwindigkeit, Dosiervolumen, Staudruck usw.) plastifiziert und vordosiert. Anschließend wurde in ein entsprechend temperiertes Werkzeug die vordosierte Menge eingespritzt. In Abhängigkeit vom Feedstock bzw. eingesetzten Binder betrug die Plastifizierungstemperatur im Spritzzylinder zwischen 120 und 220 °C, während im Werkzeug zwischen 25 bis 140 °C herrschten. Nach ausreichender Kühlzeit wurde das Spritzgießwerkzeug geöffnet und der Grünteil aus dem Werkzeug ausgeworfen und mit einem Handling entnommen.



Beispiel 1 – Zugstäbe: Lösungsentbinderung/thermische Entbinderung

Ein im Handel erhältliches Metallpulvergemisch (Alumix® 231 von Ecka), bestehend aus Aluminium mit 14 Gew.-% Silicium, 2,5 Gew.-% Kupfer und 0,6 Gew.-% Magnesium, wurde mit einem aus Wachs/Thermoplast bestehenden Solventbinder sorgfältig zu einem Feedstock vermischt.

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Alumix 231-Pulver*	74,8
Solventbinder: Wachsanteil	14,8
Solventbinder: Thermoplastanteil	8,2
Stearinsäure	<u>2,2</u>
	100,0

* Im Handel erhältliches Metallpulvergemisch aus Aluminium mit 14 Gew.-% Silicium, 2,5 Gew.-% Kupfer und 0,6 Gew.-% Magnesium (von Ecka)

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Dieser Feedstock wurde zunächst mittels Solventextraktion in einem 60-l-Ofen mit Aceton bei einer Temperatur von 45 °C innerhalb von 12 h entbindert.

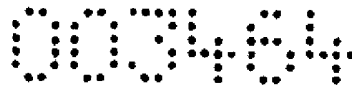
Der so erhaltene Bräunling enthielt einen Restbinderanteil von rund 14,5 Gew.-%, der anschließend durch erfindungsgemäße thermische Entbinderung mittels eines Temperaturprofils von 150 °C bis 320 °C für 1 h und danach von 320 bis 420 °C für 1,5 h mit einer Heizrate von 3 K/min unter einer reinen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre entfernt wurde. Der somit vollständig entbinderte Bräunling wurde danach bei 560 °C innerhalb 1 h in reinem Stickstoff (Taupunkt: -50 °C) gesintert.

Ergebnisse

Längenschwindung: 11,6 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 12,25 %

Sinterdichte: 2,36 g/cm³



Beispiel 2 - Zugstäbe: thermische Entbinderung in einem Schritt

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	67,1
Masteralloy-Pulver*	4,3
POM-Binder	25,8
Lucryl G55**	<u>2,8</u>
	100,0

* Vorlegierung aus Aluminium und Magnesium im Verhältnis 50:50

** Im Handel erhältliches Polymethylmethacrylat (PMMA; von BASF)

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Hier wurde eine vollständige thermische Entbinderung in einem 40-l-Ofen mit 200 l/h reinem Sauerstoff nach folgendem Entbinderungsprofil durchgeführt:

- Aufheizen auf 130 °C mit einer Heizrate von 2 K/min
- 4 h Haltezeit bei 130 °C
- Aufheizen auf 200 °C mit einer Heizrate von 2 K/min
- 5 h Haltezeit bei 200 °C
- Aufheizen auf 420 °C mit einer Heizrate von 2 K/min
- 4 h Haltezeit bei 420 °C

Der Gewichtsverlust nach der thermischen Entbinderung betrug 24,2 %.

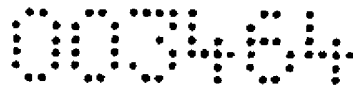
Anschließend erfolgte das Sintern bei einer Ofeneinstelltemperatur von 665 °C, die einer Temperatur innerhalb des Ofens von etwa 630 °C entspricht, während 1 h in reinem Stickstoff.

Ergebnisse

Längenschwindung: 12,27 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 14,52 %

Sinterdichte: 2,46 g/cm³



Beispiel 3 - Zugstäbe: zweifache thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	70,1
Magnesiumpulver	2,2
POM-Binder	24,0
Tensid*	<u>3,7</u>
	100,0

* Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Zunächst erfolgte eine erste thermische Entbinderung in einem 50-l-Ofen in 500 l/h Luft bei 180 °C während 14 h. Gewichtsverlust: 27,0 %.

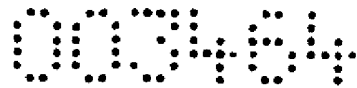
Anschließend erfolgte eine zweite thermische Entbinderung bis 420 °C unter reinem Sauerstoff innerhalb 1 h, wonach wiederum bei einer Ofeneinstelltemperatur von 665 °C 1 h lang unter Stickstoff gesintert wurde.

Ergebnisse

Längenschwindung: 9,5 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 11,4 %

Sinterdichte: 2,13 g/cm³



Beispiel 4 - Zugstäbe: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	70,1
Magnesiumpulver	2,2
POM-Binder	24,0
Tensid*	<u>3,7</u>
	100,0

* Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung in einem 50-l-Ofen mit 2 Vol-% HNO₃ in 500 l/h Stickstoff (technisch rein) bei 140 °C während 10 h. Gewichtsverlust: 22,1 %. Dabei zeigten sich perlenähnliche Auswüchse auf der Oberfläche, die sich vermutlich durch Reaktion des Mg mit HNO₃ gebildet hatten.

Anschließend erfolgte wie in Beispiel 3 eine thermische Entbinderung bis 420 °C unter reinem Sauerstoff innerhalb 1 h, wonach erneut bei einer Ofeneinstelltemperatur von 665 °C 1 h lang unter Stickstoff gesintert wurde.

Ergebnisse

Längenschwindung: 10,7 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 14,65 %

Sinterdichte: 2,36 g/cm³

Beispiel 5 - Zugstäbe: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	70,1
Magnesiumpulver	2,2
POM-Binder	24,0
Tensid*	<u>3,7</u>
	100,0

* Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

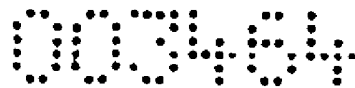
Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 4, jedoch unter Einsatz von 80 g wasserfreier Oxalsäure auf einer Sublimierschale anstelle der HNO₃ bei 140 °C während 24 h. Gewichtsverlust: 23,0 %. Aufgrund der Verwendung von Oxalsäure zeigten sich keine Auswüchse auf der Oberfläche. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern ebenfalls analog zu Beispiel 4.

Ergebnisse

Längenschwindung: 14,28 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 15,68 %

Sinterdichte: 2,42 g/cm³



Beispiel 6 - Zugstäbe: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Alumix 231-Pulver*	70,8
POM-Binder*	25,6
Tensid**	<u>3,6</u>
	100,0

* Im Handel erhältliches Metallpulvergemisch aus Aluminium mit 14 Gew.-% Silicium, 2,5 Gew.-% Kupfer und 0,6 Gew.-% Magnesium (von Ecka)

** Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 5. Gewichtsverlust: 25,2 %. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern analog zu Beispiel 4, allerdings bei einer Ofeneinstelltemperatur von 560 °C.

Ergebnisse

Längenschwindung: 11,2 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 13,2 %

Sinterdichte: 2,45 g/cm³

Beispiel 7 - Zugstäbe: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	68,0
Masteralloy-Pulver*	4,3
POM-Binder	24,0
Tensid**	<u>3,7</u>
	100,0

* Vorlegierung aus Aluminium und Magnesium im Verhältnis 50:50

** Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 5. Gewichtsverlust: 23,2 %. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern analog zu Beispiel 4.

Ergebnisse

Längenschwindung: 12,6 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 13,25 %

Sinterdichte: 2,56 g/cm³



Beispiel 8 - Hohlzylinder: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	68,0
Masteralloy-Pulver*	4,3
POM-Binder	24,0
Tensid**	<u>3,7</u>
	100,0

* Vorlegierung aus Aluminium und Magnesium im Verhältnis 50:50

** Ethoxylierter C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO-Einheiten

Entbinderung und Sintern der Hohlzylinder

Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 5. Gewichtsverlust: 23,7 %. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern analog zu Beispiel 4.

Ergebnisse

Höhenschwindung: 17,24 %

Schwindung des Durchmessers: 14,48 %

Sinterdichte: 2,59 g/cm³

Beispiel 9 - Zugstäbe: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	67,1
Masteralloy-Pulver*	4,3
POM-Binder*	25,8
Lucryl G55**	<u>2,8</u>
	100,0

* Vorlegierung aus Aluminium und Magnesium im Verhältnis 50:50

** Im Handel erhältliches Polymethylmethacrylat (PMMA; von BASF)

Entbinderung und Sintern der Zugstäbe

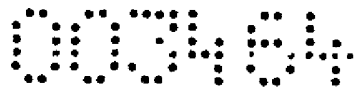
Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 5. Gewichtsverlust: 25,7 %. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern analog zu Beispiel 4.

Ergebnisse

Längenschwindung: 13,57 %

Schwindung des Stabdurchmessers: 19,55 %

Sinterdichte: 2,59 g/cm³



Beispiel 10 - Hohlzylinder: katalytische/thermische Entbinderung

<u>Feedstock-Komponente</u>	<u>Anteil (Gew.-%)</u>
Aluminiumpulver	67,1
Masteralloy-Pulver*	4,3
POM-Binder	25,8
Lucryl G55**	<u>2,8</u>
	100,0

* Vorlegierung aus Aluminium und Magnesium im Verhältnis 50:50

** Im Handel erhältliches Polymethylmethacrylat (PMMA; von BASF)

Entbinderung und Sintern der Hohlzylinder

Zunächst erfolgte eine katalytische Entbinderung analog zu Beispiel 5. Gewichtsverlust: 25,6 %. Anschließend erfolgten thermische Entbinderung und Sintern analog zu Beispiel 4.

Ergebnisse

Höhenschwindung: 16,52 %

Schwindung des Durchmessers: 14,48 %

Sinterdichte: 2,56 g/cm³

Somit können durch das erfindungsgemäße Verfahren Sinterkörper aus Aluminiumlegierungen mittels Spritzguss bereitgestellt werden, die für den praktischen Einsatz auf vielerlei Gebieten, z.B. auf dem Verkehrssektor, im Bauwesen, im Maschinenbau, in der Verpackungsindustrie, Eisen- und Stahlindustrie, Elektrotechnik, in Haushaltsgeräten usw., beispielsweise zur Wärmeableitung in elektronischen Geräten ("heat sinks") oder als Komponenten von Klimaanlage, bestens geeignet sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Aluminiumlegierungen durch Metallpulverspritzguss, umfassend die folgenden Schritte:

a) Herstellung eines Feedstocks durch Vermischen der in der gewünschten Legierung enthaltenen Metalle in Form von Metallpulvern und/oder einem oder mehreren Metallegierungspulvern mit einem Binder;

b) Herstellung eines Grünlings durch Spritzgießen des Feedstocks;

c) Herstellung eines Bräunlings durch zumindest teilweises Entfernen des Binders aus dem Grünling durch katalytisches und/oder Lösungsmittel- und/oder thermisches Entbindern;

d) Sintern des zumindest teilweise entbinderten Bräunlings zum Erhalt des gewünschten Formkörpers;

dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) der Binder vollständig entfernt wird, wobei, gegebenenfalls nach Durchführung eines oder mehrerer vorhergehender Entbindungsstufen, eine thermische Entbinderung zur Entfernung des (Rest-)Binders erfolgt, die in einer zumindest 0,5 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird, wonach der so erhaltene, vollständig entbinderte Bräunling gesintert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierung neben Aluminium ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus Magnesium, Kupfer, Silicium und Mangan, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierung neben Aluminium ein oder mehrere Metalle in einem jeweiligen Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-% enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Metall(e) als Vorlegierungs- ("Master Alloy"-) Pulver eingesetzt wird bzw. werden.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Binder ein Polyacetal-basierter Binder, z.B. Polyoxymethylen-(POM-) Binder, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder zu 50 bis 95 % aus Polyacetal besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder zu 80 bis 90 % aus Polyacetal besteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) ausschließlich thermische Entbinderung in Gegenwart von Sauerstoff, in ein oder mehreren Schritten, durchgeführt wird, bei der der gesamte Binder entfernt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) eine Lösungsentbinderung zur Entfernung der Hauptmenge des Binders, gefolgt von der thermischen Entbinderung zur Entfernung des Restbinders durchgeführt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) eine katalytische Entbinderung zur Entfernung der Hauptmenge des Binders, gefolgt von der thermischen Entbinderung zur Entfernung des Restbinders durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Entbinderung in Gegenwart zumindest einer Säure, ausgewählt aus Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure, durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure sublimierte Oxalsäure eingesetzt wird.



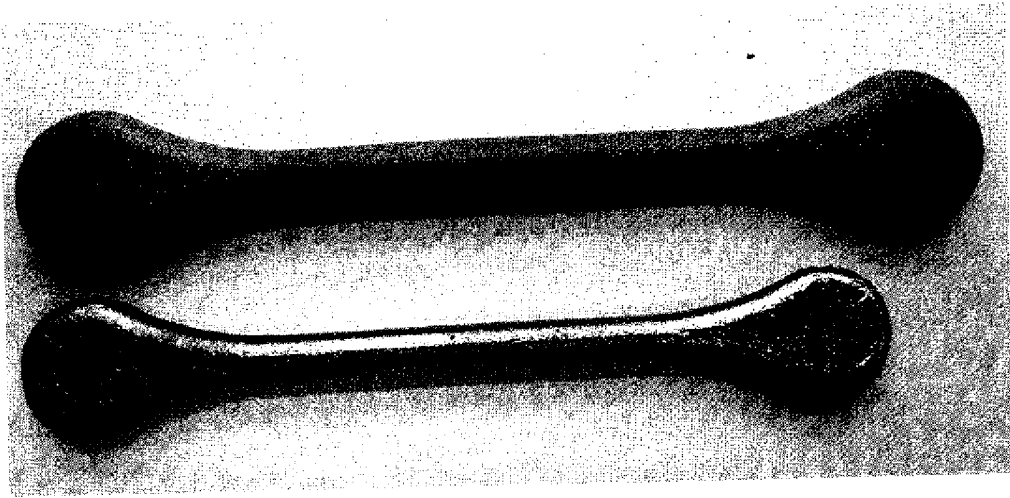
13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Entbinderung zur Entfernung des Restbinders bei einer Temperatur unterhalb von 500 °C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Entbinderung zur Entfernung des Restbinders bei einem bestimmten Temperaturprofil zwischen 100 und 420 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass während der thermischen Entbinderung zur Entfernung des Restbinders die Heizrate nicht mehr als 5 K/min beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizrate nicht mehr als 1 bis 2 K/min beträgt.
17. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der vollständig entbinderte Bräunling in Schritt d) unter Ausbildung einer flüssigen Phase gesintert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern bei einer Temperatur zwischen der Solidus- und der Liquidus-Temperatur der jeweiligen Aluminiumlegierung erfolgt.
19. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der thermischen Entbinderung zur Entfernung des Restbinders die Heizrate auf die Sintertemperatur 4 bis 20 K/min beträgt.

Wien, am **- 1. April 2010**

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
und Mitanmelder
durch:

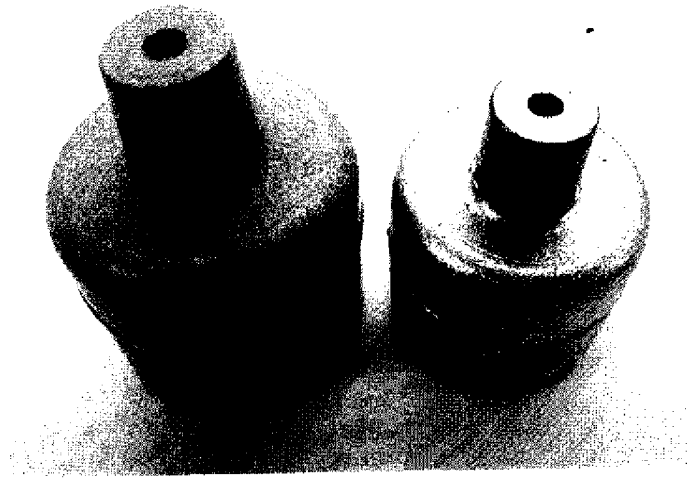
HÄUPL & ELLMEYER KG

000464



Figur 1

003484



Figur 2



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : B22F 3/22 (2006.01); B22F 3/12 (2006.01); B22F 3/10 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: B22F 3/22, B22F 3/22D, B22F 3/22E, B22F 3/12B6H, B22F 3/10C2, B22F 3/10C2B
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): B22F
Konsultierte Online-Datenbank: WPI; EPODOC;TXTN; NPL
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 1. April 2010 eingereichten Ansprüchen erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 20050196312 A1 (NYBERG) 8. September 2005 (08.09.2005) <i>Absätze [0014, 0017, 0028, 0033]; Figur 1</i> --	1,2, 5-12
A	'IFAM ADVACING MIM TECHNOLOGY'. METAL POWDER REPORT June 1997, No. 6, pages 22-26. COMPENDEX [online]. XP004287771 Database accession no. EIX97423794406 --	1
A	US 2003/0220424 A1 (SCHOFALVI) 27. November 2003 (27.11.2003) <i>Absätze [0016,0107,0124]; Figur 1</i> --	1,2, 5-12
A	US 5 531 958 A (KRUEGER) 2. Juli 1996 (02.07.1996) <i>Ansprüche 1,2,6,9,10,14,15,16,17,20,23</i> --	1,2,5-12
A	EP 1 905 524 A1 (SEIKO EPSON) 2. April 2008 (02.04.2008) <i>Ansprüche 1-26</i> ----	1,2,5-12

Datum der Beendigung der Recherche:
3. März 2011

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dipl.-Ing. RIEDER

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem **Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.