

(19)



(11)

EP 1 523 390 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.06.2008 Patentblatt 2008/26

(51) Int Cl.:
B22F 3/11 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03737877.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2003/001484

(22) Anmeldetag: **09.05.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/101647 (11.12.2003 Gazette 2003/50)

(54) VERFAHREN ZUR ENDKONTURNAHEN HERSTELLUNG VON HOCHPORÖSEN METALLISCHEN FORMKÖRPERN

METHOD FOR PRODUCING HIGHLY POROUS METALLIC MOULDED BODIES CLOSE TO THE DESIRED FINAL CONTOURS

PROCEDE POUR LA PRODUCTION PROCHE DU CONTOUR FINAL SOUHAITE DE CORPS MOULES METALLIQUES TRES POREUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **03.06.2002 DE 10224671**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.2005 Patentblatt 2005/16

(73) Patentinhaber: **Forschungszentrum Jülich GmbH 52425 Jülich (DE)**

(72) Erfinder:
• **BRAM, Martin 52428 Jülich (DE)**
• **LAPTEV, Alexander Kramatorsk 84313 (UA)**
• **STÖVER, Detlev 52382 Nierderzier (DE)**
• **BUCHKREMER, Hans, Peter 52525 Heinsberg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 750 006 DE-B- 1 150 561
DE-C- 19 726 961

EP 1 523 390 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 Verfahren, mit dem eine endkonturnahe Herstellung von porösen, insbesondere von hochporösen Bauteilen erzielt werden kann.

Stand der Technik

[0002] Das Pressen von Metallpulvern zur Herstellung von porösen Metallkörpern ist bekannt. Zur Erzeugung der gewünschten Porosität können den Metallpulvern dabei sogenannte Platzhaltermaterialien zugegeben werden, die es ermöglichen, die gewünschte Porosität zu stabilisieren. Nach Pressen von Grünkörpern aus dem Pulvergemisch ist das Platzhaltermaterial dann aus den Grünkörpern so zu entfernen, dass der Grünkörper allein noch vom verbleibenden Metallpulvergerüst gehalten wird, das zwischen seiner Gerüststruktur Hohlräume aufweist. Der Grünkörper weist somit die spätere poröse Struktur des Formkörpers bereits auf. Beim Austreiben des Platzhaltermaterials ist dafür Sorge zu tragen, dass das Metallpulvergerüst erhalten bleibt. Mittels nachfolgendem Sintern der Grünkörper entsteht ein hochporöser Formkörper, wobei die Berührungsflächen der Pulverteilchen beim Sintern diffusionsverbunden werden.

[0003] Als Platzhaltermaterialien zur Ausbildung poröser metallischer Formkörper sind zum einen relativ hochschmelzende organische Verbindungen bekannt, welche durch Verdampfen oder Pyrolyse (Cracken) und Lösen der entstandenen Crackprodukte mittels geeigneter Lösungsmittel aus den Grünkörpern entfernt werden. Problematisch sind hierbei der erhebliche Zeitaufwand bei der Entfernung des Platzhaltermaterials sowie Crackprodukte, die mit nahezu allen pulvermetallurgisch zu verarbeitenden Metallen, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, etc., reagieren und hohe Konzentrationen an Verunreinigungen hinterlassen. Nachteilig wirkt sich auch bei Verwendung von Thermoplasten, die durch Erwärmen des Grünkörpers entfernt werden, die Expansion am Glasübergangspunkt aus, die notwendige Stabilität des Grünkörpers wird hierdurch beeinträchtigt.

[0004] Zum anderen werden als Platzhaltermaterialien auch hochschmelzende anorganische Verbindungen wie Alkalisalze und niedrigschmelzende Metalle wie Mg, Sn, Pb etc. verwendet. Solche Platzhaltermaterialien werden im Vakuum oder unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen ca. 600 bis 1000 °C unter hohem Energie- und Zeitaufwand aus den Grünkörpern entfernt. Nicht zu verhindern sind bei diesen Platzhaltermaterialien im Grünkörper verbleibende Verunreinigungen, die insbesondere bei Formkörpern aus reaktiven Metallpulvern, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, schädlich sind.

[0005] Aus DE 196 38 927 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern bekannt, bei dem zunächst Metallpulver und ein Platzhalter gemischt und anschließend zu einem Grünzeug gepresst werden. Dabei können sowohl das uniaxiale als auch das isostatische Pressen zur Anwendung

kommen. Der Platzhalter wird thermisch ausgetrieben und der Grünkörper anschließend gesintert. Wird die Pulver-Platzhalter-Mischung durch einen Binder stabilisiert, ist es prinzipiell möglich durch das mehraxiale Pressen auch relativ kompliziertere Bauteilgeometrien direkt zu realisieren. Die Anfertigung eines geeigneten Presswerkzeugs ist jedoch aufwendig und teuer. Speziell für kleine Serien ist es deshalb vorteilhaft, zuerst Halbzeuge mit einer universellen Geometrie (z. B. Zylinder oder Platten) herzustellen und diese durch nachfolgende mechanische Bearbeitung auf die gewünschte Endkontur zu bringen.

[0006] Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik erfolgt die endgültige Formgebung hochporöser Formkörper erst nach dem Sintern durch konventionelle mechanische Verfahren wie beispielsweise Drehen, Fräsen, Bohren oder Schleifen. Nachteilig ist diese nachträgliche Bearbeitung des schon gesinterten Halbzeugs mit einer lokalen Werkstoffverformung verbunden. Durch die plastische Deformation kommt es regelmäßig zu einem Verschmieren der Poren. Dadurch geht die gewünschte offene Porosität des Formkörpers gerade im Oberflächenbereich regelmäßig verloren. Dies beeinträchtigt nachteilig die funktionellen Eigenschaften des Formkörpers. Ferner ist das Werkstück aufgrund seiner hohen Porosität nur mit Vorsicht einzuspannen und zu bearbeiten, da es nicht sehr druckstabil ist. Die ungleichmäßige Oberfläche des porösen Formkörpers bewirkt zudem einen relativ hohen Werkzeugverschleiß.

Aufgabe und Lösung

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines hochporösen, metallischen Formkörpers bereit zu stellen, der insbesondere eine hochkomplizierte Geometrie und der nicht die vorgenannten Nachteile z. B. Beeinträchtigung der Porosität an der Oberfläche aufweist.

Gegenstand der Erfindung

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen metallischen Formkörpern. Das Verfahren umfasst dabei die folgenden Verfahrensschritte. Ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit einem Platzhalter vermischt. Bei dem Metallpulver kann es sich dabei beispielsweise um Titan und seine Legierungen, Eisen und seine Legierungen, Nickel und seine Legierungen, Kupfer, Bronze, Molybdän, Niob, Tantal und Wolfram handeln.

Geeignete Materialien als Platzhalter sind beispielsweise Carbamid $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}(\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2)$, Biuret $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, Melamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Melaminharz, Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumbikarbonat NH_4HCO_3 , die rückstandsfrei bei Temperaturen bis max. 300 °C aus dem Grünkörper entfernt werden können. Besonders vorteilhaft hat sich als Platzhaltermaterial Ammoniumbikarbonat herausgestellt, welches schon bei ca. 65 °C an

Luft ausgetrieben werden kann. Die Körnung, d. h. die Partikelgröße und die Partikelform des Platzhaltermaterials bestimmen die sich im Formkörper ausbildende Porosität. Typische Partikel - durchmesser des Platzhaltermaterials sind 50 µm bis 2 mm. Durch geeignete Wahl des Platzhalters sowie der Menge des Platzhalters im Bezug zum Metallpulver kann im endgültigen Formteil eine hohe, homogene und offene Porosität erzielt werden. Porositäten bis 90 % sind ohne weiteres erzielbar.

[0009] Aus der Mischung wird ein Grünkörper, insbesondere ein Grünkörper mit einer einfachen Geometrie, gepresst. Dies kann beispielsweise ein Zylinder oder auch eine Platte sein. Als Preßverfahren können das mehraxiale Pressen und das kaltisostatische Pressen eingesetzt werden. Das mehraxiale Pressen führt zu maßhaltigen Halbzeugen mit definierten Außenkonturen. Die Wandreibung beim Entformen verursacht die Ausbildung einer sog. Presshaut, die aus plastisch verformten, metallischen Pulverteilchen gebildet wird. Diese kann vor dem Sintern durch mechanische Bearbeitung entfernt werden, sofern keine weitere Grünbearbeitung erfolgt. Die Wandreibung begrenzt das Längen zu Durchmesser Verhältnis auf 2 zu 1. Oberhalb dieses Werts treten zu große Dichtunterschiede im Pressling auf. Das kaltisostatische Pressen erfolgt beispielsweise in Kautschukformen. Als Druckübertragungsmedium dient eine ölhaltige Emulsion, in der sich die mit Pulver gefüllte Kautschukform befindet. Da die Wandreibung beim Entformen entfällt, ist es möglich, auch Halbzeuge mit einem Längen zu Durchmesser Verhältnis größer als 2 zu 1 mit einer ausreichend homogenen Dichtverteilung herzustellen. Nachteilig ist die geringe Maßhaltigkeit der Außenkontur, die jedoch die nachfolgende Grünbearbeitung kaum beeinflusst.

[0010] Der Grünkörper wird anschließend einer konventionellen mechanischen Bearbeitung unterzogen, bei der das Werkstück seine endgültige Form erhält, wobei die Schwindung während des Sintervorgangs mit eingerechnet wird. Die Bearbeitung im Stadium des Grünzeugs, bei dem der Platzhalter noch vorhanden ist, hat den Vorteil, dass das Werkstück sehr einfach zu bearbeiten ist, und die Porosität nicht beeinträchtigt wird. Der Werkzeugverschleiß wird so regelmäßig gering gehalten. Auch hochkomplizierte Formgebungen sind mit diesem Verfahren möglich. Der noch vorhandene Platzhalter macht das zu bearbeitende Werkstück ausreichend druckstabil, um es für die nachfolgende mechanische Bearbeitung einspannen zu können.

[0011] Wenn die endgültige Form erzielt ist, wird das Platzhaltermaterial an Luft oder unter Vakuum oder unter Schutzgas thermisch aus dem Grünkörper entfernt. Die Atmosphäre ist vom gewählten Platzhalter-Werkstoff abhängig. Beispielsweise reicht schon eine Luftatmosphäre oberhalb von 65 °C aus, um Ammoniumbikarbonat als Platzhalter zu entfernen. Der Grünkörper wird anschließend zum Formkörper gesintert.

[0012] Die mechanische Bearbeitung vor dem Sintern ermöglicht vorteilhaft eine einfache, endkonturnahe Her-

stellung auch für komplizierte Geometrien des herzustellenden Formkörpers, ohne die Porosität zu beeinträchtigen, und ohne hohen Werkzeugverschleiß.

[0013] Dieses Verfahren ist nicht nur auf die Herstellung von Formkörpern mit einer einheitlichen Porosität beschränkt, sondern es lassen sich damit auch Formkörper mit einer unterschiedlichen, z. B. gradierten Porosität herstellen.

[0014] Bei Verwendung von groben Ausgangspulvern haben regelmäßig einige Partikel eine schwache Verbindung zum gesinterten Netzwerk, da die Sinterbrücken nur unvollständig ausgebildet sind. Schon bei einer kleinen Belastung kann es dabei regelmäßig zu einem Abplatzen führen. Dies kann bei einigen Anwendungen jedoch unzulässig sein. Um diesen nachteiligen Effekt zu vermeiden, werden hochporöse Bauteile aus groben Ausgangspulvern vor dem eigentlichen Einsatz vorteilhaft trovalisiert oder gleitgeschliffen. Bei diesen Verfahren werden die schwach anhaftenden Partikel durch einen Schleifvorgang regelmäßig von der Oberfläche entfernt.

Spezieller Beschreibungsteil

[0015] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

[0016] Es zeigen:

Figur 1: mögliche Ausführungsformen der Halbzeuge, die durch mehraxiales Pressen und durch kaltisostatisches Pressen hergestellt wurden.

Figur 2: verschiedene Modellgeometrien, die aus rostfreiem Stahl 1.4404 (316L) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden.

Figur 3: Darstellung der Makroporosität, die durch den Platzhalterwerkstoff eingestellt wird, und der Mikroporosität, die innerhalb der Sinterstege auftritt.

[0017] Der typische Verfahrensablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens gliedert sich wie folgt.

1. Zunächst wird ein Halbzeug in Anlehnung an DE 196 38 927 hergestellt. Dazu wird ein Metallpulver, insbesondere der rostfreie Stahl 1.4404 (316L) oder Titan, mit einem Platzhalter, insbesondere Ammoniumbikarbonat, gemischt und uniaxial oder kaltisostatisch verpresst. Je nach Presswerkzeug stehen für die Weiterverarbeitung als Halbzeuge z. B. Zylinder oder Platten zur Verfügung. Figur 1 zeigt mögliche Ausführungsformen der Halbzeuge, die durch mehraxiales Pressen und durch kaltisostatisches

Pressen hergestellt wurden.

2. Es folgt die Grünbearbeitung des ungesinterten Halbzeugs durch konventionelle mechanische Bearbeitung (Sägen, Bohren, Drehen, Fräsen, Schleifen...). Der Platzhalter erhöht vorteilhaft die Grünfestigkeit der Halbzeuge und wirkt sich somit günstig auf die Bearbeitbarkeit aus. Ein weiterer Vorteil der Bearbeitung ist die niedrige Schneidkraft und dementsprechend der geringe Werkzeugverschleiß. Eine Verschmierung der Poren wird ebenfalls vermieden.

3. Das Entfernen des Platzhalters und die Sinterung kann konventionell auf einer planaren Sinterunterlage aus Keramik oder alternativ in einer Schüttung aus Keramikugeln erfolgen. Die Parameter zur Entfernung des Platzhalters können in Anlehnung an DE 196 38 927 C2 gewählt werden. Als Ergänzung zu DE 196 38 927 C2 erfolgt die Entfernung der Platzhalter Ammoniumkarbonat und Ammoniumbikarbonat an Luft. Die Sinterung in einer Kugelschüttung hat den Vorteil, dass die Berührungsflächen zum Bauteil gering sind und so eine Anhaftung des Bauteils an den Keramikugeln verhindert wird. Zudem kann die Kugelschüttung die Sinterschwindung durch eine Umorientierung der Kugeln leicht ausgleichen, so dass während des gesamten Sinterprozesses ein gleichmäßiger Kontakt zur Sinterlage besteht. Dies vermeidet einen Verzug der Bauteile beim Sintern. Als Option können die Formkörper zur Verbesserung der Oberflächenqualität im Anschluss trovalisiert werden.

Ausführungsbeispiele

[0018] Figur 2 zeigt verschiedene Modellgeometrien, die aus dem rostfreien Stahl 1.4404 (316L) nach dem erfindungsgemäßen und im folgenden beschriebenen Verfahrensablauf hergestellt wurden. Als Ausgangsmaterial wurde ein wasserverdüstes Pulver (Kornfraktion < 50 µm) verwendet. Das Stahlpulver wurde mit dem Platzhalter Ammoniumbikarbonat (Kornfraktion 355 bis 500 µm) im Verhältnis Stahlpulver zu Ammoniumbikarbonat 45 zu 55 (in Vol.%) gemischt. Dies entspricht einem Verhältnis von Stahlpulver zu Platzhalter von 80,5 zu 19,5 in Gew.%. Die Mischung wurde uniaxial mit einem Pressdruck von 425 MPa zu Zylindern verpresst, deren Durchmesser 30 mm und deren Höhe 22 mm betrug. Die Zylinder wurden im Grünzustand durch Bohren und Drehen bearbeitet. Neben Bohrungen konnten sowohl rechtwinklige als auch abgerundete Absätze in den Modellgeometrien realisiert werden. Die Entfernung des Platzhalters Ammoniumbikarbonat erfolgte an Luft bei einer Temperatur von 105°C. Obwohl die Zersetzung des Platzhalters bereits bei 65°C einsetzt, wurde die höhere Temperatur gewählt, um das Zersetzungsprodukt Wasser im gasförmigen Zustand abführen zu können. Das

Sintern wurde bei 1120°C für 2 Stunden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Modellgeometrien zeigten eine Schrumpfung von ca. 4%. Die Endporosität der Bauteile lag bei etwa 60%. Sie setzt sich zusammen aus der Makroporosität, die durch den Platzhalterwerkstoff eingestellt wird, und der Mikroporosität, die innerhalb der Sinterstege auftritt (Figur 3). Die Mikroporosität resultiert aus einer unvollständigen Versinterung der Metallpulverteilchen. Zur Verringerung der Mikroporosität bietet sich die Verwendung feinerer Ausgangspulver oder die Sinterung bei höheren Temperaturen an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochporösen, metallischen Formkörpern mit den folgenden Verfahrensschritten:

- ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit einem pulverförmigen Platzhaltermaterial mit einer Partikelgröße zwischen 50 µm und 2 mm vermischt, welches bei Temperaturen von maximal 300 °C rückstandsfrei aus einem Grünkörper entfernbar ist,
- aus der Mischung wird ein Grünkörper gepresst,
- der Grünkörper wird einer konventionellen mechanischen Bearbeitung unterzogen,
- das Platzhaltermaterial wird an Luft oder unter Vakuum oder unter Schutzgas thermisch aus dem Grünkörper entfernt, so dass ein bearbeiteter Grünkörper mit einer offenen Porosität entsteht,
- der Grünkörper wird zum Formkörper gesintert.

2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem als Platzhalter Carbamid, Biuret, Melamin, Melaminharz, Ammoniumkarbonat oder Ammoniumbikarbonat eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2, bei dem der Platzhalter bei Temperaturen unterhalb von 300 °C, insbesondere unterhalb von 105 °C, und besonders vorteilhaft unterhalb von 70 °C entfernt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem rostfreier Stahl 1.4404 (316L) oder Titan als metallisches Ausgangspulver eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Formkörper durch Sägen, Bohren, Drehen, Fräsen oder Schleifen im Grünzustand end-kontumah hergestellt werden.

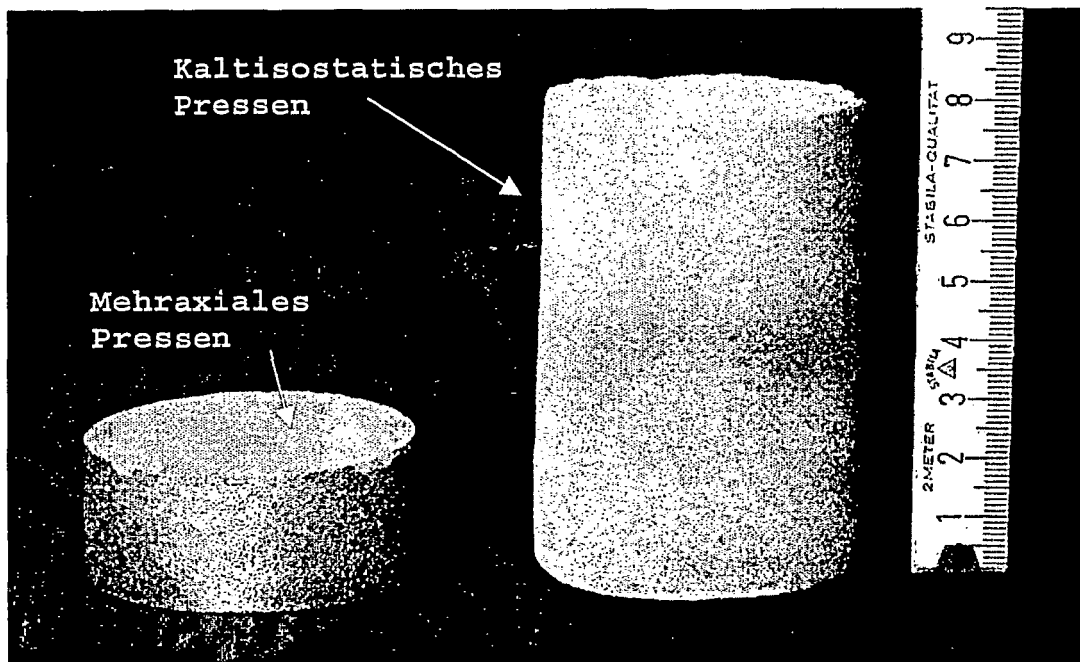
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Sinterung in einer Schüttung aus Keramikugeln erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Formkörper nach dem Sintern trovalisiert oder gleitgeschliffen werden.

Claims

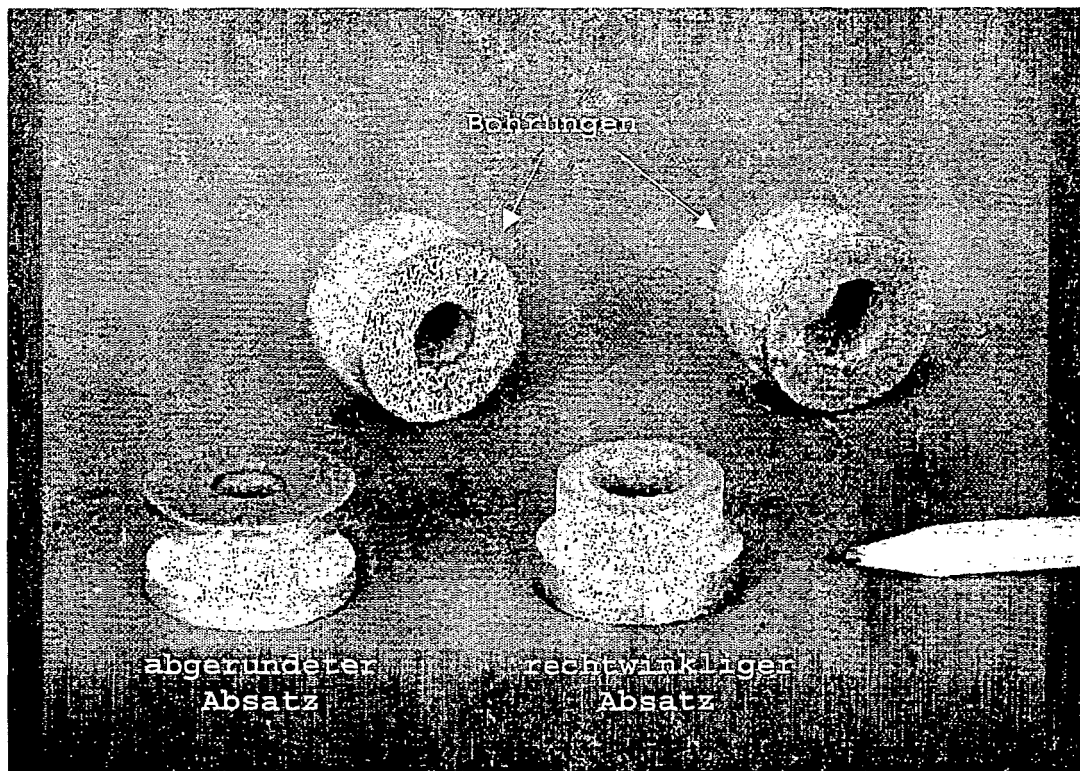
1. Method for producing highly porous metallic moulded bodies with the following steps:
- a metal powder used as the initial material is mixed with a place marking material in powder form with a particle size of between 50 μm and 2 mm, which can be removed from the main casting with no residue at temperatures of up to a maximum of 300° C,
 - a main casting is pressed out of the mixture,
 - the main casting is subject to conventional mechanical processing,
 - the place marking material is removed from the main casting with air or under a vacuum or thermally with protective gas, so that a treated main casting with open porosity is produced,
 - the main casting is sintered to the moulded body.
2. Method according to the previous claim 1, in which carbamide, biuret, melamine, melamine resin, ammonium carbonate or ammonium bicarbonate are used as place markers.
3. Method according to one of the previous claims 1 to 2, in which the place marker is removed at temperatures of less than 300° C, particularly of less than 105° C, and particularly advantageously of less than 70° C.
4. Method according to one of the previous claims 1 to 4, in which stainless steel 1.4404 (316L) or titanium is used as the initial metal powder.
5. Method according to one of the previous claims 1 to 6, in which the moulded body is produced by sawing, drilling, turning, milling or cutting close to the final contours in the main casting state.
6. Method according to one of previous claims 1 to 5, in which sintering is carried out in a fill of ceramic balls.
7. Method according to one of the previous claims 1 to 6, in which the moulded body is finished by vibratory finishing or barrel finishing after sintering.

Revendications

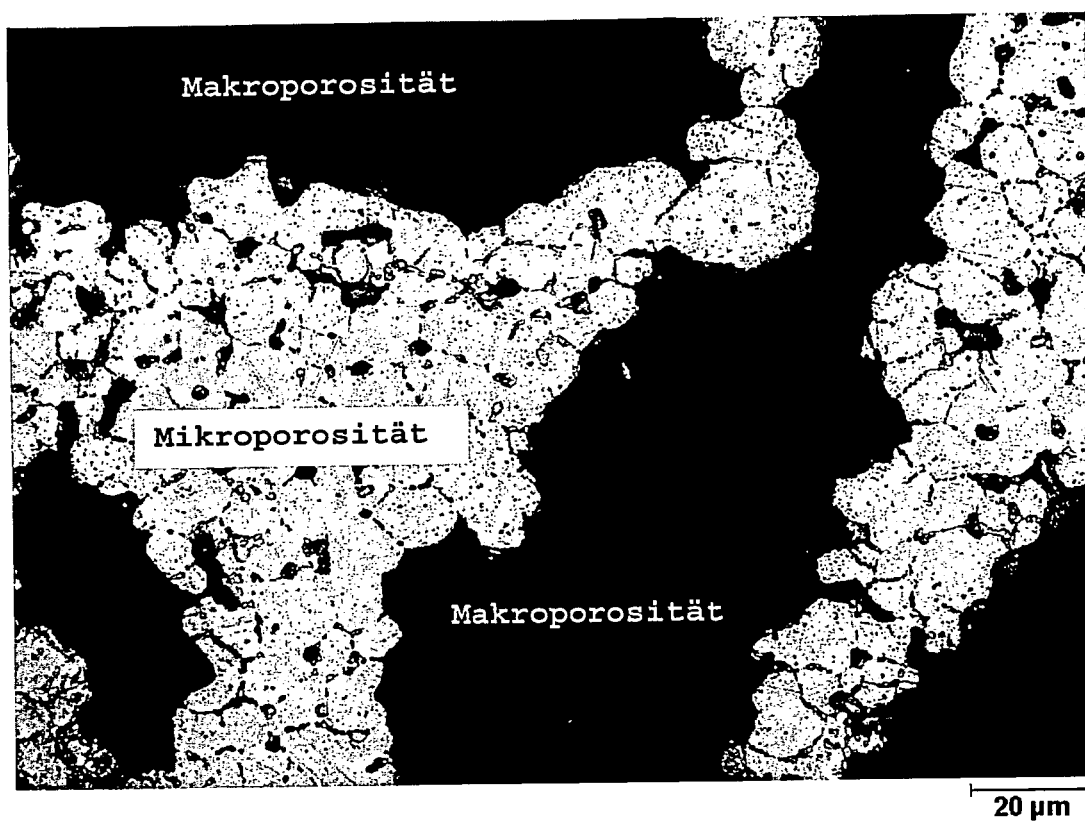
1. Procédé de fabrication de corps moulés métalliques hautement poreux, comprenant les étapes suivantes :
- une poudre métallique utilisée comme matériau initial est mélangée à un matériau de réserve présentant une grosseur de particule comprise entre 50 μm et 2 mm, qui peut être retiré d'un corps vert sans laisser de résidus à une température maximale de 300°C,
 - un corps vert est formé par compression du mélange,
 - le corps vert est soumis à un usinage mécanique conventionnel,
 - le matériau de réserve est thermiquement retiré du corps vert à l'air, sous vide ou sous atmosphère protectrice, de manière à former un corps vert usiné à pores ouverts,
 - le corps vert est fritté pour obtenir un corps moulé.
2. Procédé selon la revendication 1, où carbamide, biuret, résine mélamine, carbonate d'ammonium ou bicarbonate d'ammonium sont utilisés comme matériau de réserve.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où le matériau de réserve est retiré à température inférieure à 300 °C, en particulier inférieure à 105 °C, et particulièrement avantageusement inférieure à 70°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, où de l'acier inoxydable 1.4404 (316 L) ou du titane sont utilisés comme poudre métallique initiale.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, où les corps moulés sont produits par sciage, alésage, tournage, fraisage ou rectification à proximité du contour final en état vert.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, où le frittage est exécuté par une seule charge de billes céramiques en vrac.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, où les corps moulés sont trovalisés ou soumis à une rectification par vibrations après frittage.



Figur 1



Figur 2



Figur 3

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

- DE 19638927 C2 [0005] [0017] [0017]
- DE 19638927 [0017]