



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **274 814 A1**4(51) **C 04 B 35/00**
B 28 B 1/24**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **WP C 04 B / 319 072 0**(22) **19.08.88**(44) **03.01.90**

(71) **VEB Keramische Werke Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, Hermsdorf, 6530, DD**
 (72) **Güther, Hans-Michael, Dipl.-Ing.; Kirchbach, Volkmär, Dipl.-Ing.; Liebich, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Woetzel, Siegfried, Dipl.-Ing., DD**

(54) **Verfahren zur Herstellung von dünnwandigen keramischen Kleinstteilen durch Niederdruck-Warmspritzgießen**

(55) **Warmspritzgießen, Keramik, dünnwandig, Sinterschwindung, Entmischung, Sedimentation, Formstabilität, Pulveroberfläche spezifisch, Feinstruktur, Paraffin Bindemittelgemisch, Ausgasen, Unterlage Porosität**

(57) **Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dünnwandigen keramischen Kleinstteilen durch Niederdruck-Warmspritzgießen. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung dünnwandiger keramischer Kleinstteile komplizierter Geometrie mit äußerster Präzision, z. B. von Nadelführungen für Nadeldrucker, bei denen Wandstärken kleiner 0,1 mm gefordert werden. Hierzu werden eine hohe, aber eng tolerierte Sinterschwindung und geringe Entmischungs- und Sedimentationserscheinungen sowie ein günstiges Ausgasverhalten der Warmspritzgießmassen angestrebt. Erfindungsgemäß wird dies erreicht, indem feindisperse keramische Pulver mit einer spezifischen Oberfläche $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer inneren Feinstruktur der Pulverteilchen mit extrem weiten Hohlräumen bis hin zu molekularen Dimensionen mit wenigstens 85 Ma.-% eines Paraffin-Bindemittels bezogen auf das keramische Pulver gemischt werden, wobei im Bindemittel 19 bis 70% des Paraffins durch niedermolekulare Polymere, die Molmassen um 2000 g/mol und zahlreiche polare Gruppen aufweisen, ersetzt wird und nach der Aufbereitung der Spritzmasse und dem Spritzguß die Körper auf Unterlagen mit einer offenen Porosität zwischen 45 und 50% einer Temperatur-Zeit-Behandlung bis zu 250°C über 6 bis 72 h unterworfen werden.**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von dünnwandigen keramischen Kleinstteilen durch Niederdruck-Warm-Spritzgießen, wobei mit einem Paraffin-Bindemittelgemisch versetzte unplastische keramische Pulver verarbeitet werden und das Paraffin in dem Bindemittelgemisch teilweise durch Wachse oder Ester ersetzt wird und nach dem Spritzgießen das Bindemittelgemisch durch eine Wärmebehandlung ausgetrieben, und danach der gespritzte Körper gesintert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß feindisperse keramische Pulver mit einer spezifischen Oberfläche $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer inneren Feinstruktur der Pulverteilchen mit extrem weiten Hohlräumen bis hin zu molekularen Dimensionen mit wenigstens 85 Ma.-% eines Paraffin-Bindemittels bezogen auf das keramische Pulver gemischt werden, wobei in dem Bindemittel 19 bis 70% des Paraffins durch niedermolekulare Polymere, die Molmassen um 2000 g/mol und zahlreiche polare Gruppen aufweisen, ersetzt wird und nach der Aufbereitung der Spritzmasse und dem Spritzguß die Körper auf Unterlagen mit einer offenen Porosität zwischen 45 und 50% einer Temperatur-Zeit-Behandlung bis zu 250°C über 6 bis 72 h unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als feindisperse Pulver γ -Tonerden oder Aerosile verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als niedermolekulare Polymere oxidierte Abbauprodukte von Polyethylen, Additionsprodukten von Ethylenoxid oder Estern höherer Fettsäuren, Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat oder Maleinsäureanhydrid, Kolophonium oder Polykondensationsprodukte von Glycerin verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von dünnwandigen keramischen Kleinstteilen komplizierter Geometrie mit äußerster Präzision, z. B. von Nadelführungen für Nadeldrucker, bei denen Wandstärken kleiner 0,1 mm gefordert werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, kompliziert geformte Teile aus Keramik durch Spritzgießen herzustellen. Hierzu werden vorgebildete Keramikpulver mit Bindemitteln bzw. Plastifikatoren bei erhöhten Temperaturen gemischt und die entgaste Masse wird unter Druck verspritzt. Danach wird aus den gespritzten Teilen das Bindemittel bei erhöhten Temperaturen ausgetrieben, wobei die Ausgaszeit wenigstens 6 h beträgt. Als Bindemittel ist Paraffin bekannt, das bis zu 10% durch oxidierte Polyethylenwachse mit einer mittleren Molmasse von 300 bis 5000 g/mol ersetzt wird (DD-PS 233 119).

Zur Bewältigung der Probleme beim Ausgasen des Bindemittels strebt man möglichst geringe Bindemittelanteile an. Ausreichende Fließigenschaften bei geringen Bindemittelanteilen lassen sich nur in einem Bereich der eingesetzten Ausgangspulverfeinheit bis $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und Bindemittelgemischanteilen bis 25% realisieren. Stabile Spritzschlickersysteme sind bisher nur in diesen Grenzen herstellbar. Außerhalb dieser Grenzen waren die Aktivierung, Dispergierung und das Sedimentationsverhalten die nicht oder nicht reproduzierbar einstellbaren Zielgrößen der Spritzmasseaufbereitung. Bei der Formgebung derartiger Spritzmassen treten Entmischungen an umströmten Maschinen- und Werkzeugteilen auf. Die Isotropie des Werkstückes war damit nicht mehr gegeben. Der Ausgasprozeß war ohne Deformation nicht mehr durchführbar, trotz Ausgaszeiten $> 96 \text{ h}$. Durch die bei den einzelnen Prozeßschritten auftretenden Defekte in der homogenen Struktur des Werkstückes ist ein Sintern ohne Verziehen nicht mehr möglich.

Mit dem Spritzgießverfahren wurden deshalb bisher nur die o. g. Pulversysteme verarbeitet, um einen spritzfähigen Schlicker zu erhalten, der nach der Formgebung auch den Ausgasprozeß ohne Deformation durchläuft und sinterfähige Teile ergibt. Zielfunktion der Spritzmasseaufbereitung ist neben den Fließigenschaften minimaler Bindemittelanteil, um den Ausgasprozeß ohne Deformation zu ermöglichen. Die mit diesem Verfahren fertigen Artikel werden durch den Bau von handhabbaren Werkzeugen vorgegeben und erlauben nur in Spezialfällen eine zu erreichende Wandstärke von 0,5 mm (DD-PS 67 782). Ein Arbeiten in diesen Grenzbereichen des Verfahrens erfordert hohen Aufwand an Werkzeugkonstruktion (optimale Füllbedingungen) und ist mit einem sehr aufwendigen Ausgasprozeß verbunden, da die Bindemittelgehalte an der oberen Grenze liegen. Oftmals ist ein Einbetten der Teile unumgänglich und führt bei den feinen Strukturen beim Ausbetten zu erhöhtem Ausfall.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, keramische Kleinstteile komplizierter Geometrie mit äußerster Präzision und mit Wandstärken kleiner 0,1 mm herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von dünnwandigen keramischen Kleinsteilen durch Niederdruck-Warm-Spritzgießen, wobei mit einem Paraffin-Bindemittelgemisch versetzte unplastische keramische Pulver verarbeitet werden und das Paraffin in dem Bindemittelgemisch teilweise durch Wachse oder Ester ersetzt und nach dem Spritzgießen das Bindemittelgemisch durch eine Wärmebehandlung ausgetrieben, und danach der gespritzte Körper gesintert wird, zu entwickeln, indem eine Gesamtschwindung der gesinterten Teile $> 70\%$ gegenüber deren Rohzustand reproduzierbar und in engen Toleranzen herbeigeführt, Sedimentations- und Entmischungserscheinungen auch bei komplizierten Strömungsverhältnissen in den Werkzeugen vermieden sowie eine hohe Formstabilität der hergestellten Teile beim Austreiben der organischen Bestandteile gewährleistet sein sollen.

Erfindungsgemäß wird dies erreicht, indem feindisperse keramische Pulver mit einer spezifischen Oberfläche $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer inneren Feinstruktur der Pulverteilchen mit extrem weiten Hohlräumen bis hin zu molekularen Dimensionen mit wenigstens $85 \text{ Ma.}\%$ eines Paraffin-Bindemittels bezogen auf das keramische Pulver gemischt werden, wobei in dem Bindemittel 15 bis 70% des Paraffins durch niedermolekulare Polymere, die Molmassen um 2000 g/mol und zahlreiche polare Gruppen aufweisen, ersetzt wird und der Aufbereitung der Spritzmasse und dem Spritzguß die Körper auf Unterlagen mit einer offener Porosität zwischen 45 und 50% einer Temperatur-Zeit-Behandlung bis zu 250°C über 6 bis 72 h unterworfen werden. Charakteristische Vertreter des geforderten Pulvertypes sind γ -Tonerden und Aerosile. Durch die spezielle Struktur der Pulverteilchen ist trotz sehr hoher Bindemittelanteile ein in Sedimentation, Entmischungseigung und Ausgasverhalten stabiles niedrig viskoses Spritzschlickersystem herstellbar. Neben der Struktur der Pulverteilchen ist die Bindemittelgemischzusammensetzung und der Einsatz von grenzflächenaktiven Stoffen für die Verarbeitbarkeit eines solchen Systems verantwortlich. Neben dem Paraffin, als Grundbestandteil des Bindemittelgemisches, ist die Zugabe von 19 – 70% (bezogen auf Paraffinmenge) von oxidierten Abbauprodukten von Polyethylen, Additionsprodukten von Ethylenoxid an Estern höherer Fettsäuren, Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat oder Maleinsäureanhydrid, Kolophonium, Polykondensationsprodukte von Glycerol oder allgemein niedermolekulare Polymere mit Molmassen um 2000 g/mol und zahlreiche polare Gruppen erforderlich. In Verbindung mit den von der Pulveroberfläche in das Bindemittel ragenden Radikale der grenzflächenaktiven Verbindungen führt das zur Vernetzung des Bindemittelgemisches, und es wird eine Fließgrenze des Spritzschlickers erreicht. Im Bereich kleiner Scherspannungen verhält sich der Spritzschlicker wie ein fester Körper, in Bereichen hoher Scherung wird pseudoplastisches, fast newtonsches Fließen erreicht.

Die Ausgasung des Bindemittels ohne Deformation der Kleinsteile erfolgt auf den genannten Unterlagen durch die auf das jeweilige Bindemittel abgestimmte Temperatur-Zeit-Behandlung innerhalb der genannten Grenzen. Diese Ausgasung läßt sich normalerweise sogar ohne Einbettung der Teile durchführen.

Die einzelnen Verfahrensmerkmale:

- spezielle Struktur der Pulverteilchen
- hoher Bindemittelanteil mit hohem Ersatz des Paraffinanteils durch die genannten niedermolekularen Polymere
- Unterlagen mit vorgeschriebener Porosität für das Ausgasen des Bindemittelgemisches
- vorgegebene Temperatur-Zeit-Behandlung

führen nur in ihrer Kombination zu einem dünnwandigen Keramikteil mit äußerst gleichmäßiger Schwindung $> 70\%$ des gespritzten Teiles während der Sinterung, ohne daß Deformationen dabei auftreten. Durch die Gewährleistung einer reproduzierbaren extrem hohen Schwindung innerhalb enger Toleranzen können Werkzeuge und damit verbunden Stifte, Durchführungen und andere spezielle konstruktive Werkzeulemente in einer handhabbaren Form ausgeführt werden. Wandstärken keramischer Teile $0,1 \text{ mm}$, Bohrungen $0,3 \text{ mm}$, u. v. a. sind somit realisierbar. Es können also schon in der keramischen Fertigung Konturen und Strukturen hergestellt werden, die bisher nur durch aufwendige Nachbearbeitungsschritte realisiert werden konnten, so z. B. durch Ultraschallbohren, Schleifen, Erodieren.

Ausführungsbeispiele

Die Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der Erfindung sind nach nachfolgender Technologie durchgeführt worden, die prozeßbestimmenden Parameter sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Das Ausgangspulver einer definierten spezifischen Oberfläche wird bei einer Temperatur, die das Erreichen der höchsten Oberflächenaktivität zum Ziel hat, gegläht. Diese Temperaturen liegen werkstoffspezifisch zwischen 150°C und 450°C . In einem speziellen Mischaggregat, in dem das Bindemittelgemisch bei Verarbeitungstemperatur (etwa 100°C) vorgelegt ist, wird in drei Stufen das Pulver zugegeben. Die Temperatur des eingetragenen Pulvers entspricht ebenfalls der Verarbeitungstemperatur. Der zeitliche Abstand des Pulvereintrages beträgt 2 h . Das Vermischen der Komponenten erfolgt bei einem Druck $\leq 5 \text{ Torr}$. Die Gesamtdauer des Aufbereitungsprozesses zum Erhalt einer homogenen Spritzmasse liegt zwischen 16 und 24 h . Vor dem Formgebungsprozeß wird die erstarrte und lagerfähige Spritzmasse erschmolzen und bei einem Druck $\leq 1 \text{ Torr}$ entgast. Die Formgebung erfolgt durch pneumatische bzw. hydraulische Förderung des Spritzschlickers in eine Metallform. Diese Metallform weist die charakteristischen Konstruktionsmerkmale der Werkzeuge für das Niederdruckspritzgießverfahren auf. Die erforderlichen Spritzdrücke sind artikelspezifisch und liegen bei $0,6$ bis $2,0 \text{ MPa}$. Für das Ausgaspulver $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, plastifiziert nach Beispiel 3, beträgt der Spritzdruck $0,6 \text{ MPa}$ zum Herstellen von Führungen für Nadeldrucker von Schnelldruckersystemen. Besonders hervorzuheben sind hier die Abmaße der Nadeln mit einem Durchmesser von $0,40 \text{ mm}$ und einem Abstand von $0,15 \text{ mm}$, mit dem das Raster der Löcher im Sinterteil vorgegeben wird. Diese eingesetzten Nadeln werden durch den Massestrom nicht verbogen und die Strömungsquerschnitte zwischen den Nadeln sind so groß, daß keine Inhomogenitäten auftreten (Schlieren oder Entmischungen).

Nach dem Sintern haben diese Teile die Außenabmessungen von $4 \times 6 \text{ mm}$ und auf dieser Fläche sind 24 Bohrungen mit einem Durchmesser von $0,23 \text{ mm}$ mit einem Wandabstand von $0,08 \text{ mm}$ zueinander angeordnet. Der sich an das Spritzen anschließende Ausgasprozeß hat eine Zyklusdauer, die je nach Wandstärke des gefertigten Artikels zwischen 6 und 72 h liegt. Das Ausgasen erfolgt auf saugfähigen Unterlagen einer Porosität von etwa 50% . Das Sintern der Teile wird zum gezielten

Einstellen der gewünschten Kristallgitter in oxidierender, reduzierender Atmosphäre, bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Für spezielle Anwendungsfälle ist ein mit dem Sintern gekoppelter HIP-Prozeß vorzusehen.
 Die nachstehende Tabelle faßt die Prozeßparameter bei der Plastifizierung zusammen. Hierbei liegen die Beispiele 2, 5, 6 und 7 außerhalb der Erfindung und liefern keine brauchbaren Ergebnisse.
 Im Beispiel 2 wurde nur 2% des Paraffinantells ersetzt. Das Beispiel 5 weist nur einen Bindemittelanteil von 64 Ma.-% auf. Im Beispiel 6 wurden wiederum nur 8,4% des Paraffinantells ersetzt, und im Beispiel 7 ist das eingesetzte keramische Pulver mit einer spez. Oberfläche von 25 m²/g zu grob.

Prozeßparameter bei der Plastifizierung

Nr.	Ausgangspulver Art/spezifische Oberfläche m ² /g	Bindemittelgemisch		Polymer Ma.-%	Ausgaszeit bei Artikel Nadel- führung h	Bemerkung
		Paraffin Ma.-% (jeweils bezogen auf Pulver- einwaage)	Tensid Ma.-%			
1	2	3	4	5	6	7
1	SiO ₂ -Aerosile 220 (Handelsname: Suprasil)	130,0	9,0	130,0 oxidiertes Polyethylen- wachs	48	wurde nicht zu Teilen gesintert, da als Applikation nur Gießkerne in Frage kamen, deren Versatz aber speziell ausgeglichen werden mußte
2	γ-Al ₂ O ₃ 120	95,0	12,0	2,0 Copolymer von Maleinsäure- anhydrit	—	Schlicker weist starkes Sedimentationsverhalten und Entmischungsverhalten beim Fördern auf; nicht verarbeitbar
3	γ-Al ₂ O ₃ 120	145,0	8,5	35,0 oxidiertes Polyethylen- wachs	24	gute Verarbeitbarkeit, die gesinterten Erzeugnisse weisen eine Schwindung von 110 % auf.
4	γ-Al ₂ O ₃ 120	43,0	8,5	38,0 Additionspro- dukt von Ethylenoxid an höheren Fett säuren	35	gute Verarbeitbarkeit auch zu dickwandigeren Teilen, die Schwindung der gesinterten Teile liegt bei 73 %
5	γ-Al ₂ O ₃ 120	35,0	12,0	17,0 oxidiertes Poly- ethylenwachs	—	ergibt keinen fließfähigen, d. h. verarbeitbaren Spritzschlicker
6	γ-Al ₂ O ₃ 120	130,0	8,5	12,0 oxidiertes Poly- ethylenwachs	48	Teile haben nach Austreiben des Bindemittels starke Deformationen und sind nicht gebrauchsfähig
7	α-Al ₂ O ₃ 25	50,0	1,5	30,0 oxidiertes Poly- ethylenwachs	—	kein verarbeitbarer Spritzschlicker, hohe Neigung zum Entmischen, nicht ausheizbar.