

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 905801 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **905801**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 31/04
C08L 71/02
C04B 35/64
B22F 3/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.11.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.11.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.05.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.11.1989 DE 3938894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Leonrodstrasse 54, 80636 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Menke, Klaus, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Merz, Lothar, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Helfrich, Mathias, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Seppo Laine Oy, PL 339, 00181 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Metalli- tai keraamipulverin sideaine

Bindemedel för metall- eller kerampulver

Sideaine metalli- ja keramiikkajauheita varten

Keksinnön kohteena on sideainekoostumus metalli- ja keramiikkajauheiden ruiskuvalua tai suulakepuristusta varten.

Metallisten tai keraamisten, kompleksisen geometrian omaavien rakenneosien valmistamiseksi suurehkoina kappalemäärinä käytetään jauheruiskuvalua tai -suulakepuristusta. Tämä valumenetelmä on useissa tapauksissa ainoa taloudellinen, usein myös ainoa mahdollinen vaihtoehto. Tässä menetelmässä metalli- tai keramiikkajauhe dispergoidaan polymeeriseen termoplastiseen sideainejärjestelmään ja käsitellään seokseksi. Tällöin pyrkimyksenä on saada mahdollisimman korkeita täyteaineosuuksia (jauheosuuksia). Seoksen muotoilun jälkeen ruiskuvalu- tai suulakepuristusmenetelmässä muodostuu ensin muoviin sitoutunut raakatuote. Tästä poistetaan sitten sideaine säädetyin kuumentamisen avulla ja jäljelle jäävä huokoinen metalliosa sintrataan loppulujuuteen korkeissa lämpötiloissa. Keramiikkaraakatuotteet tiivistetään lisäksi korkeassa paineessa (HIP-menetelmä).

Tässä menetelmässä sideaineen on täytettävä useita vaatimuksia. Siten on oltava mahdollista suorittaa termoplastinen käsittely suulakepuristus- tai ruiskuvalumenetelmässä n. 80 - 200°C:n lämpötiloissa. Tällöin seoksella on oltava riittävä juoksevuus, s.o. riittävän suuri kulkupituus myös silloin, kun täyteaineen osuus on suuri. Seoksen on jähmetytävä huoneen lämpötilassa kiinteäksi matriisiksi, jolla on riittävä stabiilius ja lujuus (ruiskuvaletun tai suulakepuristetun osan hyvä tuorelujuus). Käsittelyssä, joka tapahtuu korkeassa leikkauskuormituksessa, ei saa tapahtua jauheen ja sideaineen erottumisia. Sideainekoostumuksella ei saa olla huoneen lämpötilassa mitään liimavaikutusta, jotta rakenneosa voidaan suulakepuristaa tai vast. ottaa pois puristimesta ongelmitta. Käsittelylämpötilan yläpuolella olevissa lämpötiloissa sideainekoostumus on voitava hajottaa tai vast. polttaa jätteettömästi. Sideainetta poistettaessa (pyrolyy-

si) raakatuotteessa ei saa tapahtua mitään muodonmuutosta. Edelleen raakatuotetta ei saa hävittää tai polttaa. Nämä edellytykset on täytettävä myös silloin, kun poistaminen tai vast. pyrolyysi tapahtuvat lyhyellä aikavälillä. Lopuksi sideaineen on oltava taloudellinen ja kustannuksiltaan edullinen.

Tunnetut sideainejärjestelmät perustuvat polyetyleeniin, polypropyleeniin ja vahoihin. Ne koostuvat etupäässä ei-polaa-risista, huonosti kustuvista hiilivetypolymeereistä, jotka hajaantuvat osittain vasta korkeissa lämpötiloissa ja jotka voidaan myös poistaa ainoastaan hitaasti. Mikäli käytetään vahoja, näissä on usein fenolisia, mahdollisesti myös aromaattisia aineosia, jotka grafitoituvat pyrolyysissä inertin kaasun atmosfäärissä tai tyhjiössä ja siten niistä jää jäljelle jätteitä valmiiseen muotokappaleeseen.

Sideainekoostumus, joka mahdollistaa ennen kaikkea jätteen-tönnän ja nopean poistamisen, on muodostettu metyyliiselluloo-san, veden, glyserolin ja boorihapon perustalle (Rivers-me-netelmä). Tämä menetelmä muodostaa kuitenkin vaikeuksia, jotta saataisiin aikaan sideaineen hyvin juokseva konsis-tenssi valetun tai vast. suulakepuristetun muotokappaleen tuorelujuuden ollessa samalla riittävä. Tarvitaan lisäksi pitkiä olo- ja kovetusaikoja muotissa, jolloin menetelmästä tulee kannattamaton, mistä syystä sitä ei ole voitu toteut-taa sarjatuotannossa. Edellä mainittu tekniikan taso on esi-tetty oheisen listan mukaisessa kirjallisuudessa.

Keksinnön tehtävänä on saada aikaan sideainekoostumus, joka mahdollistaa ruiskuvalussa tai suulakepuristuksessa hyvin juoksevan seoksen valmistuksen ja joka voidaan pyrolysoida ja poistaa jätteen-tönnästä ja lyhyellä aikavälillä.

Tällainen sideainekoostumus sisältää keksinnön mukaisesti 30 - 90 paino-% polyvinyyliasetaattia (PVAc), jonka keskimää-räinen molekyylipaino on 35.000 - 1.000.000, ja 10 - 70 pai-no-% PVCa:n sulatuspehmennintä ja käsittelyplastisoimisai-

netta, joina käytetään

a) polyetyleeniglykolia (PEG), jonka keskimääräinen molekyylipaino on 500 - 50.000,

b) esipolymeerisiä alifaattisia polyestereitä, jotka on muodostettu adipiinihaposta ja PEG:stä ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on 2.000 - 20.000 ja

c) hydroksi-terminaalisia kopolymeerejä, jotka on muodostettu etyleeni- ja propyleenioksidista ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on 2.000 - 20.000,

jolloin komponentti a) voi esiintyä myös seoksena komponentin b) tai c) kanssa, jolloin komponentin b) tai c) osuus on 5 - 30 paino-% sideainekoostumuksen kokonaismäärästä.

Polaarisena termoplastisena polymeerinä käytettävä polyvinyyliasetaatti ja plastisoimisaineena käytettävä polyetyleeniglykoli voidaan pyrolysoida helposti ja poistaa jätteettömästi. Molemmilla komponenteilla on verraten korkea happiindeksi ja siten ne voidaan hajottaa pienimolekyyllisiksi komponenteiksi jätteettömästi termisen pyrolyysin avulla n. yli 200°C:ssa. Tosin PVAc ja PEG eivät ole sekoitettavissa huoneen lämpötilassa ja kiinteässä tilassa. N. 70°C:n lämpötilasta alkaen kuitenkin sulava PEG alkaa sekoittua PVAc:n kanssa homogeeniseksi, hyvin juoksevaksi liuokseksi. PEG vaikuttaa tästä syystä PVA:n sulatuspehmentimenä ja plastisoimisaineena. Se saa aikaan sulatusviskositeetin selvän vähenemisen ja mahdollistaa seoksen jauheosuuden huomattavan korottamisen. PEG:llä saadaan edelleen aikaan metalli- ja keramiikkajauhehiukkasten erittäin hyvä kostutus ja dispersointi. Keksinnön mukaisella sideainekoostumuksella valmistetut seokset voivat sisältää aina 70 %:iin asti täyteainetta jopa käytettäessä erittäin hienorakeista, vaikeasti kostuvaa kovametallia, esim. volframikarbidia koboltin kanssa 1 - 2 µm:n keskimääräisessä raekoossa. Ne ovat hyvin juoksevia huolimatta tästä korkeasta täyteainekonsentraatiosta ja niitä voidaan käsitellä vaikeuksitta suulakepuristamalla tai ruiskuvalamalla käyttämällä suuria kulkuteitä 90 - 120°C:n lämpötiloissa. Tämän alhaisen käsittelylämpötilan johdosta

ruiskuvalu- tai vast. suulakepuristustyökalun lämmitystä ei tarvita ollenkaan tai sitä on lämmitettävä ainoastaan hie-
man. Ruiskuvalutyökalun ollessa jopa huoneen lämpötilassa voidaan saada aikaan vielä riittävän suuret kulkupituudet suuressa ruiskutusnopeudessa. PEG:n kostuttavan vaikutuksen johdosta ei voida todeta myöskään mitään kiintoaineen ja nestemäisten sideainekomponenttien erottumista. Vastaavia etuja ja vaikutuksia voidaan saada aikaan myös vaihtoehtoisesti esitetyillä sulatuspehmentimillä ja plastisoimisineillä, nimittäin esipolymeerisillä, alifaattisilla kopolymeereillä, jotka koostuvat adipiinihaposta ja PEG:stä, ja hydroksi-terminaalisilla kopolymeereillä, jotka koostuvat etyleeni- ja propyleenioksidista ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on kulloinkin 2.000 - 20.000. Myös PEG:n ja vaihtoehtona esitettyjen sulatuspehmentimien seokset johtavat samaan tulokseen, jolloin PEG:n osuus on 5 - 30 paino-% sideainekoostumuksen kokonaismäärästä.

On tosin tunnettua (JP-A-62-92804), että lietevalussa (slurry) polyvinyylibutyraalia käytetään pehmentimenä toimivan PEG:n kanssa tai PVAc:tä käytetään pehmentimenä toimivan ftaalihappoesterin kanssa ja lisätään liuotinta, mutta tällöin työskennellään nestefaasissa ja jauhe dispergoidaan nestefaasiin, niin että muodostuu valukelpoinen liete.

Edullisesti käytetään PVAc:tä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 50.000 - 200.000, ja PEG:tä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 6.000 - 35.000.

Edelleen on osoittautunut erittäin edulliseksi koostumus, joka sisältää 60 - 80 paino-% PVAc:tä ja 20 - 40 paino-% PEG:tä.

Edelleen on suositeltavaa lisätä metalli- tai keramiikkajauheen kostutusaineeksi ja dispergointiapuaineeksi 0,5 - 5 paino-% jätteilömästi pyrolysoituvia alifaattisia tensidejä, esim. rasvahappojen, rasva-alkoholien ja -amidien polyetyleenioksidiadditiotuotteita, orgaanisten rasvahappojen

sokeri-, selluloosaestereitä tai rasva-alkoholien -eettereitä tai lesitiiniä.

Jauhehiukkasten sitoutumisen parantamiseksi sideainematriisiin on edullista lisätä 0,5 - 5 paino-% tartuntaa parantavia aineita, joihin voidaan käyttää etenkin alifaattisia aminoalkoholeja, aminoeettereitä, aminoeetterialkoholeja tai hydantoiineja.

Lopuksi seoksien käsiteltävyyttä ja juoksevuutta voidaan parantaa vielä jätteettömästi pyrolysoitavilla liukuaineilla. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää etenkin parafiineja ja/tai lyhytketjuisia etyleenipolymeerejä tai alifaattisia rasvahappoestereitä, joissa on vähintään 8 C-atomia, jolloin niiden osuus on 0,5 - 8 paino-%.

Keksinnön mukaista sideainekoostumusta voidaan käyttää etenkin edullisesti käsiteltäessä volframikarbidia/kobolttia, tantaali- tai niokarbidin kovametalliaineksia, kuten myös raudan ja nikkelin, volframin, nikkelin ja raudan seoksiin perustuvia raskasmetalliaineksia sekä myös nikkelisuperlejeerinkejä. Samoin voidaan käsitellä korroosionkestäviä ja lometallijauheita keksinnön mukaisella sideainekoostumuksella täyteainepitoisuuksien ollessa jopa 70 tilavuus-%. Sama koskee keraamisia aineksia, kuten piikarbidia ja -nitridiä, titaani- tai zirkoninitridejä, -karbideja tai -borideja, zirkonioksidi-, aluminiumoksidijauheita jne.

Keksinnön mukainen sideainekoostumus mahdollistaa taloudellisen valmistuksen. Tämä on mahdollista sekä lähtöaineiden verraten vähäisten kustannuksien että vähäisten menetelmäkustannuksien johdosta, niin että jauhemetalliaineisten tai jauhekeramiikka-aineisten kustannuksiltaan edullinen ruiskuväliäminen tai suulakepuristaminen on mahdollista. Koska poistaminen on mahdollista jätteettömästi lyhyessä ajassa suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, saadaan aikaan valmiin muotokappaleen erinomaisia materiaali- ja sintrauslaatuja.

Esimerkki 1

Kovametallijauheessa, joka sisältää 94 paino-% volframikarbidia ja 6 paino-% kobolttia ja jonka keskimääräinen raekoko on 1 - 2 μm , käytetään muovisideainetta, joka sisältää 70 paino-% polyvinyyliasetaattia ("Mowilith 20", valmistaja Hoechst AG) ja 30 paino-% polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 20.000.

65 tilavuus-% kovametallijauhetta esisekoitetaan kuivana muovisideaineen 35 tilavuus-%:n kanssa lisäämällä kostutus- ja dispergointiapuaineeksi 1,5 paino-% polyetoksisorbitaanitrioleaattia vaakasekoittimessa huoneen lämpötilassa. Jauhe/sideaineseos sulatetaan ja homogenisoidaan tämän jälkeen suulakepuristimessa 120°C:ssa ja granuloidaan suulakepuristamisen jälkeen seokseksi. Tämä granulaatti on varastoinnin-kestävää ja se voidaan käsitellä edelleen ruiskuvalamalla tai suulakepuristamalla. 35 tilavuus-%:n sideainepitoisuus vastaa n. 5 paino-%:a seoksessa.

Sen jälkeen, kun raakakappale on valmistettu ruiskuvalamalla tai suulakepuristamalla, sideaine poistetaan inertin kaasun, esim. argonin atmosfäärissä n. 200°C:n lämpötiloissa. Tämä lämpötila säilytetään n. tunnin ajan. Tämän jälkeen lämpötila nostetaan 270°C:seen ja pidetään tässä n. 2 tunnin ajan, sitten lämpötila korotetaan 320°C:seen ja pidetään vielä kerran n. 2 tunnin ajan tässä lämpötilassa ja lopuksi lämpötila nostetaan hitaasti n. 550°C:seen. Välittömästi tämän jälkeen voidaan sitten kuumentaa suoraan sintrauslämpötilaan lisäämällä annoksittain vetyä. Sintraustapahtuman kesto riippuu saavutettavasta lämpötilasta ja työkappaleen koosta. Alarajana voidaan pitää 1200°C:n lämpötilaa, mutta sintrauslämpötilan tulisi kuitenkin olla mahdollisuuksien mukaan yli 1400°C.

Kuvio 1 esittää kaavion muodossa yllä mainitun esimerkin mukaisen sideaineen viskositeetin (kPa·s) kulkua lämpötilan yläpuolella ja kuviossa 2 on esitetty viskositeetti ratkai-

sevan lämpötila-alueen suuremmassa tarkkuudessa Pa·s-arvona. Tästä nähdään sideaineen hyvä juoksevuus yli 70°C:n lämpötiloissa, joissa tapahtuu PVAc:n ja PEG:n homogeeninen ja hyvin juokseva sekoittuminen. Samalla tämä viskositeetin kulku on ratkaiseva seoksen hyvälle juoksevuudelle.

Kuvio 3 esittää kaavion muodossa sideainekoostumuksen termogravimetriaa. Kuviossa on esitetty absoluuttinen painonhäviö mg:ina lämpötilasta riippuvaisena. Kuvion 4 mukainen kaavio esittää ajallista painonhäviötä ilmaistuna arvolla µg/s ja se kuvastaa sideaineen poistamistapahtumaa yllä mainitussa esimerkissä.

Esimerkki 2

65 tilavuus-% tai vast. 86 paino-% aluminiumoksidijauhetta, jonka keskimääräinen raekoko on 2,1 µ, sekoitetaan sekoittimessa muovisideaineen 14 paino-%:n kanssa, sulatetaan ja homogenoidaan 120°C:ssa. Muovisideaineena käytetään seosta, joka sisältää 50 paino-% polyvinyyliaasetattia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 120.000, 40 paino-% PEG:tä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 20.000, sekä 9,5 paino-% esipolymeeristä alifaattista polyesteriä, joka koostuu adiipiinihaposta ja PEG:stä ja jonka keskimääräinen molekyylipaino on 3.000, ja 0,5 paino-% pinta-aktiivista tensidiä liukuvaikutuksen parantamiseksi, joka koostuu polyetoksilauryylihappoesteristä.

Näin valmistettu seos voidaan käsitellä suulakepuristamalla hyvin valuvaksi raaka-ainegranulaatiksi ja ruiskuvalaa 120°C:ssa.

20°C:n muottilämpötilassa saaduilla osilla on hyvä tuorelujuus ja sideaine voidaan poistaa hyvin esimerkin 1 mukaisesti pyrolyysillä.

Esimerkki 3

65 tilavuus-% tai vast. 92,5 paino-% rauta/kromi/nikkeli-jaloterästyypistä metallijauhetta, jonka keskimääräinen raekoko on 7,5 μ , sekoitetaan muovisideaineen 35 tilavuus-%:n tai 7,5 paino-%:n kanssa, sulatetaan ja homogenoidaan vaakasekoittimessa 140°C:ssa.

Muovisideaineena käytetään tässä tapauksessa seosta, joka sisältää 70 paino-% PVAc:tä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 240.000, ja 24 paino-% kopolymeeriä, joka sisältää 60 % etyleeni- ja 40 % propyleenioksidia ja jonka keskimääräinen molekyylipaino 20.000, sekä 0,5 paino-% diamino-substituoitua trimeeristä etyleenioksidia tartunnan parannusaineena sekä 0,5 paino-% polyetoksidodekyylihappoesteriä liu-kuaineena.

Näin valmistetulla seoksella on hyvä juoksevuus korkeissa leikkausnopeuksissa suulakepuristimessa. Valmistettujen raakatuotteiden lujuus on hyvä ruiskuvalamisen jälkeen ja sideaine voidaan poistaa helposti esimerkin 1 mukaisesti pyrolyysillä.

Patenttivaatimukset:

1. Sideainekoostumus metalli- ja keramiikkajauheiden ruiskuvalua tai suulakepuristusta varten, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 30 - 90 paino-% polyvinyyliasetaattia (PVAc), jonka keskimääräinen molekyylipaino on 35.000 - 1.000.000, ja 10 - 70 paino-% PVCa:n sulatuspehmennintä ja käsittelyplastisoimisainetta, joina käytetään
 - a) polyetyleeniglykolia (PEG), jonka keskimääräinen molekyylipaino on 500 - 50.000,
 - b) esipolymeerisiä alifaattisia polyestereitä, jotka on muodostettu adipiinihaposta ja PEG:stä ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on 2.000 - 20.000 ja
 - c) hydroksi-terminaalisia kopolymeerejä, jotka on muodostettu etyleeni- ja propyleenioksidista ja joiden keskimääräinen molekyylipaino on 2.000 - 20.000,jolloin komponentti a) voi esiintyä myös seoksena komponentin b) tai c) kanssa, jolloin komponentin b) tai c) osuus on 5 - 30 paino-% sideainekoostumuksen kokonaismäärästä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että PVAc:n molekyylipaino on 50.000 - 200.000.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että PEG:n molekyylipaino on 6.000 - 35.000.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 60 - 80 paino-% PVAc:tä ja 20 - 40 paino-% PEG:tä.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että metalli- tai keramiikkajauheen kostutusaineena ja dispergointiapuaineena käytetään 0,5 - 5 paino-% jätteettömästi pyrolysoituvia alifaattisia tensidejä, esim. rasvahappojen, rasva-alkoholien ja -amidien polyetyleenioksidiadditiotuotteita, orgaanisten

rasvahappojen sokeri-, selluloosaestereitä tai rasva-alkoholien -eettereitä tai lesitiiniä.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että metalli- ja keramiikkajauheen ja sideaineen tartunnan parannusaineina käytetään 0,5 - 5 paino-% alifaattisia aminoalkoholeja, aminoeettereitä, aminoeetterialkoholeja tai hydantoiineja.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen sideainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että liukuaineena metalli- tai keramiikkajauheesta ja sideaineesta koostuvan seoksen juoksevuuden parantamiseksi käytetään 0,5 - 8 paino-% parafiineja ja/tai lyhytketjuisia etyleenipolymeerejä tai vastaavasti alifaattisia rasvahappoestereitä, joissa on vähintään 8 C-atomia.

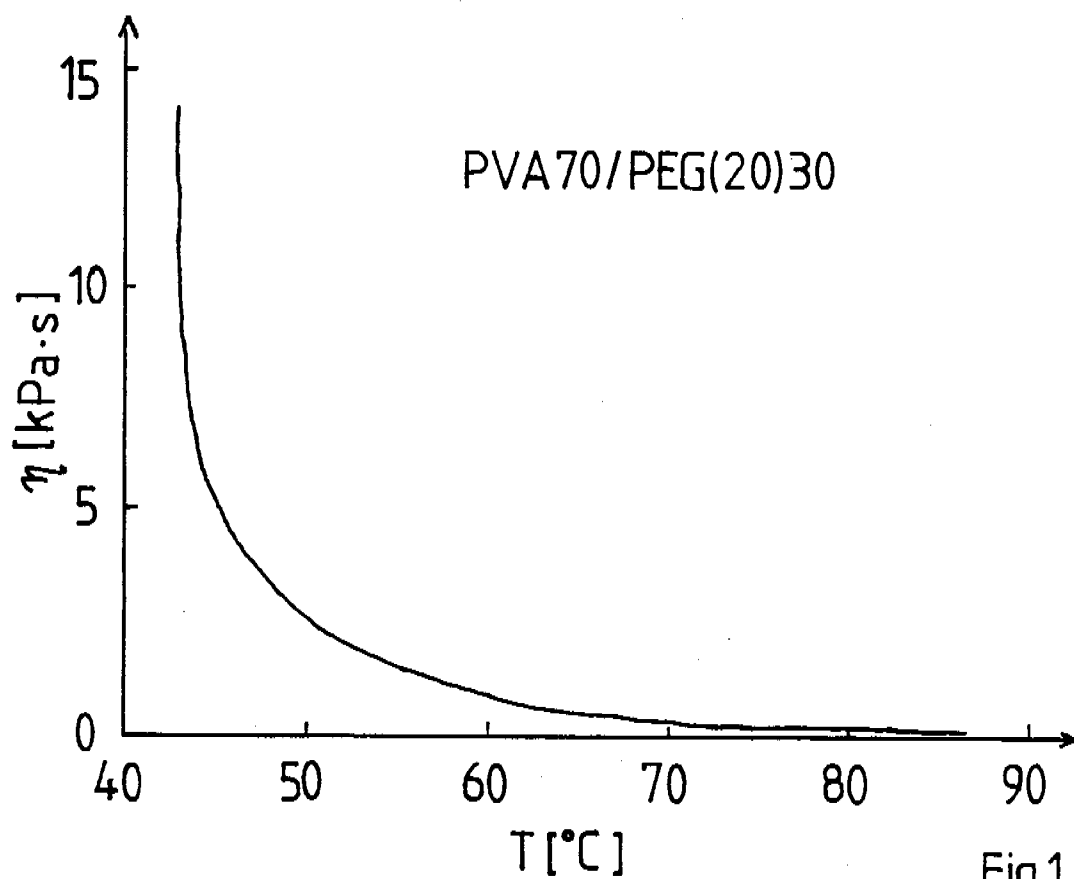


Fig.1

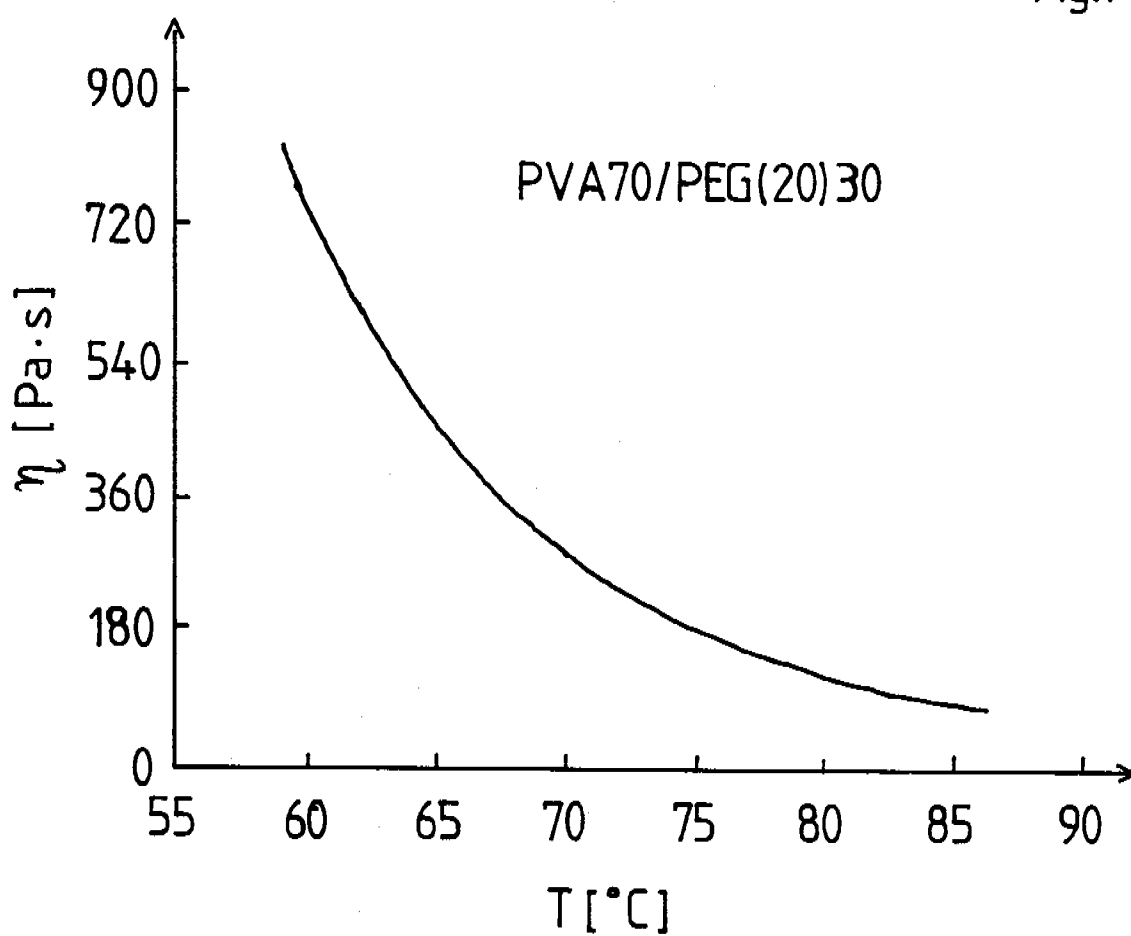


Fig.2

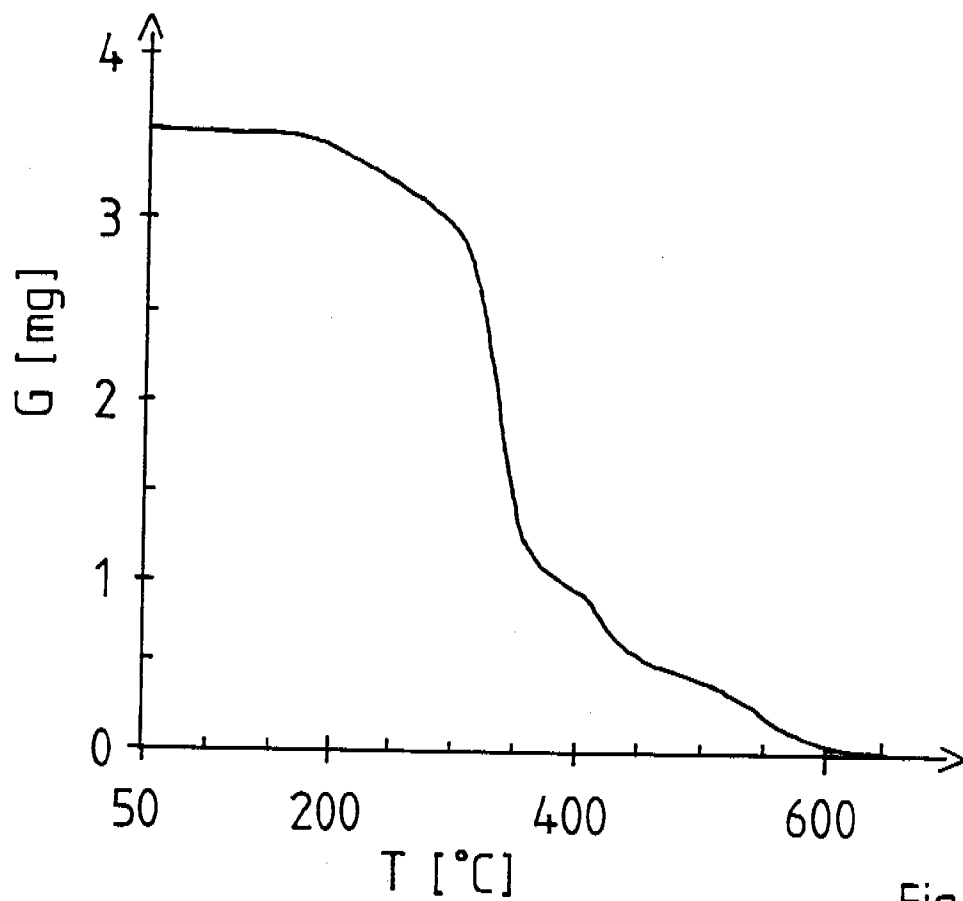


Fig.3

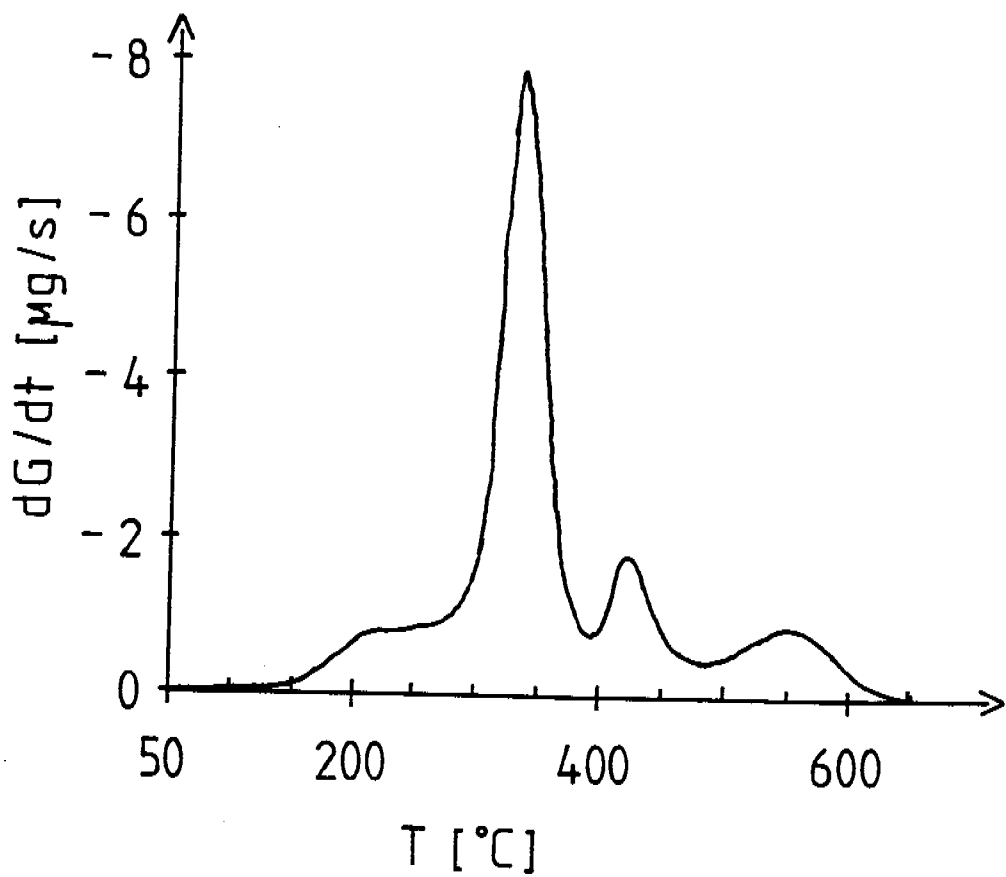


Fig.4