

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 904

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.09.1999**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.02.2003**
(Věstník č. 2/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/CH99/00434**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/019556**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 22 F 3/11

(71) Přihlašovatel:

STRATEC MEDICAL AG, Oberdorf, CH;

(72) Původce:

Feichtinger Heinrich, Zürich, CH;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Směs dvou práškových fází pro výrobu
polotovarů sintrovatelných při vyšších teplotách**

(57) Anotace:

Směs pro výrobu polotovarů sintrovatelných při vyšších teplotách sestává ze dvou částicových fází, přičemž první fáze obsahuje částice, které sestávají z kovu a/nebo kovové slitiny a/nebo sloučeniny kovu; a druhá fáze obsahuje částice ze skupiny anorganických sloučenin, které při teplotách nad 400 °C neuvolňují žádné rozkladné produkty, které jsou v sintrované kovové fázi intersticiálně rozpustné a/nebo s ní reagují na stabilní sloučeniny. Směs poskytuje prostřednictvím druhé fáze účinnou oporu jemné struktury první fáze proti silám povrchového napětí při sintrovacím procesu. Druhá fáze zůstává v průběhu sintrovacího procesu tepelně stabilní a vzhledem k první fázi chemicky inertní.

CZ 2002 - 904 A3

Směs dvou práškových fází pro výrobu polotovarů sintrovatelných při vyšších teplotách

Oblast techniky

Vynález se týká směsi podle úvodní části nároku 1, způsobu její výroby a jejího použití.

Dosavadní stav techniky

Existuje problém, že kovové struktury s otevřenými póry, zejména když mají větší objemy pórů a obsahují tedy buňky s mimořádně tenkými stěnami, mají v důsledku vysokého specifického povrchu mimořádnou sintrovací aktivitu. Jestliže má být takováto struktura, vycházející z malých kovových částic, zesintrována na mechanicky dostatečně pevné a hutné tvarové těleso, vyžaduje to pro trojrozměrně se rozprostírající fáze zpravidla teploty alespoň kolem 75-80 % teploty tavení. Tato teplota musí být volena proto, že teprve v této oblasti nastává dostatečně rychlá objemová difúze, která je nezbytná pro zhutnění sintrované struktury. Kovová struktura s otevřenými póry s vysokou porozitou však sestává podstatným dílem z vnitřních povrchů a její sintrovací vlastnosti jsou až do konce ve velké míře ovlivněny povrchovou difúzí, která vyžaduje podstatně nižší tepelnou aktivaci. Při výše uvedených sintrovacích teplotách, jaké jsou zpravidla nezbytné pro výrobu hutných kovových struktur, dochází proto nevyhnutelně ke zmenšení vnitřního povrchu. Účinkem povrchového napětí dochází tedy k většímu či menšímu smršťování tvarového tělesa, což jednak má negativní vliv na přesnost rozměrů, a jednak zmenšuje objem pórů. Tento proces může být potlačen tím, že se

sintrovací teplota sníží na nižší hodnoty, které odpovídají tepelné aktivaci povrchové difúze. Tak je sice možné do značné míry zachovat makroskopickou geometrii tvarového tělesa, vytvářejí se však jen tenká sintrovací spojení mezi sousedními kovovými částicemi a tvarové těleso proto vykazuje jen nedostatečnou pevnost. Popsaný efekt prakticky znemožňuje normálním způsobem sintrovat tvarová tělesa s jemnými otevřenými póry, jejichž stěny buněk mají tloušťku v oblasti několika mikrometrů a jejich průměr pórů je menší než 0,5 mm: povrchové napětí jako hnací síla způsobuje, že póry přítomné v původním polotovarovém tělese zmenšují a stěny buněk se stávají silnějšími.

V technice kovů a keramiky existují četné způsoby pro výrobu tvarových těles s otevřenými póry. Nejjednodušší způsob spočívá ve slisování volného sypkého částicového materiálu s vhodným pojivem na tvarové těleso, a jeho následném slisování. Jestliže je přitom hustota nižší než 95 % teoretické hodnoty, je těleso automaticky s otevřenými póry. Takto vyrobená tělesa, jaká se vyrábí například pro samomazná ložiska, však sestávají ze sítě pórů, která je negativním obrazem kovových částic kterými jsou obklopeny. Jedná se tedy o úzké ostrohranné kanály, a protože soudržnost částic musí být zajištěna místy styku, není možné dosáhnout porozity, která by byla vyšší než 50 % obj. Proto je tento způsob výroby předem vyloučen z mnoha použití, např. v oblasti chirurgických implantátů.

V keramické sintrovací technice, například při výrobě brzdových destiček, se proto často přidávají částice druhé fáze spolu s pojivem, které se při nižších teplotách ze směsi odstraňují a přitom zanechávají síť dutých prostorů. K tomu účelu se přidávají k abrazivním částicím před sintrováním například naftalínové kuličky. Tyto kuličky poskytují dutý objem, kolem kterého se uspořádávají jemnější

částice keramické fáze. Protože naftalínové kuličky se odpařují již při teplotách nižších než 100 °C, mají tyto kuličky jen tu funkci, že poskytují objem póru v polotovarovém tělese, a následný proces sintrování se musí vést tak, aby byla zachována přesnost rozměrů pro rozbrušovací kotouč v požadovaných mezích, což vyžaduje velkou míru zkušenosti při volbě času a teploty.

Jestliže se při výrobě porézního tvarového tělesa z kovu použije pojivo v výrobě polotovarového tělesa, musí být pojivo za redukčních a/nebo neutrálních atmosférických podmínek odstraněno již při velmi nízkých teplotách, při kterých ještě neexistuje nebezpečí pohlcování složek pojiva kovovou maticí, neboť na rozdíl od keramických systémů zde oxidační vypalování zpravidla není přípustné. Takoveto pojivové systémy se většinou volí ze skupiny organických sloučenin a mohou být ze sintrovaných těles prakticky beze stop odstraněny při teplotách pod 200 až 400 °C rozkladem a/nebo odpařením. Patří k nim termoplastická pojiva, jako parafiny nebo vosky, částečně ve směsi s polymery jako např. PE, PP a dalšími přísadami jako např. karboxylovými kyselinami a jejich estery, duroplastická pojiva, např. furanové pryskyřice, nebo také gelová pojiva, jako např. vodné roztoky methylcelulózy.

Při obvyklém procesu sintrování jde především o to, získat co možná nejhutnější kovová tělesa. Z toho hlediska nemá význam, že pojivová fáze uniká z tvarových těles již při velmi nízkých teplotách, její odstranění je naopak předpokladem získání vysoké hustoty. Pro normální proces zcela stačí, aby polotovarové těleso mělo právě ještě zbytkovou pevnost, postačující pro udržení tvaru. Má-li však být získána struktura s otevřenými póry a především s tenkými stěnami, obrací se odstranění pojiva a fáze vytvářející póry s jejím účinkem podporujícím strukturu

v nevýhodu. Struktura pórů je nyní bez ochrany vystavena účinku povrchového napětí, a tvarové těleso se začíná smršťovat, přičemž stěny buněk se stávají stále silnějšími a průchozí kanálky se v rostoucí míře uzavírají. Konečná geometrie tvarového tělesa je zde funkcí lokální geometrie pórů (poloměru zakřivení) a času a teploty, nelze ji tedy přesně řídit.

Podle US 5 034 186 (Shimamune aj.) existuje způsob, při kterém se vysoce porézní krycí vrstva na titanové elektrodě vyrábí tak, že se jemný titanový prášek smíchá s až 75 % obj. hořčíkového prášku. Na rozdíl od tepelně nestabilních organických pórotvorných materiálů sice zůstávají hořčíkové částice při vyšších teplotách ve směsi a mají tak stabilizační účinek, avšak hořčíková pára přitom vznikající může v důsledku své vysoké reaktivity reagovat např. s rozkladnými produkty obsahujícími kyslík nebo dusík, které vznikají při sintrování kovové první fáze, přičemž vznik oxidu nebo nitridu hořčíku vede k silnému rozpínání dutin pórů, což může být příčinou vzniku mikrotrhlin.

Z DE-A 2 256 716 (Goetzewerke) je znám způsob výroby porézních sintrovaných materiálů, při kterém hlavní složka sintrovací práškové směsi sestává ze železa nebo železné slitiny a přidává se rozpustná sůl, které se po zesintrování může odstranit rozpuštěním. Použití železa nebo železných slitin jako hlavního zdroje kovu však má tu nevýhodu, že částice z těchto materiálů se rychle oxidují a jsou pokryty silnějším či slabším keramickým filmem. Ten opět způsobuje, že povrchové difúzní procesy, které umožňují proces sintrování na místech styku jednotlivých zrn, musí překonat tyto vrstvy, což vede k nežádoucímu zvýšení sintrovací teploty.

Podstata vynálezu

Vynález má odstranit všechny výše uvedené nevýhody, zejména poskytuje účinnou oporu jemné struktury první fáze proti silám povrchového napětí při sintrovacím procesu působením druhé fáze, která je v průběhu sintrovacího procesu tepelně stabilní a vzhledem k první fázi chemicky inertní. Podle vynálezu je tento úkol vyřešen, podle znaků nároku 1, směsí dvou částicových fází, které při vyšších teplotách tvoří sintrovatelná tvarová tělesa, přičemž A) první fáze obsahuje částice, které sestávají z kovu a/nebo kovové slitiny a/nebo sloučeniny kovu; a B) druhá fáze obsahuje částice ze skupiny anorganických sloučenin, které při teplotách nad 400 °C neuvolňují žádné rozkladné produkty, které jsou v sintrované kovové fázi intersticiálně rozpustné a/nebo s ní reagují na stabilní sloučeniny.

Podstatným znakem částic druhé fáze, která ve směsi zajišťuje prázdný objem požadované geometrie, je tedy jednak příslušnost ke skupině anorganických sloučenin, což je zpravidla spojeno s podstatně vyšší tepelnou stabilitou, jednak skutečnost, že anorganické sloučeniny neuvolňují žádné rozkladné produkty, které v sintrované kovové fázi buď intersticiálně přecházejí do roztoku nebo s ní reagují na stabilní sloučeniny. V obou případech dochází zpravidla ke zkřehnutí kovové fáze. Omezení uvolňování takovýchto škodlivých prvků je podle výhodného provedení vynálezu dosaženo buď tím, že druhá fáze takového potenciálně škodlivé prvky buď obsahuje v tak silné vazbě, že při sintrovací teplotě nepřecházejí na kovovou fázi, nebo se jako anorganické sloučeniny volí halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, které jednak vykazují vysoké teploty tavení a odpařování, a jednak neobsahují takovéto škodlivé prvky. Protože v metalurgii neexistují systémy, které by se alespoň ve velmi malé míře termicky

23.09.03

nerozkládaly, je třeba výrazu "nepřecházejí na kovovou fázi" rozumět tak, že toto množství je tak malé, že nijak nepříznivě neovlivňuje mechanické vlastnosti kovové fáze.

K prvkům intersticiálně rozpustným v kovové fázi patří uhlík, kyslík, dusík, síra a fosfor. Je však možné jako druhou fázi pro sintrování titanových struktur použít např. oxid vápenatý, neboť oxid vápenatý má tak pevně vázaný kyslík, že titan není schopen tento kyslík z druhé fáze odejmout, což by vedlo ke zkřehnutí.

Podle výhodného provedení vynálezu se pro vytvoření druhé fáze použije kuchyňská sůl, fluorid vápenatý a kryolit.

Částice první fáze mohou obsahovat kovy, jejich slitiny i sloučeniny kovů. Jestliže se jedná o sloučeniny kovů, volí se podle výhodného provedení vynálezu s výhodou tepelně nestabilní oxidy, nitridy nebo hydridy, které za sintrovacích podmínek rozkládají na kovy. Zvláště výhodná je přitom volba hydridů, neboť jednak jsou tepelně nestabilní a tím se poměrně snadno rozkládají, a jednak je jejich rozkladným produktem redukční plyn vodík, který je v důsledku své vysoké rychlosti difúze při dostatečně nízkém vodíkovém potenciálu okolí, případně účinkem vakua nebo inertního plynu, rychle odstranitelný ze sintrované kovové fáze.

Podle výhodného provedení vynálezu sestává první fáze z titanu nebo titanové slitiny a/nebo hydridu titanu. Jako materiál pro druhou fázi jsou zvláště vhodné halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, neboť tyto sloučeniny neobsahují ani uhlík, dusík nebo kyslík, které jsou známým způsobem pohlcovány titanem za současného silného poklesu houževnatosti. Tyto halogenidy jsou částečně

23.09.00

známy také z normálního procesu výroby titanu. Tak například chlorid hořečnatý vzniká jako reakční produkt reakce chloridu titanu s hořčíkem vedle hlavního produktu titanové houby v Krollově procesu jako inertní vedlejší produkt nebo při jiném způsobu redukce vzniká jodid sodný spolu s titanem jako produkt rozkladu jodidu titanu.

Pokud jde o geometrii a stavbu obou fází, které ve směsi tvoří tvarové těleso, mohou sestávat přímo z částic obou fází, které jsou navzájem smíseny (v tomto případě je výraz "částice" identický s příslušnými částicemi, které tvoří tuto fázi). Existuje však možnost, částice jedné fáze před smísením s druhou fází nejprve vytvarovat s vhodným pojivem na jednoduché aglomeráty, např. kuličky nebo také na složitější geometrie, a teprve potom s těmito částicemi vytvořit směs s částicemi druhé fáze, jejíž částice mohou být popřípadě rovněž předem volitelně např. aglomerovány. Jestliže se pro vytvoření částic jedné fáze použije pojivo, které by při procesu sintrování uvolňovalo škodlivé rozkladné produkty, musí být, stejně jako platí pro pojivové systémy, uplatněné pro spojení obou fází na vyšší úrovni, odstranitelné ze směsi již při teplotách nižších než při jakých probíhá sintrování. Zpravidla se proto také pro tento účel používají organické pojivové fáze, jak byly výše popsány v souvislosti se vstřikovacím lisováním.

Jak bylo výše uvedeno, spočívá hlavní cíl způsobu podle vynálezu v dosažení pevné kovové buňkové struktury při zachování vnitřních povrchů a objemů. Tohoto cíle je především dosaženo tím, že druhá fáze vytvářející prázdný objem má mechanický opěrný účinek i při sintrovací teplotě. Obecně je možno říci, že účinnost tohoto procesu je tím lepší, čím nižší teploty sintrování vedou k hutné buňkové struktuře. To je možno v souladu s prvním nárokem realizovat tak, že se vedle kovových prášků pro vytvoření první fáze

23.09.02

použijí také snadno rozložitelné kovové sloučeniny. V technice sintrování titanových prášků někdy jako sintrovací pomocný prostředek používá titanhydrid. Zatímco normální titanové prášky potřebují pro hutné zesintrování většinou teploty v rozmezí 1200 až 1300 °C, rozkládají se jemnozrnné titanhydridové prášky vždy podle parciálního tlaku vodíku okolí vždy při teplotách nad 600 °C a čerstvě vzniklý titan ve stavu zrodu sintruje již při teplotách pod 800 °C.

Tento brzký průběh sintrování může být dále podpořen použitím technologie sintrování v kapalně fázi a vhodných slitin. Podle výhodného provedení vynálezu může být alespoň část částic první fáze, tzn. kovů, kovových slitin nebo kovových sloučenin, za použití vhodného způsobu povlékání povlečen legovacím prvkem s nízkou teplotou tavení, přičemž tento prvek je po sintrování přítomen ve správné koncentraci pro požadovanou slitinu. Zvláště elegantně může být tento princip použit prostřednictvím povlékání titanových nebo titanhydridových částic, které byly předlegovány vanadem, hliníkem pro vytvoření struktury ze známé slitiny Ti6Al4V. Při dosažení teploty 660 °C dochází ke vzniku kapalně hliníkové fáze, která se na místech styku kovových částic v důsledku mezifázového napětí spojuje dohromady. Při dalším zahřívání se zvyšuje legování titanu a tak dochází brzy k pevné vazbě mezi částicemi první fáze.

Je účelné povlékat jen část částic. Protože u menších částic by již malá tloušťka povlaku vedla popřípadě k příliš vysokému nárůstu koncentrace příslušného prvku, může být např. povlečeno jen 10 % částic, čímž je dosaženo efektu ztenčení. Např. pokus vyrobit slitinu titanu s 6 % hliníku vede k vytvoření mimořádně tenkých hliníkových vrstev.

Podle výhodného provedení vynálezu se může výroba tvarových těles provádět také bez pojiva sintrováním volného prášku tak, že se dobře promísené částice první a druhé fáze popřípadě za pomoci zhutňujících prostředků, např. vibrátoru, uvedou při sintrovací teplotě do tepelně a chemicky stabilní formy. Jedná-li se přitom o chemicky silně reaktivní kovovou fázi, např. titan nebo jeho slitiny, které jak známo napadají většinu keramických forem, může forma také sestávat z materiálů, jejichž použití pro druhou fázi je předmětem nároku 4, tedy např. z kuchyňské soli. Takováto forma z kuchyňské soli je odolná teplotě 801 °C. Teprve nad touto teplotou se tato forma taví, stejně jako uvnitř tvarového tělesa se nacházející částice soli, přičemž takovéto uvnitř a vně uvolněné tvarové těleso po dostatečné době předsintrování při této teplotě již dosáhlo dostatečné vlastní pevnosti. Samozřejmě mohou být pro toto sintrování volného prášku v případě méně reaktivních kovů použity také trvalé formy z keramiky nebo kovu. V případě kovových trvalých forem musí být její povrch samozřejmě pro zamezení difúznímu svaření odpovídajícím způsobem vyhlazen.

Podle výhodného provedení vynálezu může být tvarové těleso sestávající z první a druhé fáze stabilizováno ve tvaru polotovarového tělesa také pomocí třetí pojivové fáze, která se analogicky se vstřikovacím lisováním prášku před vlastním sintrováním z tvarového tělesa odstraní rozkladem a/nebo odpařením, při zachování dostatečné pevnosti polotovaru. Na rozdíl od vstřikovacího lisování prášku, kde tato pojivová fáze pro dosažení výhodnějších reologických vlastností do značné míry vyplňuje prostor mezi kovovými částicemi, což vyžaduje zdlouhavé a obtížné odvoskování, může být pojivová fáze při způsobu podle vynálezu většinou použita v mnohem menší koncentraci, neboť je třeba jen dbát na to, aby částice obou fází na místech styku byly vzájemně

slepeny pro vytvoření dostatečně pevného tvarového tělesa. Při procesu odplynění pojiva jsou proto uspořádány dostatečně dimenzované kanály, takže tento způsob může probíhat rychle a jednoduše. Jeho doba závisí pouze na minimální době, která je nezbytná pro dosažení dostatečné pevnosti polotovaru. Jestliže se však pro výrobu tvarových těles použije lisovací vstřikování, platí pro pojivo pokud jde o množství obvyklé podmínky potřebné pro dosažení dostatečné zpracovatelnosti ve vstřikovacím lisu. To vede samozřejmě k odpovídajícímu zpomalení procesu odvoskování.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu bude dále popsán za pomoci několika příkladů provedení.

Příklad 1

V prvním příkladu je popsána výroba kovové struktury s otevřenými póry ve formě válce o průměru 20 mm a délce 80 mm z nerezové oceli. K tomu účelu byl ocelový prášek o složení asi 18 % hmotn. chromu a 9 % hmotn. niklu se střední velikostí zrna 20 μm ve formě slisován s 80 % obj. přibližně kulových částic uhličitanu vápenatého se středním průměrem 0,2 mm za přídavku 2 % hmotn. organického parafínu na tvarová tělesa. Tato tvarová tělesa byla následně umístěna do pece s atmosférou ochranného plynu a podrobena následujícímu teplotnímu programu:

3 h	25 až 300 °C	proudící argon
3 h	300 až 1100 °C	proudící formovací plyn (93 % argonu, 7 % vodíku)
6 h	1100 °C	proudící formovací plyn

V oblasti teplot 900 °C přitom docházelo k rozkladu uhličitanu vápenatého na pálené vápno, při uvolňování kyseliny uhličitě. Tento proces byl spojen s jen mírným smrštěním částic oxidu vápenatého, hlavní ztráta objemu vznikla vytvořením velmi jemných pórů v částicích oxidu vápenatého. Průměr a délka válce se proto proti výchozímu stavu zmenšily jen velmi málo. Po ukončení procesu sintrování byl sintrovaný vzorek ochlazen a vyjmut z pece. Tvarové těleso bylo následně po dobu několika dní ponořeno ve velmi zředěné a intenzivně míchané kyselině solné, po čemž byl oxid vápenatý zcela hydratován a odstraněn z tvarového tělesa. Výsledkem bylo vysoce pevné a houževnaté tvarové těleso s relativní hustotou 32 %, vztaženo na hustotu nerezové oceli.

Příklad 2

Ve druhém příkladu je popsána výroba struktury s otevřenými póry ve formě nerezového ocelového filtru o výšce 8 mm s vnějším závitem G1/8", s velikostí pórů téměř o deset procent menší než u předcházejícího příkladu. Protože u filtru jsou požadovány rovnoměrné a sféricky směrem ven vyduté dutiny s průměry pórů maximálně 35 μm , bylo by nutné použití kovových částic o velikosti menší než 500 nm, neboť jediné tak jemné prášky jsou schopné vytvořit tenké stěny kolem fáze tvořící objem, která v tomto případě rovněž sestávala z částic uhličitanu vápenatého o středním průměru 30 μm . Takovéto nerezové ocelové prášky však nejsou na trhu dostupné, jejich výroba by také byla mimořádně drahá. Z toho důvodu byla použita směs oxidu železa, oxidu chrómu a oxidu niklu, stechiometricky odpovídající slitině, přičemž střední velikost všech částic byla menší než 500 nm. Tento prášek byl homogenně smísen jakožto první fáze s kuličkami uhličitanu vápenatého a následně bez pojiva naplněn do

23.09.00

tenkostěnné formy z oxidu hlinitého. Tato forma byla předem vyrobena způsobem se ztraceným jádrem vytavením příslušného voskového modelu. Tato forma umístěna do pece s atmosférou ochranného plynu a podrobena následujícímu teplotnímu programu:

5 h	25 až 1350 °C	proudící pulzující technický vodík
3 h	1350 °C	proudící pulzující vysoce čistý vodík

Pro zajištění průběhu procesu redukce oxidů s dobrou kinetikou byl tlak vodíku, který normálně byl kolem 1050 mbar, každé 2 minuty na 10 sekund zvýšen na 1500 mbar. Pomocí tohoto opatření se vodní pára vznikající při redukci ředí a na vnitřní povrchy tvarového tělesa se dostává stále znovu čerstvý vodík. Po ochlazení byla tvarová tělesa vyjmuta z pece a opět vymyta zředěnou kyselinou. V důsledku skutečnosti, že při redukci oxidů kovů dochází k silnému zmenšení objemu, avšak částice oxidu vápenatého si přitom do značné míry zachovávají svůj vnější tvar, došlo jen k malému smrštění tvarové součásti, avšak ke zvětšení stupně porozity, neboť můstky spojující kovovou strukturu v důsledku silného smrštění při redukci měly menší průřez. Výbrus kovové struktury vykazoval austenitickou matici prakticky bez nekovových vměstků, což se potvrdilo také dobrou houževnatostí tvarového tělesa.

Příklad 3

Ve třetím příkladu je popsána výroba chirurgického implantátu pro hlavu kyčelního kloubu z čistého titanu. K tomu účelu byla směs 60,7 % hmotn. kuliček kuchyňské soli, která byla vytříděna na průměr 0,6 až 0,85 mm, s 21,3 % hmotn. částic hydridu titanu se střední velikostí zrna 1 až

23.09.02

3 μm spolu s 18 % nasyceného vodného roztoku kuchyňské soli s 5 % izopropylalkoholu umíchána na homogenní pastu. Touto pastou byla za vibrace naplněna dvoudílná forma ze silikonové gumy podepřené kovem a následně vysušena v sušárně při 80 °C po dobu 24 hodin. Po vyjmutí z formy byla součást umístěna do žíhací pece s atmosférou ochranného plynu a podrobena následujícímu teplotně-časovému programu:

6 h	25 až 300 °C	pulzující argon (1000/1500 mbar)
2 h	300 až 780 °C	pulzující argon (30/10 mbar)
10 h	780 °C	pulzující argon (30/10 mbar)
2 h	780 až 1100 °C	pulzující argon (30/10 mbar)
5 h	1100 °C	pulzující argon (30/10 mbar)

V průběhu prvního zahřátí až na 300 °C byla odstraněna voda spolu s organickým pojivem. Přitom se ukázalo, že hydrid titanu se chová vůči vodě a pojivu zcela inertně. To souhlasí z poznatky z literatury, kde je popsáno, že hydrid titanu, dokud při svém rozkladu uvolňuje ve větším množství vodík, je zcela chráněn před vniknutím jiných plynů. Rozklad hydridu titanu začíná za výše uvedených pokusných podmínek při teplotě těsně pod 600 °C a je prakticky dokončen při 780 °C. Současně začíná sintrovací proces na místech styku čerstvě vytvořených titanových částic. Teplota 780 °C byla zvolena pro udržování jako konstantní teploty proto, že je ještě těsně pod teplotou tavení kuchyňské soli 801 °C, aby tato struktura mohla být v průběhu 10 h bez smrštění zesintrována. Následně byla v průběhu 2 hodin zahřívána na 1100 °C, přičemž sůl se roztavila a z tvarového tělesa prakticky vytekla. V průběhu dalších 5 h se ještě odpařila větší část zbytku kuchyňské soli, přičemž zároveň ještě došlo k lineárnímu smrštění 18 %, které se však rovnoměrně projevuje ve všech směrech. Tvarové těleso téměř zbavené

kuchyňské soli bylo následně po dobu několika hodin promýváno v tekoucí vodě. Jako výsledek vznikla struktura se 79,5 % obj. pórů, s rovnoměrně rozdělenými otevřenými póry se střední velikostí 0,62 mm. Mechanické pokusy ukázaly, že tyto struktury vykazují křehkost, což nasvědčuje tomu, že titan měl příliš vysoký obsah rozpuštěného kyslíku. To je dáno vysokou reaktivitou titanu, tzn. že již malá znečištění hydridu titanu, který na povrchu obsahuje tenké vrstvy oxidů, stačí pro toto zhoršení mechanických vlastností, neboť takovéto tvarové těleso má velký vnitřní povrch. Podle nároku 17 bylo tvarové těleso spolu s vápníkovým granulátem v evakuované tenkostěnné ocelové retortě vloženo do pece s atmosférou ochranného plynu a po dobu 4 h vystaven teplotě 1000 °C. Přitom vznikající tlak par vápníku působil velký oxidační potenciál, takže kyslík z tenkých stěn buněk difundoval, difúzí v pevném stavu, směrem ven, kde s touto parou reagoval na oxid vápenatý. V návaznosti na toto zpracování bylo tvarové těleso promyto zředěnou kyselinou solnou a toto titanové těleso vykazovalo vynikající houževnatost.

Příklad 4

Čtvrtý příklad představuje případ, kdy je součást z plného titanu povlečen krycí vrstvou z porézního titanu. K tomu účelu byly jemné částice fluoridu vápenatého aglomerovány alginátem na kuličky o průměru 0,5 mm. Tyto kuličky byly následně uhněteny se směsí 90 % hmotn. čistého titanového prášku se střední velikostí zrna 15 μm , 10 % hmotn. hydridu titanu a přídavkem směsi alkohol/voda na viskózní pastu. Tato pasta byla následně manuálně nanášena ve 3 mm silné vrstvě na elektrodu a následně vysušeno po dobu 48 h vysušeno v sušárně při 110 °C. Následně byla podrobena následujícímu teplotně-časovému programu:

23.09.02

6 h	25 až 300 °C	pulzující argon (1000/1500 mbar)
2 h	300 až 1250 °C	pulzující argon (30/10 mbar)
2 h	1250 °C	pulzující argon (30/10 mbar)

Protože fluorid vápenatý se taví teprve při teplotách nad 1400 °C, zůstaly tyto částice uvnitř tvarového tělesa a bylo nutno je po sintrování odstranit chemickým rozpouštěním. Zde se však ukázala ta výhoda, že částice fluoridu vápenatého jsou předem aglomerovány na kulovité částice z mnohem jemnějších částic. Poté, co se alginát rozložil při teplotách pod 300 °C, byl přitom vznikající volně sypký materiál z částic fluoridu vápenatého držen na místě prostřednictvím titanových částic a částic z hydridu titanu, které jej oklopovaly. Jakmile však nastal sintrovací proces v titanové fázi, který v tomto případě proběhl při podstatně vyšší teplotě mnohem rychleji, byl vápníkový částicový sypký materiál pod kompresivním tlakem a tím bylo zamezeno nadměrnému smrštění struktury. V návaznosti na sintrovací proces bylo ochlazené titanové těleso v průběhu několika dní promyto v dobře míhaném roztoku komplexonu, přičemž se částice částice fluoridu vápenatého pomalu rozpouštěly.

23.09.02

PV 2002 - 904

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Směs dvou částicových fází pro výrobu polotovaru sintrovatelného při vyšších teplotách, **vyznačující se tím**, že

A) první fáze obsahuje částice, které sestávají ze sloučeniny kovu;

B) druhá fáze obsahuje částice ze skupiny anorganických sloučenin, které při teplotách nad 400 °C neuvolňují žádné rozkladné produkty, které jsou v sintrované kovové fázi intersticiálně rozpustné a/nebo s ní reagují na stabilní sloučeniny; a

C) anorganické sloučeniny jsou zvoleny ze skupiny halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

2. Směs podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučenina kovu je sloučenina titanu.

3. Směs podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že první fáze směsi dále obsahuje částice, které sestávají z kovu.

4. Směs podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že první fáze směsi dále obsahuje částice, které sestávají z kovové slitiny.

5. Směs podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že anorganické sloučeniny jsou zvoleny ze skupiny zahrnující NaCl, CaF₂, K₃AlF₆ a Na₃AlF₆.

23.09.02

6. Směs podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že tělesa první a/nebo druhé fáze jsou aglomeráty nebo tvarová tělíska z částic udržovaných ve tvaru pomocí pojiva, které se rozkládá a/nebo odpařuje při teplotách pod teplotou sintrování.

7. Směs podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že první fáze obsahuje oxid alespoň jednoho z kovů, které tvoří sintrovanou slitinu.

8. Směs podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že první fáze obsahuje nitrid alespoň jednoho z kovů, které tvoří sintrovanou slitinu.

9. Směs podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že první fáze obsahuje hydrid alespoň jednoho z kovů, které tvoří sintrovanou slitinu.

10. Směs podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že první fáze obsahuje částice hydridu titanu.

11. Směs podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že alespoň část částic první fáze je opatřena potahem z kovu, který ve styku s ostatními složkami první fáze tvoří alespoň na začátku procesu sintrování slitinu tavící se při nízké teplotě, přičemž koncentrace tohoto kovu po ukončení procesu sintrování odpovídá požadované hodnotě ve slitině.

12. Směs podle některého z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že navíc vedle první a druhé fáze obsahuje třetí fázi ve formě organického nebo anorganického pojiva o složení použitém při vstřikovacím lisování prášku.

23.09.02

13. Způsob výroby tvarového tělesa sintrovatelného při vyšších teplotách podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že se homogenně promíchá první a druhá fáze směsi a poté se tato směs při sintrovací teplotě uvede do tepelně a chemicky stabilní formy.

14. Sintrovatelné tvarové těleso vyrobené způsobem podle nároku 13.

15. Způsob výroby kovových tvarových těles s otevřenými póry za použití sintrovatelného tvarovatelného tělesa podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že se při něm provádí krok zahřátí polotovaru až k zesintrování částic první fáze na strukturu s otevřenými póry, přičemž částice druhé fáze se z pórů tvarového tělesa odstraní v průběhu procesu sintrování nebo v návaznosti na proces sintrování.

16. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že odstranění částic druhé fáze se provádí před nebo v průběhu procesu sintrování při teplotě vyšší než 400 °C.

17. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že odstranění částic druhé fáze se provádí po procesu sintrování rozpuštěním pomocí rozpouštědla.

18. Způsob podle některého z nároků 13 až 17, **vyznačující se tím**, že zesintrované tvarové těleso se zpracovává alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin v kapalně a/nebo parní formě.

19. Kovové tvarové těleso vyrobené způsobem podle některého z nároků 13 až 18.

20. Kovové tvarové těleso podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že póry mají otevřenou strukturu o průměru menším než 0,4 mm.

21. Chirurgický implantát nebo povlak pro chirurgický implantát sestávající z kovového tvarového tělesa podle nároku 19 nebo 20.

22. Použití kovového tvarového tělesa podle nároku 19 nebo 20 jako konstrukčního prvku pro lehké konstrukce.

23. Použití kovového tvarového tělesa podle nároku 19 nebo 20 jako elektrodového materiálu.