ÖZET

TOZ ENJEKSİYONLA KALIPLAMA VASITASIYLA BİLEŞENLERİN ÜRETİLMESİNE YÖNELİK YÖNTEM

Termoplastik bir kütlenin, enjeksiyonlu kalıplama veya ekstrüzyon vasıtasıyla bir kalıp parçasına dönüştürülmesi, bağlayıcının uzaklaştırılması ve sinterlenmesi yoluyla metalik bir kalıp gövdesini üretme yöntemi olup; burada bir polioksimetilen homopolimeri veya kopolimeri B_1) bazında bir metal tozu ve bir polimer karışımı B_1) ve B_2) içeren bir termoplastik kütle, bağlayıcı olarak kullanılmaktadır ve bağlayıcıyı uzaklaştırmak için a) kalıp parçası, bağlayıcı bileşenleri B_2) kalıp parçasından çıkaran ve içerisinde bağlayıcı bileşeni B_1)'in çözünmediği bir çözücü ile işlenmektedir, b) daha sonra çözücü, kurutma ile kalıp parçasından çıkartılmaktadır, ve c) kalıp parçası, oksijen içeren bir atmosferde 140-200 °C'de termal olarak işleme tabi tutulur; bu şekilde bağlayıcı bileşeni B_1) kalıp parçasından çıkartılmakta olup; ve ayrıca bu şekilde bir metalik kalıp gövdesi elde edilebilmektedir.

İSTEMLER

1. Bir kalıp parçasına yönelik enjeksiyonlu kalıplama veya ekstrüzyon, bağlayıcının uzaklaştırılması ve sinterleme vasıtasıyla bir termoplastik kütleden metalik bir kalıp gövdesinin üretilmesine yönelik yöntem olup, aşağıdakileri içeren bir termoplastik kütlenin kullanılması **ile karakterize edilir**

A) hacimce %40 ila 65 arası en az bir sinterlenebilen metal tozu (A),

B) hacimce % 35 ila 60 arası, aşağıdakilerden oluşan bir karışım

B_1) ağırlıkça % 50 ila 95 arası bir veya daha fazla polioksimetilen homopolimerler veya kopolimerler;

B_2) B_1) içerisinde ağırlıkça %5 ila 50 arası, bağlayıcı olarak B_1) içerisinde 1 µm'den küçük bir ortalama partikül büyüklüğü ile birlikte homojen bir şekilde çözülen veya dağıtılan alifatik poliüretanlar, alifatik çapraz bağlanmamış poliepoksitler, polieterler, alifatik poliamidler, poliakrilatlar ve bunların karışımlarından seçilen bir polimer ve

C) hacimce %0 ila 5 arası bir dağılmaya yardımcı madde,

burada A), B) ve C) bileşenlerinin toplamı, hacimce %100'ü geçmemektedir; ve bağlayıcıyı uzaklaştırmak için

a) kalıp parçası, kalıp parçasından bağlayıcı bileşenleri B_2) ve opsiyonel olarak C)'yi ekstrakte eden ve içerisinde bağlayıcı bileşeni B_1)'in çözünemediği bir çözücü ile işlenmektedir,

b) daha sonra çözücü, kurutma vasıtasıyla kalıp parçasından çıkartılmaktadır, ve

c) kalıp parçası, oksijen içeren bir atmosferde 140 ila 200 °C'de, tercihen 140 ila 170 °C'de termal olarak işlenmektedir, bunun sonucunda ise bağlayıcı bileşeni B_1), en az ağırlıkça % 20, tercihen en az ağırlıkça %50, özellikle tercihen en az ağırlıkça %85 oranında kalıp parçasından çıkartılmaktadır

burada b) aşamasından sonra, asidik bir atmosferde kalıp parçasının hiçbir işlenmesi gerçekleştirilmemektedir .

2. İstem 1'e göre yöntem olup, bağlayıcı madde bileşeni B_2) oranının, ağırlıkça %15 ila 35 arasında olması **ile karakterize edilir.**

3. İstem 1 veya 2'ye göre yöntem olup, bağlayıcı madde bileşenin B_2)'nin, polietilen oksit,

polipropilen oksit, poli-1,3-dioksepan, poli-1,3-dioksan, poli-1,3-dioksolan, politetrahidrofuran (poli(tetrametilen) oksit) ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen bir polieter olması **ile karakterize edilir.**

4. İstemler 1 ila 3'ten herhangi birine göre yöntem olup, aşama a)'nın, oda sıcaklığının üzeri ila çözücünün kaynama noktası arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi **ile karakterize edilir.**

5. İstem 1 ila 4'ten herhangi birine göre yöntem olup, aşama a)'da bir çözücü ile işlemin, bağlayıcı bileşeni B_2), en az ağırlıkça %75, tercihen ağırlıkça %85 oranında kalıp parçasından çıkarılana kadar gerçekleştirilmesi **ile karakterize edilir.**

6. İstem 1 ila 5'ten herhangi birine göre yöntem olup, aşama c)'deki ısıl işlemin, bir sirkülasyon fırınında gerçekleştirilmesi **ile karakterize edilir.**

TARİFNAME

TOZ ENJEKSİYONLA KALIPLAMA VASITASIYLA BİLEŞENLERİN ÜRETİLMESİNE YÖNELİK YÖNTEM

Mevcut buluş, toz enjeksiyonla kalıplama vasıtasıyla metalik kalıp gövdelerinin üretimine yönelik bir yöntem ile ilgilidir.

Metalik kalıp gövdeleri, metal tozlarına ek olarak organik bir bağlayıcı içeren termoplastik kütlelerin enjeksiyonla kalıplanmasıyla üretilebilmektedir. Bunlar çok doldurulmuş organik polimer kalıplama bileşikleridir. Termoplastik kütlenin enjeksiyon kalıplama, kalıptan geçirme veya sıkıştırma işlemiyle sözüm ona bir yeşil gövdeye dönüştürülmesinden sonra; organik bağlayıcı, büyük ölçüde çıkarılır ve daha sonra sinterlenen kahverengi bir gövde elde edilmektedir.

Önceki bağlayıcılar genellikle polietilen veya polipropilen ve balmumu karışımlarına dayanıyordu. İlk önce eriterek balmumundan ayrıştırıldılar ve artık bağlayıcı, yavaş bir piroliz adımında yakılmıştır. Eritme işlemi için yeşil kısımlar bir toz yatağında saklanmalıdır, çünkü yaş dayanım, uygulamada, eritme ile elde edilmemektedir.
Termal ayrıştırma için daha sonraları kullanılan bağlayıcı sistemlerde, zaman kaybettiren işlemler nedeniyle eritme işleminden vazgeçilmiştir.

Genellikle termal ayrıştırma işleminin tamamı için bir bağlayıcı sistem, birkaç bileşenden oluşmaktadır (örneğin DE 199 25 197 A1 sayılı patent dokümanı). Bu bileşenler ısıtma sırasında art arda serbest bırakılmaktadır; daha uçucu bileşenler, daha sonra daha yüksek bir sıcaklıkta parçalanan daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşenler için kanallar oluşturmaktadır.

Yukarıdaki yöntemlerin her ikisi de istisnasız olarak yavaştır; ayrıştırma 1 ila 3 gün arasında sürmektedir. Bağlayıcının uzun süre önce eritildiği bir sıcaklık aralığında uzun süre bulunması nedeniyle, kalıplanmış parçaların kendi ağırlıkları nedeniyle bir deformasyonu neredeyse kaçınılmazdır. Her iki yöntem de arada sırada kullanılmaktadır.

Bir gelişme, bir bağlayıcı bileşenin (örneğin mumlar veya polietilen glikol) çözücü ekstraksiyonu ile çıkarıldığı yöntemlerdir (US 4,197,118 A, EP 0 501 602 A2 sayılı patent dokümanları). Kalan çözünmeyen artık bağlayıcı (örneğin polietilen), termal ayrışma yoluyla kalıplama parçasından çıkartılmaktadır. Bu artık ayrıştırma işlemi genelde 0,5 ila 1 gün arasında sürmektedir ve

bundan dolayı termal ayrıştırmanın tamamından biraz daha hızlıdır. Kullanılan bağlayıcı sistemler genelde çözünür polimerin hacimce yaklaşık % 30 ila 70'ini içermektedir.

WO 2012/123913 A2 sayılı patent dokümanı, POM içeren bir bağlayıcı B1) ve bir başka bağlayıcı B2) içeren bir termoplastik kütleden oluşan metalik veya seramik kalıpların üretimi için başka bir yöntemi tarif etmektedir. Yeşil parça önce bağlayıcı bileşen B_2) için bir çözücü ile işlenmektedir ve daha sonra kurutulmuş kalıplanmış parça, bağlayıcı bileşeninin B1) çıkartılması için asidik bir atmosfere maruz bırakılmaktadır.

R.M. German'da ("Injection Molding of Metals and Ceramics", MPIF 1997, Bölüm 7, sayfa 178); çözücünün madde ayrıştırmasında, çok bileşenli bir bağlayıcının bir çözünür bağlayıcı bileşeninin pratik olarak çıkarılması için alt limitin hacimce %30 olduğu belirtilmektedir. Çözünür bileşen çoğu zaman, bağlayıcının üçte ikisini oluşturmaktadır; üst sınır %98 olarak belirtilmektedir.

WO 2011/016718 A1 sayılı patent dokümanı, metalik veya seramik sinter tozu ile örneğin Polioksimetilen (POM veya poliasetal) gibi bir polimerden oluşan bir bağlayıcı karışımı ve polimer için polimerik olmayan bir çözücüden (moleküler ağırlık <300 g / mol, erime noktası> RT) bir kalıplama kütlesinin oluşturulduğu, metalik veya seramik kalıplama gövdelerinin üretimi için bir yöntem tarif etmektedir. Bağlayıcı; tercihen polimerin ve polimerik olmayan çözücünün ağırlıkça en az %5'ini içermektedir. Polimerik olmayan çözücü buharlaştırılmaktadır (örn. 69 ila 130 °C arasında) veya başka bir çözücü ile kalıplama kütlesinden çözülebilir veya seyreltilebilmektedir. Kalan polimer, tercihen 200 °C'nin üzerindeki bir termal ayrıştırma ile uzaklaştırılmaktadır. Metal tozu bulunduran örneklerde; kaprolaktamın yanı sıra bir bağlayıcı bileşen olarak POM (ağırlık yüzdeleri 50:50), çözücünün 69 ila 130 °C'de buharlaştırılması ve termal bir ayrıştırmada ≥ 240 °C buharlaştırılmasıyla sadece 2 aşamalı termal ayrıştırma açıklanmaktadır. Bu yöntemin bir dezavantajı, bu tür bağlayıcıların sinterleme tozu ile karıştırıldığında ve enjeksiyonlu kalıplama makinesindeki işlem sırasında bile polimerik olmayan çözücüyü buharlaştırmasıdır. Düşük moleküler ağırlıklı bileşen, yeşil gövde yüzeyinde terletilir ve enjeksiyon kalıbını kirletmektedir. Buna ek olarak, yaş dayanım önemli ölçüde azalmaktadır.

Metalik veya seramik kalıp gövdelerinin başak bir üretim yönteminde, ilk önce bir bağlayıcı bileşen (genellikle polioksimetilen) kalıplama kütlesinden katalitik olarak çıkarılır ve ardından asit-kararlı bir polimerin kalan bir bağlayıcı bileşeni termal olarak çıkarılmaktadır. Katalitik ayrıştırma; kalıplama kütlesinin gaz halinde, asidik bir atmosferde yüksek sıcaklıkta işlenmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bu arada örneğin polioksimetilen homopolimerleri veya kopolimerleri,

kalıntı bırakmadan depolimerize edilmektedir. Artık bağlayıcı içeriği başlangıçta mevcut bağlayıcı bileşen miktarının sadece % 10'u kadar olan artan bağlayıcı bileşen, daha sonra yaklaşık 3 ila 6 saat içinde 250 ila 500 °C'de termal ol arak uzaklaştırılmaktadır.

EP2043802B1 sayılı patent dokümanı, temel bileşenler A) sinterlenebilen toz şeklindeki metal veya sinterlenebilen toz şeklindeki metal alaşım veya onların karışımlarından hacimce % 40 ila 70, B) yandakileri içeren karışımdan hacimce %30 ila 60, B1) bir veya daha fazla polioksimetilen homopolimer veya kopolimerlerden ağırlıkça % 50 ila 96 kadar; B2) bir veya daha fazla poliolefinden ağırlıkça %2 ila 35 kadar; B3) poli-1,3-dioksepan veya poli-1,3-dioksolan veya bunların bağlayıcı olarak karışımlarından ağırlıkça %2 ila 40 kadar, burada B1, B2 ve B3 bileşenlerinin ağırlıkça oranlarının toplamı %100'dür ve C) bir dağıtma yardımcısının hacimce %0 ila 5'ini içeren termoplastik bir kütlenin üretilmesine yönelik bir yöntemi tarif etmekte olup; a1) bileşen B)'nin 150 ila 220 ℃ sıcaklıklarda eritilmesi v e ardından b1) bileşen A)'yı isteğe bağlı olarak bileşen C) ile birlikte, a) aşamasındaki ile aynı aralıktaki sıcaklıklarda bileşen B)'nin eriyik akışına dozajlanması ya da a2) bileşen B) ve C)'nin bileşenleri A) varlığında 150 ila 220 ℃ sıcaklıkta eritilmesi ile karakteriz e edilmektedir.

Metalik veya seramik kalıpların üretimi için asit katalizli ve termal ayrıştırma ile yukarıda belirtilen yöntem için örneğin bir polioksimetilenhomo- veya kopolimer (= POM) karışımı içeren bağlayıcı sistemleri ve poliolefinler, özellikle polietilen ve polipropilen veya PMMA (EP 0 465 940 A1 sayılı patent dokümanı) gibi metakrilik asit esterlerinin polimerleri gibi bununla birlikte karıştırılmayan bir polimer karışımı içeren bağlayıcı sistemler uygundur. Diğer uygun bağlayıcı sistemler, POM'a ek olarak; bir politetrahidrofurandan oluşan bir polimer sistemi ve bir C_{2-8}-olefinler, vinilaromatik monomerler, alifatik C_{1-8}-karboksilik asitlerin vinil esterleri, vinil C_{1-8}-alkil eterler veya C_{1-12}-alkil (metil) akrilatlardan oluşan en az bir polimer (DE 100 19 447 A1 sayılı patent dokümanı) veya C_{2-8} olefinlerden ve poli-1,3-dioksepan veya poli-1, 3-dioksolandan oluşan bir polimer sistemini (WO 2008/006776 A1 sayılı patent dokümanı) içermektedir.

Tamamen termal bir bağlayıcı uzaklaştırması, seramik tozu örneğinde 160 ila 220 ℃ sıcaklıkta hava varlığında ya da 300 ila 360 ℃'de azot varlı ğındaki polioksimetilen bağlayıcılarla tarif edilmektedir (US 5,080,846 A ve WO 91/07364 A1 sayılı patent dokümanları).

Y. Kankawa (Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy 43/7 (1996) s. 840-845); 300 ila 320 ℃'de ba ğlayıcı bir bileşen olarak poliasetal içeren metal tozunun (SUS316L), havadaki termal ayrıştırma işlemlerinden bahsetmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi, tamamen termal bağlayıcın uzaklaştırılması çok yavaştır ve kalıp gövdelerinin deformasyonu çok sık meydana gelmektedir; çünkü metalik kalıplama bileşiklerinin termal ayrıştırmasındaki sıcaklıklar (> 200 °C), poliasetalin e rime aralığının çok üstünde (160 ila 170 °C) bulunmaktadır.

Buna ek olarak, oksijen içeren bir atmosferde termal ayrıştırma; metal tozların kullanımında, seramik tozlarının aksine sorun oluşturmaktadır; çünkü toz yüzeyi, genellikle işlem sırasında oksitlenir ve böylece sinterlenen kalıp parçasının kalitesi ve bütünlüğü kötü etkilenmektedir.

Bu nedenle buluşun amacı, yukarıda belirtilen dezavantajlara sahip olmayan, metalik kalıp gövdelerinin üretimi için gelişmiş bir yöntem sağlamaktır.

Amaca, isteme 1'e göre buluşa uygun yöntem ile ulaşılmaktadır. Şaşırtıcı bir şekilde, bir çözücü ayrıştırması ve sonrasındaki metal tozu ve poliasetal bazlı bağlayıcı sistemlerden oluşan oksijen içeren bir atmosferdeki termal artık ayrıştırma işleminin kombinasyonu ile daha iyi kalitede ve bütünlüğe sahip metalik kalıpların elde edilmesinin mümkün olduğu bulunmuştur.

Buluşun konusu; bir kalıp parçasına yönelik enjeksiyonlu kalıplama veya ekstrüzyon, bağlayıcının uzaklaştırılması ve sinterleme vasıtasıyla bir termoplastik kütleden metalik bir kalıp gövdesinin üretilmesine yönelik yöntem olup, aşağıdakileri içeren bir termoplastik kütlenin kullanılması ile karakterize edilir

A) hacimce %40 ila 65 arası en az bir sinterlenebilen metal tozu (A),
B) hacimce % 35 ila 60 arası, aşağıdakilerden oluşan bir karışım
B_1) ağırlıkça % 50 ila 95 arası bir veya daha fazla polioksimetilen homopolimerler veya kopolimerler;
B_2) ağırlıkça %5 ila 50 arası, B_1) içerisinde 1 µm'den küçük bir ortalama partikül büyüklüğü ile birlikte B_1) homojen bir şekilde çözülen veya dağıtılan alifatik poliüretanlar, alifatik çapraz bağlanmamış poliepoksitler, polieterler, alifatik poliamidler, poliakrilatlar ve bunların karışımlarından seçilen bir polimer,
bağlayıcı olarak, ve
C) hacimce %0 ila 5 arası bir dağılmaya yardımcı madde,

burada A), B) ve C) bileşenlerinin toplamı, hacimce %100'ü geçmemektedir; ve bağlayıcıyı uzaklaştırmak için
a) kalıp parçası, kalıp parçasından bağlayıcı bileşenleri B_2) ve opsiyonel olarak C)'yi

ekstrakte eden ve içerisinde bağlayıcı bileşeni B_1)'in çözünemediği bir çözücü ile işlenmektedir,

b) daha sonra çözücü, kurutma vasıtasıyla kalıp parçasından çıkartılmaktadır, ve

c) kalıp parçası, oksijen içeren bir atmosferde 140 ila 200 °C'de, tercihen 140 ila 170 ° C'de termal olarak işlenmektedir, bunun sonucunda ise bağlayıcı bileşeni B_1), en az ağırlıkça % 20, tercihen en az ağırlıkça %50, özellikle tercihen en az ağırlıkça %85 oranında kalıp parçasından çıkartılmaktadır

burada b) aşamasından sonra, asidik bir atmosferde kalıp parçasının hiçbir işlenmesi gerçekleştirilmemektedir .

Polioksimetilen homo- veya kopolimerleri (POM), bu türden bilinirler ve ticari olarak temin edilebilirler. Homopolimerler genellikle formaldehit veya trioksanla, tercihen uygun katalizörlerin varlığında polimerizasyonla hazırlanmaktadır. Buluş kapsamında tercih edilen polioksimetilen kopolimerleri aynı şekilde ana monomerler olaraktrioksan ve diğer siklik veya lineer formları ya da diğer formaldehit kaynaklarını içermektedir. Ana monomerler terimi; bu monomerlerin toplam monomer miktarındaki, yani ana ve komonomerlerin toplamının, toplam monomer miktarındaki komonomerlerin oranından daha büyük olduğunu ifade etmeyi amaçlamaktadır. Genel olarak bu gibi POM polimerleri, polimer omurgasında tekrarlanan $-CH_2O-$ birimlerin % 50 molüne sahiptir. Uygun polioksimetilen kopolimerleri, EP-A 0 446 708 sayılı patent dokümanında tarif edilmektedir (sayfa 3, satır 39 ila sayfa 4, satır 31 arasında).

B_1) bileşeninin oranı; bağlayıcı B)'nin toplam miktarına bağlı olarak, tercihen ağırlıkça %65 ila 85'tir.

B_2) bileşeninin oranı; bağlayıcı B)'nin toplam miktarına bağlı olarak, tercihen ağırlıkça %15 ila 35'tir.

Bileşenler B_2) olarak; alifatik poliüretanlar, alifatik çapraz bağlanmamış poliepoksitler, polieterler, alifatik poliamitler, poliakrilatlar ve bunların karışımlarından seçilen polimerler kullanılmaktadır. Yukarıda bahsedilen polimerler B_2) de aynı şekilde EP-A 0 446 708 sayılı patent dokümanında tarif edilmektedir (sayfa 4, satır 34 ila sayfa 7, satır 12 arası).

Yukarıda sözü edilen polimerler B_2) arasında özellikle tercih edilenler; ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (ortalama ağırlık değeri) tercihen 600 ila 100 000 g/mol arasında, daha tercihen 2000 ila 50 000 arasında olan polieterler, özellikle polietilen oksit (PEO), polipropilen oksit, poli-1,3-dioksepan (PDX), poli-1,3-dioksan, poli 1,3-dioksolan, politetrahidrofuran (PTHF) gibi

poli(C_2-C_6)-alkilen oksitler ve / veya bunların karışımlarıdır. İlgili ürünler, ticari olarak temin edilebilir veya ilgili üretim yöntemleri, polioksimetilen kopolimerler için tarif edilenlere benzerdir ve teknikte uzman kişilerce bilinmektedir; böylece burada daha fazla ayrıntıya gerek kalmamaktadır. Farklı polieterlerin ve/veya farklı moleküler ağırlıktaki polieterlerin karışımlarının da kullanılabilmektedir.

Sinterlenebilir metal tozu (A); metal tozları, metal alaşımlı toz, metal karbonil tozu ve / veya bunların karışımları anlamında anlaşılmalıdır.

Toz halinde bulunabilecek metallere örnek olarak alüminyum, demir, özellikle karbonil demir tozu, krom, kobalt, bakır, nikel, silisyum ve titanyum sayılabilmektedir. Toz şeklindeki metal alaşımları olarak, örneğin yüksek veya düşük alaşımlı çelikler ve alüminyum, demir, titanyum, bakır, nikel, tungsten veya kobalt bazlı metal alaşımlar sayılabilmektedir. Burada hem bitmiş alaşımların tozu hem de bireysel alaşım bileşenlerinin toz karışımları kullanılabilmektedir.

Tozların tanecik boyutu tercihen 0,1 ila 50 µm, daha tercihen 0,3 ila 30 µm'dir.

Bileşen C) olarak opsiyonel olarak mevcut dağılmaya yardımcı madde, bilinen dağılmaya yardımcı maddeler arasından seçilebilmektedir. Bunlara örnek olarak, ortalama molekül ağırlığı 200 ila 600 olan stearik asit, stearik asit amit, hidroksistearik asit, yağlı alkoller, yağlı alkol sülfonatlar ve etilen oksit ile propilen oksitin blok kopolimerleri ve poliisobütilendir.

Termoplastik kütleler buna ek olarak, şekillendirme sırasında karışımların reolojik özelliklerini olumlu yönde etkileyen bilindik katkı maddeleri ve işleme yardımcıları da içerebilmektedir.

Buluşa uygun yöntemde kullanılan termoplastik kütlenin üretimi, genelde bir yoğurma makinesi veya ekstrüderde 150 ila 200 °C arasındaki sıcaklık larda gerçekleşebilmektedir (bakınız, EP-A-0 413 231 sayılı patent dokümanı). Kütle soğutulduktan sonra granüle edilebilmektedir. Tercih edilen bir uygulamaya göre, kalıplanacak termoplastik kütlenin üretimi; bileşen B)'nin eritilmesi ve bileşen A) ve opsiyonel olarak C)'nin içine karıştırılmasıyla gerçekleşebilmektedir. Örnek olarak bileşen B), çift vidalı bir ekstrüderde tercihen 150 ila 220 °C, özellikle 170 ila 200 °C arasındaki sıcaklıklarda eritilebilmektedir. Bileşen A) daha sonra aynı aralıktaki sıcaklıklarda, bileşen B)'nin eriyik akışına gereken miktarda dozajlanmaktadır. Bileşen A), avantajlı olarak yüzeyde dağılmaya yardımcı madde C) içermektedir. Bununla birlikte termoplastik kütlelerin üretimi, B) ve C) bileşenlerinin, A) bileşeninin varlığında, 150 ila 220 °C'lik sıcaklıklarda eritilmesiyle de gerçekleştirilebilmektedir.

Termoplastik kalıplama kütlesinin enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanması için, normal vida ve pistonlu enjeksiyon kalıplama makineleri kullanılabilmektedir. Kalıplama genellikle 175 ila 200 ℃ arasındaki sıcaklıklarda ve 60 ila 140 ℃ sıcakl ığa sahip 3.000 ila 20.000 kPa basınçtaki kalıplarda gerçekleştirilmektedir.

Kalıptan çıkartılan yeşil gövdeler daha sonra buluşa uygun yönteme göre a) aşamasına uygun olarak bir çözücü ile işlenmektedir. Çözücü seçimi burada bağlayıcı bileşenin B_2) kimyasal yapısına bağlıdır. Aşağıda sadece örnek yoluyla bazı bağlayıcı bileşenler B_2) için çözücüler verilmiştir; diğer bağlayıcı madde bileşenlerin B_2) çözücüleri, teknikte uzman kişilerce bilinmelidir. Uygun çözücülerin karışımları da kullanılabilmektedir. Poliakrilatlar (örneğin PMMA) ve poliamitler, genellikle aşağıdaki çözücülerde çözünmektedir: dietil eter veya tetrahidrofuran gibi eterler, metil etil keton veya aseton gibi ketonlar, butirolakton gibi esterler ve etanol gibi C_1-C_4 alkolleri.

Politetrahidrofuran, poli-1,3-dioksepan, poli-1,3-dioksolan, polietilen oksit veya polipropilen oksit gibi polieterler, örneğin tetrahidrofuran veya aseton gibi çözücüler içinde ve etanol ve izopropanol gibi C_1-C_6-alkokollerde çözünebilir; polietilen oksit ayrıca suda çözünebilir.

Kalıp parçasının, buluşa uygun yöntem a) aşamasına göre bir çözücü ile işlemden geçirilmesi, örneğin DE-A 43 371 29 sayılı patent dokümanında açıklandığı gibi, küf ile kontamine edilmiş, işlenmiş çalışma parçalarının temizlenmesi için kapalı çözücü devreli ticari tesislerde gerçekleştirilebilmektedir. Çözünme işlemini hızlandırmak için tercihen, a) aşaması artırılmış sıcaklıkta, yani oda sıcaklığının üstünde bir sıcaklık ile çözücünün kaynama noktasına kadar, özellikle 40 ila 120 ℃ arasındaki bir sıcaklıkta g erçekleştirilmektedir. Aşama a) özellikle tercihen çözücünün kaynama noktasında, geri akış altında gerçekleşmektedir.

Buluşa uygun yöntemin a) aşamasında bağlayıcı bileşeni B_1) ya da artık bağlayıcı olarak kullanılan polioksimetilen homopolimerleri ve kopolimerleri (POM), 120 ℃'ye kadar tüm genel çözücülere karşı dirençlidir ve 120 ℃'ye kadar nispeten yüksek sı caklıklarda bile çok yüksek bir mukavemet sağlarlar.

Buluşa uygun yöntemin a) aşamasında, ekstraksiyon sırasında kalıp parçasındaki çözünebilen bağlayıcı bileşeni B_2) ile çözücü arasında büyük bir konsantrasyon farkı olması avantajlıdır. Son bahsedilen durum, yüklenen çözücüyü sık sık taze çözücü ile değiştirerek ve / veya çözünen ekstratın hızlı bir şekilde, örneğin ekstraksiyon malzemesinin yüzeyinden dolaşımı ile

uzaklaştırılmasıyla elde edilebilmektedir.

Buluşa uygun yöntemin a) aşamasına göre bir çözücü ile işlem, tercihen bağlayıcı bileşeninin B_2) en az ağırlıkça %75'i, tercihen ağırlıkça %85'i, özellikle tercihen ağırlıkça %90 oranında kalıp parçasından çıkartılana kadar gerçekleştirilmektedir. Bu duruma genellikle 4 ila 48 saat sonra ulaşılmaktadır. Gereken işlem süresi işlem sıcaklığına, bağlayıcı bileşeni B_2) için çözücünün kalitesine, bileşen B_2)'nin moleküler ağırlığına ve ayrıca kalıp gövdesinin boyutuna bağlıdır.

Ekstraksiyondan sonra ((a) aşaması), artık gözenekli ve çözücü ile doygun olan yeşil kısımların kurutulması gerekmektedir. Kalıp parçasının kurutulması, tercihen buluşa uygun yöntemin b) aşamasına göre, örneğin bir vakumlu kurutma fırını, bir ısı dolabı veya bir sirkülâsyon fırını vasıtasıyla geleneksel bir şekilde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte kurutma, avantajlı bir şekilde buluşa uygun yöntemin c) aşamasına dahil edilebilmektedir. Bu durumda hem kurutma hem de termal artık ayrıştırma aynı tesiste, örneğin bir sirkülasyon fırınında gerçekleştirilebilmektedir; böylece kalıp parçalarının kurutma ve termal ayrıştırması arasında aktarılması gerekmemektedir.

Çözücü, tercihen ayrı bir aşamada b) uzaklaştırılmaktadır. Burada kurutma sıcaklığı, çözücünün kaynama noktasına göre yönlendirilmektedir, ancak yeşil gövdenin kalitesi için olası olumsuz sonuçlarla, ani veya çok hızlı bir kurutma işlemi riskini önlemek için tercihen biraz daha düşük seçilmektedir. Genellikle buluşa uygun yöntemin Kurutma işlemi, aşama b)'ye uygun olarak 0,5 ila 8 saat arasında tamamlanmaktadır.

Buluşa uygun yönteminde termal ayrıştırma c); yeşil gövdelerin 140 ila 200 °C aralığında uygun bir sıcaklıkta belirli bir süre boyunca oksijen içeren bir atmosfere maruz bırakıldıkları fırın sistemlerinde gerçekleşmektedir. Fırının tasarımı ve malzemeleri, fırın hacmindeki sıcaklığın her yerde aynı olacağını ve ayrıştırılacak olan kalıp parçalarına iyi bir ısı transferini sağlamalıdır. Ayrışma ürünlerinin yoğunlaşmasını önlemek için fırın sisteminin içindeki soğuk noktalardan kaçınılmalıdır. Oksijen içeren bir atmosfer, azot veya argon gibi inert bir gazın hacimce %1 ila 100 oksijen içeren bir gaz karışımı anlamına gelmektedir. Toplu fırınlar durumunda, önceki teknikten fırın atmosferinin düzgün bir şekilde dağılmasını ve türbülansını sağlayan dahili veya sirkülasyon elemanları bilinmektedir; böylece tüm kalıp gövdeleri mümkün olduğunca aynı sıcaklık koşullarına tabi tutulmaktadır.

Tercih edilen bir fırın, ısıl işlemlerde kullanılan geleneksel bir sirkülasyon fırındır. Özellikle fırının

yüksek yüklenmesi durumunda, gaz türbülansına ek olarak, ayrışma ürünü olan formaldehiti yeterince seyreltmek (hacimce < %4) ve örneğin hava/formaldehit karışımları yanıcı olduklarından dolayı fırını güvenli bir çalışma durumunda tutmak için yeterli bir temiz su tedariki gereklidir (en az on defa değişim olacağı şekilde).

Buluşa uygun yöntemin c) aşamasına göre olan termal artık ayrıştırma; bağlayıcı bileşeni B_1)'in, en az ağırlıkça %20, tercihen ağırlıkça %50'sinin, daha çok tercihen ağırlıkça %85'inin kalıp parçasından çıkarılacağı kadar gerçekleştirilmektedir.

Mevcut olan tüm poliasetal miktarının termal olarak uzaklaştırılmaması istenebilir, çünkü genellikle ayrıştırılmış yapı bileşenlerinin daha sinterleme için başka bir fırına taşınması gerektiğinde, kalıplama dayanıklılığı yetersiz olabilmektedir. Bu gibi durumlarda bağlayıcı bileşeni B_1)'in azami miktarının sadece %20 ila 50'sinin uzaklaştırılması daha etkili olabilir; kalan, stabilize edici artık madde, daha sonra sinterleme fırında uyarlanmış bir döngü ile termal olarak uzaklaştırılabilmektedir.

Buluşa uygun yöntemler elde edilen metal kalıp gövdeleri, önceki tekniğe kıyasla kullanılan düşük sıcaklıklar nedeniyle termal ayrıştırma esnasında sadece yüzeysel olarak okside edilir ve metal kalıp gövdesi olarak, önceki tekniğe uygun olarak üretilenlerden daha iyi bir kaliteye ve bütünlüğe sahiptir.

Buluş, örnekler referans alınarak aşağıda daha detaylı olarak açıklanacaktır.

Aşağıdaki örneklerde, test bileşikleri bir koni karıştırıcısında karıştırılmıştır ve 190 °C'ye ısıtılmış bir laboratuar ekstrüderinde homojenleştirilmiştir ve granülleştirilmiştir.

Örnek 1

Kalıplama bileşiği (1), aşağıdaki kütleye sahipti:

- ağırlıkça %98 karbonil demir tozu ve ağırlıkça %2 karbonil nikel tozu karışımından hacimce %56,75
- aşağıdakileri içeren bağlayıcıdan hacimce %43,25
  + ağırlıkça %90 polioksimetilen ile %2 mol 1,3-dioksepan
  + molekül ağırlığı 2000 olan, metilasyon ile son grubu kapatılmış, ağırlıkça %10 polietilen oksit (PEO),

Örnek 2

Kalıplama bileşiği (2), aşağıdaki kütleye sahipti:

- ağırlıkça %98 karbonil demir tozu ve ağırlıkça %2 karbonil nikel tozu karışımından hacimce %56,75
- aşağıdakileri içeren bağlayıcıdan hacimce %43,25
  + ağırlıkça %80 polioksimetilen ile %2 mol 1,3-dioksepan
  + molekül ağırlığı 2000 olan, metilasyon ile son grubu kapatılmış, ağırlıkça %20 polietilen oksit (PEO),

Örnek 3

Kalıplama bileşiği (3), aşağıdaki kütleye sahipti:

- ağırlıkça %98 karbonil demir tozu ve ağırlıkça %2 karbonil nikel tozu karışımından hacimce %56,75
- aşağıdakileri içeren bağlayıcıdan hacimce %43,25
  + ağırlıkça %50 polioksimetilen ile %2 mol 1,3-dioksepan
  + molekül ağırlığı 2000 olan, metilasyon ile son grubu kapatılmış, ağırlıkça %50 polietilen oksit (PEO),

Örnek 4

Kalıplama bileşiği (4), aşağıdaki kütleye sahipti:

- ağırlıkça %98 karbonil demir tozu ve ağırlıkça %2 karbonil nikel tozu karışımından hacimce %56,75
- aşağıdakileri içeren bağlayıcıdan hacimce %43,25
  + ağırlıkça %90 polioksimetilen ile %2 mol 1,3-dioksepan
  + molekül ağırlığı 2000 olan, ağırlıkça %10 Politetrahidrofuran (PTHF)

Örnek 5

Kalıplama bileşiği (5), aşağıdaki kütleye sahipti:

- ortalama partikül büyüklüğü 7 µm olan, 17-4PH (DIN 1.4542) kütlesinin metal tozundan hacimce % 64
- aşağıdakileri içeren bağlayıcıdan hacimce %36
  + ağırlıkça %80 polioksimetilen ile % 2 mol 1,3-dioksepan
  + molekül ağırlığı 34.000 olan ağırlıkça %20 poli-1,3-dioksepan (PDX),

<u>Gerçek bileşenler üzerinde enjeksiyonla kalıplama testleri</u>

Test kütlelerinin genel uygunluğunun araştırılması, konum 1'de iki bant menteşesi ile kalıplanmış bir kompleks geometriye sahip, karmaşık ve ağır bir yapı bileşeniyle

gerçekleştirilmiştir (Şekil 1: bileşenin üstten görünümü, alttan görünümü).

Yapı bileşenin uzunluğu 100 mm idi, elde edilen sinterlenmiş kısmın ağırlığı, metal tozu örnekleri (1) için yaklaşık 5 ila 34 g idi.

Bu sayede, testlerin sonuçlarının pratikle de alakalı olmasını sağlanmaktadır, çünkü bu bileşenin öz ağırlığı, ayrıştırma işleminden sonraki dayanıklılıkla ilgili ortalamanın üstünde taleplerde bulunmaktadır.

Enjeksiyon kalıplama makinesindeki işlemlerin incelenmesi

Test kütleleri, enjeksiyon kalıplama makinesinin silindirinde 190 °C'de eritilmiştir, enjeksiyon kalıbı, 135 °C'ye ısıtılmıştır. Genel olarak, gerekli enjeksiyon basıncı yaklaşık 1900 bardı; sadece yüksek bir PEO içeriğine ve daha düşük moleküler ağırlığa 2000 sahip test bileşiği (3), 1100 barda işlenebilmiştir.

Test kütleleri, kalıptan çıkarma işlemi öncesi gerekli soğutma süresinde farklılık göstermiştir. Daha yüksek oranda sekonder bağlayıcı içeren test kütleleri (% 30 ve daha yüksek) biraz daha yumuşaktı ve yeşil gövdeyi sağlam bir şekilde çıkarabilmek için daha uzun bir soğutma süresi gerektirmiştir; yeşil gövdelerin yüzeyinde de daha bariz çizgiler görülmüştür. PEO içeriği % 50 olan test kütlesi (3), azaltılmış yeşil gövde mukavemeti nedeniyle daha dikkatli kalıptan çıkarılmak ve kullanılmak zorunda kalmıştır ve bu nedenle bağlayıcı bileşen B_2) için üst sınır olarak kabul edilmektedir.

Tüm test kütleleri için işleme, özel bir sorun çıkmadan mümkün olmuştur.

Ayrıştırıcının ve sinterlemenin incelemesi

Test kütlelerinden üretilen yeşil gövdeler, bir çözücü içerisinde ön işlemden geçirilmiştir, ardından kalıp parçası termal olarak ayrıştırılmıştır ve sinterlenmiştir.

Çözücü ayrıştırması için yeşil gövdeler, kaynar aseton içerisinde karıştırılmış üç boyunlu bir şişede geri akış ile işlenmiştir. Örnek 1 ila 4'ün yeşil gövdeleri, çözücüde 7 saat, 14 saat, 21 saat ve 28 saat depolama sonrası çıkarılmıştır, kurutulmuştur ve tartılmıştır. Örnek 5'teki yeşil gövdeler sadece depolama sonunda (28 saat) tekrar tartılmıştır.

Tablo 1'de, aseton ile çözücü - birincil ayrıştırma işleminde, ağırlık kaybı açısından sonuçlar, teorinin yüzdesi olarak gösterilmektedir:

Tablo 1

			Kalıp parçasının ağırlık kaybı (teorinin %)			
Örnek	Metal tozu	Kütle Bağlayıcı (ağırlıkça %)	7 saat Aseton	14 saat Aseton	21 saat Aseton	28 saat Aseton
1	Fe/Ni	POM-%10 PEO 2000	59	77	84	89
2	Fe/Ni	POM - %20 PEO 2000	70	85	92	95
3	Fe/Ni	POM - %50 PEO 2000	71	85	94	97
4	Fe/Ni	POM -%10 PTHF 2000	69	81	85	88
5	17-4PH	POM -%20 PDX 34000				90

Bileşen B_2)'nin ağırlıkça %20 oranındaki bir bağlayıcı içeriğiyle bile, kaynayan çözücüde maksimum ayrıştırma oranının elde edildiği görülebilmektedir; En yüksek PEO içeriğine sahip olan Örnek 3, artık çözünme işlemi açısından önemli ölçüde daha hızlı değildir. Bileşen B_2)'nin ağırlıkça %10'unda bile (Örnek 1), çıkarma işlemi şaşırtıcı bir şekilde hızlıdır.

Kalıp parçalarının aşağıdaki termal ayrıştırması, 50 L'lik bir hava sirkülasyon fırınında maksimum 170 °C'de gerçekleştirilmiştir; 500 L/sa hava ile durulanmıştır. Aşağıdaki ısıtma programı kullanılmıştır:

Aşama	T_1	T_2	ısıtma oranı	T_2'de kalma süresi
	[°C]	[°C]	[°C/sa]	[sa]
0	RT	130	300	1
1	130	140	10	6
2	140	150	10	16
3	150	160	10	1
4	160	170	10	1
5	170	170	-	5
6	170	170	-	39

Karşılaştırma örnekleri (1 ve 2) olarak, Örnek 1 ve 5'e uygun bir kütleye sahip, bir çözücü ile önceden ayrıştırılmamış yeşil gövdeler termal ayrıştırmaya katılmıştır. Yukarıda belirtilen ısıtma programı ile kalıp parçasının, polioksimetilen için elde edilen ağırlık kaybı değerleri, Tablo 2'de gösterilmektedir. Son sütunda, polioksimetilen içeriğinden hesaplanan, teorik olarak elde edilebilen ağırlık kaybı verilmektedir.

Tablo 2

		Ağırlık kaybı [%]						
Örnek	Metal	140 °C 6 sa	150 °C 16 sa	160 °C 1 sa	170 °C 1 sa	170 °C 5 sa	170 °C 39 sa	Teori [%]
1	Fe/Ni	3,4	6,9	7,9	9,3	10,8	10,7	10,9
2	Fe/Ni	3,8	6,9	7,8	8,8	9,8	9,7	10,0
3	Fe/Ni	2,9	5,5	6,1	7,2	7,8	7,6	7,9
4	Fe/Ni	3,2	6,5	7,8	9,3	10,8	10,7	10,9
5	17-4PH	1,4	2,1	2,3	4,1	6,3	7,3	7,4
Karş. 1	Fe/Ni	-	-	-	-	0,2	10,3	10,9
Karş. 2	17-4PH	-	-	-	0,1	0,7	7,1	7,4

Çözücü ayrıştırması olmadan (bkz. karşılaştırma deneyleri 1 ve 2), polioksimetilenin yıkımı, 170 °C'de yavaş yavaş başlamaktadır. Buluşa uygun olarak yöntem göre önce bir çözücü-ön ayrıştırmaya ve daha sonra termal bir ayrıştırmaya tabi tutulan kalıp parçalarında (bakınız Örnek 1-5), havadaki termal ayrıştırma yaklaşık 140 °C'de bile başlamaktadır. Bu etki özellikle şaşırtıcıdır, çünkü polioksimetilen, bu sıcaklıkta henüz erimemiştir. Buradan önemli bir teknik avantaj ortaya çıkmaktadır, çünkü tarif edilen genel plastik şekillenme, kalan bağlayıcının erimesi nedeniyle asıl termal ayrışmadan önce gerçekleşememektedir.

Çözücü ile önceden ayrıştırılmış tüm yeşil gövdeler, havadaki artık termal ayrıştırma işleminden sonra hatasızdı, ancak yüzeysel olarak hafifçe oksitlenmişti. Son bahsedilen durum, örnek 1 ila 4'e uygun olarak kalıp parçalarının kahverengi boyaması ve örnek 5'e uygun olarak kalıp parçasının yeşillenmesi vasıtasıyla, ayrıca kalıp parçalarının örnek 1 ila 4'e uygun olarak ısıtma aşaması 5'ten ısıtma aşaması 6'ya olan bir ağırlık artışı ile açığa çıkmıştır. Önceden ayrıştırılmış yeşil gövdelerin termal ayrıştırması, ısıtma aşaması 5'ten sonra esas itibariyle tamamlanmaktadır.

Diğer yandan, çözücüde önceden ayrıştırılmayan yeşil gövdeler, karşılaştırma örnekleri 1 ve 2'ye göre, ısıtma aşaması 6'daki termal ayrıştırma işleminin neredeyse tamamından sonra, yüzeysel kabarcıklar ve daha kalın alanlarda çatlaklar gibi tipik ciddi kusurlar göstermiştir.

Buluşa uygun yönteme göre örnek 1 ila 4'e uygun olarak elde edilen kalıp parçaları, ısıtma aşaması 5'ten sonra 30-L sinterleme fırınında, molibden kaplamalı ve molibden sinterleme elemanlarla 4.8 kalitesindeki hidrojen altında nokta notasyonundan sinterlenmiştir. Tam ayrıştırma sonrası dayanıklılık, aktarma için yeterli olmuştur; kalıp parçaları da kullanılabilmiştir.

Sinterleme eğrisi aşağıdaki gibiydi:

- 5 °C/dk ile 600 °C'ye kadar oda sıcaklığı
- 600 °C: 1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 600 °C ila1280 °C
- 1280 °C: 1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 1000 °C 'ye kadar soğutma
- Fırın kapalı, doğal soğuma.

Bu sinterleme programı sayesinde Örnek 1 ila 4'e uygun tüm kalıplama bileşikleri için en az 7,60 g/cm^3'lük iyi bir sinterleme yoğunluğu elde etmek mümkün olmuştur. Termal artık ayrıştırma sonrası gözlenen oksidasyon, tamamen azaltılmıştır ve sinterlenmiş parçalar açıktaydı.

Buluşa uygun yöntemle elde edilen Örnek 5'e göre olan kalıp parçaları da aynı şekilde ısıtma aşaması 5'ten sonra aynı sinterleme fırınında kalite 4.8 hidrojen altında sinterlenmiştir. Sinterleme eğrisi aşağıdaki gibiydi:

- 5 °C/dk ile 600 °C'ye kadar oda sıcaklığı
- 600 °C: 1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 600 °C ila 1380 °C
- 1380 °C:1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 1000 °C 'ye kadar soğutma
- Fırın kapalı, doğal soğuma.

Burada da, sadece çok düşük mukavemete sahip olan % 85 oranında parçalanmış bileşenlerin sinterlemeden önce dokunulmaması gerekmesi şartıyla; sağlam, açık sinterlenmiş parçalar elde etmek mümkün olmuştur. Sinterlenmiş parçalar 7,68 g/cm^3'lük iyi bir sinterleme yoğunluğu elde etmiştir.

Örnek 5'teki çözücü ile önceden ayrıştırılmış yeşil gövdeler, başka bir deneye tabi tutulmuştur.

Çözücüde önceden ayrıştırılan yeşil gövdeler, 140 °C'de 16 saat boyunca havada ayrıştırılmıştır. Ağırlık kaybı burada % 2,2 idi, yani maksimum değerin % 30'uydu. Bu kısmi olarak ayrıştırılmış kalıp parçalarında artık şarj için yeterli bir dayanıklılık bulunmaktaydı ve artık görünür bir şekilde okside değillerdi. Bu kalıp parçalarının sinterlenmesi; %10 artık bağlayıcı içeren, 4.8 kalite hidrojen altında sinterlenen kalıp parçalarının ortak, biraz daha yavaş bir sıcaklık programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

- 3 °C/dk ile 450 °C'ye kadar oda sıcaklığı
- 450 °C: 1 saatte bekleme süresi

- 3 °C/dk ile 450 °C ila 600 °C
- 600° C:1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 600 °C ila 1380 °C
- 1380 °C: 1 saatte bekleme süresi
- 5 °C/dk ile 1000 °C 'ye kadar so ğutma
- Fırın kapalı, doğal soğuma.

Sinterlenen parçalar açık, hatasızdı ve pratikte 7,66 g / cm^3'lük aynı son yoğunluğa ulaşmıştır.

Şekil 1

