

公告本

397726

申請日期	86. 03. 31
案 號	86104076
類 別	B22F 1/00 ~ 3/10, C22C 1/05

A4
C4

397726

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造粒狀物質及由硬金屬材料或金屬陶瓷製造成形組件之方法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING GRANULAR MATERIAL AND SHAPED PARTS FROM HARD METAL MATERIALS OR CERMET MATERIALS
二、發明 人	姓 名	1. 華諾 荷斯 2. 那特 比特勒
	國 籍	1. 德國 2. 德國
	住、居所	1. 德國歐伯利因市慕耳街10號 2. 德國史派爾市卡迪那溫德街54號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
德 1996.4.9 196 14 006.4

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種製造成形組件之方法，其係藉由將包含一硬質材料相、一金屬粉末、以及一有機黏合劑之材料混合物所形成之粒狀物質，予以注射模鑄成形而得。本發明亦關於一種製造此等粒狀物質之方法。

包含陶瓷類硬質材料或者陶瓷材料的、經注射模鑄成形而得之成形組件，可經由將各別所需之材料予以注射模鑄成形，移除黏合劑，然後煅燒而得，此等製備方法已廣泛地揭示於文獻中，例如，EPA's 0 413 231，0 444 475，0 446 708以及0 465 940。

該用於注射模鑄成形中之粒狀物質，係藉由混合，例如：捏合，一種硬質材料相和一種金屬成份以及一種有機黏合劑而得。本發明中之金屬成份，通常包含一種黏合金屬，其可使硬質材料相之粒子彼此間之黏附情形更佳，直至目前為止，在與有機黏合劑混合之前，金屬成份與硬質材料相間皆需彼此先予混合，以獲得粒子分布更為均勻之粒狀物質，以及，舉例而言，避免黏合劑"凹洞"之形成。此等預混通常係利用研磨，例如球磨，而進行，研磨期間係添加至少一種例如醇類之溶劑，此等需要預混之方法，係揭示於，例如，EP-B 0 443 048以及EP -B 0 516 165，研磨過程中所產生之熱量，會致使較軟成份"放置"於較硬成份上，此等放置效應係描述於，例如，D.R. Moyle發表於粉末冶金術世界協會(Proceeding of 1993 Powder metallurgy World Congress)中之第1244至1247頁中(Japan Society of Powder and Powder metallurgy World

五、發明說明(2)

Congress)。

前述方法之缺點，在於其為製得非常均勻的注射模鑄成形方法中所用之粒狀物質衍生出之可觀費用，尤其是各成份預混之所需，其通常係於，例如球磨機中，研磨48小時。

本發明目的之一，在於提供一種製造用於注射模鑄成形方法中的粒狀物質之方法，其係為技術上較不複雜、然卻可提供可供比較之良好效果，而粒狀物質之均勻度以及由此而得的成形組件之優良材料效果，則應維持於可能之最大值。

申請人發現，此一目的可經由下列製造粒狀物質之方法而達成，於本發明中，至少一種硬質材料相係與金屬粉末以及黏合劑混合，並予造粒，然而，在與黏合劑混合之前，該硬材料相與金屬粉末間並無預混情形發生，該黏合劑具有自20至200 cm³/10分鐘之黏度，較佳係為自30至100 cm³/10分鐘，其係依照DIN 53735之測試法，於195℃下，及於承載量為2.16kg下測得。通常，金屬粉末係為一種黏合金屬粉末，其可使粒子彼此間之黏附效果更佳，而硬質材料相與金屬相，則係分別由許多不同之材料所組成。

除了硬質材料相、金屬成份以及黏合劑之外，該粒狀物質亦可包含供作分散以及表面改良用途之有機添加劑，另外，濕潤劑，塑形劑，或者其它潤滑劑等可於成形期間影響粒狀物質之流變性質之添加劑，亦可混入該粒狀物質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

中。

出乎意料地，使用具有前述指出之黏度之黏合劑，可以使金屬成份及硬質材料相之預混步驟得以省略，此改良點之主要成因在於，此等成份與該高黏度有機黏合劑之混合，造成了混合物之高剪切力，所以，硬質材料相或者金屬成份粒子之黏聚體系經分散或者無法形成，此造成了一種粒狀物質成份間非常均勻之分布，此改良可反映於最終成形組件之相關特性上。利用本發明之方法，亦可改善注射模鑄成形期間粒狀物質之流動性，此代表複雜組件之成形過程極易進行。最後，黏合劑之移除時間亦明顯地減少了。

金屬成份、硬質材料相以及黏合劑之混合，基本上可以任何已知的適當之方法進行，通常，此等成份係於150至200°C下經擠製或者捏合，然後冷卻以及造粒。

可使預混步驟省略之黏合劑為，尤其係為，高黏度之黏合劑，其包含(較佳係由其組成)至少70%之至少一種聚醛類，尤其是至少一種聚甲醛或聚甲醛之均聚物或共聚物。此黏合劑之第一成份之黏度，較佳係自25至50 cm³/10分鐘，其係依照DIN 53735方法，於195°C下及於2.16kg之承載量下測得，同時亦可得到黏合劑之總黏度。至於黏合劑之第二成份，可以使用高達30重量%之另外一種聚合物，較佳係為聚丁二醇甲醛，聚乙烯或聚丙烯，或為至少此兩種聚合物之混合物。本發明中所用之聚丁二醇甲醛較佳具有自6000至8000之相對分子量。可適合本發明目的之具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

有適當黏度之聚甲醛黏合劑，亦如描述於EP 413 231，EP 444 475，EP465 940中者。粒狀材料中黏合劑之體積比，較佳係自30至70%。

較佳具體實施例所例示之方法，係其中所使用之硬質材料為至少一種硼或者過渡金屬，尤其係為一種週期表中第IVa，Va，VIa族元素之碳化物，氮化物或者碳氮化物之粉末，所使用之金屬粉末，較佳係為至少一種選自Fe，Co，Ni，Cr，Mo，W，較佳為Co，Ni或Cr，等元素之元素粉末或者合金粉末。

較佳地，該金屬粉末或者硬質材料或者此兩者，係具有少於40 μ m之中間值粒子大小，較佳係為少於20 μ m。

本發明中亦提供一種藉由注射模鑄成形而製造成形組件之方法，其中，經由上面描述之方法所製成之粒狀材料，係經成形，接著進行移除黏合劑，並經煅燒而成。該注射模鑄之組件之成形，可藉由將粒狀材料進料於習知之螺旋機、或者柱塞式注射模鑄機等裝置中，然後於，一般為170至200 $^{\circ}$ C之溫度下，以及200至2000 $^{\circ}$ C之壓力下進行之。成形粗坯中黏合劑之移除，較佳係於含酸之氛圍中進行，該酸較佳為草酸，或為三氟硼酸，尤其是對上面描述之聚甲醛行黏合劑而言。對其餘黏合劑而言，其它之黏合劑之移除條件或更為合適。最後，該煅燒步驟較佳係於惰性氣體氛圍中，且於低的氣體氛圍中或者於低氣壓下進行。在部份適當之實例中，煅燒步驟可於超大氣壓惰性氣體壓力下進行。煅燒條件必須符合不同情況之個例而定，

五、發明說明 (5)

因爲其對於正確地安定成形組件中之碳含量而言相當重要。

本發明之實例

在本發明之一項實例中，係將下列成份之混合物，置於一可加熱之捏合機中：8800克之粉狀WC，其中係已攪入0.1重量%之NbC，且具有 $20\mu\text{m}$ 之中間值粒子大小；1200克之粉狀Co，其具有 $2.2\mu\text{m}$ 之中間值粒子大小；40克之聚乙二醇，其具有約800之平均分子量；35克之聚丁二醇甲醚，其具有約30,000之平均分子量；850克之聚甲醚，其中包含2重量%之丁二醇甲醚。此混合物係於 175°C 下熔化，並且均質化1小時，接著冷卻並予造粒，該粒狀材料具有依照DIN 53735方法，於 190°C 下及於10kg之承載量下測得之 $27\text{ cm}^3/10$ 分鐘之熔流指數。

該粒狀材料接著係經注射模鑄，以製成成形組件，然後於草酸/氮氣氛圍中，於 140°C 下，進行黏合劑之移除，該成形粗坯因而成爲整體而言更深1公釐中不含黏合劑者。煅燒係於惰性氣體氛圍中，於 1450°C 之溫度下進行，以使該成形組件具有 14.3 g/ml 之密度，以及均勻之微觀結構。黏合劑中並無“湖”之形成，且無WC粒子之凝聚體存在，對經燒過之樣本而言，依照DIN 3327方法所測得之三點彎曲強度係爲2200 MPa。

比較實例1

在比較實例中，係將下列成份之混合物，置於一可加熱之捏合機中：8800克之粉狀WC，其中係已攪入0.1重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

之NbC，且具有 $20\mu\text{m}$ 之中間值粒子大小；1200克之粉狀Co，其具有 $2.2\mu\text{m}$ 之中間值粒子大小；600克之褐煤酯蠟，其具有一相當低的、無法測定出熔流指數之黏度；60克之低密度聚乙烯(LDPE)。此混合物係於 120°C 下熔化，並且均質化1小時，接著冷卻並予造粒，該粒狀材料具有依照DIN 53735方法，於 140°C 下及於2.16kg之承載量下測得之 $21\text{ cm}^3/10$ 分鐘之熔流指數。

該粒狀材料接著係經注射模鑄，以製成成形組件，隨後之黏合劑移除步驟係依下列方式進行：以兩步驟方式加熱該成形組件，首先係於 350°C 下，於流速為10 K/h之氮氣氛圍中加熱，其次係於 650°C 下，於流速為50 K/h之減壓氛圍中(最大壓力為0.7毫巴)加熱；維持此溫度約1小時；冷卻之。該不含黏合劑之成形組件接著係於惰性氣體氛圍中，於 1450°C 之溫度下，進行煅燒，以使該成形組件具有13.9 g/ml之密度。其微觀結構並不夠均勻：黏合劑中之“湖”以及孔隙於顯微照片中清晰可見，對經燒過之樣本而言，依照DIN 3327方法所測得之三點彎曲強度僅為1530 MPa。

比較實例2

在此比較實例中，首先係將88重量%之粉狀WC，以及12重量%之粉狀Co，置於醇類中，並於球磨機中進行研磨48小時，此粉狀混合物接著係經乾燥，且依上述實例中所揭示之本發明方法，使用其它本文中所指出之成份，進行粒狀材料加工。該粒狀材料具有依照DIN 53735方法，於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

190°C下及於21.6kg之承載量下測得之16 cm³/10分鐘之熔流指數。

該粒狀材料接著係依上述實例中所揭示之本發明方法，進行注射模鑄。所得的成形組件粗坯，隨後係於與上例所使用之相同條件下，進行黏合劑之移除，然黏合劑之移除速率僅為0.5 mm/小時。煅燒所得之成形組件，其微觀結構與性質，大致上與上述實例中使用本發明方法所得之成形組件相同。

比較實例2顯示，本發明方法可不使預混步驟省去，然卻仍可製造具有良好強度、另外可使黏合劑之移除更為容易之均勻成形組件。更有利的是，根據本發明方法所製出之粒狀材料具有較好之流動性，其使得複合組件之成形更為容易。另一方面，比較實例1顯示，在將目前為止所知黏合劑之預混步驟省去之例子中，成形組件之均勻度以及強度皆會有值得考慮之缺點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

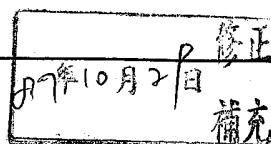
四、中文發明摘要(發明之名稱： 製造粒狀物質及由硬金屬材料或金屬陶瓷製造成)
形組件之方法

一種製造粒狀物質之方法，其中，至少一種硬質材料相係與金屬粉末以及黏合劑混合，並經過造粒，然在與黏合劑混合之前，該硬材料相與金屬粉末間並無預混情形發生，該黏合劑具有自20至200 cm³/10分鐘之黏度，較佳係為自30至100 cm³/10分鐘，其係依照DIN 53735之測試法於195°C下測得，而其承載量為2.16kg。

英文發明摘要(發明之名稱：

)
PROCESS FOR PRODUCING GRANULAR
MATERIAL AND SHAPED PARTS FROM
HARD METAL MATERIALS OR CERMET
MATERIALS

In a process for producing granular material in which at least one hard material phase is mixed with a metal powder and a binder and granulated, no premixing of the hard material phase and the metal powder takes place before mixing with the binder and the binder has a viscosity of from 20 to 200 cm³/10 min, preferably from 30 to 100 cm³/10 min, in accordance with DIN 53735 at 195°C and a load of 2.16 kg.



六、申請專利範圍

397726

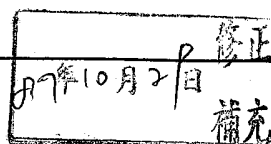
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

1. 一種製造粒狀物質之方法，其中，至少一種硬質材料相係與金屬粉末以及黏合劑混合，並經過造粒，然在與黏合劑混合之前，該硬材料相與金屬粉末間並無預混情形發生，該黏合劑具有自 20 至 200 $\text{cm}^3/10$ 分鐘之黏度，其係依照 DIN 53735 之方法，於 195°C 下，及於承載量為 2.16kg 時測得，且其中該黏合劑包含：
 - a) 自 70 至 100 重量 % 之至少一種選自由聚甲醛或者聚甲醛之均聚物或共聚物所組成之群之聚醛類，其中此 (a) 成份具有自 25 至 50 $\text{cm}^3/10$ 分鐘之黏度，其係依照 DIN 53735 方法，於 195°C 下及於 2.16kg 之承載量下測得，以及
 - b) 自 0 至 30 重量 % 之聚丁二醇甲醛，其具有自 6000 至 8000 之相對分子量，聚乙烯或聚丙烯，或其混合物，且其中粒狀材料中黏合劑之體積比例，係自 30 至 70 %。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之硬質材料，係為至少一種硼或者過渡金屬，尤其係為一種週期表中第 IVa, Va, VIa 族元素之碳化物，氮化物或者碳氮化物粉末。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所使用之金屬粉末係為至少一種選自 Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, 較佳為 Co, Ni 或 Cr 等元素之元素粉末或者合金粉末。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該硬質材料



六、申請專利範圍

397726

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

1. 一種製造粒狀物質之方法，其中，至少一種硬質材料相係與金屬粉末以及黏合劑混合，並經過造粒，然在與黏合劑混合之前，該硬材料相與金屬粉末間並無預混情形發生，該黏合劑具有自 20 至 200 $\text{cm}^3/10$ 分鐘之黏度，其係依照 DIN 53735 之方法，於 195°C 下，及於承載量為 2.16kg 時測得，且其中該黏合劑包含：
 - a) 自 70 至 100 重量 % 之至少一種選自由聚甲醛或者聚甲醛之均聚物或共聚物所組成之群之聚醛類，其中此 (a) 成份具有自 25 至 50 $\text{cm}^3/10$ 分鐘之黏度，其係依照 DIN 53735 方法，於 195°C 下及於 2.16kg 之承載量下測得，以及
 - b) 自 0 至 30 重量 % 之聚丁二醇甲醛，其具有自 6000 至 8000 之相對分子量，聚乙烯或聚丙烯，或其混合物，且其中粒狀材料中黏合劑之體積比例，係自 30 至 70 %。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之硬質材料，係為至少一種硼或者過渡金屬，尤其係為一種週期表中第 IVa, Va, VIa 族元素之碳化物，氮化物或者碳氮化物粉末。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所使用之金屬粉末係為至少一種選自 Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, 較佳為 Co, Ni 或 Cr 等元素之元素粉末或者合金粉末。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該硬質材料

六、申請專利範圍

- 相及/或金屬粉末係具有少於40微米之中間值粒子大小。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中之中間值粒子大小係小於20微米。
 6. 一種藉由注射模鑄成形而製造成形組件之方法，其中，根據申請專利範圍第1或2項之方法所製成之粒狀材料，係經成形，接著進行黏合劑移除，並經煅燒而成。
 7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該黏合劑之移除，係於包含酸之氛圍中進行。
 8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中之酸為草酸或三氟硼酸。
 9. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該煅燒步驟係於惰性氣體氛圍中，於低的氣體氛圍中或者於減壓下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂