

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74518 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03663

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2001 (30.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 695.4 4. April 2000 (04.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MESSER GRIESHEIM GMBH** [DE/DE];

Frankfurt Airport Center 1, C9, Hugo-Eckener-Ring,
60547 Frankfurt (DE). **UHDE HOCHDRUCKTECH-
NIK GMBH** [DE/DE]; Buschmuehlenstrasse 20, 58093
Hagen (DE).

(72) Erfinder; und

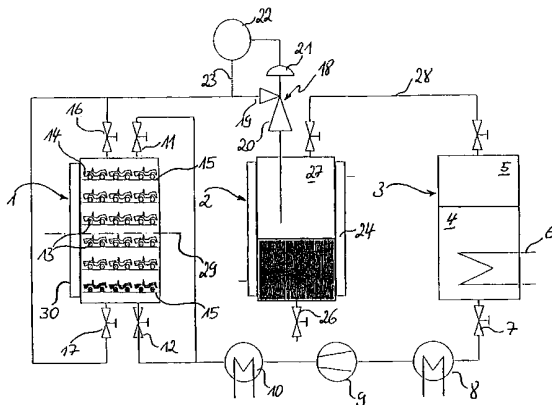
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BERGER, Thomas**
[DE/DE]; Kantstrasse 32, 45219 Essen (DE). **DIERKES,**
Heribert [DE/DE]; Bungstockstrasse 26, 58093 Hagen
(DE). **COHRT, Henri** [DE/DE]; Marschalstrasse 2 a,
35444 Biebertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPONENT BY MEANS OF A POWDERY STARTING MATERIAL AND EXTRACTOR SUITABLE THEREFORE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BAUTEILS AUS PULVERFÖRMIGEM AUSGANGSMATERIAL UND DAFÜR GEEIGNETER EXTRACTOR



(57) Abstract: According to a known method for producing a component by means of a powdery starting material, powder is mixed with auxiliaries comprising binding agents, whereby a free-flowing mass is produced. A green body is produced from the mass by means of powder injection moulding. A portion of the auxiliaries is extracted by heating the green body in a container and exposing said body to a stream of solvents. The green body is sintered, whereby the component is produced. The aim of the invention is to enable fast and gentle extraction for releasing green bodies which are produced by means of powder injection moulding. According to the invention, the extraction comprises a heating-up phase during which the temperature of the green body is permanently or gradually increased and the green body is overflowed by a solvent in the form of a compressed, supercritical treatment gas. An extractor that is suitable for carrying out said method is characterised by a pressure sealed housing that is provided with at least one lateral limiting wall and encloses a treatment chamber for receiving a carrier element which is loaded with a plurality of green bodies. Said housing is provided with a lock-up load and removal opening for the green bodies. Said opening is configured in the lateral limiting wall as a passage for the carrier element.

(57) Zusammenfassung: Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pulverförmigem Ausgangsmaterial wird Pulver mit Hilfsstoffen, umfassend Bindemittel, unter Bildung einer fließfähigen Masse vermischt, ein Grünkörper aus der Masse durch Pulverspritzgießen erzeugt, ein Teil der Hilfsstoffe extrahiert, indem

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/74518 A2



GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

der Grünkörper in einem Behälter erwärmt und einem Lösungsmittel-Strom ausgesetzt wird, und der Grünkörper unter Bildung des Bauteils gesintert. Um hiervon ausgehend, eine rasche und gleichzeitig schonende Extraktion zur Entbinderung von Grünkörpern, die durch Pulverspritzgießen erzeugt sind, zu ermöglichen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass die Extraktion eine Aufheizphase umfasst, während der die Temperatur des Grünkörpers stetig oder schrittweise erhöht und der Grünkörper von einem Lösungsmittel in Form eines verdichteten, überkritischen Behandlungsgases umströmt wird. Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Extraktor zeichnet sich durch ein druckdichtes, mindestens eine seitliche Begrenzungswand aufweisendes Gehäuse aus, das einen Behandlungsraum für die Aufnahme eines mit einer Vielzahl von Grünkörpern beladenen Trägerelements umschließt, und das eine verschließbare Belade- und Entnahmeöffnung für die Grünkörper aufweist, die als Durchlass für das Trägerelement in der seitlichen Begrenzungswand ausgebildet ist.

Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pulverförmigem Ausgangsmaterial und dafür geeigneter Extraktor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pulverförmigem

5 Ausgangsmaterial, durch Vermischen des Ausgangs-Pulvers mit Hilfsstoffen, umfassend Bindemittel, unter Bildung einer fließfähigen Masse, Erzeugen eines Grünkörpers aus der Masse durch Pulverspritzgießen, Extraktion eines Teils der Hilfsstoffe, indem der Grünkörper in einem Behälter erwärmt und einem Lösungsmittel-Strom ausgesetzt wird, und Sintern des Grünkörpers unter Bildung des Bauteils.

10

Weiterhin betrifft die Erfindung einen Extraktor zur Durchführung des Verfahrens.

Das Pulverspritzgießen wird vorwiegend zur Herstellung geometrisch komplexer Bauteile in hohen Stückzahlen eingesetzt. Vorallem mechanisch schwierig zu bearbeitende

15 Werkstoffe, wie z.B. Hartmetalle, Keramiken und Graphit, sind mit diesem Verfahren leicht zu verarbeiten.

Der Verfahrensablauf beim Pulverspritzgießen ist in der Produktinformationsschrift

„Pulvermetallurgisches Spritzgießen – ein fortschrittliches Fertigungsverfahren“ der Schunk

20 Sintermetalltechnik GmbH (Druckvermerk: 52.02/1996) beschrieben. Danach lässt sich das Pulverspritzgießen in mehrere Schritte gliedern. Pulverförmiges Ausgangsmaterial – in der Regel handelt es sich dabei um metallisches oder keramisches Pulver oder um Graphit - wird in einem ersten Verfahrensschritt mit thermoplastischen Binde- und Plastifizierungsmitteln zu einer fließfähigen Masse vermischt. Diese Masse lässt sich auf

25 Spritzgießmaschinen zu einer endkonturnahen Grünkörper verarbeiten. Zur Entfernung der Binde- und Plastifizierungsmittel aus dem Grünkörper wird dieser in einem weiteren Verfahrensschritt einer sogenannten Extraktion oder einer Pyrolyse unterzogen. Bei der Extraktion werden die genannten Hilfsstoffe chemisch in einem Lösungsmittel gelöst und aus dem Grünkörper ausgetragen, während sie bei der Pyrolyse thermisch zersetzt

30 werden. Der dabei entstehende Bräunling wird im nächsten Verfahrensschritt zu einem Metall-, Keramik- oder Graphitkörper gesintert.

2

- Die Binde- und Plastifizierungsmittel erleichtern nicht nur die Verarbeitung der Masse, sondern sie verleihen dem Grünkörper auch die für seine Weiterverarbeitung erforderliche Formstabilität. Damit der Grünkörper seine Form beibehält, muss der Entzug dieser Hilfsstoffe allmählich und schonend erfolgen. Dies gilt vorallem bei der Extraktion der
- 5 Binde- und Plastifizierungsmittel von durch Pulverspritzgießen erzeugten Grünkörpern. Denn die Grünkörper werden bei diesem Verfahren in der Regel vor der Extraktion der Hilfsstoffe entformt und werden daher ungestützt – frei stehend oder zum Beispiel in einem Sandbett liegend - dem Lösungsmittel-Strom ausgesetzt. Daher werden solche Bindemittelsysteme eingesetzt, die bei Raumtemperatur fest sind und die den Grünkörpern
- 10 die erforderliche Formstabilität bei dieser Temperatur verleihen können. Der Entzug der Binde- und Plastifizierungsmittel durch Pyrolyse dauert – je nach Wandstärke des Grünkörpers - mehrere Tage; und auch bei der Extraktion durch Lösungsmittel sind lange Behandlungszeiten erforderlich. Darüberhinaus sind Lösungsmittel und die Abbauprodukte gebräuchlicher Bindersysteme teilweise umweltbelastend.
- 15 Für die Durchführung einer Extraktion werden eine Vielzahl der zu entbindernden Grünkörper in einen Extraktionsbehälter in Form eines Bades eingebracht und mit dem Extraktionsmittel behandelt.
- 20 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Extraktion von Bindemitteln anzugeben, das eine rasche und gleichzeitig schonende Entbinderung von Grünkörpern, die durch Pulverspritzgießen erzeugt sind, ermöglicht.
- Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen zur Durchführung des Verfahrens
- 25 geeigneten Extraktor anzugeben.
- Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Extraktion eine Aufheizphase umfasst, während der die Temperatur des Grünkörpers stetig oder schrittweise erhöht und
- 30 der Grünkörper von einem Lösungsmittel in Form eines verdichteten, überkritischen Behandlungsgases umströmt wird.

3

Für die Extraktion der Hilfsstoffe aus dem Grünkörper wird ein Lösungsmittel in Form eines überkritischen Behandlungsgases eingesetzt. Das Behandlungsgas umströmt den Grünkörper, löst dabei Hilfsstoffe - wie Bindemittel und Plastifizierungsmittel - , die anschließend mit dem Behandlungsgas aus dem Behälter ausgetragen werden. Dabei
5 wird der Grünkörper durch das Entfernen der Hilfsstoffe zunehmend porös, so dass das Behandlungsgas auch die porösen Bereiche des Grünkörpers durchströmen kann. Bei dem Behälter handelt es sich hier um einen sogenannten Extraktor, in dem ein Überdruck erzeugt werden kann.

10 Das als Lösungsmittel eingesetzte überkritische Behandlungsgas zeichnet sich durch eine hohe Dichte aus, was wiederum die Lösungsmittelwirkung für die aus dem Grünkörper zu lösenden Hilfsstoffe verbessert. Die hohe Dichte wird dadurch erreicht, dass das überkritische Behandlungsgas in einem Temperatur-Druck-Regime oberhalb seiner spezifischen kritischen Temperatur- und Druckwerte gehalten wird.

15

Die Extraktion umfasst eine Aufheizphase, während der die Temperatur des Grünkörpers, und damit einhergehend auch die Temperatur des ihn umströmenden Behandlungsgases, erhöht wird. Die Temperaturerhöhung erfolgt kontinuierlich oder in Schritten. Die besondere Wirkung dieser Verfahrensweise wird im folgenden näher erläutert:

20

Die im Grünkörper enthaltenden Hilfsstoffe liegen im allgemeinen in unterschiedlichen Fraktionen vor, die sich zum Beispiel in ihren thermischen Eigenschaften - wie ihrer Schmelztemperatur - oder in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften - wie ihrer Löslichkeit im Behandlungsgas - unterscheiden können. Eine aus dem Grünkörper
25 durch Lösung in einem Behandlungsgas entfernte oder eine durch Erhitzen verflüssigte Hilfsstoff-Fraktion trägt zur Formstabilität des Grünkörpers nicht mehr bei. Durch ein langsames Erhöhen der Temperatur des Grünkörpers während der Extraktion wird erreicht, dass die Hilfsstoff-Fraktionen entsprechend ihrer Löslichkeit im Behandlungsgas und ihrer Schmelztemperatur nacheinander aus dem Grünkörper entfernt werden.

30 Zunächst werden die bei geringerer Temperatur löslichen Hilfsstoff-Fraktionen extrahiert, und mit zunehmender Temperatur die schwerer Löslichen. Dabei werden die Hilfsstoff-

Fraktionen idealerweise durch Lösung im Behandlungsgas entfernt, bevor deren jeweilige Schmelztemperatur erreicht ist.

Die Löslichkeit der Hilfsstoffe im überkritischen Behandlungsgas nimmt mit der Temperatur zu. Im Fall einer Extraktion bei niedriger Temperatur würde die Beseitigung der Hilfsstoffe daher lange Zeiten erfordern, andererseits ginge im Fall einer Extraktion bei hoher Temperatur durch rasche Beseitigung oder Erweichung der Hilfsstoffe die Formstabilität des Grünkörpers verloren. Erst die allmähliche (stetige oder schrittweise) Temperaturerhöhung ermöglicht eine schonende und gleichzeitig rasche Beseitigung der Hilfsstoffe aus dem Grünkörper.

Wesentliche Voraussetzung dafür ist der Einsatz von bei Raumtemperatur festen Bindemittelsystemen, die eine derartige allmähliche Temperaturerhöhung erlauben, ohne dass der Grünkörper seine Formstabilität verliert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher insbesondere für die Extraktion von Binde- und Plastifizierungsmittel aus solchen Grünkörpern vorteilhaft einsetzbar, die durch Pulverspritzgießen erzeugt worden sind und die in der Regel während der Extraktion entformt und ungestützt vorliegen, eine ausreichende Formstabilität somit aus sich selbst heraus gewährleisten müssen.

Die Temperaturführung während der Extraktion hängt im wesentlichen von den thermischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten Hilfsstoffe sowie von den geometrischen Abmessungen des Grünkörpers ab. Als günstig hat es sich erwiesen, in der Aufheizphase eine Aufheizrate im Bereich von 0,1°C/min und 5 °C/min, vorzugsweise im Bereich von 0,5°C/min und 2 °C/min, einzustellen. Mit einer Aufheizrate in diesem Bereich wird im allgemeinen eine rasche und schonende Extraktion der Hilfsstoffe erreicht.

Dies gilt gleichermaßen für eine Verfahrensweise, bei der in der Aufheizphase die Temperatur des Grünkörpers im Bereich zwischen 20 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 30 °C und 130 °C erhöht wird. An die Aufheizphase kann sich eine Haltephase anschließen, während der der Grünkörper bei erhöhter Temperatur gehalten wird. Aus Gründen der Erhaltung einer ausreichenden mechanischen Stabilität wird die Extraktion im

allgemeinen so geführt, dass ein für das anschließende Sintern unschädlicher Rest an Hilfsstoffen im Grünkörper verbleibt.

Die Wirkung des Behandlungsgases hinsichtlich der Entfernung der Hilfsstoffe wird
5 verbessert, wenn dem Behandlungsgas eine erste Strömungsrichtung vorgegeben wird, wobei der Grünkörper während der Aufheizphase von dem Behandlungsgas in erster Strömungsrichtung umströmt wird, und die Strömungsrichtung im Verlauf der Aufheizphase mindestens einmal geändert wird. Dies lässt sich durch die hohe Dichte des überkritischen Behandlungsgases, die im Bereich der spezifischen Dichte der zu
10 extrahierenden Hilfsstoffe liegt, erklären. Bedingt durch die Temperaturerhöhung verändert sich im Verlauf der Aufheizphase das Dichteverhältnis von Behandlungsgas und der zu extrahierenden Hilfsstoffe. Zu Beginn der Aufheizphase, also bei niedrigen Temperaturen, ist die Dichte des Behandlungsgases höher als die der Hilfsstoffe. Vorzugsweise wird der Grünkörper dabei von unten nach oben umströmt, so dass das Behandlungsgas die
15 Hilfsstoffe leicht nach oben verdrängen und aus dem Extraktor austragen kann.

Es wird somit eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der der Grünkörper in einem ersten zeitlichen Abschnitt der Aufheizphase von unten nach oben, und in einem zweiten zeitlichen Abschnitt der Aufheizphase von oben nach unten vom Behandlungsgas
20 umströmt wird. Denn nach einer Umkehrung der Dichteverhältnisse bei höherer Temperatur werden die Hilfsstoffe von dem nunmehr von oben nach unten strömenden Behandlungsgas wirksamer aus dem Grünkörper und aus dem Extraktor entfernt. Die Temperatur, ab der eine Umkehrung des Dichteverhältnisses eintritt, hängt vom Innendruck im Extraktor ab.

25

Die Dauer der Extraktion insgesamt richtet sich im wesentlichen nach der Wandstärke des Grünkörpers. Als günstig hat es sich erwiesen, die Behandlungsdauer des Grünkörpers im Bereich von einer Stunde bis drei Stunden einzustellen.

30 Zum Einsatz als Behandlungsgas im Sinn der Erfindung haben sich Propan, Lachgas oder Kohlendioxid besonders bewährt. Diese Behandlungsgase zeichnen sich durch gute

Lösungsmittleigenschaften für die üblichen Bindemittel und Plastifizierungsmittel aus; sie sind preiswert und verhältnismäßig einfach zu handhaben.

Es hat sich als günstig erwiesen, die Hilfsstoffe zu extrahieren, während der Grünkörper

- 5 auf einem Träger aus einem porösen Material aufliegt. Für den Fall, dass flüssige Hilfsstoffe aus dem Grünkörper austreten, können diese vom porösen Träger-Material adsorbiert oder absorbiert, und dadurch eine Verschmutzung oder Beschädigung des Extraktors oder anderer Grünkörper verhindert werden. Der Träger kann beispielsweise in Form einer Platte aus poröser Keramik oder aus porösem Sintermetall ausgebildet sein.

10

Die oben angegebene technische Aufgabe wird hinsichtlich des Extraktors gelöst, indem dieser ein druckdichtes, mindestens eine seitliche Begrenzungswand Gehäuse aufweist, das einen Behandlungsraum für die Aufnahme eines mit einer Vielzahl von Grünkörpern beladenen Trägerelements umschließt, der mit mindestens einem Einlass für ein

- 15 Behandlungsgas und mit mindestens einem Auslass für ein Abgas versehen ist, und der eine verschließbare Belade- und Entnahmeöffnung für die Grünkörper aufweist, die als Durchlass für das Trägerelement in der seitlichen Begrenzungswand ausgebildet ist.

Dadurch, dass die Belade- und Entnahmeöffnung als Durchlass für das Trägerelement

- 20 ausgebildet ist, kann das gesamte Trägerelement durch diese Öffnung in den Extraktor eingebracht und auch wieder entnommen werden. Die Grünkörper können bereits vor dem Beladen des Extraktors auf dem Trägerelement angeordnet sein. Nach Abschluss der Extraktion werden die Grünkörper mitsamt dem Trägerelement aus dem Extraktor entnommen und können auf dem Trägerelement aufliegend einer

- 25 Weiterverarbeitungsvorrichtung – wie etwa einem Sinterofen zugeführt werden.

Da die Entnahmeöffnung in der seitlichen Begrenzungswand ausgebildet ist, kann das Trägerelement durch im wesentlichen horizontale Verschiebung, also ohne Überwindung größerer Höhenunterschiede, in den Extraktor eingebracht werden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Extraktors ist das Gehäuse als stirnseitig geschlossener Hohlzylinder ausgebildet ist, wobei die Belade- und

Entnahmeöffnung im Bereich der einen Stirnseite vorgesehen ist. Die beiden Stirnseiten bilden dabei seitliche Begrenzungswände im Sinne der Erfindung, wovon mindestens im Bereich der einen Stirnseite die Belade- und Entnahmeöffnung vorgesehen ist. Ein Zylinder mit kreisförmigem Querschnitt ist als Druckbehälter besonders gut geeignet.

- 5 Dabei trägt der Zylindermantel zur seitlichen Begrenzung des Behandlungsraums bei und er bildet gleichzeitig die obere und untere Begrenzungswand.

- Eine weitere Verbesserung ergibt sich, wenn der Behandlungsraum mindestens zwei Einlässe und mindestens zwei Auslässe aufweist. Ein derart modifizierter Extraktor ist
10 insbesondere für einen Einsatz bei der weiter oben beschriebenen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet, bei dem die Strömungsrichtung während der Extraktion umgekehrt wird.

- Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Zeichnung
15 näher erläutert. Als einzige Figur zeigt

Figur 1 eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in schematischer Darstellung.

- 20 Die in **Figur 1** dargestellte Vorrichtung dient zur Extraktion (im folgenden auch als Entbinderung bezeichnet) von Grünkörpern unter Einsatz von überkritischem Kohlendioxid. Das Kohlendioxid wird dabei im Kreislauf geführt. Die Vorrichtung umfasst einen Extraktor 1, einen Separator 2, und einen CO₂-Tank 3 für die Aufnahme von Kohlendioxid.

- 25 Im CO₂-Tank 3 liegt das Kohlendioxid in einer Flüssigphase 4 und in einer Gasphase 5 vor. Zur Verflüssigung des Kohlendioxids ist innerhalb des CO₂-Tanks 3 ein Kondensator 6 vorgesehen. Vom CO₂-Tank 3 führt eine Gasleitung über einen Auslass 7, einen Unterkühler 8, eine CO₂-Pumpe 9 und einen Wärmetauscher 10 wahlweise zu einem oberen Einlass 11 und zu einem unteren Einlass 12 des Extraktors 1.

30

Der Extraktor 1 weist die Form eines Hohlzylinders auf, wobei in der Darstellung von Figur 1 die Zylinderachse 29 in der Horizontalen verläuft. Im Bereich einer der Stirnseiten ist die

Befüll- und Entnahmeöffnung vorgesehen, die mittels einer Klappe 30 druckdicht verschließbar ist. Innerhalb des Extraktors 1 ist ein fahrbares Gestell 15 mit mehreren Zwischenböden vorgesehen, auf denen eine Vielzahl von Grünkörpern 13 zum Entbindern angeordnet sind. Die Grünkörper 13 liegen dabei auf Platten 14 aus porösem Sintermetall auf. Durch die Befüll- und Entnahmeöffnung kann das Gestell 15 in den Extraktor
5 eingebracht und aus diesem entnommen werden.

Innerhalb des Extraktors 1 ist weiterhin eine (in der Figur nicht dargestellte Heizeinrichtung) vorgesehen. In einer alternativen Ausführungsform wird der Extraktor 1 von der Heizeinrichtung umgeben. Der Extraktor ist wahlweise über einen oberen Auslass
10 16 oder einen unteren Auslass 17 und einem Eckventil 18 mit dem Separator 2 verbindbar.

Die Hochdruckseite 19 des Eckventils ist in Figur 1 mit einem kleineren Schenkel gekennzeichnet und die Niederdruckseite 20 mit einem größeren Schenkel. Das Eckventil 18 wird mittels einer Pneumatik 21 und eine Druckregeleinrichtung 22 gesteuert. Die
15 Druckregeleinrichtung 22 ist über eine Druckleitung 23 mit der Hochdruckseite 19 des Eckventils verbunden.

Der Separator 2, in dem Bindemittel und Plastifizierer von gasförmigem Kohlendioxid getrennt werden, ist von einer Temperiereinrichtung umgeben. Die aus dem Kohlendioxid
20 auskondensierenden Bestandteile bilden einen Extrakt 25, der sich im wesentlichen aus Wachsen, Paraffinen und Harzen zusammensetzt und der über einen Stutzen 26 abgelassen werden kann. Der Gasraum 27 oberhalb des Extrakts 25 ist über eine Gasleitung 28 mit der Gasphase 5 des CO₂-Tanks 3 verbunden.

25 Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren zur schonenden Extraktion von Hilfsstoffen aus Grünkörpern unter Einsatz von überkritischem Kohlendioxid anhand Figur 1 näher erläutert:

Der Extraktor 1 wird mit einer Charge von Grünkörpern 14 beladen, indem die zu
30 behandelnden Grünkörper 14 auf dem Gestell 15 außerhalb des Extraktors 1 angeordnet werden und das Gestell anschließend horizontal in den Extraktor 1 eingeschoben wird.

- Bei den Grünkörpern handelt es sich um Gießteile, die aus einem Gemisch von Carbonyl-Eisenpulver und Hilfsstoffen, wie Bindemittel und Plastifizierungsmittel durch Pulverspritzgießen hergestellt worden sind. Die Hilfsstoffe werden im folgenden unter dem Ausdruck „Bindemittel“ zusammengefasst. Bezogen auf das Gesamtgewicht beträgt der Anteil an den Bindemitteln 6 bis 9 Gew.-%. Die verschiedenen Bindemittel-Fractionen sind in unterschiedlichen Mengenverhältnissen enthalten. Die Bindemittel-Fractionen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Schmelztemperatur und ihrer Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid.
- Im CO₂-Tank 3 wird Kohlendioxid bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einem Druck im Bereich von 55 bar bis 60 bar gehalten. Dabei bildet sich ein Phasengleichgewicht unter Bildung der Gasphase 5 und der Flüssigphase 4. Aus der Flüssigphase 4 wird kontinuierlich flüssiges Kohlendioxid entnommen und über den Unterkühler 8 und die CO₂-Pumpe 9 unter einem Druck von 200 bar bis 500 bar als überkritisches Kohlendioxid dem Wärmetauscher 10 zugeführt. In der Regel wird im Extraktor 1 ein Druck von 350 bar eingestellt.
- Die erfindungsgemäße Entbinderung umfasst eine Aufheizphase, während der die Temperatur des durch den Extraktor 1 geleiteten kontinuierlichen Stroms aus überkritischem Kohlendioxid langsam erhöht wird. Die Temperierung des Kohlendioxid-Stroms erfolgt im Wärmetauscher 10. Im Ausführungsbeispiel wird eine schrittweise Temperaturerhöhung gemäß folgender Tabelle eingestellt:

Tabelle 1: Temperaturverlauf beim Extrahieren mit überkritischem CO₂

Nr.	Dauer [min]	Temperatur [°C]
1	25	30
2	15	50
3	15	70
4	15	90
5	20	120

Alternativ zu einer schrittweisen Temperaturerhöhung kann die Temperatur auch kontinuierlich erhöht werden. In einem dementsprechend modifizierten Ausführungsbeispiel wird das überkritische Kohlendioxid durch den Wärmetauscher 10 temperiert, wobei eine kontinuierliche Temperaturerhöhung von 30 °C auf 120 °C bei einer

5 Aufheizrate von 1°C/min eingestellt wird.

Vom Wärmetauscher 10 gelangt der kontinuierliche Strom aus überkritischem Kohlendioxid in den Extraktor 1, umströmt die porösen Grünkörper 14 und löst dabei Bestandteile der darin enthaltenen Bindemittel. Die Menge des einzusetzenden

10 Kohlendioxids hängt von der Masse des zu entbindernden Materials ab. Im Ausführungsbeispiel werden 10 kg überkritisches Kohlendioxid pro Kilogramm des Ausgangsgewichts der Grünkörper eingesetzt.

Die allmähliche Temperaturerhöhung bewirkt eine sukzessive Lösung der

15 unterschiedlichen Bindemittel-Fractionen, so dass eine ausreichende Formstabilität der Grünkörper 14 während der Entbinderung gewährleistet ist. Weiterhin wird eine Verflüssigung von Bindemittel vermieden, indem niedrigschmelzenden Fraktionen bereits aufgelöst sind, bevor deren Schmelztemperatur erreicht ist. Dennoch austretende Flüssigkeit wird durch die porösen Platten 13 aufgesogen.

20 Bedingt durch die Temperaturerhöhung verändert sich im Verlauf der Aufheizphase das Dichteverhältnis von überkritischem Kohlendioxid und der zu extrahierenden Bindemittel. Zu Beginn der Aufheizphase wird daher der Strom aus überkritischem Kohlendioxid vom unteren Einlass 12 zum oberen Auslass 16 geführt. Durch die so vorgegebene

25 Strömungsrichtung werden Bindemittelbestandteile mit einer gegenüber dem überkritischen Kohlendioxid geringeren Dichte nach oben verdrängt und aus dem Extraktor ausgetragen. Nach einer Umkehrung des oben genannten Dichteverhältnisses, die in Abhängigkeit vom gewählten Bindemittelsystem bei einem Innendruck von 350 bar bei einer Temperatur im Bereich von 70 °C bis 90 °C eintritt, wird die Strömungsrichtung

30 geändert, indem der Kohlendioxid-Strom nun vom oberen Einlass 11 zum unteren Auslass 17 geführt wird, so die Bindemittelbestandteile mit nunmehr höherer Dichte leichter über den untern Auslass 17 entfernt werden können.

Anschließend an die Aufheizphase werden die Grünkörper 14 während einer Haltezeit von 20 min auf einer Temperatur von 120 °C gehalten, wobei sie weiterhin von dem überkritischen Kohlendioxid umströmt werden. Die Extraktion wird beendet, wenn nur noch
5 ein Restanteil an Bindemitteln in den Grünkörpern 14 vorhanden ist, der für die Stabilität der Grünkörper 14 bis zum Sintern erforderlich ist. Dieser Restanteil liegt bei ca. 20 Gew-%. Im Ausführungsbeispiel ist die Extraktion somit nach 90 min abgeschlossen.

Die aus dem Extraktor 1 ausgetragenen Bindemittelbestandteile gelangen in den
10 Separator 2 und kondensieren oder kristallisieren dort infolge der Abkühlung durch die Entspannung des Kohlendioxids aus. Das gereinigte Kohlendioxid wird dem CO₂-Tank 3 wieder zugeführt.

Durch Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel und seiner guten
15 und über die Temperierung im Wärmetauscher 10 genau steuerbaren Lösungs- und Transporteigenschaften wird eine Verkürzung der Entbinderungszeiten auf wenige Stunden erreicht. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Wiederverwendung des Extrakts 25 und entlastet damit die Umwelt. Auch das Lösungsmittel Kohlendioxid wird im Kreislauf geführt.

20

Nach der Entbinderung wird die Klappe 30 geöffnet, das Gestell 15 aus dem Extraktor 1 herausgefahren und die darauf angeordneten Grünkörper 14 zur Fertigstellung der gewünschten Bauteile einem (in Figur 1 nicht dargestellten) Sinterofen zugeführt. Der Sinterofen ist ebenfalls für die Aufnahme des Gestells 15 ausgelegt, so dass ein Umlagern
25 der behandelten Grünkörper 14 nicht erforderlich ist. Diese werden anschließend bei einer Temperatur von 1000 °C bis 1350 °C gesintert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pulverförmigem Ausgangsmaterial, durch Vermischen des Pulvers mit Hilfsstoffen, umfassend Bindemittel, unter Bildung
5 einer fließfähigen Masse, Erzeugen eines Grünkörpers aus der Masse durch Pulverspritzgießen, Extraktion eines Teils der Hilfsstoffe, indem der Grünkörper in einem Behälter erwärmt und einem Lösungsmittel-Strom ausgesetzt wird, und Sintern des Grünkörpers unter Bildung des Bauteils, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion eine Aufheizphase umfasst, während der die Temperatur des
10 Grünkörpers (14) stetig oder schrittweise erhöht und der Grünkörper (14) von einem Lösungsmittel in Form eines verdichteten, überkritischen Behandlungsgases umströmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Aufheizphase eine
15 Aufheizrate im Bereich von 0,1°C/min und 5 °C/min, vorzugsweise im Bereich von 0,5°C/min und 2 °C/min, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Aufheizphase die Temperatur des Grünkörpers im Bereich zwischen 20 °C und 150
20 °C, vorzugsweise zwischen 30 °C und 130 °C erhöht wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Behandlungsgas eine Strömungsrichtung vorgegeben, und der Grünkörper (14) während der Aufheizphase von dem Behandlungsgas in Strömungsrichtung
25 umströmt wird, und dass die Strömungsrichtung im Verlauf der Aufheizphase mindestens einmal geändert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper in einem ersten zeitlichen Abschnitt der Aufheizphase von unten nach oben, und in einem
30 zweiten zeitlichen Abschnitt der Aufheizphase von oben nach unten vom Behandlungsgas umströmt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Grünkörpers (14) im Bereich von einer Stunde bis drei
35 Stunden andauert.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Behandlungsgas Propan, Lachgas oder Kohlendioxid eingesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper (14) bei der Extraktion der Hilfsstoffe auf einem Träger aus einem porösen Material aufliegt.
- 10 9. Extraktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, mit einem druckdichten, mindestens eine seitliche Begrenzungswand aufweisenden Gehäuse (1), das einen Behandlungsraum für die Aufnahme eines mit einer Vielzahl von Grünkörpern (14) beladenen Trägerelements (15) umschließt, der mit mindestens einem Einlass (11; 12) für ein Behandlungsgas und mit mindestens einem Auslass (16; 17) für ein Abgas versehen ist, und der eine verschließbare Belade- und Entnahmeöffnung (30) für die Grünkörper (14) aufweist, 15 die als Durchlass für das Trägerelement (15) in der seitlichen Begrenzungswand ausgebildet ist.
- 20 10. Extraktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gehäuse (1) als stirnseitig geschlossener Hohlzylinder ausgebildet ist, wobei die Belade- und Entnahmeöffnung (30) im Bereich der einen Stirnseite vorgesehen ist.
11. Extraktor nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Behandlungsraum mindestens zwei Einlässe (11; 12) und mindestens zwei Auslässe (16; 17) aufweist.

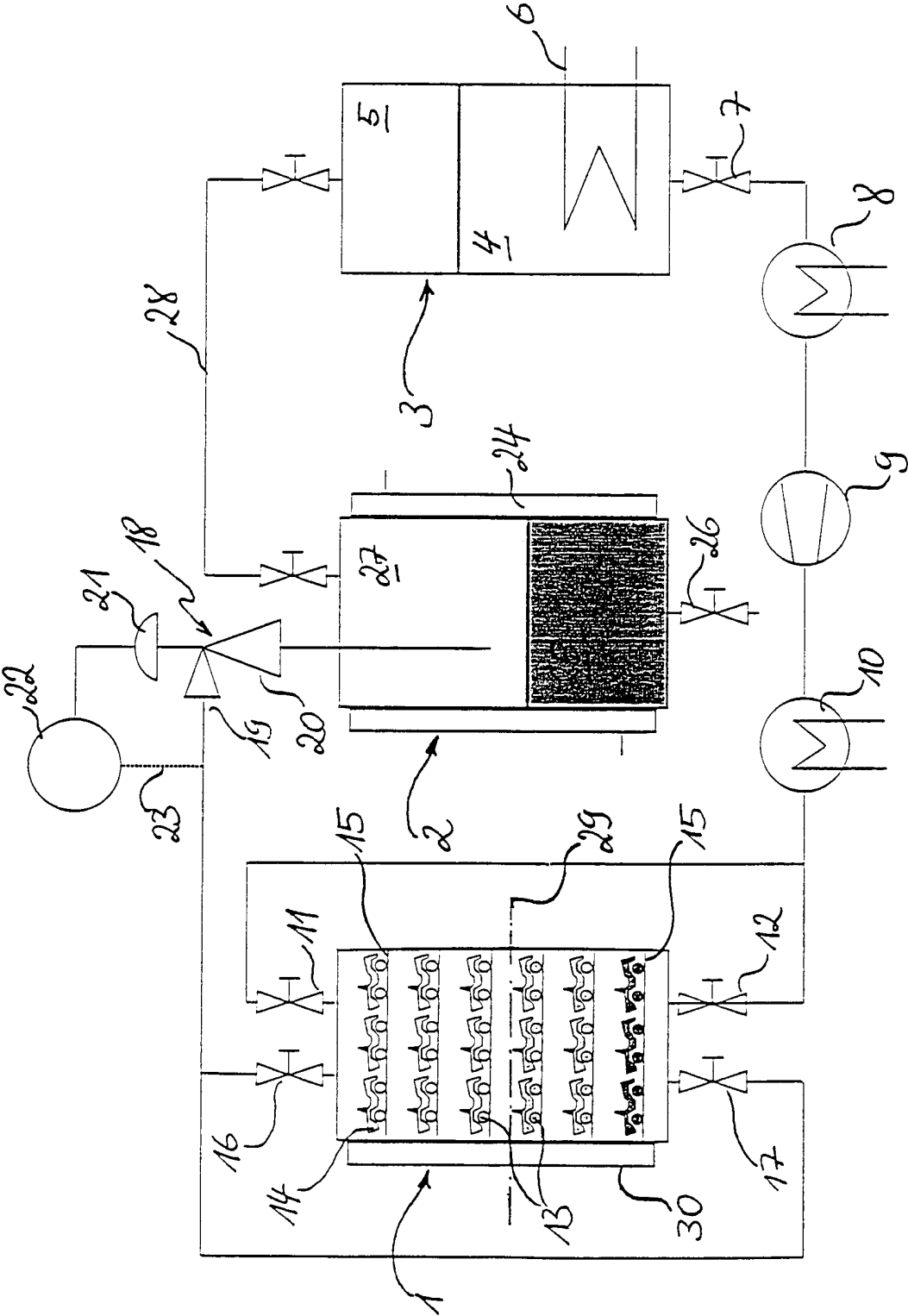


Fig. 1