

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 853 995 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.07.1998 Patentblatt 1998/30

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 3/11**, C22C 1/04,
C22C 1/05, C04B 35/638,
C04B 35/65

(21) Anmeldenummer: **98100066.4**

(22) Anmeldetag: **05.01.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
**Sterzel, Hans-Josef, Dr.
67125 Dannstadt-Schauernheim (DE)**

(30) Priorität: **07.01.1997 DE 19700277**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler
& Partner
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(54) Metalloxide enthaltende Spritzgiessmassen zur Herstellung von Metallformkörpern

(57) Die Formmasse enthält in einem fließfähigen Bindemittel 20 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, eines Pulvers aus einem oder mehreren Metalloxiden und gegebenenfalls nicht mit Wasserstoff reduzierbaren Metallcarbiden und/oder Metallnitriden, wobei mindestens 65 Vol.-% des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 0,5 µm und der Rest des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 1 µm aufweisen, und mindestens 90 Vol.-% des Pulvers aus mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden bestehen. Als mit Wasserstoff reduzierbare Metalloxide werden Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄, NiO, CoO, Co₃O₄, CuO, Cu₂O, Ag₂O, Bi₂O₃, WO₃, MoO₃, SnO, SnO₂, CdO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, Cr₂O₃ oder Gemische davon eingesetzt.

EP 0 853 995 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Metalloxide enthaltende Formmassen, insbesondere Spritzgießmassen, die zur Herstellung von Metallformkörpern geeignet sind, sowie Verfahren zur Herstellung von Metallformkörpern.

5 Bei der Herstellung von kleinen komplexen Metallformkörpern nach dem Pulverspritzgießverfahren werden Metallpulver mit Pulverdurchmessern von 2 bis 40 μm mit einem fließfähigen Bindemittel vermischt und dieses Gemisch, wie bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich, mittels Spritzgießmaschinen unter Drücken bis 2000 bar in eine Form gespritzt. In der Form erstarrt die Spritzgießmasse, üblicherweise, weil die Form eine niedrigere Oberflächentemperatur als die eingespritzte Masse aufweist und das Bindemittel in der Form auf eine Temperatur unterhalb der Glastemperatur oder Schmelztemperatur abgekühlt wird.

10 Sodann wird die Form geöffnet und das geformte Teil entnommen. Aus dem so gebildeten Formling wird danach das Bindemittel entfernt, wobei der Formling nicht deformiert werden sollte. Die Entfernung des Bindemittels kann auf verschiedene Arten erfolgen. Es ist möglich, das zumeist organische Bindemittel durch vorsichtige Temperaturerhöhung über einen längeren Zeitraum thermisch zu zersetzen und so zu entfernen. Das Bindemittel kann auch so aufgebaut sein, daß es teilweise in einem Lösungsmittel löslich ist, und dieser Anteil mit dem Lösungsmittel extrahiert werden kann. Den weiteren Binderanteil zersetzt man dann thermisch, was schneller erfolgen kann als in der ersten Variante, weil nach der Extraktion des löslichen Bindemittelanteils bereits ein offenporöser Körper vorliegt und durch die thermische Zersetzung somit kein Innendruck aufgebaut wird, der den Formling zerstören könnte. Am elegantesten wird das Bindemittel mit einem katalytischen Verfahren entfernt, wobei als Bindemittel z.B. ein Polyacetal verwendet wird, welches unterhalb seiner Schmelztemperatur unter dem Einfluß gasförmiger Säuren ohne Ausbildung einer flüssigen Phase direkt zu gasförmigem Formaldehyd depolymerisiert wird. Dieser Prozess verläuft in den Formlingwänden von außen nach innen, wodurch der gesamte Gasaustausch ebenfalls nur in den bereits porösen Volumenanteilen erfolgen kann, und ebenfalls kein nachteiliger Innendruck aufgebaut werden kann. Dieses Verfahren weist den weiteren Vorteil auf, daß der Entbinderungsprozess unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels erfolgt und der Formling damit seine Dimensionen nicht in nachteiliger Weise ändert. Damit werden sehr dimensionstreue Formkörper erhalten. Die Abweichung der linearen Dimensionen vom Sollmaß beträgt maximal $\pm 0,3\%$, oft weniger. Allerdings werden die Rauhtiefen der Formteile im wesentlichen von der verwendeten Pulvergröße bestimmt, so daß Rauhtiefen R_z von 1 μm nicht unterschritten werden. Zur Herstellung von Teilen mit kleineren Rauhtiefen wären Metallpulver mit geringerem Durchmesser als 2 μm notwendig. Die Herstellung derartiger Metallpulver ist aber extrem teuer bzw. es treten erhebliche Schwierigkeiten beim Umgang mit derartig feinen Metallpulvern auf. Mit absteigender Teilchengröße steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen an, wodurch die Metallpulver chemisch immer reaktiver werden. Unedle Metalle, wie Eisen, Kobalt, Zink oder Nickel werden dabei pyrophor und sind an Luft nicht mehr verarbeitbar.

20 Zudem werden bei der Herstellung von Metallpulvern durch Versprühen von Metallschmelzen Teilchengrößen von 5 μm kaum unterschritten. Oft lassen sich die Metallpulver dabei auch durch Mahlen nicht weiter zerkleinern, weil sie zu duktil sind.

25 Es besteht jedoch eine Nachfrage nach feineren Formmassen zur Herstellung von Metallformkörpern, seitdem es mit neueren Techniken gelingt, immer feinere Formeinsätze für das Spritzgießverfahren herzustellen. Mit dem LIGA-Verfahren werden beispielsweise Werkzeugeinsätze hergestellt, mit denen Teile im Spritzgießverfahren hergestellt werden, die Ausdehnungen im μm -Bereich und Rauigkeiten im Nanometerbereich aufweisen.

30 Im LIGA-Verfahren wird auf eine Grundplatte eine lichtempfindliche Polymerschicht, ein sogenannter Photoresist, aufgebracht und durch eine Maske, welche die zu erzeugenden Strukturen im Querschnitt enthält, belichtet. Die durch die Maske belichteten Anteile der Polymerschicht werden löslich und können deshalb ausgewaschen werden. Die entstandenen Gräben werden galvanisch durch eine Metallschicht aufgefüllt, wonach der übriggebliebene Photoresist aufgelöst wird. Die so erhaltene Metallstruktur kann als Formeinsatz für eine Spritzgießform verwendet werden.

35 Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Formmassen bzw. Spritzgießmassen zur Herstellung von Metallformkörpern, die ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das ihre Verwendung in sehr feinen Formeinsätzen, beispielsweise aus dem LIGA-Verfahren erlaubt. Die so erhaltenen Formkörper sollen in Feinheit und Oberflächengüte den nach dem LIGA-Verfahren hergestellten Formen entsprechen.

40 Die Aufgabe wird gelöst durch Formmassen, enthaltend in einem fließfähigen Bindemittel 20 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, eines Pulvers aus einem oder mehreren Metalloxiden und gegebenenfalls nicht mit Wasserstoff reduzierbaren Metallcarbiden und/oder Metallnitriden, wobei mindestens 65 Vol.-% des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 0,5 μm und der Rest des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 1 μm aufweisen, und mindestens 90 Vol.-% des Pulvers aus mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden bestehen.

45 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß man anstelle der großkörnigen, schlecht zugänglichen und schwer handhabbaren Metallpulver, Metalloxidpulver mit Teilchengrößen unterhalb von 1 μm zur Herstellung der Formmassen verwenden kann. Dabei verformt man die Formmasse oder Spritzgießmasse zu einem Formkörper, entbindert den Formkörper und sintert ihn unter Reduktion der Metalloxide in einer wasserstoffhaltigen, reduzierenden Atmosphäre.

Dabei verwendet man ein Pulver, das zu mindestens 65 Vol.-% eine Teilchengröße von maximal 0,5 μm aufweist,

wobei der Rest des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 1 µm aufweist. Besonders bevorzugt weisen mindestens 80 Vol.-% des Pulvers eine Teilchengröße von maximal 0,5 µm auf. Mindestens 90 Vol.-% des Pulvers bestehen aus mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden, wobei der verbleibende Anteil des Pulvers aus nicht mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden, Metallcarbiden und/oder Metallnitriden besteht.

5 Geeignete Metalloxide sind solche, die mit Wasserstoff reduzierbar und sinterfähig sind, so daß aus ihnen durch Erhitzen unter Wasserstoffatmosphäre bzw. in Gegenwart von Wasserstoff Metallformkörper herstellbar sind. Beispiele von Metallen, deren Oxide verwendet werden können, finden sich in den Gruppen VIB, VIII, IB, IIB, IVA des Periodensystems. Beispiele geeigneter Metalloxide sind Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄, NiO, CoO, Co₃O₄, CuO, Cu₂O, Ag₂O, WO₃, MoO₃, SnO, SnO₂, CdO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, Cr₂O₃. Bevorzugt werden die niederen Oxide eingesetzt, wie Cu₂O anstelle von
10 CuO und PbO anstelle von PbO₂, da die höheren Oxide Oxidationsmittel darstellen, die unter bestimmten Bedingungen beispielsweise mit organischen Bindemitteln reagieren können. Die Oxide können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. So können beispielsweise Reineisenformkörper oder Reinkupferformkörper erhalten werden. Beim Einsatz von Gemischen der Oxide sind beispielsweise Legierungen und dotierte Metalle zugänglich. Beispielsweise werden aus Eisenoxid/Nickeloxid/Molybdänoxid-Gemischen Stahlteile und aus Kupferoxid/Zinnoxid-Gemischen, die
15 noch Zink-, Nickel- oder Bleioxid enthalten können, Bronzen hergestellt. Besonders bevorzugte Metalloxide sind Eisenoxid, Nickeloxid und/oder Molybdänoxid.

Die erfindungsgemäß verwendeten Metalloxide mit einer Teilchengröße von maximal 1 µm, vorzugsweise maximal 0,5 µm, lassen sich nach unterschiedlichen Verfahren, vorzugsweise durch chemische Umsetzungen herstellen. Aus
20 Lösungen von Metallsalzen können beispielsweise die Hydroxide, Oxidhydrate, Carbonate oder Oxalate gefällt werden, wobei die Teilchen gegebenenfalls in Gegenwart von Dispergatoren sehr feinteilig anfallen. Die Niederschläge werden abgetrennt und durch Waschen auf eine möglichst hohe Reinheit gebracht. Durch Erhitzen werden die gefällten Teilchen getrocknet und bei erhöhten Temperaturen zu den Metalloxiden umgesetzt.

Es ist auch möglich, direkt in einem Schritt zu sehr feinteiligen Metalloxiden zu kommen. So werden beispielsweise durch Verbrennen von Eisenpentacarbonyl mit Sauerstoff extrem feine, kugelförmige Eisenoxidteilchen mit spezifischen
25 Oberflächen von bis zu 200 m²/g erhalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxide bzw. mindestens 65 Vol.-% des Pulvers weisen vorzugsweise eine BET-Oberfläche von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 7 m²/g auf.

Neben den mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden können auch weitere beim Sintern nicht reduzierbare Metallverbindungen, wie nicht mit Wasserstoff reduzierbare Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride vorliegen. Bei-
30 spiele für Oxide sind dabei ZrO₂, Al₂O₃ und TiO₂. Beispiele für Carbide sind SiC, WC oder TiC. Ein Beispiel eines Nitrids ist TiN.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäß in den Formmassen eingesetzte Pulver mindestens 90 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%, bezogen auf das Pulver, an mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden auf. Wenn nicht mit Wasserstoff reduzierbare Metalloxide, Metallcarbide und/oder Metallnitride verwendet werden, so lie-
35 gen sie vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 5 Vol.-%, bezogen auf das Pulver, vor.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Pulver liegt in den Formmassen in Mengen von 20 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Vol.-%, besonders bevorzugt 30 bis 40 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse vor.

Das erfindungsgemäß in den Formmassen eingesetzte Pulver liegt verteilt in einem fließfähigen Bindemittel vor. Dabei kann gegebenenfalls zusätzlich ein Dispergator eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform
40 der Erfindung besteht die Formmasse aus dem vorstehend beschriebenen Pulver, einem fließfähigen Bindemittel und gegebenenfalls einem Dispergator.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Formmasse neben diesen Komponenten noch weitere Komponenten auf, wie sie nachstehend beschrieben sind.

Das Gesamtvolumen aller Inhaltsstoffe der Formmasse ergibt dabei in jedem Fall 100 Vol.-%.

45 Als fließfähige Bindemittel können alle Bindemittel eingesetzt werden, die zur Verwendung im Pulverspritzgießverfahren geeignet sind. Sie sind dabei vorzugsweise bei der Verarbeitungstemperatur fließfähig, so daß sie in Formen spritzgegossen werden können. Dabei können z.B. die Bindemittel verwendet werden, wie sie vorstehend im Stand der Technik beschrieben wurden. Es kommen somit Bindemittel in Betracht, die thermisch zersetzt und so entfernt werden, Bindemittelgemische, von denen ein Anteil mit Lösungsmitteln extrahiert und der andere Anteil thermisch zersetzt wer-
50 den kann, oder Bindemittel, die z.B. in Form eines Polyacetals verwendet werden, das unterhalb seiner Schmelztemperatur unter dem Einfluß gasförmiger Säuren ohne Ausbildung einer flüssigen Phase direkt zu gasförmigen Produkten depolymerisiert werden kann. Geeignete Bindemittel sind dem Fachmann bekannt. Das fließfähige Bindemittel enthält vorzugsweise ein organisches Polymer. Vorzugsweise wird ein Polyoximethylencopolymer verwendet, wie es beispielsweise in EP-A-0 444 475, EP-A-0 446 708 bzw. EP-A-0 444 475 beschrieben ist. Es handelt sich vorzugsweise um ein
55 Polyoximethylencopolymer, das 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Mol.-% Butandiolformal als Comonomer enthält. Dabei kann als zusätzliches Bindemittel Polybutandiolformal eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird ein Gemisch aus 75 bis 89 Gew.-% Polyoximethylencopolymer, das 2 Mol.-% Butandiolformal als Comonomer enthält und einen Schmelzindex von etwa 45 g/10 min bei 190°C und 2,16 kg Auflagegewicht auf-

weist, und 11 bis 25 Gew.-% Polybutandiolformal mit einem Molekulargewicht M_n von etwa 20.000 eingesetzt.

Als Dispergator können alle Dispergatoren verwendet werden, die zur Dispergierung von Metalloxidteilchen der angegebenen Teilchengröße im Bindemittel geeignet sind. Eine geeignete Stoffklasse für die Dispergatoren sind alko-

5 Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Formmassen sind die bei der Verarbeitung von Polyoximethylen verwendeten Verarbeitungsstabilisatoren.

Die erfindungsgemäßen Formmassen sind als Spritzgießmassen zur Herstellung von Metallformkörpern verwend-
bar. Dabei werden zur Herstellung der Formmassen die organischen und anorganischen Komponenten in geeigneten
Mischvorrichtungen vermischt. Vorzugsweise erfolgt dies in einer Knetvorrichtung unter Aufschmelzen des fließfähigen
10 Bindemittels. Nach dem Verfestigen der Formmassen werden diese vorzugsweise granuliert. Sie können nach bekann-
ten Verfahren spritzgegossen werden, vorzugsweise bei Masstemperaturen von 170 bis 200°C. Die verwendete Form
hat dabei vorzugsweise eine Temperatur von 120 bis 140°C.

Aus den so erhaltenen Formlingen wird sodann das Bindemittel entfernt. Dies kann je nach verwendetem Binde-
mittel durch langsames Erhitzen, Behandeln mit einem Lösungsmittel und darauffolgendes Erhitzen oder Behandeln
15 mit einer Säure und Erhitzen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Entbindern gleichzeitig mit dem Aufheizen zum Redu-
zieren und Sintern des Formlings. Dabei wird der Formling in Gegenwart von Wasserstoff, vorzugsweise unter Wasser-
stoffatmosphäre, mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 20°C/min, vorzugsweise 2 bis 10°C/min bis zur
materialspezifischen Sintertemperatur hochgeheizt, 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Stunden bei der Sintertemperatur
belassen und sodann abgekühlt. Während des langsamen Hochheizens wird dabei das Bindemittel entfernt. Der zur
20 Reduktion eingesetzte Wasserstoff weist vorzugsweise einen Taupunkt von maximal -10°C, besonders bevorzugt von
weniger als -40°C auf. Der Taupunkt wird dabei so gewählt, daß für das eingesetzte Metalloxid eine Reduktion unter
den Reaktionsbedingungen möglich ist.

Zur Reduktion von Cr_2O_3 wird beispielsweise ein extrem trockener Wasserstoff mit einem Taupunkt von weniger
als -40°C benötigt. Die Reduktion wird bei Temperaturen oberhalb 1500°C, besonders bevorzugt oberhalb 1600°C
25 durchgeführt. Beim Sintern von chromhaltigen Legierungen sintern die Legierungsbestandteile oft bei 1200 bis
1300°C, während bei Verwendung von Cr_2O_3 dieses noch unreduziert im Formling verbleiben kann. Bei der Herstellung
von beispielsweise Edelstählen mit einem Chromanteil von etwa 13 bis 20 Gew.-% wird deshalb vorzugsweise der
Chromanteil als Ferrochrom mit einer Korngröße der Teilchen von maximal 1 µm eingesetzt. Der Volumenanteil des
Ferrochroms beträgt vorzugsweise weniger als 35 Vol.-%. So ist es möglich, mit Chrom und gegebenenfalls Nickel und
30 Molybdän legierte Edelstähle herzustellen, ohne daß befürchtet werden muß, daß nicht reduziertes Cr_2O_3 im anson-
sten schon gesinterten Formling verbleibt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Metallformkörpern durch Spritzgießen einer Form-
masse, wie sie vorstehend beschrieben ist, in eine Form, Entfernung des Bindemittels aus dem so erhaltenen Formling
und Reduzieren und Sintern des entbinderten Formlings zu einem Metallformkörper in Gegenwart von Wasserstoff.
35 Dabei erfolgt das Entfernen des Bindemittels vorzugsweise thermisch in einem Schritt mit dem Reduzieren und Sintern
durch Aufheizen des Formlings auf die Sintertemperatur in Gegenwart von Wasserstoff.

Bei reduzierendem Sintern schrumpfen die Formlinge bis zum 5-fachen, bezogen auf das Volumen oder bis zur
Hälfte, bezogen auf die linearen Dimensionen. Dieser hohe Schrumpf ist gerade für die Herstellung von sehr kleinen
Strukturen von Vorteil, da das Spritzgießwerkzeug um etwa den Faktor 2 in jeder Dimension größer gestaltet werden
40 kann und somit sehr feine Details ausgebildet werden können. Die Maßtoleranzen der gesinterten Formkörper betra-
gen trotz des hohen absoluten Schrumpfes vorzugsweise maximal +/-0,3 %, besonders bevorzugt +/-0,15 %.

Vorzugsweise beträgt die Oberflächenrauigkeit R_z weniger als 1 µm, R_a weniger als 0,2 µm, gemessen nach DIN
4768 bzw. DIN 4768/1.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

45

Beispiele

Die in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Spritzgießmassen wurden nach einheitlichem Vorgehen herge-
stellt, thermisch entbindert und bei materialadäquaten Temperaturen reduzierend unter Wasserstoff gesintert.

50 Als fließfähiges Bindemittel wurde ein thermoplastisches Polyoximethylencopolymer verwendet, das 2 Mol.-%
Butandiolformal als Comonomer enthielt und einen Schmelzindex von etwa 45 g/10 min bei 190°C und 2,16 kg Aufla-
gegewicht aufwies. Als zusätzliches Bindemittel wurde Polybutandiolformal mit einem Molekulargewicht M_n von etwa
20.000 eingesetzt. Als Dispergiermittel zur Dispergierung der anorganischen Pulver wurde Solsperse® 17000 der ICI
verwendet. Die Mengen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

55 Die organischen und anorganischen Komponenten der Formmasse wurden in einem Schaufelkneiter von 1 l Nutz-
inhalt bei 190°C aufgeschmolzen und für 90 min geknetet. Sodann wurde der Schaufelkneiter abgekühlt und die Masse
verfestigt und in dem sich drehenden Kneiter granuliert. Die so erhaltenen Spritzgießmassen wurden bei 180°C Mas-
setemperatur in eine auf 130°C temperierte Form für einen Biegestab mit den Abmessungen 1,5 x 6 x 50 mm einge-

spritzt.

Die derart hergestellten Biegestäbe wurden in einem Rohröfen unter Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoff mit einem Taupunkt um -10°C) mit einer Geschwindigkeit von $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zur angegebenen materialspezifischen Sinter-
 5 Temperatur hohegeheizt und für 2 Stunden bei der Sinter-temperatur belassen. Sodann wurde der Ofen abgekühlt. Während des langsamen Hochheizens depolymerisierten das Polyoximethylen und das Polybutandiolformal im Temperaturbereich von 220 bis 300°C ohne Ausbildung von Rissen im dünnwandigen Biegestab. Die Biegestäbe wurden auf einem Pulverbett aus Aluminiumoxidpulver mit etwa $5\ \mu\text{m}$ Korngröße gelagert, um das Schrumpfen zu erleichtern.

Alle in den Beispielen aufgeführten Formmassen führten zu einwandfreien, rißfreien Formkörpern, obwohl der Volumenschumpf teilweise um 80% betrug.

10 Die Werte für die Oberflächenrauigkeit, die mit einem polierten Spritzgießwerkzeug erhalten wurden, lagen in jedem Fall für R_z bei weniger als $1\ \mu\text{m}$ und R_a bei weniger als $0,2\ \mu\text{m}$.

Tabelle 1

15 (Zusammensetzung in Gramm)
 Beispiel Nr.

Eingesetzte Oxide	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3\ 9\text{m}^2/\text{g}$	2257									
$\text{Fe}_2\text{O}_3\ 20\text{m}^2/\text{g}$		1890		2000			197			
$\text{Fe}_2\text{O}_3\ 40\text{m}^2/\text{g}$			1050							
$\text{NiO}\ 7\ \text{m}^2/\text{g}$				155					2264	679
$\text{Cu}_2\text{O}\ 9\text{m}^2/\text{g}$					2700			2112		1974
$\text{MoO}_3\ 11\text{m}^2/\text{g}$						1890				
$\text{WO}_3\ 10\text{m}^2/\text{g}$							2721			
$\text{SnO}_2\ 13\text{m}^2/\text{g}$								423	968	
Organische Komponenten										
Polyoximethylen	653	681	848	567	625	584	560	592	507	684
Polybutandiolformal	53	85	106	106	53	85	101	85	106	90
Solsperse 17.000	51	71	92	92	51	82	87	82	92	77
Sintertemp. in $^{\circ}\text{C}$, linearer	700	700	600	850	980	1450	1450	820	1090	1170
Schrumpf in %	41,3	44,3	54,2	42,3	42,5	49,8	49,3	42,2	32,9	41,4

40 Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend in einem fließfähigen Bindemittel 20 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, eines Pulvers aus einem oder mehreren Metalloxiden und gegebenenfalls nicht mit Wasserstoff reduzierbaren Metallcarbiden und/oder Metallnitriden, wobei mindestens 65 Vol.-% des Pulvers eine Teilchengröße von maximal $0,5\ \mu\text{m}$ und der Rest des Pulvers eine Teilchengröße von maximal $1\ \mu\text{m}$ aufweisen, und mindestens 90 Vol.-% des Pulvers aus mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden bestehen.
2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 65 Vol.-% des Pulvers eine BET-Oberfläche von mindestens $5\ \text{m}^2/\text{g}$ aufweisen.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das fließfähige Bindemittel ein organisches Polymer enthält.
4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Dispergiermittel für das Pulver enthält.
5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als mit Wasserstoff reduzierbare

EP 0 853 995 A1

Metalloxide Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , NiO , CoO , Co_3O_4 , CuO , Cu_2O , Ag_2O , Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , SnO , SnO_2 , CdO , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , Cr_2O_3 oder Gemische davon eingesetzt werden.

- 5
6. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver 1 bis 10 Vol.-% nicht mit Wasserstoff reduzierbare Metalloxide, Metallcarbide, Metallnitride oder deren Gemische mit einer Teilchengröße von maximal $0,5 \mu\text{m}$ enthält.
- 10
7. Verwendung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Spritzgießmassen zur Herstellung von Metallformkörpern.
- 15
8. Verwendung von mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden mit einer Teilchengröße von maximal $0,5 \mu\text{m}$ zur Herstellung von Spritzgießmassen.
- 20
9. Verfahren zur Herstellung von Metallformkörpern durch Spritzgießen einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in eine Form, Entfernung des Bindemittels aus dem so erhaltenen Formling und Reduzieren und Sintern des entbinderten Formlings zu einem Metallformkörper in Gegenwart von Wasserstoff.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen des Bindemittels thermisch in einem Schritt mit dem Reduzieren und Sintern durch Aufheizen des Formlings auf die Sintertemperatur in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 0066

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 015 (C-1151), 12. Januar 1994 -& JP 05 254945 A (HITACHI LTD), 5. Oktober 1993, * Zusammenfassung *	1,3-10	B22F3/11 C22C1/04 C22C1/05 C04B35/638 C04B35/65
X,P	US 5 686 676 A (JECH DAVID E ET AL) 11. November 1997 * Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 55 * * Beispiele * * Ansprüche *	1,3-10	
A	US 5 190 898 A (STERZEL HANS-JOSEF ET AL) 2. März 1993 * Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 5, Zeile 39 * * Ansprüche *	1,3,4	
A	US 4 604 259 A (WHITMAN CHARLES I) 5. August 1986 * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 66 *	1	
A	US 4 415 528 A (WIECH JR RAYMOND E) 15. November 1983 * whole document *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B22F C04B C22C
A	US 5 417 917 A (TAKAHARA KUNIYOSHI ET AL) 23. Mai 1995 * Ansprüche *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. Mai 1998	Prüfer Riba Vilanova, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)