



(11) **EP 2 292 806 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.03.2011 Patentblatt 2011/10

(51) Int Cl.:
C22C 14/00 (2006.01) B22F 3/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09167195.8**

(22) Anmeldetag: **04.08.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(71) Anmelder: **GKSS-Forschungszentrum
Geesthacht GmbH
21502 Geesthacht (DE)**

(72) Erfinder:
• **Milagres Ferri, Orley
21502 Geesthacht (DE)**

• **Ebel, Thomas
21447 Handorf (DE)**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)**

Bemerkungen:
Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
EPÜ.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus Titan oder Titanlegierung mittels MIM-Technologie**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus Titan oder Titanlegierung mittels MIM-Technologie. Dabei wird eine homogene Mischung aus Borpulver mit einer Teilchengröße von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 5 µm, bevorzugter weniger als 2 µm und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver hergestellt wird und Bindemittel mit der homogenen Mischung von Bor und Titanpulver

und/oder Titanlegierungspulver sowie gegebenenfalls einem Zuschlagstoff in einem Knetter vermischt, die Mischung durch Spritzgießen zur Herstellung eines Grünteils in Form gebracht, die in Form gebrachte Masse zur Herstellung eines Brauteils chemisch und/oder thermisch entbindert und die entbinderte Masse bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C gesintert.

EP 2 292 806 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus Titan oder Titanlegierung mittels MIM-Technologie. MIM steht für "Metal Injection Moulding" und ist ein hoch effizientes Fertigungsverfahren für die Herstellung von kleinen, komplexen und präzisen Metallteilen. Die MIM-Technologie gehört zu den sogenannten pulvermetallurgischen Verfahren, bei denen kein massiver Metallkörper, sondern feines Pulver als Ausgangsmaterial für das herzustellende Bauteil verwendet wird. Dieses Pulver wird mit einem kunststoffhaltigen Binder vermischt und zum sogenannten "Feedstock" geknetet.

[0002] Der Feedstock wird unter Druck auf einer Spritzgießmaschine in die Spritzform (Werkzeug) gepresst. Das entstehende Grünteil hat bereits die Endgeometrie, muss aber in den nun folgenden Schritten wieder vom Binder befreit werden, um ein reines Metallteil zu erhalten. Dazu wird in einem chemischen und/oder thermischen Prozess der Binder entfernt und über eine Sinterung das Bauteil "verbacken". Es wird nach derzeitiger Kenntnis überwiegend für die Herstellung von Edelstahlbauteilen verwendet.

[0003] Titan und Titanlegierungen bieten ein hervorragendes Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht. Diese Metalle sind absolut unmagnetisch, korrosionsbeständig und seewasserfest. Zusätzlich sind sie biokompatibel und eignen sich sehr gut für Implantate. Diese Kombination von Eigenschaften führt zur Anwendung von Titan in der Luft- und Raumfahrt, Meerestechnik und Medizintechnik. Allerdings sind Titan und Titanlegierungen sehr schwer zu verarbeiten.

[0004] Die Verwendung der MIM-Technologie zur Herstellung von Titanbauteilen ist relativ neu und im Wesentlichen auf Reintitan beschränkt. Titanlegierungspulver werden nur vereinzelt kommerziell mittels MIM verarbeitet und sind dort auf Anwendungen beschränkt, die nur eine geringe Wechselbelastung des Bauteils beinhalten, da die Dauerfestigkeit deutlich geringer ist, als im Fall von spanend aus TiAl6V4-Halbzeug hergestellten Bauteilen ist. Es wird vermutet, dass die Existenz von Poren in den MIM-Komponenten und eine gröbere Mikrostruktur für die geringere Dauerfestigkeit der mittels MIM-Technologie hergestellten Bauteile aus Titanlegierungspulver verantwortlich sind.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus Titan oder Titanlegierungspulvern mittels MIM bereit zu stellen, die einer starken Wechselbelastung ausgesetzt werden können.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem eine homogene Mischung aus Borphpulver mit einer Teilchengröße von weniger als 10 µm, vorzugsweise weniger als 5 µm, bevorzugter weniger als 2 µm und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver hergestellt wird und Bindemittel mit der homogenen Mischung von Bor und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver sowie gegebenenfalls einem Zuschlagstoff in einem Knetter vermischt werden, die Mischung durch Spritzgießen zur Herstellung eines Grünteils in Form gebracht wird, die in Form gebrachte Masse zur Herstellung eines Brauteils chemisch und/oder thermisch entbindert wird und die entbinderte Masse bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C gesintert wird.

[0007] Vorzugsweise wird die Menge an Borphpulver so gewählt, dass in dem Bauteil, bezogen auf dessen Gesamtgewicht nach Sinterung 0,05 Gew.% bis 1,5 Gew.%, bevorzugter 0,1 Gew.% bis 1,0 Gew.% Bor vorhanden ist. Bevorzugt liegt die Sintertemperatur zwischen 1000°C und 1600°C, bevorzugter zwischen 1200°C und 1500°C, noch bevorzugter zwischen 1300°C und 1450°C. Insbesondere bei einer Temperatur zwischen 1300°C und 1450°C wird eine Restporosität des Bauteils von weniger als 3%, bezogen auf das Bauteilvolumen, erreicht.

[0008] Die Restporosität kann durch Messung der Dichte in Relation zur Dichte des Vollmaterials oder durch geometrische Analyse von Gefügeschliffen durch Mikroskopie bestimmt werden.

[0009] Die Aufnahme von Sauerstoff während des Verfahrens sollte vorzugsweise soweit begrenzt werden, dass die gesinterten Bauteile einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bauteils, aufweisen, da ansonsten die Duktilität der Bauteile beeinträchtigt wird. Dazu findet die Vermischung von Borphpulver und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre statt. Bevorzugt findet auch die Vermischung des Bindemittels mit der homogenen Mischung von Bor und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver sowie gegebenenfalls einem Zuschlagstoff unter Schutzgasatmosphäre statt. Als Schutzgas wird vorzugsweise Argon oder Helium verwendet, bevorzugter Argon. Die Sinterung wird vorzugsweise im Hochvakuum durchgeführt. Zusätzlich kann ein Gettermaterial wie Titan vorhanden sein. Letztere Maßnahmen dienen der Minimierung der Sauerstoffaufnahme während der Sinterung durch die Brauteile.

[0010] Der Sauerstoffgehalt des gesinterten Bauteils wird vorzugsweise durch Schmelzextraktionsanalyse ermittelt.

[0011] Bevorzugt wird ein besonders sauerstoffarmes Ausgangspulver und ein ebenfalls sauerstoffarmes Bindemittel verwendet. Das Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver hat typischerweise eine Teilchengröße von weniger als 45 µm. Als Titanlegierungspulver kann beispielsweise TiAl6V4 verwendet werden, das bevorzugt mittels Inertgas-Verdüsung hergestellt wurde.

[0012] Das Bindemittel ist vorzugsweise aus thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren, thermogelierenden Substanzen, Wachsen oder oberflächenaktiven Substanzen oder daraus erhaltenen Mischungen ausgewählt. Bevorzugt werden Polyamide, Polyoxymethylen, Polycarbonat, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Polyimide, natürliche Wachse und/oder Öle, Duroplaste, Cyanate, Polypropylene, Polyacetate, Polyethylene, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylalkohole, Polyvinylchloride, Polystyrol, Polymethylmethacrylate, Aniline, Mineralöle, Agar, Glycerin, Polyvinyl-Butyryle,

Polybutylmethacrylate, Cellulose, Ölsäuren, Phthalate, Paraffinwachse, Carnauba-Wachs, Ammonium-Polyacrylate, Diglycerid-Stearate und -Oleate, Glyceryl-Monostearate, Ipropyltitanate, Lithiumstearate, Monoglyceride, Formalde-
hyde, Octylsäure-Phosphate, Olefinsulfonate, Phosphatester oder Stearinsäure oder Mischungen davon als Bindemittel
verwendet. Besonders bevorzugt enthält das Bindemittel aus Polyethylen, Stearinsäure, Paraffin und Carnauba-Wachs.

Am meisten bevorzugt enthält das Bindemittel ein Polyethylen-Copolymer wie Polyethylen-Ethylenvinylacetat-Copoly-
mer (PEVA) oder Polyethylen-Butylenmethacrylat-Copolymer (PBMA) sowie Paraffin.

[0013] Das Grünteil in Stufe (d) zur Herstellung eines Brauteils wird in einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Hexan
und/oder Heptan chemisch und bevorzugt anschließend thermisch bei einer Temperatur von vorzugsweise 300°C bis
600°C, bevorzugter 400°C bis 500°C entbindert. Die chemische Entbinderung findet üblicherweise bei Temperaturen
zwischen Umgebungstemperatur und 60°C, bevorzugt zwischen 40°C und 50°C statt.

[0014] Die Erfindung wird nunmehr durch das folgende, nichteinschränkende Beispiel verdeutlicht. Die Teilchengrößen
beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf maximale Teilchengrößen. Das verwendete Titanlegierungspulver
wurde durch Sieben gewonnen.

Beispiel:

[0015] Es wird als Ausgangsmaterial gasverdüstes sphärisches Pulver der Zusammensetzung entsprechend des
ASTM Grads 23 (TiAl6V4 ELI) mit einer Teilchengröße von weniger als 45 µm verwendet. Dieses wird unter Argon-
Atmosphäre mit einem amorphen Borphpulver mit einer Teilchengröße von weniger als 2 µm homogen vermengt. Die
Pulvermischung wird weiterhin unter Argon-Atmosphäre mit den Binderbestandteilen PEVA und Paraffin in einem Z-
Schaufelkneteter bei einer Temperatur von 120°C für 2 h zum Feedstock geknetet und granuliert.

[0016] Der Feedstock wird auf einer Spritzgießmaschine vom Typ Arburg 320S bei einer Masstemperatur zwischen
100°C und 160°C zur Erzeugung von Probeteilen (hier Stäbe für Zugversuche) verarbeitet. Die Grünteile werden in
Heptan bei 40°C 20 Stunden chemisch entbindert, dabei wird der Wachsanteil des Bindersystems herausgelöst. Die
Brauteile werden in einem Hochvakuumofen mit Keramik-freier Auskleidung und Wolframheizer plaziert.

[0017] In dem Ofen wird durch ein geeignetes Temperaturprogramm zunächst unter Argon-Atmosphäre der Restbinder
thermisch zersetzt und mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt, bevor direkt anschließend die Sinterung des Metall-
pulvers erfolgt. Die Sinterung findet bevorzugt unter Vakuum bei einem Druck von 10⁻⁴ mbar statt. Die Sintertemperatur
beträgt typischerweise 1400°C, die Sinterdauer 2 Stunden.

[0018] Die gemessenen mechanischen Eigenschaften der Sinterteile sind in der folgenden Tabelle beispielhaft für
die Verwendung von Ti6Al4V ELI Pulver dargestellt, einmal ohne und einmal mit Zusatz von 0,5 Gew.% Bor. Verglichen
wird mit der Norm für das entsprechende Material als Knetlegierung:

Legierung	Dehngrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dehnung [%]	Dauerfestigkeit [MPa]
MIM-Ti-6Al-4V (Vergleich)	757	861	14	450
MIM-Ti-6Al-4V-0.5B (Erfindung)	790	902	11	640
Ti-6Al-4V Grade 23 (Vergleich)	759	828	mind. 10	500*
* Alpha-Lamellen, Breite 12 µm, getemperter Zustand				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus Titan oder Titanlegierung, bei dem

- eine homogene Mischung aus Borphpulver mit einer Teilchengröße von weniger als 10 µm und Titanpulver
und/oder Titanlegierungspulver hergestellt wird,
- Bindemittel mit der homogenen Mischung von Bor und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver sowie
gegebenenfalls einem Zuschlagstoff in einem Kneteter vermischt werden,
- die Mischung durch Spritzgießen zur Herstellung eines Grünteils in Form gebracht wird,
- die in Form gebrachte Masse zur Herstellung eines Brauteils chemisch und/oder thermisch entbindert wird
und
- die entbinderte Masse bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C gesintert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Borphpulver so gewählt wird, dass in dem Bauteil, bezogen auf dessen Gesamtgewicht nach Sinterung 0,05 Gew.% bis 1,5 Gew.% Bor vorhanden ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Borgehalt zwischen 0,1 Gew.% und 1,0 Gew.% liegt,
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sintertemperatur zwischen 1300°C und 1450°C liegt.
5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vermischung von Borphpulver und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver unter Schutzgasatmosphäre stattfindet.
6. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vermischung von Bindemittel mit der homogenen Mischung aus Borphpulver und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver unter Schutzgasatmosphäre stattfindet.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Schutzgas Argon oder Helium verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sinterung im Hochvakuum stattfindet.
9. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gesinterten Bauteile einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,3 Gew.%, bestimmt durch Schmelzextraktionsanalyse, aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver eine Teilchengröße von weniger als 45 µm aufweist.
11. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Titanlegierungspulver TiAl6V4 verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** gasverdüstes TiAl6V4 verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel aus thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren, thermogelierenden Substanzen, Wachsen oder oberflächenaktiven Substanzen oder daraus erhaltenen Mischungen ausgewählt ist.
14. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grünteil in Stufe (d) zur Herstellung eines Braunteils in einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Hexan und/oder Heptan chemisch entbindert wird.
15. Bauteil aus Titan oder Titanlegierung, das nach einem Verfahren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche herstellbar ist.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus Titan oder Titanlegierung, bei dem

- (a) eine homogene Mischung aus Borphpulver mit einer Teilchengröße von weniger als 10 µm und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver hergestellt wird,
- (b) Bindemittel mit der homogenen Mischung von Bor und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver sowie gegebenenfalls einem Zuschlagstoff in einem Knetter vermischt werden,
- (c) die Mischung durch Spritzgießen zur Herstellung eines Grünteils in Form gebracht wird,
- (d) die in Form gebrachte Masse zur Herstellung eines Braunteils chemisch und/oder thermisch entbindert wird und
- (e) die entbinderte Masse bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C gesintert wird,

wobei die Menge an Borpulver so gewählt wird, dass in dem Bauteil, bezogen auf dessen Gesamtgewicht nach Sinterung 0,05 Gew.% bis 1,5 Gew.% Bor vorhanden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Borgehalt zwischen 0,1 Gew.% und 1,0 Gew.% liegt,

3. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sintertemperatur zwischen 1300°C und 1450°C liegt.

4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vermischung von Borpulver und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver unter Schutzgasatmosphäre stattfindet.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vermischung von Bindemittel mit der homogenen Mischung aus Borpulver und Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver unter Schutzgasatmosphäre stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Schutzgas Argon oder Helium verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sinterung im Hochvakuum stattfindet.

8. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gesinterten Bauteile einen Sauerstoffgehalt von weniger als 0,3 Ges.%, bestimmt durch Schmelzextraktionsanalyse, aufweisen.

9. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Titanpulver und/oder Titanlegierungspulver eine Teilchengröße von weniger als 45 µm aufweist.

10. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Titanlegierungspulver TiAl6V4 verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** gasverdüstes TiAl6V4 verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel aus thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren, thermogelierenden Substanzen, Wachsen oder oberflächenaktiven Substanzen oder daraus erhaltenen Mischungen ausgewählt ist.

13. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grünteil in Stufe (d) zur Herstellung eines Braunteils in einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Hexan und/oder Heptan chemisch entbindert wird.

14. Bauteil aus Titan oder Titanlegierung, das nach einem Verfahren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche herstellbar ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 09 16 7195

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 119 429 B1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG [DE]; TRICUME) 1. August 2001 (2001-08-01) * das ganze Dokument *	1-14	INV. C22C14/00 B22F3/22
X	-----	15	
A	EP 0 664 998 A (INJEX CORP [JP]; MATSUMOTO DENTAL COLLEGE [JP]) 2. August 1995 (1995-08-02) * das ganze Dokument *	1-14	
X	-----	15	
A	F.H. FROES: "Advances in Titanium Metal Injection Moulding" POWDER METALLURGY AND METAL CERAMICS, Bd. 46, Nr. 5-6, 2007, Seiten 303-310, XP002548354 * das ganze Dokument *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B22F C22C
X	-----	15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 2009	Prüfer Brown, Andrew
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 Patentedokument, 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 03/92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 16 7195

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1119429	B1	02-07-2003	AT	244088 T	15-07-2003
			WO	0006327 A2	10-02-2000
			DE	19935276 A1	10-02-2000
			EP	1119429 A2	01-08-2001

EP 0664998	A	02-08-1995	DE	69508809 D1	12-05-1999
			DE	69508809 T2	16-09-1999
			JP	3542646 B2	14-07-2004
			JP	7252111 A	03-10-1995
			SG	47003 A1	20-03-1998
			US	5613849 A	25-03-1997
			US	5773099 A	30-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82