



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 183 017**
B2

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift: **09.01.91**
⑯ Int. Cl.⁵: **B 22 F 3/24, C 22 C 1/04**
⑯ Anmeldenummer: **85112578.1**
⑯ Anmeldetag: **04.10.85**

④ Sinterverfahren für vorlegierte Wolframpulver.

⑩ Priorität: **20.10.84 DE 3438547**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.86 Patentblatt 86/23

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
17.08.88 Patentblatt 88/33

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung u"ber den Einspruch:
09.01.91 Patentblatt 91/02

⑩ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 098 944
DE-A-3 226 648
DE-C-2 641 997
GB-A-1 333 147
US-A-3 979 234

⑩ Patentinhaber: **DORNIER SYSTEM GmbH**
Postfach 1360
D-7990 Friedrichshafen 1 (DE)

⑦ Erfinder: **Schmidberger, Rainer, Dr. Dipl.-Phys.**
Reussenbachstrasse 33
D-7778 Markdorf (DE)
Erfinder: **Härdtle, Sylvia, Dipl.-Ing.**
Bernhardstrasse 43/2
D-7778 Markdorf (DE)

⑩ Vertreter: **Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing.**
Kleeweg 3
D-7990 Friedrichshafen 1 (DE)

⑯ References cited:
W. Schatt "Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe", 1. Aufl., 1979, S. 423-424
R.H. Krock "Sintering and particle growth in tungsten-nickel-iron composites", Proceedings of the 67th annual Meeting of the American Society Testing Materials, June 21-26, 1964, S. 668-679

EP 0 183 017 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Sinterverfahren für vorlegierte Wolfram pulver nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Beim konventionellen Sintern mehrphasiger Wolframlegierungen werden die Metalle pulverförmig gemischt, gepreßt und in der flüssigen Phase gesintert. Bei Wolframlegierungen geschieht dies bei Temperaturen größer als 1 450°C. Innerhalb der flüssigen Phase müssen mindestens drei Prozesse ablaufen:

1. Legierungsbildung
2. Umhüllung der Wolframkörner
3. Verdichten des Presslings

Die dafür erforderliche lange Verweilzeit in der flüssigen Phase führt zu starkem Kornwachstum, was die Festigkeit verringert.

Aus der US 39 79 234 ist ein solches Sinterverfahren bekannt, bei dem die Verweilzeit in der flüssigen Phase ca. 1 bis 2 Stunden beträgt, was zum oben genannten starken Kornwachstum führt.

Aus der EP98 944 sind Wolframlegierungspulver bekannt, die bereits vorlegiert sind, wobei die Wolframkörner bereits von der Binderphase umhüllt sind. Presslinge aus diesem Pulver werden durch Festphasensintern verdichtet. Die Sintereteile zeichnen sich durch ein polygonales Gefüge der Wolframphase aus. Das Gefüge ist wesentlich feiner als das konventioneller Wolfram-schwermetalle, die aus den Einzelpulvern (W, Ni, Fe) durch Mischen, Pressen und Sintern in flüssiger Phase hergestellt wurden. Das polygonale Gefüge weist jedoch eine hohe Durchgängigkeit der Wolframphase (Kontiguität) auf. Dies bedeutet, dass eine Vielzahl von Wolfram-Wolfram-Korngrenzen existieren, die die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Wolfram-schwermetalle verschlechtern können. Eine Verschlechterung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung ist insbesondere dann vorhanden, wenn interstitielle Verunreinigungen wie Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und andere in Wolfram schwerlösliche Bestandteile in der Legierung enthalten sind. Sie scheiden sich auf den Wolfram-Korngrenzen aus und bewirken die für reines Wolfram charakteristische Korngrenzenversprödung.

In dem Buch von W. Schatt "Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe", 1. Auflage 1979, Seiten 423 und 424, ist es bekannt, bereits anlegierte Schwermetallpulver in der flüssigen Phase zu sintern. Die Sintertemperatur ist dabei so zu wählen, daß eine optimale Menge flüssiger Phase auftritt. Maßnahmen zur Vermeidung des Kornwachstums sind nicht offenbart.

Von R. H. Krock ist in "Proceedings of the 67 annual Meeting of the American Society Testing Materials", June 21 to 26, 1964, Seiten 668 bis 679 im Artikel "Sintering and particle growth in tungsten-nickel-iron composites" beschrieben, daß beim Flüssigphasensintern von unter 10 Minuten Dauer bereits "essentially" vollständige Dichte erreichbar ist. Allerdings erfolgt dabei eine Verdreifachung bis Vervierfachung der Korngröße.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Sinterverfahren anzugeben, mit dem ein Sinterkörper mit hohen Wolframanteil mit feinkörnigem Gefüge (kleiner 10 μm der Wolframphase) zu schaffen, das eine geringe Kontiguität der Wolframphase aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit den in den Ansprüchen angegebenen Verfahrensschritten.

Die erfindungsgemäße Wärmebehandlung in der flüssigen Phase führt zu einer Abrundung der vorher polygonen Wolframkörner durch Anlösung in der schmelzflüssigen Binderphase, ohne dass gleichzeitig nennenswertes Kornwachstum auftritt. Dabei ergibt sich eine annähernd kugelige Gestalt der Wolframkörner, wodurch die schädliche Durchgängigkeit der Wolframphase verringert wird, da Kugeln untereinander weniger Berührungsfläche aufweisen als Polygone.

Damit ist die Verbindung der Vorteile des Festphasensinterns und des Flüssigphasensinterns möglich, ohne die Nachteile des sonst üblichen Flüssigphasensinterns — das Kornwachstum — in Kauf nehmen zu müssen. Feinkörnigkeit ist erforderlich wegen der daraus resultierenden Festigkeitssteigerung (Erhöhung der Streckgrenze nach Hall-PetchBeziehung $\sigma_s \sim 1/\sqrt{a}$ wobei a die mittlere Korngröße angibt.

Kornwachstum tritt bei dem erfindungsgemäßen Prozess praktisch nicht auf, da lediglich während sehr kurzer Zeit eine flüssige Phase auftritt. Während der Existenz der Flüssigphase erfolgt lediglich eine Abrundung der W-Körner aufgrund der hohen Grenzflächenspannung des Wolframs in Kontakt mit der flüssigen Binderphase. Legierungsbildung und Verdichtung des porösen Pressgefüges sind bereits bei der Pulverherstellung bzw. während des Festphaseninterns erfolgt.

Die Dauer der Wärmebehandlung mit flüssiger Phase beträgt erfindungsgemäß 2 bis 10 min. Nach dieser Zeit sind die Wolframkörner weitgehend abgerundet. Da beim Auftreten der flüssigen Phase der Sinterkörper bereits dicht gesintert ist (Restporosität — 1%) und eine relativ hohe Durchgängigkeit der Wolframphase vorliegt, wird die beim üblichen Flüssigphasenintern auftretende Entmischung von Wolfram- und Binderphase nicht erfolgen.

Die im Vergleich zum Flüssigphasensintern kurze Verweilzeit in flüssiger Phase ist ausreichend, um die gewünschte Gefügeumwandlung zu erzielen. Legierungsbildung und Verdichtung des porösen Teils sind im Gegensatz zum Flüssigphasensintern zum Zeitpunkt der Gefügeumwandlung bereits erfolgt.

Während des Festphasensinterns poröser Formteile aus verdichtetem Wolfram-Schwermetallpulver wird zweckmässigerweise mindestens ein Teil der Sinterung unter strömendem Wasserstoff durchgeführt, um den in den legierten Wolfram-pulvern enthaltenen Restsauerstoff zu entfernen. Dabei ist wichtig, dass im noch offenporigen Zustand des Sintereteils ein weitgehende Entfernung des Sauerstoffs erfolgt. Im Anschluss an die Sinterung unter Wasserstoffatmosphäre sollte

eine Vakuumglühung zur Entfernung des im Sinterteil gelösten Wasserstoffs erfolgen. Der gelöste Wasserstoff kann jedoch auch durch Glühung in Schutzgas (z.B. Argon) entfernt werden. Durch die Entfernung des Wasserstoffs werden die mechanischen Eigenschaften des Sinterteils verbessert.

Die Festphasensinterung kann auch teilweise im Vakuum durchgeführt werden. Falls sich daran keine weitere Sinterung unter Wasserstoffatmosphäre anschliesst, kann eine gesonderte Vakuumglühung zur Entfernung des im Sinterteil gelösten Wasserstoffs entfallen.

Die Wärmebehandlung mit flüssiger Phase kann unmittelbar nach der Festphasensinterung oder erst nach erfolgter Vakuumglühung erfolgen. Die dabei vorliegende Atmosphäre kann sowohl Wasserstoff als auch inertgas sein. Die Wärmebehandlung kann jedoch auch im Hochvakuum erfolgen.

Wichtig ist, dass die Zeit, während der die flüssige Phase vorliegt, genau kontrolliert wird. Zu langes Verweilen in flüssiger Phase führt zu unerwünschtem Kornwachstum und muss daher vermieden werden. Es ist also erforderlich, Aufheizung und Abkühlung im Bereich der Flüssigphase möglichst rasch durchzuführen.

Falls die Wärmebehandlung in H₂-Atmosphäre durchgeführt wird, muss bei der Abkühlung eine Ausscheidung des gelösten Wasserstoffs im Bereich der Erstarrungstemperatur vermieden werden, da sie zu Porenbildung führen kann. Zu diesem Zweck sollte die Abkühlgeschwindigkeit in der Nähe der Erstarrungstemperatur nicht mehr als 3 K/min betragen.

Nach Durchlaufen des Erstarrungsbereichs führt eine weitere rasche Abkühlung (ca. 100 K/min) auf Temperaturen unterhalb von ca. 800°C ebenfalls zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Der Grund dafür ist vermutlich die Verhinderung von Korngrenzensegregation durch störende Verunreinigungen.

Unterhalb von 800°C verläuft der Segregationsprozess so langsam, dass eine normale Ofenabkühlung (ca. 20 K/min) ausreicht, um eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu verhindern.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Zähigkeit der Sinterteile erhöht. Die Bruchdehnung steigt durch die Gefügeumwandlung ohne wesentliche Abnahme der Festigkeit z.B. von 15% auf 40%.

Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der gesinterten Teile lassen sich in weiten Grenzen durch die Einstellung der Wolfram-Korngrösse über die Verweilzeit in flüssiger Phase bei der Gefügeumwandlung verändern.

Steigende Korngrösse durch länger andauernde Wärmebehandlung in flüssiger Phase führt zu abnehmender Festigkeit bei steigender Bruchdehnung.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens wird anhand zweier Schliffbilder gezeigt.

Fig. 1 zeigt ein festphasengesintertes Werkstück,

Fig. 2 zeigt ein Werkstück, das der erfindungsgemäßen Behandlung unterzogen wurde.

Fig. 1 zeigt den metallographischen Schliff eines festphasengesinterten Wolfram-Schwermetalls mit 90% Wolframanteil. Man erkennt die polygonale Struktur der Wolframkörner, die eine erhebliche Kontiguität der Wolframphase erzeugt.

Fig. 2 zeigt ein Schliffbild eines Wolfram-Schwermetalls nach Durchführung einer Wärmebehandlung mit flüssiger Phase. Die Wolframkörner sind unwe sentlich grösser als im festphasengesinterten Zustand. Durch ihre Abrundung ergibt sich jedoch eine deutlich geringere Kontiguität.

Beispiel 1

Ein legiertes Wolframschwermetallpulver der Zusammensetzung 90% W, 6% Ni, Co, 2% Fe wird mit einem Druck von 300 N/mm² verdichtet. Der Pressling wird in strömendem Wasserstoff bei 1 300°C 5 Stunden lang gesintert und danach im Vakuum von 10⁻⁵ mbar bei 1 050°C 6 Stunden lang entgast. Anschliessend wird das gesinterte Teil im Vakuum bei 1 470°C 5 Minuten wärmebehandelt und danach rasch abgekühlt. Die Zugfestigkeit der Probe beträgt 1 150 N/mm² bei einer Bruchdehnung von 30%.

Beispiel 2

Ein Wolframschwermetallpulver wie in Beispiel 1 wird mit einem Druck von 300 N/mm² verdichtet. Der Pressling wird in strömendem Wasserstoff bei 900°C 10 Stunden lang vorgesintert und danach im Vakuum bei 1 360°C 20 Stunden lang fertiggesintert. Anschliessend wird eine Wärmebehandlung des gesinterten Teils im Vakuum bei 1 470°C 10 min durchgeführt. Die Zugfestigkeit der Probe beträgt 1 100 N/mm² bei einer Bruchdehnung von 40%.

Patentansprüche

1. Sinterverfahren für vorlegierte Wolfram-pulver, deren Wolframkörner bereits von einer Binderphase umhüllt sind, wobei ein poröses Formteil aus verdichtetem Pulver in fester Phase gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, daß sich an das Sintern eine kurze Wärmebehandlung von 2 bis 10 Minuten mit flüssiger Phase anschließt, die so lange durchgeführt wird, bis alle Wolframkörner abgerundet sind und ein feinkörniges Gefüge mit kleiner 10 µm der Wolframphase erreicht wird, und daß die Wärmebehandlung mit flüssiger Phase begonnen wird, wenn der Pressling durch die vorausgegangene Festphasensinterung auf weniger als 1% Porosität kompaktiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in strömendem Wasserstoff gesintert wird und die Wärmebehandlung im Hochvakuum $\leq 10^{-5}$ mbar erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Wärmebehandlung durch Halten auf Sintertemperatur im Hochvakuum bei einem Druck unterhalb von 10^{-5} mbar entgast wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende mit ca. 100 K/min abgekühlt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Legierung aus 90 bis 97% W, Rest Ni:Fe:Co im Gewichtsverhältnis 3:1:1,5 h in strömendem Wasserstoff bei 1,300°C gesintert, bei 1,300°C im Hochvakuum $\leq 10^{-5}$ mbar 0,5 h lang entgast, bei 1,470°C im Hochvakuum für 5 min einer Wärmebehandlung unterzogen und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Revendications

1. Procédé de frittage de poudres du tungstène préallierées dont les grains de tungstène sont déjà enrobés par une phase de liaison, une pièce moulée poreuse en poudre compactée étant frittée à l'état solide, caractérisé en ce que le frittage est suivi d'un bref traitement thermique de 2 à 10 minutes avec phase liquide qui est poursuivi jusqu'à ce que tous les grains de tungstène soient arrondis et qu'une structure à grains fins inférieurs à 10 µm de la phase de tungstène soit obtenue, et que le traitement thermique avec la phase liquide débute lorsque le comprimé a été compacté à une porosité inférieure à 1% par le frittage à l'état solide effectué préalablement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le frittage est effectué dans de l'hydrogène courant et que le traitement thermique est réalisé sous vide poussé $\leq 10^{-5}$ mbar.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un dégazage est effectué avant le traitement thermique par le maintien à la température de frittage sous vide poussé à une pression inférieure à 10^{-5} mbar.

4. Procédé selon l'une des revendications préce-

dentes, caractérisé en ce que le refroidissement final se fait à environ 100 K/min.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un alliage de 90 à 97% de W, avec un reste de Ni:Fe:Co dans un rapport de poids de 3:1:1, est fritté pendant 5 heures dans le hydrogène courant à 1300°C, dégazé pendant 0,5 heure sous vide poussé $\leq 10^{-5}$ mbar à 1300°C, soumis pendant 5 minutes à un traitement thermique sous vide poussé à 1470°C et finalement refroidi à la température ambiante.

Claims

15 1. Sintering process for prealloyed tungsten powder the grains of which are already enveloped in a binder phase, in which process a porous moulded part of compressed powder is sintered in the solid phase, characterised in that sintering is followed by a short heat treatment for 2 to 20 minutes with liquid phase, which treatment is continued until all the tungsten grains have been rounded off and a fine grained structure with less than 10 µm of the tungsten phase is obtained and in that the heat treatment with the liquid phase is begun when the compressed material has been compacted to a porosity of less than 1% by the preceding solid phase sintering.

20 2. Process according to claim 1, characterised in that sintering is carried out in a stream of hydrogen and the heat treatment is carried out in a high vacuum of $\leq 10^{-5}$ mbar.

25 3. Process according to one of the preceding claims, characterised in that degasification is carried out before the heat treatment by maintaining the temperature at the sintering temperature in a high vacuum at a pressure below 10^{-5} mbar.

30 4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that cooling is carried out at the end at about 100 kmin.

35 5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that an alloy of 90 to 97% W, remainder Ni:Fe:Co in ratios by weight of 3:1:1, is sintered for 5 hours in a stream of hydrogen at 1,300°C, degasified in a high vacuum of $\leq 10^{-5}$ mbar at 1,300°C for 0.5 hours, subjected to a heat treatment at 1,470°C in a high vacuum for 5 minutes and finally cooled to room temperature.

EP 0 183 017 B2

Fig. 1

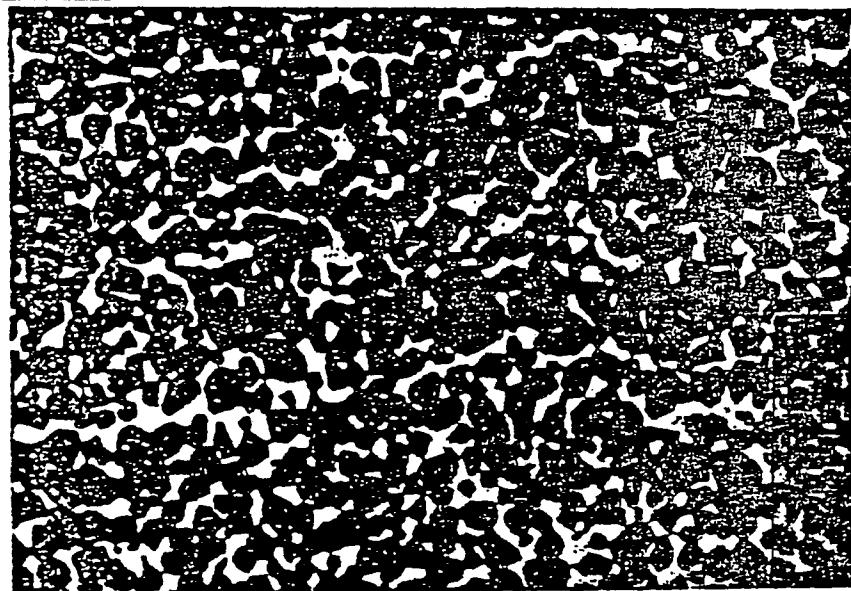


Fig. 2

