

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86105056.5

51 Int. Cl.⁴: **C 22 C 29/06**
C 22 C 32/00

22 Anmeldetag: 12.04.86

30 Priorität: 01.06.85 DE 3519710
29.03.86 EP 86102025

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.12.86 Patentblatt 86/51

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Weberstrasse 5 Postfach 3640
D-7500 Karlsruhe 1(DE)

72 Erfinder: Heinzel, Volker, Dr.
Am Höllenacker 9
D-7515 Linkenheim 1(DE)

72 Erfinder: Keschkar, Hossein-Ali
Gustav-Schönleber-Strasse 4
D-7500 Karlsruhe(DE)

72 Erfinder: Schub, Ingeborg
Nachtweide 5
D-6729 Wörth 2(DE)

54 **Formkörper mit hoher Härte und hoher Zähigkeit für die Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und Gläsern.**

57 Die Erfindung betrifft Formkörper mit hoher Härte und hoher Zähigkeit für die Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und Gläsern aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetallphase. Mit der Erfindung sollen derartige Formkörper vorgestellt werden, bei welchen die Festigkeit, insbesondere die Zähigkeit gegenüber Formkörpern aus reinem B₄C erhöht ist und die sich für Schneid- oder Schleifwerkzeuge oder für Anwendungen, bei denen mechanischen Verschleißbelastungen oder hohen Flächenpressungen begegnet werden muß, wie z. B. bei Düsen, besonders gut eignen. Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Bindemetallphase aus Molybdän und/oder Wolfram oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von 1800° C liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von 1800° bis 1950° C bilden, besteht,

b) das B₄C undotiert oder mit Kohlenstoff bis 2,0 Gew.-% dotiert, in einem Volumen-Anteil von wenigstens 65 Vol.-% im Formkörper enthalten ist und

c) der Bindemetallphasen-Anteil dem Restvolumen des Formkörpers im Bereich von 5 bis 35 Vol.-% entspricht.

EP 0 204 920 A1

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft Formkörper mit hoher Härte und hoher Zähigkeit für die Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und Gläsern aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetallphase.

5

Borkarbid ist gegen Sandstrahlen besonders widerstandsfähig. Dadurch eröffnen sich für borkarbidhaltige Sinterkörper gewisse Anwendungsmöglichkeiten, wobei allerdings die geringe Bruchfestigkeit derselben zu berücksichtigen ist. Bei
10 einem Vergleich der Verschleißwerte von Hartmetallen und Hartstoffen, bestimmt nach der Sandstrahlmethode, ist der Verschleißwert eines Sinterkörpers mit 95 Gew.-% Borkarbid (20 Gew.-% C) und 5 Gew.-% Fe gegenüber den Verschleißwerten von Sinterkörpern aus WC-Co oder TiC-Fe-Cr oder TiC-VC-Fe-Ni
15 der niedrigste (R.K.Kieffer, P.Schwarzkopf "Hartstoffe und Hartmetalle", Springer-Verlag 1953, Seiten 524 und 525). An anderer Stelle dieser Druckschrift (Seite 327) wird erwähnt, daß Versuche, Borkarbid mit zähen Metallen abzubinden, gescheitert seien.

20

Werden B_4C -Partikel mit Pulver der bekannten Bindemetalle Cobalt oder Nickel gesintert, so kommt es zu unerwünschten chemischen Reaktionen und zur Bildung von weiteren Phasen, beispielsweise von Boriden. Hierdurch können durch die un-
25 terschiedlichen Eigenschaften der bereits vorhandenen und der sich bildenden Phasen bereits beim Abkühlen Risse und Lücken im Formkörper entstehen.

30

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Formkörper auf B_4C vorzustellen, bei welchen die Festigkeit, insbesondere die Zähigkeit gegenüber Formkörpern auf reinem B_4C erhöht ist und die sich für Schneid- oder Schleifwerkzeuge oder für Anwendungen, bei denen mechanischen Verschleißbelastungen

oder hohen Flächenpressungen begegnet werden muß, wie z. B. bei Düsen, besonders gut eignen. Aufgabe der Erfindung ist es auch, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper bereitzustellen. Mit dem erfindungsgemäßen Ver-
5 fahren sollen Schneidplättchen für spanabhebende Bearbeitung oder andere Formkörper für Werkzeuge zum Schleifen, Honen, Reiben etc. von Metallen, insbesondere Nichteisenmetallen, von Hartmetallen, von Keramiken und von Gläsern hergestellt werden können.

10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formkörper gelöst, bei denen

- 15 a) die Bindemetallphase aus Molybdän und/oder Wolfram oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von 1800°C liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von 1800° bis 1950°C bilden, besteht,
 - 20 b) das B_4C , undotiert oder mit Kohlenstoff bis zu 2,0 Gew.-% dotiert, in einem Volumen-Anteil von wenigstens 65 Vol.-% im Formkörper enthalten ist und
 - c) der Bindemetallphasen-Anteil dem Rest-Volumen des Formkörpers im Bereich von 5 bis 35 Vol.-% entspricht.
- 25 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung liegt der Bindemetallphasen-Anteil im Bereich zwischen 10 und 15 Vol.-% des Formkörper-Volumens.

Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 30 a) B_4C -Partikel von Korngrößen im Bereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $1650\text{ }\mu\text{m}$ mit metallischem Pulver aus Mo und/oder W oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von 1800°C liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen bori-

- dischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von 1800° bis 1950° C bilden, in einer Korngröße im Bereich zwischen 35 µm und 100 µm homogen gemischt werden,
- b) das Pulver in eine Graphit-Matrize eingefüllt wird,
- 5 c) das Pulvergemisch auf eine Temperatur im Bereich von 1800° C bis 2000° C erhitzt, bei einem Druck von 100 N/mm² bis 300 N/mm² und einer Preßdauer zwischen 5 und 20 Minuten oder durch Schlagverdichten unter Schutzgas-Atmosphäre endverdichtet wird,
- 10 d) danach mit einer Kühlrate zwischen 100° C/min. und 200° C/min. abgekühlt wird, wobei
- e) die Dauer des Aufheizens und Abkühlens insgesamt die Dauer des Pressens nach Schritt c) nicht übersteigt.
- 15 Mo und W gehören zu den Metallen mit geringen Bildungswärmen sowohl der Metallboride als auch der Karbide. Der niedrigste Schmelzpunkt eines Mo-Borids liegt mit 1950° C, entsprechend 0,75 T_{Schm}, bereits im Sinterbereich von Mo. Um ein feinkörniges Sintermaterial zu erhalten, wird das B₄C mit Kohlen-
- 20 stoff dotiert. Hierzu wird dem Pulvergemisch aus Schritt a) 0,1 bis 2,0 Gew.-% aktivierter Kohlenstoff, bezogen auf das Produktgewicht, vor Schritt b) homogen zugemischt. Im Falle eines Vorpressens kann der Preßling auf die Sintertemperatur erhitzt und danach in die Matrize eingeführt werden. Der
- 25 endverdichtete Preßling kann heiß aus der Matrize ausgestoßen und anschließend abgekühlt werden. Die Sintertemperatur liegt bei Kohlenstoffdotierung in der Nähe des oberen Bereichswertes. Das Heißpressen von Mo- und B₄C-Pulvern erfolgt bei Temperaturen, bei denen beide Materialien ver-
- 30 dichtet werden, aber noch keine schmelzflüssige Phase auftritt. Das Wesentliche des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die verhältnismäßig schnelle Ausführung des Heißpressens, bei welcher auch ein noch so geringer Anteil des Metallpulvers im Pulvergemisch als metallische Phase im Formkörper-
- 35 Produkt erhalten bleibt und die B₄C-Partikel einbettet.

Es wurden Formkörper hergestellt: mit 5 Vol.-% Mo (entspricht 20 Gew.-%) und 95 Vol.-% B_4C ; mit 15 Vol.-% Mo und 85 Vol.-% B_4C ; und mit 35 Vol.-% Mo (entspricht 80 Gew.-%) und 65 Vol.-% B_4C .

5 Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper zeigen im An-
schliff deutlich die Trennung der eingebetteten B_4C -Partikel
(B_4C dunkel, Mo hell) von dem umgebenden Mo-Bereich. Diese
Unterschiede werden auch bei den Aufnahmen im Rasterelektronen-
mikroskop und einem Röntgenscan des gleichen Ausschnitts
10 bestätigt. Mit der Röntgen-Feinstrukturanalyse läßt sich das
metallische Mo in den Preßlingen nachweisen. Die eindeutige
Trennung von B_4C -haltigen Bereichen und Mo-haltigen Zwischen-
schichten mit Stärken bis herunter zu 3 μm wurde nach-
gewiesen.

15

Im folgenden wird ein Durchführungsbeispiel der Erfindung
beschrieben.

Beispiel:

20 Mittels einer semiisostatischen Heißpresse mit einer Druck-
kraft von ca. 80 kN wurden Preßlinge gesintert. Es wurden
Formkörper hergestellt und getestet, die Mo-Anteile enthiel-
ten zwischen 5 Vol.-% und 35 Vol.-%. Dazu wurden die homogen
gemischten Pulver aus Molybdän (37 - 140 μm) und Borkarbid
25 (0,1 - 1360 μm) in eine Graphit-Matrize eingefüllt. Mit von
zwei Seiten beweglichen Stempeln wurden unter Druck von 10
und 30 MPa und bei Temperaturen von 1850° - 2000° C vier-
eckige und runde Plättchen hergestellt.

30 Die Aufheizgeschwindigkeiten betrugen zwischen 100 und 200°
C/min. Die Haltezeiten lagen zwischen 10 und 20 min. Die
Abkühlgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 100 - 200°
C/min.

- 5 -

Das Preßverfahren ließ jedoch noch wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeiten zu.

5 Die so entstandenen Formkörper wurden in einen Werkzeugaufnahmehalter eingespannt und in Stahlhalter einer Drehbank befestigt. Mit den Schneidplatten wurden verschiedene Stähle, auch Austenite, spanabhebend bearbeitet.

10 Im optischen Vergleich mit einer mit TiN beschichteten Hartstoffschneidwendeplatte war die Verschleißfestigkeit der Formkörper mit 10 bzw. 15 Vol.-% Mo viel besser.

15 Mit derselben Anordnung wurde Al_2O_3 bearbeitet, wobei sowohl großflächig abgetragen werden konnte, als auch Schnitte erzielt wurden. Außerdem ließen sich TaC- und TiN-Oberflächen abtragen.

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, den 8. April 86
PLA 8528 Gl/he

Patentansprüche:

1. Formkörper mit hoher Härte und hoher Zähigkeit für die
Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und
Gläsern aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetall-
phase
5 dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) die Bindemetallphase aus Molybdän und/oder Wolfram
oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren
Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperatur-
grenze von 1800° C liegt, und deren Legierungspartner
10 keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbin-
dungen im Sinterbereich von 1800° C bis 1950° C bil-
den, besteht,
 - b) das B_4C , undotiert oder mit Kohlenstoff bis 2,0 Gew.-%
dotiert, in einem Volumen-Anteil von wenigstens 65
15 Vol.-% im Formkörper enthalten ist und
 - c) der Bindemetallphasen-Anteil dem Rest-Volumen des
Formkörpers im Bereich von 5 bis 35 Vol.-% entspricht.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 der Bindemetallphasen-Anteil im Bereich zwischen 10 und
15 Vol.-% des Formkörper-Volumens liegt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 a) B_4C -Partikel von Korngrößen im Bereich von 1 μm bis 1650 μm mit metallischem Pulver aus Mo und/oder W oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von 1800° C liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von 1800° C bis 1950 ° C bilden, in einer Korngröße im Bereich zwischen 35 μm und 100 μm homogen gemischt werden,
- 10 b) das Pulvergemisch in eine Graphit-Matrize eingefüllt wird,
- 15 c) das Pulvergemisch auf eine Temperatur im Bereich von 1800° C bis 2000° C erhitzt, bei einem Druck von 100 N/mm^2 bis 300 N/mm^2 und einer Preßdauer zwischen 5 und 20 Minuten oder durch Schlagverdichten unter Schutzgas-Atmosphäre endverdichtet wird,
- 20 d) danach mit einer Kühlrate zwischen 100 ° C/min. und 200° C/min. abgekühlt wird, wobei
- e) die Dauer des Aufheizens und Abkühlens insgesamt die Dauer des Pressens nach Schritt c) nicht übersteigt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Pulvergemisch aus Schritt a) 0,1 bis 2,0 Gew.-% aktivierter Kohlenstoff, bezogen auf das Produktgewicht, vor Schritt b) homogen zugemischt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der endverdichtete Preßling heiß aus der Matrize ausgestoßen und anschließend abgekühlt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0204920

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 5056

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB-A-2 143 847 (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY) * Anspruch 1; Seite 4, Zeilen 1-6 *	1,2	C 22 C 29/06 C 22 C 32/00
Y	---	3-5	
X	FR-A-1 015 543 (METALLWERK PLANSEE) * Zusammenfassung, Punkte 1,2a,c; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 30-39; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 2-9 *	1,2	
Y	---	3-5	
Y	FR-A-2 249 854 (BORAX CONS. LTD.) * Ansprüche 1,10; Seite 3, Beispiel 3 *	3-5	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 22 C
Y	DE-C- 973 807 (BETEILIGUNGS- UND PATENTVERWALTUNGSGESELLSCHAFT mbH) * Insgesamt *	3-5	
X	CH-A- 226 062 (F.P. HOFFMANN) * Anspruch * --- -/-	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-09-1986	Prüfer SCHRUIERS H. J.
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	FR-A-2 499 102 (U.S. DEPARTMENT OF JAPAN) * Anspruch 1 * -----	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-09-1986	Prüfer SCHRUEERS H. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	