



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 204 920 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.02.89

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

(21) Anmeldenummer : **86105056.5**

(22) Anmeldetag : **12.04.86**

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

(30) Priorität : **01.06.85 DE 3519710**
18.02.86 EP 86102025

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
17.12.86 Patentblatt 86/51

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **22.02.89 Patentblatt 89/08**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen :
CH-A- 226 062
DE-C- 973 807
FR-A- 1 015 543
FR-A- 2 249 854
FR-A- 2 499 102
GB-A- 2 143 847

(73) Patentinhaber : **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)
Erfinder : **Keschtkar, Hossein-Ali**
Gustav-Schönleber-Strasse 4
D-7500 Karlsruhe (DE)
Erfinder : **Schub, Ingeborg**
Nachtweide 5
D-6729 Wörth 2 (DE)

EP 0 204 920 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mit hoher Härte und hoher Zähigkeit aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetallphase für die Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und Gläsern.

Borkarbid ist gegen Sandstrahlen besonders widerstandsfähig. Dadurch eröffnen sich für borkarbidhaltige Sinterkörper gewisse Anwendungsmöglichkeiten. Diese Sinterkörper können nach der DE-C-973 807 durch Sintern von Borkarbidpulver mit einer Korngröße von 0,1-30 μ bei Temperaturen von 1 600 bis 2 000 °C unter Druck erhalten werden. Bei 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 der niedrigste (R. K. Kieffer, P. Schwarzkopf « Hartstoffe und Hartmetalle », Springer-Verlag, 1953, Seiten 524 und 525). Borkarbid-Sinterkörper weisen allerdings eine geringe Bruchfestigkeit auf. An anderer Stelle dieser Druckschrift (Seite 327) wird erwähnt, daß Versuche, Borkarbid mit zähen Metallen abzubinden, gescheitert seien.

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 unterschiedlichen Eigenschaften der bereits vorhandenen und der sich bildenden Phasen bereits beim Abkühlen Risse und Lücken im Formkörper entstehen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf B_4C -Basis vorzustellen, bei welchen die Festigkeit, insbesondere die Zähigkeit gegenüber Formkörpern aus 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. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 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.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein Formkörper aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetallphase hergestellt wird wobei das B_4C , undotiert oder mit Kohlenstoff bis 2,0 Gew.-% dotiert, in einem Volumen-Anteil von wenigstens 65 Vol.-% im Formkörper enthalten ist und der Bindemetallphasen-Anteil dem Restvolumen des Formkörpers im Bereich von 5-35 Vol.-% entspricht und in der Weise vorgegangen wird, daß

a) B_4C -Partikel von Korngrößen im Bereich von 1 μ m bis 1 650 μ m mit metallischem Pulver aus Mo und/oder W oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von 1 000 °C liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von 1 800° bis 1 950 °C bilden, in einer Korngröße im Bereich zwischen 35 μ m und 100 μ m homogen gemischt werden,

b) das Pulver in eine Graphit-Matrize eingefüllt wird,

c) das Pulvergemisch auf eine Temperatur im Bereich von 1 800 °C bis 2 000 °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,

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.

Die abhängigen Verfahrensansprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens an.

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 1 950 °C, entsprechend 0,75 T_{Schm} , bereits im Sinterbereich von Mo. Um ein feinkörniges Sintermaterial zu erhalten, wird das B_4C mit Kohlenstoff 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 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 B_4C -Pulvern erfolgt bei Temperaturen, bei denen beide Materialien verdichtet 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-Produkt erhalten bleibt und die B_4C -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 .

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper zeigen im Anschliff 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 Rasterelektronenmikroskop und einem Röntgenscan des gleichen Ausschnitts 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 Zwischenschichten mit Stärken bis herunter zu $3\text{ }\mu\text{m}$ wurde nachgewiesen.

Im folgenden wird ein Durchführungsbeispiel der Erfindung beschrieben.

Beispiel :

Mittels einer semiisostatischen Heißpresse mit einer Druckkraft von ca. 80 kN wurden Preßlinge gesintert. Es wurden Formkörper hergestellt und getestet, die Mo-Anteile enthielten zwischen 5 Vol.-% und 35 Vol.-%. Dazu wurden die homogen gemischten Pulver aus Molybdän ($37\text{--}140\text{ }\mu\text{m}$) und Borkarbid ($0,1\text{--}1\text{ }360\text{ }\mu\text{m}$) in eine Graphit-Matrize eingefüllt. Mit von zwei Seiten beweglichen Stempeln wurden unter Druck von 10 und 30 MPa und bei Temperaturen von $1\text{ }850\text{--}2\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ viereckige und runde Plättchen hergestellt.

Die Aufheizgeschwindigkeiten betrugen zwischen $100\text{ und }200\text{ }^\circ\text{C/min}$. Die Haltezeiten lagen zwischen 10 und 20 min. Die Abkühlgeschwindigkeiten lagen im Bereich von $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C/min}$.

Das Preßverfahren ließ jedoch noch wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeiten zu.

Die so entstandenen Formkörper wurden in einen Werkzeugaufnehmer eingespannt und in Stahlhalter einer Drehbank befestigt. Mit den Schneidplatten wurden verschiedene Sthle, auch Austenite, spanabhebend bearbeitet.

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

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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mit hoher Härte und hoher Zähigkeit aus gesintertem Borkarbid und einer Bindemetallphase für die Bearbeitung von Metallen, Hartmetallen, Keramiken und Gläsern, wobei das B_4C , undotiert oder mit Kohlenstoff bis 2,0 Gew.-% dotiert, in einem Volumen-Anteil von wenigstens 65 Vol.% im Formkörper enthalten ist und des Bindemetallphasen-Anteil dem Restvolumen des Formkörpers im Bereich von 5-35 Vol.% entspricht und in der Weise vorgegangen wird, daß

a) B_4C -Partikel von Korngrößen im Bereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $1\text{ }650\text{ }\mu\text{m}$ mit metallischem Pulver aus Mo und/oder W oder deren Legierungen mit anderen Metallen, deren Schmelzpunkt oberhalb der unteren Sintertemperaturgrenze von $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$

liegt, und deren Legierungspartner keine flüssigen boridischen oder carbidischen Verbindungen im Sinterbereich von $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1\text{ }950\text{ }^\circ\text{C}$ bilden, in einer Korngröße im Bereich zwischen $35\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ homogen gemischt werden,

b) das Pulvergemisch in eine Graphit-Matrize eingefüllt wird,

c) das Pulvergemisch auf eine Temperatur im Bereich von $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$ bis $2\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, bei einem Druck von 100 N/mm^2 bis 300 N/mm^2 und einer Predauer zwischen 5 und 20 Minuten oder durch Schlagverdichten unter Schutzgas-Atmosphäre endverdichtet wird,

d) danach mit einer Kühlrate zwischen $100\text{ }^\circ\text{C/min}$. und $200\text{ }^\circ\text{C/min}$. abgekühlt wird, wobei

e) die Dauer des Aufheizens und Abkühlens insgesamt die Dauer des Pressens nach Schritt c) nicht übersteigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, 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.

3. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der endverdichtete Preßling heiß aus der Matrize ausgestoßen und anschließend abgekühlt wird.

Claims

1. Method of producing a moulded body with a high hardness and high viscosity from sintered boron carbide and a binding metal phase for working metals, hard metals, ceramics and glasses, wherein the B_4C , undoped or doped with carbon up to 2.0 % by wt, is contained in the moulded body in a volume proportion of at least 65 % by vol., and the binding metal phase proportion corresponds to the residual volume of the moulded body in the range of 5-35 % by vol. and is processed in such a manner that

a) B_4C particles of particle sizes in the range of $1\text{ }\mu\text{m}$ to $1\text{ }650\text{ }\mu\text{m}$ are homogeneously mixed with metallic powder of Mo and/or W, or their alloys are homogeneously mixed with other metals, whose melting point lies above the lower sintering temperature limit of $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$ and whose alloy partners form no liquid, boride or carbide compounds in the sintering range of $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$ to $1\text{ }950\text{ }^\circ\text{C}$, in a particle size in the range of between $35\text{ }\mu\text{m}$ and $100\text{ }\mu\text{m}$,

b) the powder mixture is introduced into a graphite matrix,

c) the powder mixture is heated to a temperature in the range of $1\text{ }800\text{ }^\circ\text{C}$ to $2\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$, at a pressure of 100 N/mm^2 to 300 N/mm^2 and for a pressing period of between 5 and 20 minutes, or is ultimately compressed by impact compression in a protective gas atmosphere,

d) then is cooled at a cooling rate of between $100\text{ }^\circ\text{C/min}$. and $200\text{ }^\circ\text{C/min}$., whereby

e) the total heating and cooling period does not exceed the pressing period of step c).

2. Method according to claim 1, characterised in that 0.1 to 2.0 % by wt. of activated carbon, relative to the product weight, is homogeneously mixed with the powder mixture of step a) prior to step b).

3. Method according to claim 2 or 3, characterised in that the ultimately compressed blank is ejected, hot, from the matrix and subsequently cooled.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'un article à dureté élevée et à résistance élevée à base de carbure de bore fritté et d'une phase de métal de liaison, pour le travail des métaux, des métaux durs, des céramiques et des verres, pour lequel le carbure de bore non doté ou doté au carbone jusqu'à 2 % en poids, est contenu dans une fraction du volume d'au moins 65 % dans l'article et la fraction de phase de métal de liaison correspond au volume résiduel de l'article dans la zone de 5 à 35 % en volume et il est procédé de la manière que :

a) les particules de carbone de bore B_4C de taille de grains dans la zone de 1 μm à 1 650 μm sont mélangées d'une manière homogène avec une poudre métallique à base de molybdène et/ou de tungstène ou leurs alliages avec d'autres

métaux dont le point de fusion se situe au-dessus de la limite inférieure de la température de frittage de 1 800 °C et dont le partenaire de l'alliage ne forme aucun composé liquide boridique ou carbidique dans la zone de fritte de 1 800 à 1 950 °C, en une taille de grains dans la zone entre 35 μm et 100 μm ,

b) le mélange de poudres est introduit dans une matrice de graphite,

c) le mélange de poudre est chauffé à une température dans la zone de 1 800 à 2 000° sous une pression de 100 N/mm² à 300 N/mm² et une durée de pressage entre 5 et 20 mn ou est densifié finalement par condensation par coup, sous atmosphère de gaz protecteur,

d) ensuite est refroidi avec une vitesse de refroidissement entre 100 °C/mn et 200 °C/mn pour laquelle

e) la durée du chauffage et du refroidissement au total ne dépasse pas la durée du pressage selon l'étape c).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que de 0,1 à 2 % en poids de carbone activé, rapporté au poids de produit, est mélangé d'une manière homogène avant le stade b) au mélange de poudres provenant du stade a).

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le produit de pressage rendu dense finalement, est expulsé chaud de la matrice, et ensuite refroidi.

35

40

45

50

55

60

65

4