

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 87890270.9

Int. Cl.4: **B 22 F 3/10**

Anmeldetag: 26.11.87

Priorität: 28.11.86 AT 3178/86

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.88 Patentblatt 88/22

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

Anmelder: **VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT (VEW)**
Elisabethstrasse 12
A-1010 Wien (AT)

Erfinder: **Pacher, Oskar, Dr.**
Peter Tunnergasse 17
A-8605 Kapfenberg (AT)

Stamberger, Johann, Dipl.-Ing.
Werk IV-Srass 18/12
A-8605 Kapfenberg (AT)

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Werkzeuge, Maschinenteile, Gebrauchsgegenstände od.dgl. mit Metallen bzw. Metalllegierungen, wobei Teilchen der Legierungsbestandteile und/oder von Vorlegierungen und/oder der Legierung selbst mit zumindest einem Zusatzmittel versetzt und zumindest unter Erhitzung zu einem gewünschten Formkörper verdichtet werden. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Formkörper ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Teilchen, mit mindestens einer Verbindung zumindest eines Metalles als Zusatzmittel in Kontakt gebracht werden, die bei Temperaturen von 50 bis 800°C zumindest ein legierungseigenes oder legierungsverträgliches Metall und/oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung eines derartigen Metalls freisetzt, wonach zumindest unter Erhitzen die endgültige Verdichtung der Teilchen zum Formkörper erfolgt.

BeschreibungVerfahren zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Werkzeuge, Maschinenteile, Gebrauchsgegenstände od.dgl. mit Metallen bzw. Metalllegierungen, vorzugsweise mit mindestens einem Metall der Eisengruppe, insbesondere hochlegierten Stählen und/oder Co-Basislegierungen, wobei, insbesondere pulverfeine Teilchen der Legierungsbestandteile und/oder von Vorlegierungen und/oder der Legierung selbst mit zumindest einem Zusatzmittel versetzt und zumindest unter Erhitzung zu einem gewünschten Formkörper verdichtet werden.

Die Pulvermetallurgie eignet sich besonders aus wirtschaftlichen Gründen sehr gut für die Herstellung von Werkzeugen, Maschinenteilen und Gebrauchsgegenständen. Ihr Vorteil liegt darin, daß ausgehend von Metallpulvern durch mechanisches Pressen ein poröser Körper erzeugt wird, der anschließend während einer sogenannten Sinterung zur endgültigen Form verdichtet wird.

Unter Sintern versteht man allgemein das Zusammenbacken von Pulverteilchen unter Wärmeeinwirkung in einem Ofen. Dabei werden in vielen Fällen die ursprüngliche im Pulverpreßling vorhandenen, mit Luft gefüllten Poren beseitigt. Dieser Vorgang wird aber sehr stark durch den Sauerstoffgehalt der Pulver negativ beeinflusst. Besonders der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der Pulverteilchen wirkt sinterhemmend und führt zu Porositäten und unzureichenden mechanischen Eigenschaften.

Man hat frühzeitig erkannt, daß Oxidbeläge aufgrund der schlechten Benetzbarkeit gegenüber der Metallmatrix die Sinterfreudigkeit reduzieren.

Es war deshalb naheliegend, Metallpulver in reduzierenden Atmosphären, insbesondere unter Wasserstoff, zu sintern.

Bei niedriglegierten Eisenwerkstoffen erreicht man mit derartigen Sinterungen durchaus brauchbare Ergebnisse; bei hochlegierten Stählen - insbesondere bei solchen, die Vanadin, Chrom, Niob, Aluminium enthalten - war eine Reduktion der thermodynamisch besonders stabilen Oxide über die Gasphase nicht möglich.

Auch das wechselweise Sintern unter reduzierender Atmosphäre und Vakuum, wie es aus der EP 23 558 bekannt ist, hat bei hochlegierten Stählen keine wesentliche Abhilfe gebracht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich die sich vielfach an der Oberfläche bildenden Oxikarbid unter den angegebenen Bedingungen nicht reduzieren lassen.

Für hochwertige Legierungen und Werkzeugstähle hat man deshalb versucht, Pulver mit möglichst geringem Sauerstoffgehalt zu erzeugen.

Es gehört zum Stand der Technik, sauerstoffarme Pulver durch eine sogenannte Schutzgasverdüstung herzustellen. Bei diesem Verfahren wird die flüssige Metallschmelze in einer Schutzgasatmosphäre, z.B. Ar, N₂ oder He, zu feinen Metalltröpfchen verstäubt, die in der Atmosphäre sehr rasch abkühlen und dabei Pulver bilden. Derartige Pulver haben aber den Nachteil, daß sie durch mechanisches Pressen nicht verdichtet werden können, da die einzelnen Pulverteilchen extrem hart sind.

Zur Erzeugung eines kompakten Körpers ist es deshalb notwendig, diese Pulver in gasdichte Metall- oder Glaskapseln einzufüllen, die Luft daraus zu entfernen, die Kapseln gasdicht zu verschließen und diese bei hohen Temperaturen und bei hohem Druck in einer sogenannten heißisostatischen Presse zu verdichten. Die Körper, die man auf diese Weise erhält, sind zuerst vom Kapselmateriale zu befreien und sind dann noch einer mechanischen Formgebung und Bearbeitung zu unterziehen, um daraus z.B. ein Werkzeug zu erhalten. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in den aufwendigen Verfahrensschritten, die sehr teuer sind. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu verkürzen und wirtschaftlicher zu gestalten. Besonders die sogenannte Einkapselung, also das Abfüllen der verdüsterten Pulver in eine Metall- oder Glaskapsel, war Ansatzpunkt vielfacher Entwicklungen.

Die GB-PS 2 084 612 beschreibt z.B. ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstückes aus gasverdüstem Pulver mit geringem Sauerstoffgehalt, das sich dadurch auszeichnet, daß das Pulver vermahlen wird. Das vermahlene Pulver wird anschließend mit einem Preßhilfsmittel vermischt, zu einem Formkörper verpreßt, gesintert und heißisostatisch verdichtet. Als Nachteil dieses Verfahrens ist immer noch der Einsatz des teuren gasverdüsterten Pulvers zu sehen, das sich nur mit größtem Aufwand zu einem gleichmäßig verpreßbaren Feinpulver vermahlen läßt.

Wasserverdüsterte Pulver haben den Vorteil, daß sie unregelmäßige Formen besitzen und dadurch gut zu Vorformkörpern verpreßt werden können. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie relativ viel Oxid (700 bis 1500 ppm) enthalten bzw. mit einer Oxidschicht umgeben sind, die den Sintervorgang behindert und Porosität bewirkt.

Ferner ist es aus der AT-PS 351 278 bekannt, einen Formkörper aus zwei Metallkomponenten herzustellen, wobei eine Komponente als Metallpulver und die andere als Metallsalz vorliegt. Unter Zusatz von Ruß erfolgt eine Vermischung der Komponenten. Nach einer Umwandlung des Metallsalzes in Metalloxid erfolgt im Zuge der Erhitzung eine Reduktion des Oxides zum Metall, das sich in der anderen Metallkomponente löst. Auch diese Verfahren bedingt mehrere Stufen, insbesondere zweimaliges Mischen und zwei Reaktionsschritte, die letztendlich die Neubildung eines völlig porenfreien und formtreuen Sinterkörpers erschweren. Ferner erfolgt die Reduktion des Oxides nur bei sehr hohen Temperaturen, so daß ein Sintern bei zumindest 1800°C erfolgen muß und bei niedrigen Temperaturen nicht möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art derart zu gestalten, daß in arbeits- und energiesparender Weise ein Formkörper erhalten wird, dessen Sintereigenschaften optimal sind und dessen Porosität minimal ist.

Dies wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß die Teilchen, vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, mit mindestens einer Verbindung zumindest eines Metalles als Zusatzmittel in Kontakt gebracht werden, die bei Temperaturen von 50 bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 350°C, insbesondere um 250°C, zumindest ein legierungseigenes oder legierungsverträgliches Metall und/oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung eines derartigen Metalls freisetzt, wonach zumindest unter Erhitzen, vorzugsweise unter Sintern, die endgültige Verdichtung der Teilchen zum Formkörper erfolgt. Damit wird es möglich, Formkörper herzustellen, die praktisch keine Porosität und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften besitzen. Ferner ist dabei ein Sintern bei niedrigeren Temperaturen möglich, d.h. es muß nicht bei Temperaturen bei bzw. knapp unterhalb der Schmelztemperatur gesintert werden, sodaß örtliche Überhitzungen der Formkörper z.B. aufgrund zu kleiner Sinterintervalle und schwankender Ofentemperaturen ausgeschlossen werden können. Überdies bewirken die erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzmittel, daß die Sinterfreudigkeit der Formkörperbestandteile erhöht wird; die Zusatzmittel bewirken eine Verbesserung der Diffusion an den Teilchengrenzen, sodaß der erzielbare Sinterverbund verbessert wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzmittel geben bei Erwärmung infolge Zersetzung Metallatome bzw. Metallsauerstoffverbindungen ab, deren Sauerstoffgehalt substöchiometrisch ist, die also Sauerstoff im Unterschuß enthalten, und welche sich mit dem auf den Teilchen vorhandenen Sauerstoff von Oxiden bzw. Oxidschichten verbinden bzw. diese Schichten aufreißen. Dadurch entsteht zwischen den Teilchen metallischer Kontakt, sodaß diese optimal zusammensintern können. Gleichzeitig reagiert der aus der Oxidverbindung gerissene Sauerstoff mit dem im Gefüge enthaltenen Kohlenstoff leichter zu CO bzw. CO₂. Der sich ergebende metallische Kontakt läßt eine Erniedrigung der Sinter Temperatur zu. Man erhält aus Vorformkörpern mit 700 bis 1500 ppm O₂ Formkörper mit max. 50 bis 100 ppm O₂. Die bisher erzielten Dichten von Sinterkörpern von etwa 99,5 % bis 99,8 % bezogen auf die maximal erreichbare Dichte werden erhöht und die Dichten von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpern betragen mehr als 99,8 %. Die Temperaturen zur Verdichtung der Vorformkörper liegen etwas unterhalb der für die jeweiligen Metalle der Legierungen derzeit üblichen Temperaturen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist der Einsatz von etwa 5 bis 10° tieferen Temperaturen möglich, womit der Sintervorgang gegenüber Temperaturschwankungen im Sinterofen weitaus besser beherrschbar wird; derzeit wird knapp unterhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen eutektischen Verbindungen gesintert.

Bevorzugt ist es, wenn mit Wasserverdüstung erhaltene Teilchen, gegebenenfalls mit einem Zusatz bis zu max. 50% an gasverdüsten und/oder gemahlene Teilchen, eines Metalles, einer Legierung oder Vorlegierung mit unregelmäßiger Gestalt und Größe eingesetzt werden. Gemeinsam mit den unregelmäßige Gestalt aufweisenden wasserverdüsteten Teilchen können auch andere Teilchen eingesetzt werden und es kann aufgrund der möglichen plastischen Verformung der Teilchen ein Vorformkörper gut und genau hergestellt werden. Aufgrund der Zugabe des Zusatzmittels ist es möglich, daß auch Oberflächensauerstoff enthaltende Teilchen bzw. Pulver eingesetzt werden. Zur Ausbildung des Vorformkörpers ist es zweckmäßig, wenn die Teilchen nach Zusatz des Zusatzmittels mit Druck- und/oder Temperaturbeaufschlagung einer Vorformkörperbildung unterworfen werden. Das Zusatzmittel trägt zum Zusammenhalt der Teilchen bei.

Ein haltbarer Vorformkörper und ein eine gute Struktur aufweisender Formkörper ergibt sich, wenn die Teilchen mit der Verbindung des Metalls durch Vermischen, insbe sondere Verrühren, in Kontakt gebracht werden, wobei vorzugsweise die gesamte Oberfläche der Teilchen mit der Verbindung des Metalls kontaktiert, insbesondere benetzt, wird. Dadurch können die Teilchen beim Sintern über ihre gesamte Oberfläche innig verbunden werden. Das Vermischen kann in bekannten Mischeinrichtungen erfolgen.

Je nach Art der Teilchen und der eingesetzten Verbindungen zumindest eines Metalles kann vorgesehen sein, daß die Verbindung des Metalls mit den Teilchen in bei Raumtemperatur festem oder fluidem Zustand oder in in einem Lösungsmittel gelöstem Zustand in Kontakt gebracht wird. Es ist eine Anlagerung einer gasförmigen Verbindung eines Metalls an die Teilchen ebenso durchführbar wie ein Zumischen von pulverförmigen Teilchen einer Verbindung eines Metalls zu den zu sinternden Teilchen. Zweckmäßigerweise wird vor der Vorformkörperbildung das Lösungsmittel der Verbindung des Metalles abgedampft.

Besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Verfahrensführung ist es, wenn die Erwärmung zur endgültigen Verdichtung unmittelbar an die Vorformkörperbildung bzw. an das Abdampfen des Lösungsmittels anschließt. An die dem Zumischen der Verbindung eines Metalls direkt folgende Herstellung des Vorformkörpers bzw. an das allenfalls notwendige Abdampfen des Lösungsmittels schließt der Sintervorgang bzw. die Verdichtung zum Formkörper ohne weiteren Zwischenschritt an; weitere reaktive Zwischenschritte sind auch nicht erforderlich, womit die Verfahrensführung einfach wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise Teilchen von Werkzeug-, insbesondere Schnellarbeitsstählen ledeburitischen Kaltarbeitsstählen, Hochtemperatur- bzw. Sinterlegierungen auf Ni- und/oder Co-Basis od.dgl. eingesetzt. Die Teilchen ergeben nach dem Sintern die entsprechenden Stähle bzw. Legierungen genormter Zusammensetzung.

Erfindungsgemäß ist es besonders vorteilhaft, daß das bzw. die freigesetzte(n) Metall(n) bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische(n) Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles Metalle bzw. Sauerstoffverbindungen von Metallen aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si sind.

Besonders einfach wird das Verfahren bei guten Ergebnissen, wenn vorzugsweise in einem organischen

Lösungsmittel, gelöste Komplex-, Anlagerungs- und/oder Koordinationsverbindungen mindestens eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles, vorzugsweise mit der Wertigkeit Null, eingesetzt werden. Derartige Verbindungen von Metallen geben bei relativ niedriger Temperatur das Metall bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung des Metalls ab und die Verbindungsreste verlassen relativ ungehindert den erwärmten Vorformkörper noch bevor der Verdichtungs Vorgang einsetzt. Zweckmäßig ist es hierbei, wenn die Reste der Verbindung des Metalles nach Freisetzen des Metalles bzw. der bezüglich Sauerstoff substöchiometrischen Sauerstoffverbindung im Zuge der Temperaturerhöhung vor Erreichen der Verdichtungstemperatur aus dem Vorformkörper z.B. durch Anlegen eines Vakuums abgeführt werden.

Es ist ferner möglich, daß, gegebenenfalls ausschließlich, Carbonylgruppen aufweisende Verbindungen z.B. Oxalate, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß, gegebenenfalls ausschließlich, (Cyclo-)Alkyle, -Alkenyle oder -Alkinyle, beispielsweise C₁ - C₅-Alkyl, Allyl, Cycloalkadienyl, Cyclopentadienyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctadienyl, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.

Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln, gelöste Acetylacetonate der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle, insbesondere von Co, Ni, Cr, Mo und/oder V, eingesetzt werden. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn man das Acetylacetonat des legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalls, insbesondere Co-Acetylacetonat, bezogen auf das in ihm enthaltene Metall, in Mengen von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 0,2 Gew.-%, des Gewichtes der eingesetzten Teilchen eingesetzt wird, Möglich ist z.B. auch die gleichzeitige Zugabe von Ni-Acetylacetonat und Co-Acetylacetonat.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird folgendermaßen vorgegangen:

Teilchen zumindest eines Metalles oder einer Metalllegierung werden mit zumindest einer Verbindung eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles vermischt, die bei Erwärmung ein Metall oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Verbindung des Metalls freisetzt. Die Teilchen können wasserverdüstete Metallpulver sein, die bis zu einem gewissen Anteil, vorzugsweise 50 % auch gasverdüstete oder auf andere Weise hergestellte bzw. vorbehandelte Pulver enthalten können. Diese Teilchen werden mit der gelösten Verbindung, z.B. durch Rühren, innig vermischt, wobei die Teilchen gut benetzt werden; nach Abdampfen des Lösungsmittels soll auf den Teilchen eine Schicht der Verbindung in molekularer Dicke abgelagert sein. Die Teilchen werden sodann unter Druck zu einem Vorformkörper verpreßt. Der Vorformkörper wird in einer Preßform gepreßt, die gleichzeitig auch die Sinterform darstellt, und hat eine Dichte von 80 %. Dieser Vorformkörper wird sodann, ohne weitere Behandlung auf die Verdichtungstemperatur erwärmt, wobei beim Erwärmen die Verbindung zerlegt wird. Die freiwerdenden Metalle verbleiben im Gefüge und die Verbindungsreste, insbesondere organische Bestandteile, verlassen den Vorformkörper. Bei Erreichen der Sintertemperatur liegt nur mehr das Legierungsgefüge vor, das gesintert wird, da die organischen Bestandteile derart gewählt sind, daß sie vor dem Hauptschwindungsvorgang das Gefüge verlassen haben und die reaktionsfreudigen Metallatome und substöchiometrischen Sauerstoffverbindungen bereits abgegeben haben.

Das Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt mittels Unterdruck bzw. Vakuum, gegebenenfalls unter Einsatz von Schutzgas, ebenso das Erwärmen des Vorformkörpers und das Verdichten bzw. Sintern.

Je nach Bedarf können eine oder mehrere Verbindungen eines oder mehrerer Metalle den zu verdichtenden Teilchen zugegeben werden, die jeweils bei Erwärmen ein oder mehrere Metall(e) oder eine oder mehrere bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles abgeben.

Zu bemerken ist ferner, daß den zu verdichtenden Teilchen vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe der Verbindung eines Metalls auch die Verpreß- bzw. Sintereigenschaften verbessernde Substanzen, z.B. Paraffin oder andere, zugegeben werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Ein handelsübliches wasserverdüstetes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3343 und einem Sauerstoffgehalt von 710 ppm wurde mit 0,3 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und mit Feinbenzin in einer Planetenmühle innigst vermischt. Danach wurden 1,5 Gew.-% Paraffin als Preß- bzw. Sinterhilfsmittel zugegeben und homogen verteilt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Pulver in einer Matrize mechanisch bei 5000 bar zu Formkörpern verpreßt und anschließend unter Vakuum gesintert. Die Sinterbedingungen waren 1235°C bei einer Haltezeit von 30 Minuten. Die erreichte Sinterdichte des Formkörpers betrug 8,12 g/cm³. Die Biegebruchfestigkeit lag über 2000 N/mm². Der Sauerstoffgehalt betrug 20 ppm. Der ohne erfindungsgemäße Zusatzmittel gesinterte Vergleichskörper konnte nur eine Dichte von 8,00 g/cm³ und eine um 20 % niedrigere Biegebruchfestigkeit erreichen.

Beispiel 2

Ein handelsübliches wasserverdüstetes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3215 wurde mit einem Zusatz von 0,5 % Cobalt-Acetylacetonat, 1 % Molybdänyl-Acetylacetonat und mit Benzol in einer Planetenmühle vermischt und anschließend im Exsikkator getrocknet. Das mechanische Pressen erfolgte bei 5500 bar. Die Größe der Formkörper betrug 5 x 5 x 45 mm. Das Vakuumsintern der gepreßten Formkörper erfolgte bei 1250°C, die Haltezeit war 1 Stunde. Die Dichte des Sinterkörpers, dem die erfindungsgemäßen

Zusatzmittel zugeführt wurden, konnte gegenüber dem ohne Zusatzmittel hergestellten Vergleichskörper um 0.15 g/cm³ gesteigert werden. Die Biegebruchfestigkeit des gemäß der Erfindung hergestellten Formkörpers lag gegenüber dem Vergleichskörper um 25 % höher.

Beispiel 3

Ein handelsübliches wasserverdüstes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3343 wurde gemäß der Erfindung mit 0.5 Gew.-% Molybdänyl-Acetylacetonat, 0.5 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und 0.3 Gew.-% Aluminium-Acetylacetonat und Benzol vermischt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das trockene Pulver in einer mechanischen Presse bei 5000 bar zu Schneidplatten der ISO-Bezeichnung SPGN 120308 verpreßt. Die Grünlinge wurden bei 1240°C und 30 min in Vakuum gesintert. Der Kohlenstoffgehalt der Sinterlegierung betrug nach dem Sintern 0.91 Gew.-%, der Sauerstoffgehalt 20 ppm. Die Restporosität war kleiner 0.1 Vol.-%. Der ohne Zusatzmittel gesinterte Vergleichskörper zeigte einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt und eine Restporosität von 0.7 Vol.-%. Ein Verschleißtest mit Hilfe der Schleifradmethode ergab folgende Ergebnisse im spezifischen Gewichtsverlust (%):

W.Nr. 1.3343 schmelzmetallurgisch 100 %

W.Nr. 1.3343 PM-ohne Zusatzmittel 60 %

W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem. 40 %

Zusatzmittel

Die Schneidplatten gemäß der Erfindung zeigten eine signifikante Verbesserung hinsichtlich des Verschleißverhaltens.

Beispiel 4kl

Eine Mischung eines Schnellarbeitsstahlpulvers mit der Werkstoffnummer 1.3343 bestehend aus 50 % wasserverdüst und 50 % gasverdüst Anteilen wurde gemäß den Bedingungen des Beispiels 3 hergestellt und untersucht. Im Zerspanungstest bei einer Schnittgeschwindigkeit von 40 m/min, einer Schnitttiefe von 2 mm und einem Vorschub von 0.23 mm/U an einem Vergütungsstahl mit der Werkstoffnummer 1.6582 und einer Härte von 230 HB 30 wurden folgende Standzeiten ermittelt:

W.Nr. 1.3343 schmelzmetallurgisch 40 min

W.Nr. 1.3343 PM-ohne Zusatzmittel 34 min

W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem.

Zusatzmittel nach

Beispiel 3

47 min

W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem.

Zusatzmittel mit 50 %

wasserverdüst und 50 %

gasverdüst Pulveranteil 57 min

Beispiel 5

Wasserverdüstes Pulver auf Cobalt-Basis (Stellit 6) wurde erfindungsgemäß mit 1 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat, 0.1 Gew.-% Aluminium-Acetylacetonat und 0.1 Gew.-% Chrom-Acetylacetonat gelöst in Aceton in einem Rührwerk vermischt. Das getrocknete Pulver wurde in einer Matrize bei 6000 bar zu Formkörpern verpreßt und im Vakuumofen bei 1290°C bei einer Haltezeit von 60 min gesintert. Die Restporosität des mit dem erfindungsgemäßen Zusatzmittel gestellten Sinterkörpers lag unter 0.1 Vol.-%, während der ohne Zusatzmittel hergestellte Vergleichskörper eine Restporosität von 12.1 % aufwies.

Beispiel 6

Wasserverdüstes Pulver mit der Werkstoffnummer 1.2379 wurde erfindungsgemäß mit 0.3 Gew.-% Molybdänyl-Acetylacetonat, 1 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und Benzol in einer Planetenmühle vermischt und anschließend unter Vakuum getrocknet und mechanisch zu Formkörpern verpreßt. Die Sinterung erfolgte bei 1210°C und 1 Stunde Haltezeit. Die Restporosität lag unter 0.2 Vol.-%. Der ohne Zusatzmittel hergestellte

Vergleichskörper zeigte eine Restporosität von 3.8 Vol-%.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Werkzeuge, Maschinenteile, Gebrauchsgegenstände od.dgl. mit Metallen bzw. Metallegierungen, vorzugsweise mit mindestens einem Metall der Eisengruppe, insbesondere hochlegierten Stählen und/oder Co-Basislegierungen, wobei, insbesondere pulverfeine Teilchen der Legierungsbestandteile und/oder von Vorlegierungen und/oder der Legierung selbst mit zumindest einem Zusatzmittel versetzt und zumindest unter Erhitzung zu einem gewünschten Formkörper verdichtet werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen, vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, mit mindestens einer Verbindung zumindest eines Metalles als Zusatzmittel in Kontakt gebracht werden, die bei Temperaturen von 50 bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 350°C, insbesondere um 250°C, zumindest ein legierungseigenes oder legierungsverträgliches Metall und/oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung eines derartigen Metalles freisetzt, wonach zumindest unter Erhitzen, vorzugsweise unter Sintern, die endgültige Verdichtung der Teilchen zum Formkörper erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen nach Zusatz des Zusatzmittels mit Druck-und/oder Temperaturbeaufschlagung einer Vorformkörperbildung unterworfen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Oberflächensauerstoff enthaltende Teilchen bzw. Pulver eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen mit der Verbindung des Metalls durch Vermischen, insbesondere Verrühren, in Kontakt gebracht werden, wobei vorzugsweise die gesamte Oberfläche der Teilchen mit der Verbindung des Metalls kontaktiert, insbesondere benetzt, wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung des Metalls mit den Teilchen in bei Raumtemperatur festem oder fluidem Zustand oder in in einem Lösungsmittel gelöstem Zustand in Kontakt gebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Vorformkörperbildung das Lösungsmittel der Verbindung des Metalles abgedampft wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung zur endgültigen Verdichtung unmittelbar an die Vorformkörperbildung bzw. an das Abdampfen des Lösungsmittels anschließt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die freigesetzte(n) Metall(e) bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische(n) Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles Metalle bzw. Sauerstoffverbindungen von Metallen aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mit Wasserverdüsung erhaltene Teilchen, gegebenenfalls mit einem Zusatz bis zu max. 50 % an gasverdünsten und/oder gemahlene Teilchen, eines Metalles, einer Legierung oder Vorlegierung mit unregelmäßiger Gestalt und Größe eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Teilchen von Werkzeug-, insbesondere Schnellarbeitsstählen, ledeburitischen Kaltarbeitsstählen, Hochtemperatur- bzw. Sinterlegierungen auf Ni-und/oder Co-Basis od.dgl. eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, gelöste Komplex-, Anlagerungs- und/oder Koordinationsverbindungen mindestens eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles, vorzugsweise mit der Wertigkeit Null, eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß, gegebenenfalls ausschließlich, Carbonylgruppen aufweisende Verbindungen z.B. Oxalate, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß, gegebenenfalls ausschließlich, (Cyclo-)Alkyle, -Alkenyle oder -Alkinyle, beispielsweise C₁ - C₅-Alkyl, Allyl, Cycloalkadienyl, Cyclopentadienyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctadienyl, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln, gelöste Acetylacetonate der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle, insbesondere von Co, Ni, Cr, Mo und/oder V, eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Acetylacetonat des legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalls, insbesondere Co-Acetylacetonat, bezogen auf das in ihm enthaltene Metall in Mengen von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 0,2 Gew.-%, des Gewichtes der eingesetzten Teilchen eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der

Verbindung des Metalles nach Freisetzen des Metalles bzw. der bezüglich Sauerstoff substöchiometrischen Sauerstoffverbindung im Zuge der Temperaturerhöhung von Erreichen der Verdichtungstemperatur aus dem Vorformkörper, z.B. durch Anlegen eines Vakuums, abgeführt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65