

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 366 900
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89116290.1

(51)

Int. Cl.⁵: **C22C 33/02 , B22F 9/22**

(22)

Anmeldetag: 04.09.89

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(30)

Priorität: 05.09.88 DE 3830112

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.90 Patentblatt 90/19

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71)

Anmelder: **DORNIER GMBH**
Postfach 1420
D-7990 Friedrichshafen 1(DE)

(72)

Erfinder: **Marquardt, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.**
Oberhofstrasse 19
D-7990 Friedrichshafen(DE)
Erfinder: **Schmidberger, Rainer, Dr.**
Dipl.-Phys.
Reussenbachstrasse 33
D-7778 Markdorf(DE)
Erfinder: **Siebke, Wolfgang**
Zum Heckelchen 7
D-5411 Eitelborn(DE)

(74)

Vertreter: **Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing. et al**
DORNIER GMBH - Patentabteilung - Kleeweg
3
D-7990 Friedrichshafen 1(DE)

(54)

Gesinterte, metallgebundene Carbide.

(57)

Die Erfindung betrifft gesinterte, metallgebundene Carbide, verwendet als Werkstoffe für Schnellarbeitsstähle mit

- einer ersten Phase aus Hartstoffpartikeln wie Wolframcarbid und/oder Molybdäncarbid und/oder Chromcarbid und/oder Vanadiumcarbid und/oder Niobcarbid und/oder Tantalcarbid und/oder Mischcarbiden der genannten Metalle mit einer Korngröße zwischen 2 μ und 7 μ und
- einer zweiten Phase, bestehend aus einer Eisenbasislegierung, welche die Partikel der ersten Phase umhüllt und
- einer Dichte oberhalb von 99,9 % der theoretischen Dichte.

EP 0 366 900 A1

Carbidwerkstoff

Die Erfindung betrifft Carbidwerkstoffe als Ausgangsmaterial für hochverschleißbeständige Werkzeuge, beispielsweise Schnellarbeitsstähle, und Maschinenteile.

Bekannt ist die Herstellung von Schnellstahlpulver durch Wasserverdüsen fertiglegierter Schmelzen. Wasserverdüstete Schnellstahlpulver weisen typischerweise Partikelgrößen von 40 μ bis 200 μ auf, welche nur in einem sehr engen Temperaturintervall ($\sim 4^\circ \text{C}$) ohne starkes Kornwachstum gesintert werden können. Vollständige Dichte kann nur durch anschließendes Heißisostatpressen erreicht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen gesinterten Schnellstahlwerkstoff zu schaffen, welcher gute mechanische Eigenschaften aufweist, wobei die Sinterung in einem großen Temperaturintervall durchgeführt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe von einem Werkstoff mit den in Anspruch 1 genannten Merkmalen, Ausführungen der Erfindung, ein Legierungspulver und Herstellungsverfahren sind Gegenstände von Unteransprüchen.

Der erfindungsgemäße Werkstoff hat den Vorteil sehr guter mechanischer Eigenschaften aufgrund der kleinen Carbidekörner mit engem Größenpektrum sowie aufgrund seiner hohen Dichte.

Das erfindungsgemäße Pulver hat folgende Vorteile:

- Bei der Sinterung kann ein breites Temperaturintervall ($> 30^\circ \text{C}$) benutzt werden, was aufwendige Temperaturüberwachung und Regelung überflüssig macht und die Fertigungssicherheit erhöht (geringer Fertigungsausschuß).
- Vollständige Dichte ($> 99,9\%$) ist ohne starkes Kornwachstum möglich.
- Bei der Herstellung können einige Schritte, beispielsweise das Herstellen der individuellen Metalle, das Aufschmelzen und Legieren, und das aufwendige Verdüsen der Metallschmelze eingespart werden.
- Die Karburierung kann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

Die günstigen Eigenschaften des Pulvers beruhen vor allem darauf, daß bereits im Legierungspulver, also vor der Sinterung kleine Carbideilchen ($< 3 \mu$) vorhanden sind, welche von der Binderphase umhüllt und benetzt werden. Die Struktur der Pulver ist nicht kompakt, sondern schwammig- oder korallenartig, woraus sich hohe Sinteraktivität ergibt.

Die Herstellung des Werkstoffs erfolgt in drei Schritten:

1. Herstellung von Mischoxidpartikeln
2. Reduktion/Karburierung zu Legierungspul-

vern

3. Sinterung

Der erste Schritt erfolgt bevorzugt mit einem Reaktionssprühverfahren (RSV), bei dem eine Metallsalzlösung der gewünschten Stöchiometrie in einem heißen Reaktor verdüst wird ($T = 800^\circ \text{C}$ bis 1200°C). Bei diesem Schritt bilden sich mikrokristalline Mischoxidpulver.

Der zweite Schritt, die Reduktion/Karburierung der Mischoxide wird mit karburierenden Gasen oder Gasmischungen oder Kohlenstoff durchgeführt. Dazu eignen sich besonders gut Drehrohröfen oder Wirbelschichtreaktoren, die ein Zusammenbacken verhindern. Dieser Schritt kann aber auch in einer Schüttung durchgeführt werden.

Der dritte Schritt (Pressen und Sintern) erfolgt mit an sich bekannten Verfahren, wobei jedoch wesentlich größere Temperaturintervalle beim Sintern zulässig sind als bei den bisher bekannten Pulvern.

Die Erfindung wird anhand von Figuren näher erläutert.

Es zeigt:

Figur 1 Mischoxide aus dem RSV,

Figur 2 und 3 Schnellstahlpulver,

Figur 4 gesintertes Werkstoffteil (Gefüge).

Die im ersten Schritt hergestellten Mischoxidpulver werden im zweiten Schritt einer Reduktion/Karburierung unterworfen. Die Mischoxidpulver selbst zeichnen sich durch homogene Verteilung der Komponenten aus. Die Agglomeratgröße (3 bis 40 μ) ist sowohl beeinflussbar über die Konzentration der eingesetzten Lösung, die Zerstäubungs- oder Verdüsungstechnik als auch über die Reaktortemperatur. Die Agglomerate setzen sich aus Primärkristalliten mit einer Größenverteilung zwischen 0,3 und 3 μ zusammen.

Die Homogenität und die feine Verteilung der einzelnen Komponenten bleibt bei der Karburierung erhalten. Aufgrund der schwamm- oder korallenartigen, also sehr oberflächenreichen und deswegen reaktiven Struktur des RSV-Mischoxids, kann die Reduktion/Karburierung bei Temperaturen zwischen 850°C und 1000°C durchgeführt werden. Im Gegensatz zu bekannten Verfahren für die Karburierung von Einzelmetallen, bei denen weit höhere Temperaturen die Regel sind ($> 1200^\circ \text{C}$), bleibt die mikrokristalline Struktur des RSV-Pulvers dabei erhalten.

Die Carbidgeöße in den Pulveragglomeraten wird sowohl durch den Herstellungsprozess der Mischoxidpulver als auch durch Kornwachstum während des Karburierens bestimmt.

Die Kristallitgröße der Mischoxidpulver nimmt mit steigender Temperatur im RSV zu. Diese Kristallit-

größe beeinflusst maßgeblich die Carbidkorngröße nach der Karburierung.

Die Karburierung selbst erfolgt bei so niedrigen Temperaturen, daß dabei kein Kornwachstum stattfindet.

Als Reduktions- und Karburierungsmittel werden karburierende Gase, Gasgemische oder Kohlenstoff eingesetzt. Geeignet sind CH_4/H_2 -Mischungen mit einer Kohlenstoffaktivität < 1 .

Kohlenstoff wirkt sowohl als direktes Reduktions-/Karburierungsmittel als auch indirekt über die Bildung von CO mit dem Mischoxid. Die Reaktion wird zeitkontrolliert durchgeführt, das heißt der Kohlenstoffgehalt wird über die Karburierungszeit eingestellt. Der Zusammenhang zwischen Karburierungszeit und Kohlenstoffgehalt muß für die jeweilige Karburierungsart empirisch ermittelt werden.

Beispiel: Herstellung Schnellarbeitsstahl-Werkstoff
71,4 Fe; 4 Cr; 12 W; 1 Mo; 5 V; 1,6 C

1) Oxidpulverherstellung

Eine Lösung mit einer Metallkonzentration von 150 g/l wird aus stöchiometrisch äquivalenten Mengen Chromnitrat, Kobaltnitrat, Eisennitrat, Vanadylsulfat, Ammoniummetawolframat und Ammoniumheptamolybdat unter Zugabe von Wasser hergestellt. Die so hergestellte Lösung wird mit 10 l/h in einen heißen Reaktor verdunstet (Reaktionstemperatur 800°C). Das Aerosol verdampft extrem rasch, es erfolgt Zersetzung der Salze, wobei sehr feinkristalline, homogene Mischoxidpartikel entstehen (Figur 1). Gase und Partikel werden in einem Separator getrennt, das Pulver wird einer Reduktion/Karburierung unterzogen.

2) Reduktion/Karburierung

Die Reduktion/Karburierung erfolgt beispielsweise in einer Wirbelschichtanlage, in der ein Verbacken der Pulver während der Umsetzung ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion wird bei 950°C durchgeführt, als Reaktionsgas dient eine Mischung aus 99 % H_2 und 1 % CH_4 .

Die genaue Einstellung des Kohlenstoffgehalts erfolgt zeitkontrolliert und beträgt für 5 kg-Chargen größenordnungsmäßig 40 Stunden. Die Figuren 2 und 3 zeigen karburiertes Pulver.

3) Sinterung

Die so hergestellten Pulver lassen sich ohne Zugabe weiterer Preßhilfsmittel zu Grünlingen mit

etwa $6,3\text{ g/cm}^3$ verdichten. Die Sinterung erfolgt im Vakuum, bei Temperaturen zwischen 1235°C und 1265°C . In diesem Intervall stellt sich vollständige Dichte ohne Kornwachstum ein (sonst nur möglich durch Sintern bis 97 % der theoretischen Dichte mit anschließendem Heißisostatpressen). Figur 4 zeigt in 2500-facher Vergrößerung das Gefüge eines gesinterten Teils.

Ansprüche

1. Gesinterte, metallgebundene Carbide, verwendet als Werkstoff für Schnellarbeitsstähle mit
- einer ersten Phase aus Hartstoffpartikeln wie Wolframcarbid und/oder Molybdäncarbid und/oder Chromcarbid und/oder Vanadiumcarbid und/oder Niobcarbid und/oder Tantalcarbid und/oder Mischcarbiden der genannten Metalle mit einer Korngröße zwischen $2\text{ }\mu$ und $7\text{ }\mu$ und
- einer zweiten Phase, bestehend aus einer Eisenbasislegierung, welche die Partikel der ersten Phase umhüllt (Binderphase) und
- einer Dichte oberhalb von 99,9 % der theoretischen Dichte.

2. Gesinterte, metallgebundene Carbide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Binderphase als Hauptbestandteil Eisen und als Minderkomponente Kobalt enthält, daß der Hartstoff aus Wolframcarbid und/oder Chromcarbid und/oder Molybdäncarbid und/oder Vanadiumcarbid und/oder den daraus gebildeten Mischcarbiden besteht und daß der Binderanteil zwischen 60 % und 95 % liegt.

3. Legierungspulver zur Herstellung eines Werkstoffs nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver in Form eines innig vernetzten, schwamm- bis korallenartigen Agglomerats vorliegt, mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen $3\text{ }\mu$ und $40\text{ }\mu$.

4. Legierungspulver nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zulässige Sinterintervall mindestens 30°C beträgt, wobei sich vollständige Dichte (HIP-Qualität) mit einer Carbid-Korngröße von maximal $7\text{ }\mu$ einstellt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs nach wenigstens einem der vorliegenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

a) Mischoxidpartikel (homogene Mikrokristallite) mit der dem Pulver zugrundeliegenden Metallzusammensetzung hergestellt werden

b) die Mischoxidpulver einer Reduktion/Karburierung unterworfen werden, wobei ein Legierungspulver entsteht und

c) daraus die Werkstoffe oder die fertigen Bauteile gesintert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischoxidpartikel durch Ver-

düsen einer metallsalzhaltigen Lösung in einem heißen Reaktor hergestellt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion/Karburierung des Mischoxids mit karburierenden Gasen oder Gasmischungen oder Kohlenstoff durchgeführt wird.

5

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion/Karburierung in einer Wirbelschicht, einem Drehrohrofen oder einer Schüttung durchgeführt wird.

10

9. Verfahren nach Anspruch 5, 7 oder 8, gekennzeichnet durch eine Karburierungstemperatur von 850° C bis 1000° C.

10. Teile, wie Werkzeuge oder Maschinenteile, hergestellt aus einem der Werkstoffe der Ansprüche 1 oder 2.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Fig. 1

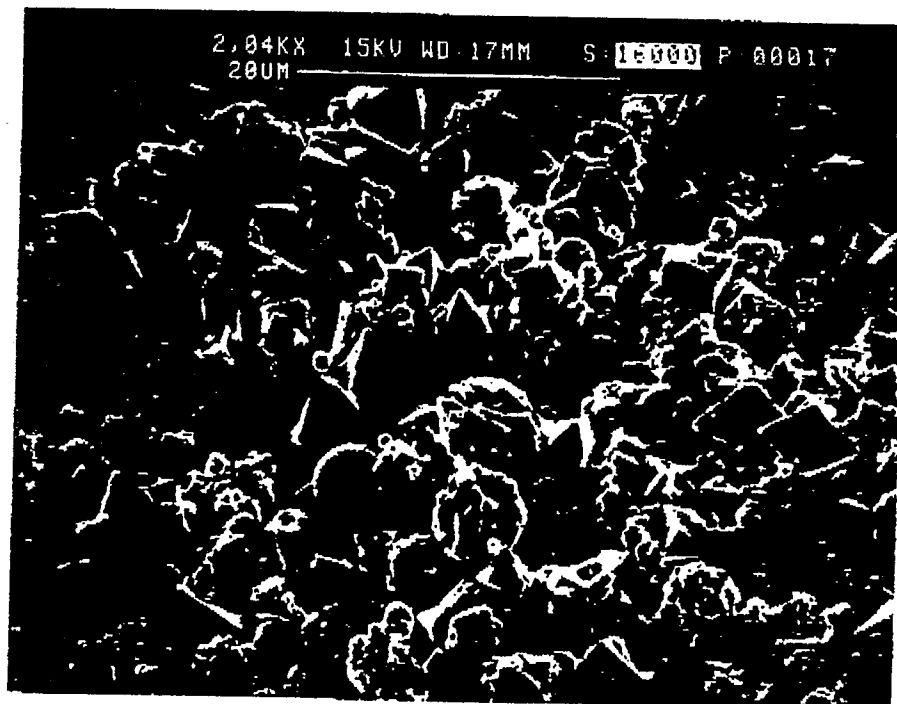


Fig. 2

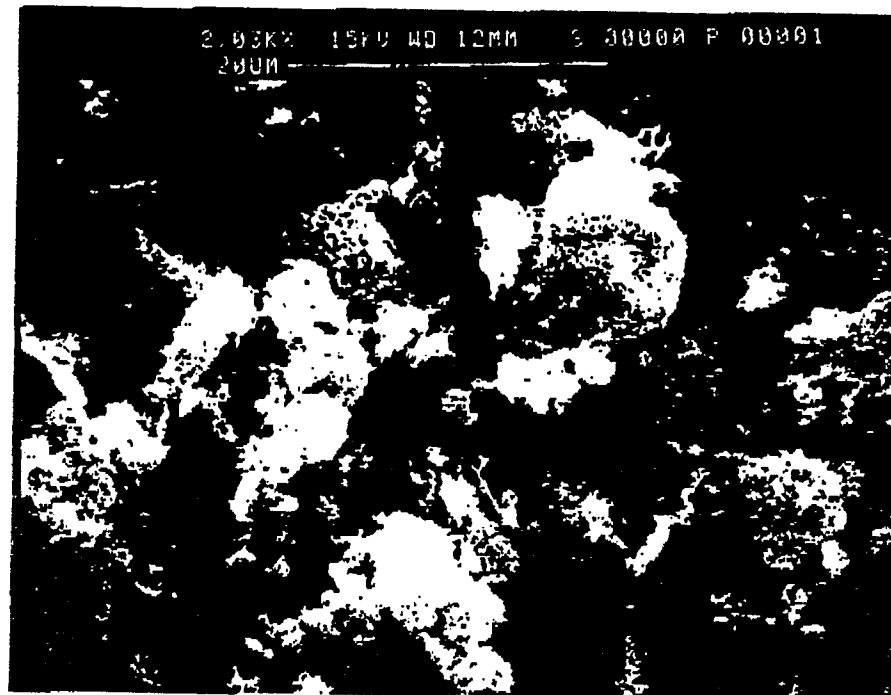


Fig. 3

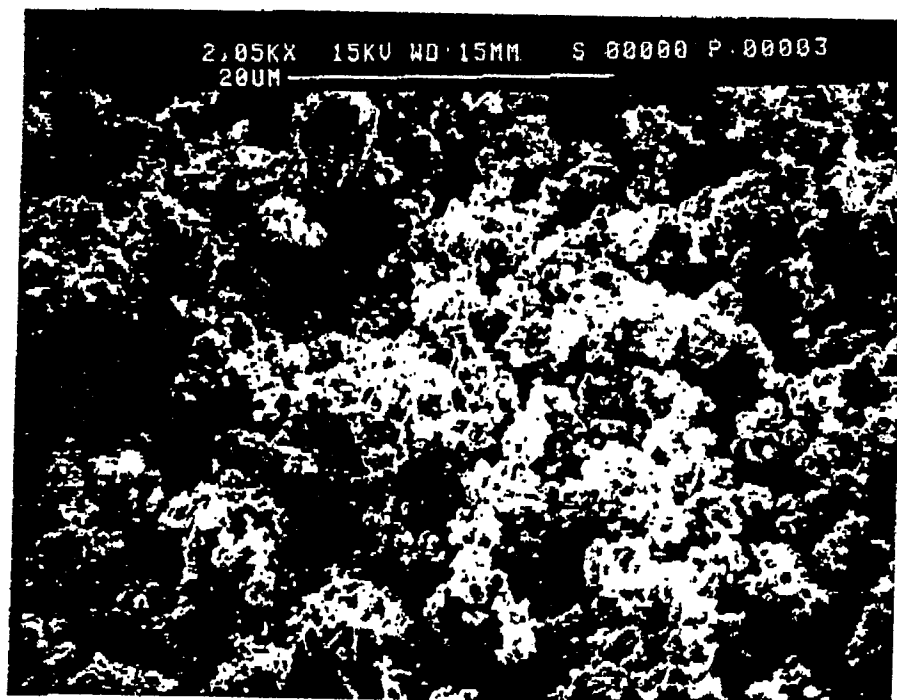


Fig. 4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 256 106 (UNION-CARBIDE CORP.) * Anspruch 1 * ---	5,6	C 22 C 33/02 B 22 F 9/22
X	EP-A-0 076 326 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD etc.) * Seite 5, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 2 * ---	5	
A	---	1-4,10	
A	US-A-3 901 689 (PELTON) * Ansprüche 1,8,9; Figur 5 * ---	3-5,7	
A	EP-A-0 234 099 (CRUCIBLE MATERIALS CORP.) * Zusammenfassung * ---	1,10	
A	US-A-4 487 627 (UMEMURA et al.) * Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 9 * ---	5	
A	US-A-4 032 302 (NAKAMURA et al.) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C B 22 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-12-1989	Prüfer ASHLEY G.W.
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 : 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			