



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 425 061 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90250269.9**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 29/04**

22 Anmeldetag: **22.10.90**

30 Priorität: **23.10.89 DD 333806**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.91 Patentblatt 91/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB LU SE

71 Anmelder: **Richter, Volkmar**
Lübecker Strasse 105
O-8029 Dresden(DE)

72 Erfinder: **Richter, Volkmar, Dr. rer. nat.**
Lübecker Strasse 105
O-8029 Dresden(DE)

Erfinder: **Kotsch, Heinz**
Hermann-Seidel-Strasse 24
O-8021 Dresden(DE)

Erfinder: **Klauss, Hans-Jörg**
Altenberger Strasse 32
O-8235 Kipsdorf(DE)

Erfinder: **Kubsch, Heidrun, Dr. rer. nat.**
Coschützer Höhe 8
O-8040 Dresden(DE)

54 **Hartmetall auf der Basis von Titankarbonitrid.**

57 Hartmetall, Titankarbonitrid, Sinterformteile, spanende Bearbeitung, Stahl, Gefüge, Hartstoffkorngröße, Sehnenlängenverteilung, Medianwert

Die Erfindung betrifft ein Hartmetall auf der Basis von Titankarbonitrid.

Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind hilfsmetallgebundene Karbonitridhartmetalle, die als Sinterformteile insbesondere für die spanende Bearbeitung von Stahl Anwendung finden.

Erfindungsgemäß weist das Gefüge dieser Hartmetalle eine enge Verteilung der Hartstoffkorngröße, bei der die Sehnenlängenverteilung die Bedingung $1_{95}/1_{50} \leq 2,5$ erfüllt und für den Medianwert 1_{50} dieser Verteilung $0,2 \mu\text{m} \leq 1_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ gilt und der Anteil der titanreichen α' -Phase am Gesamtvolumen der Hartstoffphase wenigstens 15 Volumenanteile beträgt.

EP 0 425 061 A2

HARTMETALL AUF DER BASIS VON TITANKARBONITRID

Die Erfindung betrifft hilfsmetallgebundene Karbonitridhartmetalle, die als Sinterformeteile insbesondere für die spanende Bearbeitung von Stahl Anwendung finden. Ebenso ist der Einsatz aus Werkzeugen dieser Legierung in der Umformtechnik möglich.

Hilfsmetallgebundene Karbonitridlegierungen auf der Basis von $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$ als Härte Träger und einer Nickel-Kobalt-Legierung als Binder sind als vorteilhafter Schneidwerkstoff für die Stahlbearbeitung bekannt (AT-PS 341 794). Nach der US-PS 4 120 719 führt eine teilweise Ersetzung des Titans durch Tantal zu einer Verbesserung der Eigenschaften. Auch Zusätze von Vanadiumkarbid und Aluminium, das eine Verfestigung des Binders durch Mischkristallbildung und Ausscheidungshärtung bewirkt, werden beschrieben (DE 2652392).

Die bekannten Hartmetalle auf der Basis von Titankarbonitrid bewähren sich vor allem auf dem Gebiet der Feinbearbeitung. Auch für leichte Schrupparbeiten mit Vorschüben bis 0,5 mm/U finden sie Anwendung. Ein Nachteil dieser Karbonitridlegierungen besteht darin, daß sie für schwere Schnitte und Einsatzfälle mit starken Schnittunterbrechungen nicht geeignet sind. Die entscheidende Ursache für den bislang eingegrenzten Anwendungsbereich der oft als "Cermets" bezeichneten Hartmetalle auf Karbonitridbasis ist in einer ungünstigen Kombination der Eigenschaften Warmhärte und Bruchzähigkeit zu sehen, d. h., daß nicht gleichzeitig eine hinreichend hohe Bruchzähigkeit und Warmhärte aufweisen.

Das Ziel der Erfindung ist es, Hartmetalle auf der Basis hilfsmetallgebundener Karbonitridhartstoffe so zu modifizieren, daß sie sich auch für Schrupparbeiten und den schweren unterbrochenen Schnitt eignen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Bruchzähigkeit der Karbonitridhartmetalle ohne Einbuße von Warmhärte zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe für Hartmetalle auf der Basis von Titankarbonitrid der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ti}_u\text{Me}_v\text{Me}'_w(\text{C}_x\text{N}_y)_z$ mit $u+v+w=1$, $x+y=1$, $0,80 \leq z \leq 1,03$, $u \geq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,6$, wobei Me für die Metalle Zr, Hf, Nb, Ta, V und Me' für die Metalle W, Mo, Cr bzw. Mischungen dieser Metalle stehen, und einem Bindemetall aus der Eisengruppe mit 3 bis 25 Masseanteilen, wobei das Bindemetall neben den aus der Hartstoffphase in Lösung gegangenen Metallen weitere Elemente, wie z. B. W, Mo, Cr, Al, Si, Mn oder Cu in fester Lösung oder als intermetallische Verbindung in Form submikroskopischer Ausscheidungen, enthalten kann, dadurch gelöst, daß diese Hartmetalle ein Gefüge mit einer engen Verteilung der Hartstoffkorngröße aufweisen, bei der die Sehnenlängenverteilung die Bedingung $1_{95}/1_{50} \leq 2,5$, vorzugsweise $1_{95}/1_{50} \leq 2,0$ erfüllt und für den Medianwert 1_{50} $0,2 \mu\text{m} \leq 1_{50} \leq 5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $0,5 \mu\text{m} \leq 1_{50} \leq 1,5 \mu\text{m}$ gilt.

Dabei bedeuten 1_{95} und 1_{50} die Quantile der mit der bekannten Methode der Linearanalyse ermittelten anzahlbezogenen Summenhäufigkeitsverteilung der Hartstoffphase in der gesinterten Legierung, d. h. 95 % aller gemessenen Sehnenlängen sind kleiner oder gleich dem Wert 1_{95} bzw. 50 % kleiner oder gleich 1_{50} . Bei der Linearanalyse sind elektronenmikroskopische Abbildungsverfahren zur Sicherung einer hinreichenden Vergrößerung zu verwenden.

Die Hartstoffphase von Titankarbonitridhartmetallen besteht im allgemeinen aus zwei Phasen, einer titan- und stickstoffreichen α' -Phase und einer α -Phase, in der sich die Metalle der 6. Nebengruppe des PSE anreichern. Erfindungsgemäß soll der Anteil der titanreichen α' -Phase am Gesamtvolumen der Hartstoffphase wenigstens 15 Volumenanteile, vorzugsweise wenigstens 30 Volumenanteile betragen. Für das Schneidverhalten der Hartmetalle ist es dabei vorteilhaft, diesen Anteil der α' -Phase so hoch wie möglich zu halten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Hartmetalle kann auf verschiedene Weise nach prinzipiell bekannten Verfahren erfolgen, wobei die Prozesse so zu steuern sind, daß die beschriebene enge Korngrößenverteilung der Hartstoffphase erhalten wird. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, von einem Hartstoff mit einer engen Kristallitgrößenverteilung auszugehen.

Überraschenderweise zeigt sich, daß Hartmetalle auf der Basis von Karbonitriden bei erfindungsgemäßer Einengung der Korngrößenverteilung der Hartstoffphase eine um bis zu 3 MPa $\sqrt{\text{m}}$ höhere Bruchzähigkeit aufweisen und die Eigenschaftskombination Warmhärte-Bruchzähigkeit von WC-TiC-TaC-Co-Hartmetallen erreichen. Bei Karbonitridhartmetallen nach dem Stand der Technik ist eine vergleichbare Steigerung der Warmhärte nur durch eine Erhöhung des Binderanteils möglich, die zu einem Abfall der Warmhärte um bis zu 100 Einheiten führt.

Die durch die erfindungsgemäße Korngrößenverteilung der Hartstoffphase erzielten Eigenschaftsverbesserungen führen bei Hartmetallen, die eine Verfestigung der Binderphase aufweisen, zu besonders günstigen Eigenschaften. Vorteilhaft erwiesen sich beispielsweise Hartmetalle mit einem Ni-Co-Binder und mit einer Gitterkonstante des Binders zwischen 0,359 nm und 0,362 nm, die einen hohen Gehalt an gelösten

Metallen aus der Hartstoffphase (Ti, Mo, W usw.) anzeigt. Diesen hohen Lösungszustand erhält man besonders bei Hartstoffen mit reduziertem Nichtmetallanteil ($0,85 \leq z \leq 0,92$) und erhöhtem Stickstoffanteil ($0,35 \leq y \leq 0,5$).

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

5

Ausführungsbeispiele

1. Als Härte­träger wird ein titankarbonitrid der Zusammensetzung $\text{TiC}_{0,75}\text{N}_{0,25}$ eingesetzt, dessen
 10 Kristallite eine Sehnenlängenverteilung mit den folgenden Markmalen liefern: Medianwert $1_{50} = 0,8 \mu\text{m}$,
 $1_{95} = 2,0 \mu\text{m}$, $1_{10} = 0,3 \mu\text{m}$. Die Messung der Sehnenlängenverteilung erfolgte nach Einbettung des
 Pulvers in Kupfer an einer Schli­fffläche. Dieses Karbonitrid wird mit Molybdän nach TGL 13791, Nickel nach
 TGL 12175/01, Kobalt, Sorte 1 nach TGL 24326/0 in den in Tab. 1 angegebenen Anteilen gemischt und
 15 unter Zusatz von 5 % Hartparaffin in VR nach TGL 21766 als Preßhilfsmittel in einer Schwingmühle in
 Leichbenzin 48 h gemahlen. Die Mischung wird im Vakuum getrocknet und anschließend homogenisiert. Die
 mit einem Preßdruck von 300 MPa hergestellten Biegebruchstäbe und Wendeschneidplatten werden
 entwacht und im Vakuum bei 1450°C und 30 min dichtgesintert. Die an diesen Legierungen der
 Bezeichnung 1-4 ermittelten Gefüge­kennwerte und mechanischen Eigenschaften gibt Tab. 2 wieder.

Dabei erfolgt die Messung der Warmhärte bei einer Temperatur von 800°C im Vakuum nach Vickers
 20 mit einer Last von 108 N und einer Belastungsdauer von 20 s. Die Messung der Bruch­zähigkeit wird bei
 Raumtemperatur nach der ASTM-Norm E 399-74 durchgeführt. Der Vergleich mit den Legierungen 5 und 6,
 die nach dem in der AT-PS 341 794 angegebenen Verfahren mit der Zusammensetzung von Legierung 3
 hergestellt wurden, illustriert die durch die erfindungsgemäße Einengung der Korngröße des gesinterten
 Hartmetalls erzielbaren Eigenschaftsverbesserungen. In der Kombination Warmhärte-Bruch­zähigkeit errei-
 25 chen bzw. übertreffen die erfindungsgemäßen Legierungen die kommerzieller Hartmetalle auf der Basis
 WC-TiC-TaC-Co für die Anwendungsbereiche P10/P20 bzw. P30/P40.

Tab. 1: Zusammensetzung der Legierungen 1 bis 4 auf der Basis
 von $\text{TiC}_{0,75}\text{N}_{0,25}$

30

Nr. der Legierung	Zusammensetzung (Gewichtsanteil in %)			Bemerkung
	Mo	Ni	Co	
1	—	10,7	10,7	
2	5	10,3	10,3	
3	10	10,0	10,0	
4	15	9,6	9,6	
5	10	10,0	10,0	Vergleichssorten nach AT-PS 341 794
6	10	10,0	10,0	

50

55

Tab. 2: Gefügekennwerte, Bruchzähigkeit K_{Ic} und Warmhärte HV_{11-20} (800 °C) der erfindungsgemäßen Legierung 1-4 im Vergleich zu W-freien Hartmetallen nach dem Stand der Technik und zwei kommerziellen WC-TiC-TaC-Co-Sorten

Legierung	$V_{\alpha'} + V_{\alpha''}$	$\frac{1_{50}}{\mu m}$	$\frac{1_{75}}{1_{50}}$	$\frac{1_{10^{11}}}{\mu m}$	HV_{11-20}	K_{Ic} MPa $\sqrt{m}$
1	1	1,28	2,30	0,5	480	12,3
2	> 0,3	0,74	2,26	0,25	520	12,0
3	> 0,3	0,67	2,02	0,22	490	11,9
4	> 0,3	0,62	1,94	0,20	515	12,2
5	0,2	0,72	2,70	0,3	510	9,8
6	0,1	1,75	2,94	0,75	420	12,6
P10/P20					540	10,5
P30/P40					455	12,7

1) Diese Angabe trägt nur orientierenden Charakter.

Entsprechend der Zielstellung erfolgte die Prüfung der Schneidleistung unter den folgenden Bedingungen des schweren Schnitts an Stahl C60N:

Prüfbedingung 1:	Glatter, trockner Schnitt Schnittgeschwindigkeit: Vorschub: Schnitttiefe:	80 m/min 0,8 mm/U 2,5 mm
Prüfbedingung 2:	Glatter, trockner Schnitt Schnittgeschwindigkeit: Vorschub: Schnitttiefe:	60 m/min 1,4 mm/U 10 mm
Prüfbedingung 3:	Bolzendrehversuch (unterbrochener Schnitt) mittlere Schnittgeschwindigkeit: Vorschub: Schnitttiefe:	120 m/min 0,5 U/min 1,5 mm

Die Prüfung erfolgte an Wendeschneidplatten der Form SNUM 150416-340 mit einer Phase (0,15 mm Breite, 15°) und gerundeten Schneidkanten. Zur Ermittlung des Verschleißfortschritts wurde die mittlere Verschleißmarkenbreite $\overline{VB}$ gemessen. Beim Bolzendrehversuch wurde der Verschleiß nach jedem Durchgang, der jeweils einer vollen Überarbeitung der Stirnflächen der 4 rotierenden Bolzen entspricht, ermittelt. Die Standzeit der erfindungsgemäßen Hartmetalle bis zum Erreichen einer mittleren Verschleißmarkenbreite von 0,4 mm unter Prüfbedingung 1 im Vergleich zu einer kommerziellen Sorte auf der Basis von $TiC_{0,75}N_{0,25}$ mit vergleichbarem Bindervolumenanteil (Sorte A) sowie einer kommerziellen P30/P40-Sorte auf WC-Basis zeigt Tab. 3.

Tab. 3

Schneidleistung verschiedener Hartmetalle (Prüfbedingung 1)		
Legierung	Standzeit bis $\sqrt{VB} = 0,4$ mm (min)	Bemerkung
1	25	Plast. Deform. Kolkverschleiß
2	35	
3	40	
4	40	
Sorte A	9	
P30/P40	10	

In Tab 4 ist die Schneidleistung der Legierungen unter der Prüfbedingung 2 dargestellt.

Tab. 4

Schneidleistung verschiedener Hartmetalle (Prüfbedingung 2)		
Legierung	Standzeit bis $\sqrt{VB} = 0,4$ mm (min)	Bemerkung
1	20	Plast. Deform.
2	30	
3	40	
4	40	
Sorte A	2 - 3	Schneideckenbruch
P30/P40	20	

Die Schneidleistungen im schweren unterbrochenen Schnitt (Prüfbedingung 3) zeigt Tab. 5.

Tab. 5

Schneidleistung verschiedener Hartmetalle (Prüfbedingung 3)		
Legierung	Verschleißmarkenbreite nach 20 Durchgängen in mm	Bemerkung
3	1,16	Bruch nach ca. 5 Durchgängen
Sorte A P30/P40	0,5	

Die Versuche belegen, daß durch die erfindungsgemäße Modifizierung des Gefüges eine Verbesserung der Schneidleistung bewirkt wird.

2. Ein Titankarbonitrid der Zusammensetzung $TiC_{0,6}N_{0,4}$, dessen Kristallitgrößenverteilung bei linearanalytischer Bewertung durch die folgenden Kenngrößen beschrieben wird: $1_{50} = 0,74 \mu m$, $1_{95} = 1,1 \mu m$, $1_{10} = 0,4 \mu m$, wird mit Masseanteilen Molybdän, Nickel und Kobalt, wie in Tab. 6 angegeben, auf den im Beispiel 1 angegebenen Weg vermischt und zu Preßlingen verarbeitet, die nach dem Entwachsen im Vakuum bei $1475^\circ C$ und 30 min Sinterzeit dichtgesintert werden.

Tab. 6

Legierung	Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierungen bis 10		
	Zusammensetzung in Gewichtsanteilen (%)		
	Mo	Ni	Co
7	-	10,7	10,7
8	5	10,3	10,3
9	10	10,0	10,0
10	15	9,6	9,6

Die Gefüge der so erhaltenen Legierungen 7 bis 10 und ihre mechanischen Kennwerte sind in Tab. 7 beschrieben.

Tab. 7: Gefügekenwerte, Bruchzähigkeit und Warmhärte erfindungsgemäßer Legierungen

Legierung	l_{95} µm	l_{50} µm	$\sqrt{\alpha'}$ $\sqrt{\alpha' + \alpha''}$	HV ₁₁₋₂₀ (800°C)	K _{IC} MPa $\sqrt{m}$
7	1,25	2,30	1	460	12,8
8	0,58	1,80	> 0,3	520	12,7
9	0,56	1,90	> 0,3	550	12,7
10	0,55	1,93	> 0,3	580	12,5

Wie ein Vergleich der Werte von Tab. 2 und Tab. 7 zeigt, führt die Einengung der Korngrößenverteilung der Hartstoffphase auf Werte $l_{95}/l_{50} \leq 2$ trotz sinkender mittlerer Korngröße zu einer weiteren Zähigkeitssteigerung. Der erhöhte Stickstoffgehalt der Hartstoffphase führt in Verbindung mit Molybdän zu einer Steigerung der Warmhärte, die durch Abdrängen von Molybdän in den Binder zu erklären ist. Der erhöhte Lösungszustand der Legierung 9 und 10, die sich durch eine besonders vorteilhafte Kombination von Warmhärte und Bruchzähigkeit auszeichnen, wird durch die Gitterkonstanten des Binders von 0,362 nm angezeigt.

Die Schneidleistungen unter der Prüfbedingung (siehe Beispiel 1) gibt Tab. 8 wieder.

Tab. 8

Schneidleistung erfindungsgemäßer Hartmetalle (Prüfbedingung 1) im Vergleich zu einer P30/P40-Sorte		
Legierung	Standzeit bis $\overline{VB} =$ 0,4 mm in min	Bemerkungen
7	5	Plast. Deform.
8	über 90	Abbruch der
9	über 90	Versuch nach
10	über 90	90 min
P30/P40	10	Kolkverschleiß

Bei den erfindungsgemäßen Hartmetallen trat unter diesen Spanungsbedingungen weder ein Plattenbruch auf noch wurden Schneidkantenausbrüche beobachtet. Die Legierungen 8, 9 und 10 wiesen gegenüber der P30/P40-Sorte eine deutliche verbesserte Standzeit auf.

3. Das Titankarbonitridharstoffpulver aus Beispiel 1 wird mit 10 Masseanteilen Molybdän, 5 Masseanteilen Ni und 5 Masseanteilen Co nach dem in Beispiel 1 angegebenen Weg zu Hartmetall verarbeitet. Das Gefüge des dichtgesinterten Hartmetalls weist die folgenden Kennwerte auf: $1_{95}/1_{50} = 2,12$, $1_{50} = 0,71 \mu\text{m}$.

Für Warmhärte und Bruchzähigkeit wurde ermittelt:

HV₁₁₋₂₀ (800 °C) = 630, K_{IC} = 8,6 MPa $\sqrt{\text{m}}$. Eine Legierung gleicher Zusammensetzung, die nach dem in der AT-PS 341 794 angegebenen Verfahren hergestellt wird, weist dagegen die folgenden Kennwerte auf: $1_{95}/1_{50} = 2,67$, $1_{50} = 0,8 \mu\text{m}$, HV₁₁₋₂₀ (800 °C) = 640, K_{IC} = 7,2 MPa $\sqrt{\text{m}}$.

Ansprüche

1. Hartmetall auf der Basis von Titankarbonitrid der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ti}_u\text{Me}_v\text{Me}_w'(\text{C}_k\text{N}_y)_z$ mit $u+v+w=1$, $x+y=1$, $0,80 \leq z \leq 1,03$; $u \geq 0,6$, $0,2 \leq y \leq 0,6$, wobei Me für die Metalle Zr, Hf, Nb, Ta, V und Me' für die Metalle W, Mo, Cr bzw. Mischungen dieser Metalle stehen, und einem Bindemetall aus der Eisengruppe mit 3 bis 25 Masseanteilen bezogen auf das Hartmetall, wobei das Bindemetall die aus der Hartstoffphase in Lösung gegangenen Metalle enthält sowie weitere Elemente, wie z. B. W, Mo, Cr, Al, Si, Mn oder Cu in fester Lösung oder als intermetallische Verbindung in Form submikroskopischer Ausscheidungen enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefüge eine enge Verteilung der Hartstoffkorngröße, aufweist, bei der die Sehnenlängenverteilung die Bedingung $1_{95}/1_{50} \leq 2,5$ erfüllt, für den Medianwert 1_{50} dieser Verteilung $0,2 \leq 1_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ gilt und der Anteil der titanreichen α' -Phase am Gesamtvolumen der Hartstoffphase wenigstens 15 Volumenanteile beträgt.

2. Hartmetall nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sehnenlängenverteilung der Hartstoffphase die Bedingung $1_{95}/1_{50} \leq 2$ erfüllt.

3. Hartmetall nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für den Medianwert der Sehnenlängenverteilung 1_{50} $0,5 \mu\text{m} \leq 1_{50} \leq 1,5 \mu\text{m}$ gilt.

4. Hartmetall nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der titanreichen α' -Phase am Gesamtvolumen der Hartstoffphase wenigstens 30 Volumenanteile beträgt.