

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 433 856 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90123854.3**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 29/14, C22C 33/02**

22 Anmeldetag: **11.12.90**

30 Priorität: **15.12.89 DE 3941536**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.06.91 Patentblatt 91/26

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

71 Anmelder: **Elektroschmelzwerk Kempten GmbH**
Herzog-Wilhelm-Strasse 16
W-8000 München 2(DE)

72 Erfinder: **Lange, Dietrich, Dr.**
Liegnitzer Strasse 41
W-8960 Kempten(DE)
Erfinder: **Sigl, Lorenz, Dr.**
Oberried 5
A-6600 Breitenwang(AT)
Erfinder: **Schwetz, Karl-Alexander, Dr.**
Bergstrasse 4
W-8961 Sulzberg(DE)

54 **Hartmetall-Mischwerkstoffe auf Basis von Boriden, Nitriden und Eisenbindemetallen.**

57 Gegenstand der Erfindung sind Hartmetall-Mischwerkstoffe auf Basis hochschmelzender Boride und Nitride und niedrigschmelzender Eisenbindemetalle. Sie bestehen aus

- (1) 40 - 97 Vol.-% Boriden, wie Titan- und Zirkondiborid,
- (2) 1 - 48 Vol.-% Nitriden, wie Titan- und Zirkonnitrid,
- (3) 0 - 10 Vol.-% Oxiden, wie Titan- und Zirkonoxid, wobei (2) und (3) auch als Oxynitride, wie Titan- und Zirkonoxynitrid, vorhanden sein können, und
- (4) 2 - 59 Vol.-% kohlenstoffarmen Bindemetallen, wie Eisen und Eisenlegierungen

und haben folgende Eigenschaften:

Dichte: mindestens 97% TD;

Korngröße der Hartstoffphase: maximal 5,5 μm ;

Härte (HV 30): mindestens 1200

Biegebruchfestigkeit (4-Punkt bei RT): mindestens 1000 MPa;

Bruchwiderstand K_{IC} : mindestens 8,0 MPa $\text{m}^{1/2}$.

Zähigkeit und Härte können über das Mischungsverhältnis der Hartstoffe, wie Titandiborid und Titannitrid, variiert und dem gewünschten Verwendungszweck jeweils genau angepaßt werden. Die Hartmetall-Mischwerkstoffe können als Schneidwerkstoffe sowohl zum Bearbeiten harter, wie mit SiC-verstärkten Aluminiumlegierungen, als auch zum Kernbohren oder Sägen von Baustoffen, wie Beton, verwendet werden.

EP 0 433 856 A1

HARTMETALL-MISCHWERKSTOFFE AUF BASIS VON BORIDEN, NITRIDEN UND EISENBINDEMETALLEN

Hartmetalle, worunter gesinterte Werkstoffe aus metallischen Hartstoffen auf Basis hochschmelzender Carbide der Metalle aus den Gruppen 4b bis 6b des Periodensystems und niedrigschmelzender Bindemetalle aus der Eisengruppe, insbesondere Cobalt, verstanden werden, sind seit langem bekannt. Sie werden hauptsächlich für die Zerspanungstechnik und zur Verschleißbekämpfung benutzt. Für die Herstellung dieser Hartmetalle aus den üblicherweise pulverförmigen Hartstoffen sind die Metallbinder erforderlich, welche den Hartstoff während des Sinterprozesses unter Legierungsbildung (Lösung) benetzen müssen. Erst dadurch entsteht die für die Verwendung geeignete zähe-harte Mikrostruktur der Hartmetalle, unter welchen die Systeme WC-Co und TiC-WC-Co am bekanntesten sind. Ferner ist bekannt, daß Binder aus der Eisengruppe auch für andere hochschmelzende metallische Hartstoffe, wie Boride und Nitride, geeignet sind (vgl. "Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie", Bd. 12, 4. Aufl. 1976, Kap. "Hartmetalle", S. 515-521).

Bereits in den 60er Jahren wurden die Systeme TiB₂-Fe, Co oder Ni und ZrB₂ und Fe, Co oder Ni untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß derartige Legierungen auf Basis TiB₂ mit bis zu 20% Fe als Binder beträchtlich härter sind als solche auf Basis WC-Co und TiC-WC-Co. Legierungen auf Basis ZrB₂ mit Co und Ni sind brüchig und nicht oxidationsbeständig, während Fe mit ZrB₂ unter Bildung von tetragonalem Fe₂B reagiert und somit als Bindemittel nicht in Betracht kommt (vgl. Arbeiten von V.F. Funke et al. und M.E. Tyrrell et al., ref. in dem Buch "Boron and Refractory Borides", Ed. by V.J. Matkovich, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977 in Kap. XIV, S. 484 in Verbindung mit Tafel 7 und S. 488 in Verbindung mit Tafel 8).

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß offensichtlich das geeignete Bindemittel für diese Boride noch nicht gefunden wurde, das die Nachteile der übermäßigen Brüchigkeit kompensieren und damit den industriellen Einsatz derartiger Legierungen auf dem Gebiet der Schneidwerkstoffe und anderer Anwendungen, die hohe Anforderungen an Korrosions-, Hitze- und/oder Oxidationsbeständigkeit stellen, ermöglichen könnte (vgl. a.a.O., S. 489).

Legierungen auf Basis von Nitriden und Carbonitriden des Titans und Zirkons mit einem sehr hohen Anteil des Bindemittels, insbesondere Eisen, (mindestens 50% und mehr) sind besonders zäh, aber nicht mehr sehr hart (HV 1050 - 1175) (vgl. US-A-4,145,213 von Oskarsson et al.). Derartige Stoffe sind zwar vermutlich weniger brüchig als die obengenannten Systeme auf Boridbasis. Auf Grund ihrer geringen Härte sind sie indessen für die Bearbeitung harter und hochwarmfester Werkstoffe, wie SiC-verstärkte Aluminiumlegierungen, nicht geeignet.

Kombinationen auf Basis von Diboriden, insbesondere des Titans und des Zirkons, mit Carbiden und/oder Nitriden, insbesondere Titanitrid und Titancarbid, und mit Bindern auf Boridbasis, wie insbesondere Co-, Ni- oder Fe-Borid, bringen keine Lösung des Problems, denn derartige Stoffe sind auf Grund des Boridbinders, worunter insbesondere CoB zu verstehen ist, zwar sehr hart und fest, aber dafür besonders brüchig (vgl. US-A-4,379,852 von Watanabe et al.).

Schließlich wurde auch bereits versucht, dem bekannten System auf Basis Titanborid und gegebenenfalls Titancarbid mit Bindern aus Eisen, Cobalt und Nickel oder Legierungen hiervon vor dem Sintern des Gemisches Graphit zuzusetzen, der während des Sintervorgangs mit vorhandenem Sauerstoff reagieren soll. Damit sollen Schneidwerkstoffe erzielt werden können, die sowohl ausreichend hart, als auch zäh sind, so daß sie insbesondere für die Bearbeitung von Aluminium und Aluminiumlegierungen eingesetzt werden können (vgl. EP-B-148 821 von Moskowitz et al., die auf der PCT-Anmeldung WO 84/04713 basiert). Durch Reaktion von Graphit mit Titanborid in Gegenwart von Eisen wird jedoch die Bildung der unerwünschten Fe₂B-Phase begünstigt, die nicht nur weniger hart ist als Titandiborid, sondern auch den Anteil der duktilen Eisenbindephase verringert, so daß die daraus resultierenden Werkstoffe nicht nur weniger hart, sondern auch weniger zäh sind.

Es stellt sich somit die Aufgabe, Hartmetall-Mischwerkstoffe auf der Basis hochschmelzender Boride und Nitride der Metalle aus der Gruppe 4b des Periodensystems und niedrigschmelzender Bindemetalle aus Eisen oder Eisenlegierungen zur Verfügung zu stellen, die hochdicht, sehr hart, zäh und fest sind, so daß sie insbesondere als Schneidwerkstoffe für harte und hochwarmfeste Materialien eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Mischwerkstoffe bestehen aus

- (1) 40 bis 97 Vol.-% Boriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titandiborid, Zirkondiborid und Mischkristallen hiervon,
- (2) 1 bis 48 Vol.-% Nitriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titanitrid und Zirkonitrid,
- (3) 0 bis 10 Vol.-% Oxiden, ausgewählt aus der Gruppe von Titanoxid und Zirkonoxid, wobei die

Komponenten (2) und (3) auch ganz oder teilweise in Form von Oxynitriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titanoxynitrid und Zirkonoxynitrid, vorhanden sein können, und

(4) 2 bis 59 Vol.-% kohlenstoffarmen Eisen und Eisenlegierungen

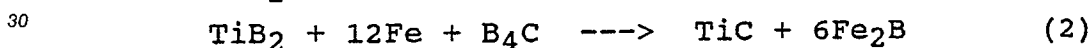
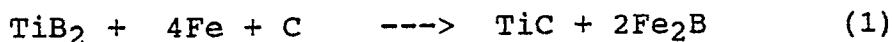
und haben folgende Eigenschaften:

- 5 Dichte mindestens 97 % TD, bezogen auf die theoretisch mögliche Dichte des gesamten Mischwerkstoffs, Korngröße der Hartstoffphase maximal 5,5 μm , Härte (HV 30) mindestens 1200, Biegebruchfestigkeit (gemessen nach der 4-Punkt-Methode bei Raumtemperatur) mindestens 1.000 MPa und Bruchwiderstand K_{IC} mindestens 8.0 MPa $\text{m}^{1/2}$.

- Besonders bewährt haben sich Hartmetall-Mischwerkstoffe, in welchen die Hartstoffkomponenten aus
10 Titanborid und Titanitrid bestehen, die zusammen 50 - 97 Vol.-%, vorzugsweise 50 - 90 Vol.-%, und insbesondere etwa 80 Vol.-%, des gesamten Mischwerkstoffs ausmachen. Vorzugsweise bestehen 2,5 - 40 Vol.-% der Hartstoffkomponenten aus Titanitrid. Der fehlende Anteil bis 100 Vol.-% im gesamten Mischwerkstoff verteilt sich auf die Oxide, die gegebenenfalls vorhanden sein können, vorzugsweise Titanoxid, mit einem Anteil zwischen 0 bis 10 Vol.-% und auf die metallische Bindephase aus dem kohlenstoffarmen Eisen
15 bzw. der Eisenlegierung. Legierungsbestandteile für kohlenstoffarme Eisensorten sind vorzugsweise Chrom oder Chrom-Nickel-Gemische.

Die erfindungsgemäßen Hartmetall-Mischwerkstoffe können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch drucklose Sinterung feiner Ausgangspulvergemische oder durch Infiltration poröser Formkörper aus den Hartstoffkomponenten mit dem kohlenstoffarmen Bindemittel.

- 20 Für die Durchführung dieser Verfahren werden als Ausgangsmaterial vorteilhaft sehr feine und sehr reine Ausgangspulver eingesetzt. Die als Hartstoffkomponenten ausgewählten Boride und Nitride sollten möglichst frei von Kohlenstoff enthaltenden Verunreinigungen sein, die sich nachteilig auf die Ausbildung der Mikrostruktur im fertigen Sinterkörper auswirken. So kann beispielsweise Titandiborid, das von der Herstellung her Borcarbid enthalten kann, während des Sintervorgangs nicht nur mit Graphit, wie bereits
25 oben erwähnt, sondern auch mit Borcarbid in Gegenwart von Eisen unter Bildung der unerwünschten Fe_2B -Phase reagieren, wie folgende Gleichungen verdeutlichen:



- Sauerstoff, der vorwiegend in Form von anhaftenden Oxiden des Titans und des Zirkons vorliegt, worunter beispielsweise TiO_2 , Ti_2O_3 und/oder TiO und die entsprechenden Oxide des Zirkons zu verstehen
35 sind, stört indessen nicht und kann bis zu etwa 2 Gew.-% in den Ausgangspulvern toleriert werden. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß auch der gesonderte Zusatz derartiger Oxide, insbesondere Titanoxid, den Sintervorgang nicht stört und daß beispielsweise bei Vorhandensein bis zu 10 Vol.-% Titanoxid im fertigen Mischwerkstoff dessen Eigenschaften praktisch unverändert bleiben.

- Außer in Form der Oxide kann der Sauerstoff auch, ganz oder teilweise, in Form von sogenannten
40 Oxynitriden des Titans und des Zirkons vorhanden sein. Hierunter sind Titan- und Zirkonnitride zu verstehen, in welchen einige der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt worden sind entsprechend den Formeln $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ und $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$, da Stickstoff und Sauerstoff im Titanitrid- bzw. Zirkonnitridgitter unbegrenzt austauschbar sind unter Bildung von Mischkristallen ohne Mischungslücke.

- Als kohlenstoffarme Bindemetalle werden vorteilhaft Eisensorten mit einem C-Gehalt von weniger als 0,1, vorzugsweise weniger als 0,05 Gew.-%, verwendet. Besonders bewährt haben sich Carbonyleisenpulver mit
45 einem Fe-Gehalt von 99,95 bis 99,98 Gew.-%. Diese kohlenstoffarmen Eisensorten können als Legierungsbestandteile beispielsweise Chrom in Mengen von etwa 12 Gew.-% oder Nickel-Chrom-Gemische aus beispielsweise 8 Gew.-% Nickel und 18 Gew.-% Chrom enthalten.

- Um die Verunreinigung mit insbesondere Kohlenstoff zu vermeiden, ist es vorteilhaft, diese Ausgangspulver, die bereits von der Herstellung her ausreichend rein sein müssen, autogen zu vermahlen. Hierzu
50 können bekannte Mahlaggregate verwendet werden, wie Kugelmühlen, Planetenkugelmühlen und Attritoren, in welchen Mahlkörper und Mahlbehälter aus werkstoffeigenem Material bestehen, worunter im vorliegenden Fall beispielsweise Titandiborid und kohlenstoffarme Eisensorten zu verstehen sind.

- Bei der Aufmahlung mit Mahlkörpern aus Titandiborid können insbesondere grobe Ausgangspulver auf
55 die gewünschte Kornfeinheit zerkleinert werden, während Mahlkörper aus kohlenstoffarmen Eisensorten für eine ausreichende Durchmischung der Ausgangspulver geeignet sind, da der Zerkleinerungseffekt der Hartstoffkomponenten hierbei nur gering ist. In diesem Fall muß daher die gewünschte Korngrößenverteilung der Ausgangspulver bereits vor dem Vermahlen vorhanden sein.

Die nach der Mischmahlung anfallenden Pulvergemische werden gegebenenfalls mit temporären Bindemitteln bzw. Preßhilfsmitteln versetzt und durch Sprühtrocknen rieselfähig gemacht. Anschließend werden sie durch übliche Maßnahmen, wie kaltisostatisches Pressen oder Gesenckpressen, unter Bildung von Grünkörpern der gewünschten Form mit einer Dichte von mindestens 60% TD verpreßt. Durch eine
 5 Glühbehandlung bei etwa 400 °C werden Bindemittel bzw. Preßhilfsmittel rückstandsfrei entfernt. Dann werden die Grünkörper unter Ausschluß von Sauerstoff auf Temperaturen im Bereich von 1350 °C bis 1900 °C, vorzugsweise von 1550 °C bis 1800 °C, erhitzt und bis zur Bildung einer flüssigen eisenreichen Phase bei dieser Temperatur 10 bis 150 Minuten, vorzugsweise 15 bis 45 Minuten, gehalten und dann langsam abgekühlt bis auf Raumtemperatur. Dieser Sintervorgang wird vorteilhaft in Ofenaggregaten
 10 vorgenommen, die mit metallischen Heizelementen, zum Beispiel aus Wolfram, Tantal oder Molybdän, ausgerüstet sind, um eine unerwünschte Aufkohlung der Sinterkörper zu vermeiden.

Anschließend können die Sinterkörper, zweckmäßig vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur, durch Anwendung von Druck mittels eines gasförmigen Druckübertragungsmediums, wie Argon, bei Temperaturen von 1200 °C bis 1400 °C unter einem Druck von 150 bis 250 MPa, vorzugsweise etwa 200 MPa, noch 10
 15 bis 15 Minuten weiter erhitzt werden. Durch diese hüllenlose, heißisostatische Nachverdichtung werden praktisch alle noch vorhandenen Poren eliminiert, so daß der fertige Hartmetall-Mischwerkstoff eine Dichte von 100% TD aufweist.

Alternativ zu diesem Sintervorgang können die Hartstoffkomponenten, beispielsweise Titanborid, Titan-
 20 nitrid und gegebenenfalls Titanoxid, per se autogen vermahlen und diese Pulvergemische unter Formgebung zu Grünkörpern mit einer Dichte von 50 bis 60% TD verpreßt werden. Diese porösen Grünkörper werden dann in einen feuerfesten Tiegel, zum Beispiel aus Bornitrid oder Aluminiumoxid, mit einer Pulverschüttung aus dem gewünschten Bindemetall umgeben, welche die Oberfläche des porösen Körpers nur teilweise bedeckt. Anschließend werden die Tiegel in Ofenaggregate mit metallischen Heizelementen (W, Ta, Mo) in einem von Kohlenstoffverunreinigungen freien Vakuum auf Temperaturen über den Schmelz-
 25 punkt der metallischen Bindephase erhitzt, wobei das flüssige Bindemetall durch Infiltration in den porösen Grünkörper eindringt, bis dessen Poren praktisch vollständig geschlossen sind. Auch in diesem Fall werden praktisch porenfreie Mischwerkstoffe erhalten, die ebenfalls eine Dichte von nahezu 100% TD aufweisen. Die hierfür erforderliche Zeit wird im wesentlichen von der bis zum Aufschmelzen des Bindemetalls benötigten Zeit bestimmt. Der Prozeß ist im allgemeinen in Abhängigkeit von der Größe des Werkstückes
 30 in einem Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten beendet.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Hartmetall-Mischwerkstoffe sind nicht nur sehr dicht, sondern auch sehr hart, zäh und fest. Die gewünschte Kombination von Zähigkeit und Härte kann über das Mischungsverhältnis der Hartstoffe in weitem Bereich variiert werden, da beispielsweise Titanitrid bei
 35 etwas geringerer Härte gegenüber Titandiborid etwas zäher ist. So kann beispielsweise bereits durch geringe Titanitridzusätze der bei Wendeschneidplatten üblicherweise auftretende Kolkverschleiß erheblich reduziert werden, obwohl ein derartiger Einfluß von einer relativ zu Titandiborid weichen Hartstoffkomponente nicht zu erwarten war. Auf Grund der Eigenschaftskombination, die dem gewünschten Verwendungszweck jeweils genau angepaßt werden kann, sind die erfindungsgemäßen Mischwerkstoffe als Schneidwerkzeuge zum Bearbeiten sehr harter Materialien, zum Beispiel mit SiC-verstärkten Aluminiumlegierungen und
 40 Superlegierungen auf Nickelbasis ebenso geeignet, wie zum schlagfreien Bearbeiten, wie Kernbohren oder Sägen von Siliciumdioxid enthaltenden Baustoffen, zum Beispiel Beton.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung erfindungsgemäßer Hartmetall-Mischwerkstoffe näher beschrieben.

In den Beispielen 1 bis 7 wurden Hartstoffe und Bindemetalle mit folgenden Pulveranalysen verwendet:

45

50

55

Tabelle 1

5 Pulveranalysen Hartstoff (Gew.-%)

10	Element	TiB ₂	TiN
	Ti	67	>77
	B	30.3	-
15	N	0.08	21.5
	O	1.06	0.58
	C	0.1	0.1
20	Fe	0.14	0.02

25

Tabelle 2

Pulveranalysen Bindemetall (Gew.-%)

30

35	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	Fe	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5	>73.8	>99.5	>99.5
	Ni	0	0	0	0	18	0	0
40	Cr	0	0	0	0	8	0	0
	C	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05

45

Beispiel 1

50 1350 g Titandiborid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm, 50 g Titannitrid mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm und 600 g Carbonyleisenpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 20 µm wurden zusammen mit 2 g Paraffin und 10 dm³ Heptan in einem Mahlbehälter aus heißgepreßtem Titandiborid mit Mahlkugeln aus Titandiborid 2 Stunden mit 120 Upm vermahlen. Aus dem zerkleinerten Pulvergemisch mit einer mittleren Teilchengröße von 0,7 µm (FSSS) wurde durch Sprühtrocknen ein rieselfähiges Pulver hergestellt und dieses unter einem Druck von 320 MPa in einer Gesenkpresse zu
55 Grünkörpern in Form von rechteckigen Platten mit den Abmessungen 53 x 23 mm verpreßt. Anschließend wurden die Grünkörper in einem Ofen mit Wolframheizelementen unter Vakuum in Gegenwart eines kohlenstofffreien Restgases bei 1700 °C 30 Minuten dichtgesintert und dann langsam auf Raumtemperatur

abgekühlt.

Beispiel 2

5 1570 g Titandiborid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 μm , 110 g Titannitrid derselben Teilchengröße und 300 g Carbonyleisenpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 20 μm wurden zusammen mit 1 Gew.-% Paraffin und 10 dm³ Heptan in einem Mahlbehälter aus V2A Stahl mit Carbonyleisenkugeln 2 Stunden mit 120 Upm vermahlen. Das so erhaltene Pulvergemisch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufbereitet und gesintert.

10

Beispiel 3

Aus gleichen Mengen Titandiborid, Titannitrid und Carbonyleisen und unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Grünkörper in Form von Platten hergestellt, die in einem kohlenstofffreien
15 Vakuum bei 1650 °C 15 Minuten gesintert wurden. Nach dem Senken der Temperatur auf 1200 °C wurden diese vorgesinterten Platten im gleichen Ofenraum unter einem Argongasdruck von 200 MPa 15 Minuten heißisostatisch nachverdichtet und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 4

20

1300 g Titandiborid und 175 g Titannitrid mit einer mittleren Teilchengröße < 10 μm wurden zusammen mit 10 dm³ Heptan in einem Mahlbehälter aus Titandiborid und Titandiboridmahlkugeln 2 Stunden bei 120 Upm vermahlen. Das zerkleinerte Hartstoffpulvergemisch wurde anschließend in einer Gummihülle kaltisostatisch zu Grünkörpern mit einer Dichte von 60% TD verpreßt. Diese Grünkörper wurden in einen Tiegel
25 aus Aluminiumoxid gestellt und mit einer Pulvermischung aus Carbonyleisen umgeben, die bis etwa 2 cm unterhalb des oberen Randes der Grünkörper reicht. Anschließend wurden die Tiegel in einem Ofen mit Wolframheizelementen in einem kohlenstofffreien Vakuum auf 1700 °C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dabei saugt der poröse Grünkörper flüssiges Eisen an bis die Poren praktisch vollständig geschlossen sind.

30

Beispiel 5

Gleiche Mengen an Titandiborid und Titannitrid wie in Beispiel 1 wurden mit 600 g eines Pulvers aus nichtrostendem Stahl, der 18 Gew.-% Nickel, 8 Gew.-% Chrom und <0.05 Gew.-% Kohlenstoff enthielt und
35 eine mittlere Ausgangsteilchengröße von 20 μm hatte, unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben vermahlen und weiterverarbeitet. Das Sintern wurde bei einer Temperatur von 1650 °C vorgenommen.

Beispiel 6

40

1030 g Titandiborid (60 Vol.-%), 206 g Titannitrid (10 Vol.-%), 164 g Titandioxid (10 Vol.-%) und 600 g Carbonyleisenpulver mit einer mittleren Teilchengröße der Ausgangspulver von jeweils < 30 μm wurden wie in Beispiel 1 beschrieben vermahlen und weiterverarbeitet.

45

Beispiel 7

687 g Titandiborid (40 Vol.-%), 824 g Titannitrid (40 Vol.-%) und 600 g Carbonyleisenpulver (20 Vol.-% Fe) mit einer mittleren Teilchengröße der Ausgangspulver von jeweils < 30 μm wurden in einem Mahlbehälter aus V2A Stahl und Carbonyleisenkugeln 2 Stunden mit 120 Upm vermahlen. Die Weiterverarbeitung
50 erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Hartmetall-Mischwerkstoffe wurden analysiert und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

55

Tabelle 3

5 Charakterisierung der Sinterkörper

10	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	Vol.-% Hartstoff	80	90	80	50	80	80	80
15	Vol.-% TiB ₂	78	85	78	45	78	60	40
	Vol.-% TiN	2	5	2	5	2	10	40
	Vol.-% TiO ₂	-	-	-	-	-	10	-
20	Korngröße des Hartstoffes [μm]	2.5	5.5	3.0	2.5	2.3	2.1	2.0
	Korngröße der Bindephase [μm]	1.6	3.5	1.9	1.0	1.5	1.5	1.8
25	Relative Dichte [% TD]	99.1	98.9	99.8	98	98.7	98.5	99.2

30

Tabelle 4

35 Mechanische Eigenschaften

40	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	Härte HV 30	1810	2080	1750	1220	1760	1790	1620
45	Biegebruch- festigkeit [MPa]	1250	1020	1350	1850	1400	1200	1350
	Bruchwiderstand K _{IC} [MPa $\sqrt{\text{m}}$]	9.2	8.1	9.3	16.3	10.2	9.0	10.3
50								

Ansprüche

55

1. Hartmetall-Mischwerkstoffe auf Basis hochschmelzender Boride und Nitride der Metalle aus der Gruppe 4b des Periodensystems und niedrigschmelzender Metalle aus Eisen und Eisenlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischwerkstoffe aus

- (1) 40 bis 97 Vol.-% Boriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titandiborid, Zirkondiborid und Mischkristallen hiervon,
 (2) 1 bis 48 Vol.-% Nitriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titannitrid und Zirkonnitrid,
 (3) 0 bis 10 Vol.-% Oxiden, ausgewählt aus der Gruppe von Titanoxid und Zirkonoxid, wobei die
 5 Komponenten (2) und (3) auch ganz oder teilweise in Form von Oxynitriden, ausgewählt aus der Gruppe von Titanoxynitrid und Zirkonoxynitrid, vorhanden sein können, und
 (4) 2 bis 59 Vol.-% kohlenstoffarmen Eisen und Eisenlegierungen
 bestehen und folgende Eigenschaften haben:
 Dichte mindestens 97% TD, bezogen auf die theoretisch mögliche Dichte des gesamten Mischwerk-
 10 stoffs, Korngröße der Hartstoffphase maximal 5.5 μm , Härte (HV 30) mindestens 1200, Biegebruchfestigkeit (gemessen nach der 4-Punkt-Methode bei Raumtemperatur) mindestens 1.000 MPa und Bruchwiderstand K_{IC} mindestens 8.0 MPa $\text{m}^{1/2}$.
2. Mischwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffkomponenten (1) und (2)
 15 aus Titandiborid und Titannitrid bestehen, die zusammen 50 bis 97 Vol.-% des gesamten Mischwerkstoffes ausmachen, und die Hartstoffkomponente (3) aus Titanoxid besteht mit einem Anteil von 0.1 bis 10 Vol.-%
3. Mischwerkstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemetallkomponente (4)
 20 aus einer kohlenstoffarmen Eisenlegierung besteht, die als Legierungsbestandteile Chrom oder Chrom-Nickel-Gemische enthält.
4. Verfahren zur Herstellung der Mischwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sehr
 25 reine Ausgangspulver aus den Hartstoffkomponenten (1), (2) und gegebenenfalls (3) und dem Bindemetall (4) autogen vermahlen und die so erhaltenen feinen Ausgangspulvergemische unter Formgebung zu Grünkörpern kalt verpreßt und anschließend in kohlenstofffreier Atmosphäre und unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 1350 °C bis 1900 °C drucklos gesintert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die drucklos gesinterten Mischwerkstoffe
 30 unter Druckerhöhung mittels eines gasförmigen Druckübertragungsmediums bei Temperaturen von 1200 °C bis 1400 °C unter einem Druck von 150 bis 250 MPa heißisostatisch nachverdichtet werden.
6. Verfahren zur Herstellung der Mischwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sehr
 35 reine Ausgangspulver aus den Hartstoffkomponenten (1), (2) und gegebenenfalls (3) autogen vermahlen, die so erhaltenen feinen Ausgangspulvergemische unter Formgebung zu Grünkörpern kalt verpreßt und diese unter einer Pulverschüttung aus der Bindemetallkomponente (4) in kohlenstofffreier Atmosphäre über den Schmelzpunkt der metallischen Bindephase solange erhitzt werden, bis das flüssige Bindemetall durch Infiltration in den porösen Grünkörper eindringt und dessen Poren vollständig verschließt.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3854

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 176 807 (ASAHI GLASS CO.) * Patentanspruch 1; Seite 3, Beispiele 1-2 * - - -	1,4	C 22 C 29/14 C 22 C 33/02
X	GB-A-2 038 879 (KENNAMETAL INC.) * Patentansprüche 1-4,11-16 * - - -	1,4,6	
A	DE-C-6 599 17 (F. KRUPP) * Patentansprüche 1-3 * - - -	1-6	
A,D	WO-A-8 404 713 (FORD-WERKE) * Patentansprüche 1,4-8 * - - -	1-6	
A	US-A-4 419 130 (E.R. SLAUGHTER) * Patentanspruch 1 * - - -	1-6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 236 (C-249), 30. Oktober 1984; & JP-A-59 118 852 (TATSUROU KURATOMI) 09-07-1984 * Zusammenfassung * - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		22 März 91	SCHRUERS H.J.
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			