

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 659 507 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94119399.7**

51 Int. Cl.⁶: **B22F 1/00**, C22C 26/00,
C22C 1/05

22 Anmeldetag: **08.12.94**

30 Priorität: **21.12.93 DE 4343594**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT SE

71 Anmelder: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
Im Schleeke 78-91
D-38642 Goslar (DE)

72 Erfinder: **Höhne, Matthias, Dr.**
Zellbach 50
D-38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)

74 Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente Konzern
D-51368 Leverkusen (DE)

54 **Kobaltmetallpulver sowie daraus hergestellte Verbundsinterkörper.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen sowie daraus hergestellte Verbundsinterkörper.

EP 0 659 507 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen sowie daraus hergestellte Verbundsinterkörper.

Es ist bekannt, Kobaltmetallpulver durch Verdüsen des geschmolzenen Metalls herzustellen. Die JP-A 53-093 165 offenbart die Herstellung und Verwendung verdüsten Kobaltmetalls. Hierbei wird das Rohprodukt nach der Verdüsung durch Mahlen und Schocktempern nachbearbeitet, um ein gewünschtes hexagonal/kubisches Phasenverhältnis zu erreichen. Durch Mahlprozesse werden die Kobaltmetallpulver nicht nur verteuert, sondern auch zusätzlich verunreinigt.

Kobaltmetallpulver können zwar durch Verdüsen aus der Schmelze recht kostengünstig hergestellt werden, diese Pulver sind jedoch als Bindermetalle, z.B. für die Herstellung von Diamantwerkzeugen völlig ungeeignet, da sie auf Grund der sphäroidischen Kornform und der Korngröße bei den anwendungsüblichen Sintertemperaturen zwischen 800-900 °C keine dichten Verbundsinterteile von genügender Härte ergeben.

Hauptursache für die unzureichenden Gebrauchseigenschaften heißgepreßter Verbundsinterkörper aus verdüstem Kobaltmetallpulver ist die mangelnde Verpreßbarkeit der vorgepreßten Formkörper aufgrund der sphäroidischen Kornform, der relativ engen Korngrößenverteilung und der groben Primärpartikel (Fig. 2). Auch durch Heißpressen wird die notwendige Dichte von mindestens 8,5 g/cm³ nicht erreicht.

Hingegen sind durch Wasserstoffreduktion von sauerstoffhaltigen Kobalt-Verbindungen bei erhöhter Temperatur als Matrixmaterial geeignete Kobaltmetallpulver mit einem FSSS-Wert von 3 bis 5 µm, sogenannte 400-mesh-Pulver (Fig. 1), erhältlich. Diese Bezeichnung erklärt sich aus dem Siebdurchgang dieser Pulver durch ein 400-mesh-Sieb. Derartige Pulver erfüllen Anforderungen, die an das Matrixmetall für Verbundwerkstoffe bezüglich Härte und Sinterdichte gestellt werden. Allerdings weisen die sogenannten 400-mesh-Pulver einen recht hohen Anteil an Verunreinigungen auf. Dabei ist allgemein bekannt, daß Aluminium, Kalzium, Natrium, Magnesium und Silizium leicht mit dem Sauerstoff des Kobaltmetallpulvers stabile Oxide bilden. Diese können in Diamantsegmenten eine unerwünschte Porosität verursachen.

Bei Hartmetallen können durch Porosität bedingt Festigkeitsverminderungen auftreten, wenn die oben genannten Verunreinigungen sowie Schwefel in zu hohen Mengen enthalten sind. In beiden Anwendungen sind daher Kobaltmetallpulver mit geringen Gehalten an Verunreinigungen erstrebenswert. Je nach Reinigungsaufwand in den metallurgischen Vorstufen kann die Reinheit der Kobaltmetallpulver den Erfordernissen angepaßt werden. Der Aufwand für die Herstellung besonders reiner Kobaltmetallpulver ist naturgemäß kostenintensiv und derartige Pulver sind demzufolge sehr teuer.

Es ist nun Aufgabe dieser Erfindung, ein Kobaltmetallpulver zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der beschriebenen Pulver nicht aufweisen.

Es wurde nun ein Kobaltmetallpulver gefunden, welches diese geforderten Eigenschaften aufweist. Gegenstand dieser Erfindung ist ein Kobaltmetallpulver als Bindermetall für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es zu 20 bis 80 Gew.-% aus einem verdüsten Kobaltmetallpulver mit optisch ermittelten Korngrößen von 5 bis 150 µm und dem zu 100 Gew.-% fehlenden Rest aus einem, gegebenenfalls agglomeriert vorliegenden, Kobaltmetallpulver einer optisch ermittelten Primärgröße von kleiner als 3 µm besteht.

Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver weist den preislichen Vorteil der aus Oxiden oder sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Reduktion erhaltenes Kobaltmetallpulver auf, enthält aber deutlich geringere Mengen der obengenannten kritischen Verunreinigungen. Vorzugsweise enthält es weniger als 20 ppm Al, 20 ppm Ca, 30 ppm Na, 20 ppm Mg, 30 ppm S und 75 ppm Si.

Beim erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulver handelt es sich um eine Aufmischung von verdüstem Kobaltmetallpulver mit feinem Kobaltpulver aus der Wasserstoffreduktion.

Die gute technische Eignung des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers setzt bereits bei einem Mischungsanteil von 20 Gew.-% an verdüstem feinen Kobaltmetallpulver aus der Wasserstoffreduktion ein, unter dem Aspekt des Preisvorteils ist aber eine Obergrenze dieses Anteils bis zu 80 Gew.-% noch vertretbar. Das pulvermetallurgische Verhalten der Mischungen ist innerhalb der genannten Grenzen ebenfalls sehr vorteilhaft.

Bevorzugt beträgt die Menge des verdüsten Kobaltmetallpulvers 30 bis 70 Gew.-%. Als verdüstes Kobaltmetallpulver sind sowohl ein wasserverdüstes Kobaltmetallpulver mit überwiegend sphäroidischem Habitus als auch ein gasverdüstes Kobaltmetallpulver mit sphäroidischem Habitus geeignet.

Das Kobaltmetallpulver mit kristalliner Struktur weist bevorzugt BET-Oberflächen, bestimmt nach der Stickstoff-1-Punkt-Methode (DIN 66 131), von größer als 0,8 m²/g auf. Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver weist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Schüttdichte von kleiner als 1,4 kg/cm³ auf.

Durch die günstige Kornverteilung des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers wird eine Dichte nach dem Heißpressen von mindestens $8,5 \text{ g/cm}^3$ erreicht, womit eine hervorragende Verpreßbarkeit des Pulvers einhergeht. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kobaltmetallpulvers besteht darin, daß das Pulver eine Rockwell-Härte, gemessen an heißgepreßten Prüfplatten, von mindestens 98 HR_B aufweist.

Das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver eignet sich hervorragend für die pulvermetallurgische Herstellung von Diamantwerkzeugen und/oder Hartmetallen, in denen das Kobalt - gegebenenfalls zusammen mit weiteren üblichen Matrix-Metallen - die Binderphase darstellt.

Gegenstand dieser Erfindung sind somit auch Verbundsinterkörper, hergestellt aus Hartstoffpulver und/oder Diamantpulver und Bindermetallen, wobei als Bindermetall, gegebenenfalls neben anderen Metallpulvern, das erfindungsgemäße Kobaltmetallpulver verwendet wird.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierzu eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel 1: (Mischung 70/30)

0,7 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers aus der Reduktion von Kobaltoxid mit Wasserstoff mit einer durchschnittlichen Korngröße von $1,7 \text{ }\mu\text{m}$, gesiebt über ein $63\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb mit einer Schüttdichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$ (Fig. 1), wurde mit 0,3 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers ($11,7\text{ }\mu\text{m}$ FSSS), gesiebt über ein $38\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb mit einer Schüttdichte von $3,3 \text{ g/cm}^3$ (Fig. 2), eine Stunde lang im Turbula-Mischer gemischt. Das so hergestellte Produkt wies einen FSSS-Wert von $2,25 \text{ }\mu\text{m}$ und ein Schüttgewicht von $0,73 \text{ g/cm}^3$ auf. Der Gehalt an kritischen Verunreinigungen im Vergleich zu einem 400-mesh-Kobaltmetallpulver gemäß dem Stand der Technik war deutlich erniedrigt (Tab. 2).

Sintertest:

Das gemischte Pulver wurde für den Sinterversuch in eine runde Graphitform mit ca. 30 mm Durchmesser gefüllt und unter folgenden Bedingungen heißgepreßt:

Aufheizgradient:	180 K/min
Sintertemperatur:	830 ° C (in der Graphitform gemessen)
Sinterdruck:	350 N/mm ²
Haltzeit:	3 min

Das so erhaltene Prüfplättchen hat eine End-Dichte von $8,54 \text{ g/cm}^3$ und eine Härte (Rockwell-B) von HR_B = 101,6.

Beispiel 2: (Mischung 60/40)

0,6 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers mit einem BET-Wert von $1,11 \text{ m}^2/\text{g}$, einer durchschnittlichen Korngröße von $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ (FSSS), gesiebt über ein $63\text{-}\mu\text{m}$ Sieb mit einer Schüttdichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$ (Fig. 1), wurden mit 0,4 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers ($11,7 \text{ }\mu\text{m}$ FSSS) mit einem BET-Wert von $0,73 \text{ m}^2/\text{g}$, bestimmt nach der N₂-1-Punkt-Methode (DIN 66 131), gesiebt über ein $38\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb mit einer Schüttdichte von $3,3 \text{ g/cm}^3$ (Fig. 2) in einem Pflugschar-Mischer 60 Minuten lang gemischt. Das so erhaltene Kobaltmetallpulver (Fig. 3) hatte einen FSSS-Wert von $2,6 \text{ }\mu\text{m}$, einen BET-Wert von $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie ein Schüttgewicht von $0,8 \text{ g/cm}^3$. Der Gehalt an chemischen Verunreinigungen ist gegenüber einem üblichen 400-mesh-Kobaltmetallpulver deutlich erniedrigt (Tab. 2).

Ein, wie bei Beispiel 1 beschriebenes, heißgepreßtes Probeplättchen wies eine Dichte von $8,54 \text{ g/cm}^3$ und eine Härte von HR_B = 101,2 auf. Fig. 4 zeigt deutlich, daß in der polierten und geätzten Probe noch große runde Kobaltpartikel neben feinen Primärkristallen erhalten geblieben sind.

Beispiel 3: (Mischung 50/50)

0,5 kg eines feinen Kobaltmetallpulvers, erhalten aus der Reduktion von Kobalhydroxid mit einer durchschnittlichen Korngröße von $0,9 \text{ }\mu\text{m}$, einem BET-Wert von $1,85 \text{ m}^2/\text{g}$, gesiebt über ein $100\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb (Schüttdichte $0,8 \text{ g/cm}^3$), wurde mit 0,5 kg eines wasserverdünnten Kobaltmetallpulvers ($11,7 \text{ }\mu\text{m}$ FSSS) mit einem BET-Wert von $0,73 \text{ m}^2/\text{g}$, gesiebt über ein $38\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb (Schüttdichte $3,3 \text{ g/cm}^3$), in einem "Turbula-Mischer" 15 Minuten lang gemischt. Die so entstandene Mischung hatte einen FSSS-Wert von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$

FSSS, einen BET-Wert von 1,06 m²/g bei einem Schüttgewicht von 0,8 g/cm³.

Aus einem heißgepreßten Probeplättchen entsprechend Beispiel 1 wurde eine Härte von HR_B 100,4 und eine Dichte von 8,5 g/cm³ gemessen.

5 **Vergleichs-Beispiel 1 (100 % wasserverdüstes Kobaltmetallpulver < 63 µm):**

Reines wasserverdüstes Kobaltmetallpulver, gesiebt über ein 63- µm-Sieb, mit einem FSSS-Wert von 12 µm wurde gemäß Beispiel 1 heißgepreßt, wobei die Heißpreßtemperatur variiert wurde. An den so erhaltenen Prüfplättchen wurden folgende Härtewerte ermittelt:

10

Sintertest mittels Heißpressen:

15

Aufheizgradient:	180 K/min
Sinterdruck:	350 N/mm ²
Haltezeit:	3 min

20 **Ergebnisse:**

25

Sintertemperatur	Härtewerte (HR _B)	Dichte
800 ° C	Preßkörper zerfällt, Härte nicht bestimmbar	n.b.
850 ° C	25	7,0
900 ° C	40	7,5
950 ° C	47	7,8

30

In keinem Fall gelang es, mit dem verdüsten Kobaltmetallpulver die geforderte Minstdichte von 8,5 g/cm³ und die Mindesthärte von 98 HRB zu erreichen.

35 **Beispiel 5 (100 % wasserverdüstes Kobaltmetallpulver < 38 µm):**

Reines wasserverdüstes Kobaltmetallpulver, gesiebt über ein 38- µm-Sieb (Fig. 2), mit einem FSSS-Wert von 11,8 µm wurde nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen heißgepreßt, wobei die Härte von HR_B 80 an den Probeplättchen gemessen wurde.

40

Auch bei dieser noch feineren Absiebung war es nicht möglich, die geforderte Minstdichte und Mindesthärte zu erreichen.

In Tabelle 1 sind die Daten aus den Beispielen 1 bis 3 und die Vergleichsdaten zu dem 400-mesh-Kobaltpulver und dem verdüsten Pulver (gemäß Stand der Technik) zusammengefaßt.

45

Tabelle 1

50

(Versuchsergebnisse aus dem Härtetest):					
Heißpreßtemperatur		Sinterdichten/Rockwell-Härten (HR _B)			
(° C)	Verdüstes Co-Pulver Beispiel 5	Mischung aus Beispiel 1 (70/30)	Mischung aus Beispiel 2 (60/40)	Mischung aus Beispiel 3 (50/50)	Co 400 mesh St.d.T.
830	8,1 g/cm ³ 80 HR _B	8,54 g/cm ³ 101,6 HR _B	8,54 g/cm ³ 101,2 HR _B	8,5 g/cm ³ 100 HR _B	8,45 97,7 HR _B

55

Vergleichsbeispiel (400 mesh-Pulver)**Tabelle 2 : Vergleichsdaten kritischer Verunreinigungen in Kobaltmetallpulvern**

Der Gehalt an kritischen Verunreinigungen war im Vergleich zu einem üblichen 400-mesh-Kobaltmetallpulver deutlich vermindert (Tab. 2)

Verunreinigungen 400-mesh-Kobalt (400 mesh-Kobaltmetallpulver ("Cobalt Powder 400-mesh" der Fa. Hoboken Overpelt, Belgien)) und Mischungen gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1, 2 und 3:

Verunreinigungen	400 mesh-Co (100/0)	Mischung Beispiel 1 (70/30)	Mischung Beispiel 2 (60/40)	Mischung Beispiel 3 (50/50)
Al (ppm)	180	6	7	6
Ca (ppm)	320	12	12	13
Na (ppm)	55	25	22	9
Mg (ppm)	150	8	8	3
S (ppm)	140	13	14	15
Si (ppm)	310	34	36	41

Patentansprüche

1. Kobaltmetallpulver als Bindermaterial für die Herstellung von Diamant- und/oder Hartmetallwerkzeugen und/oder Verschleißschutzbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß es zu 20 bis 80 Gew.-% aus einem verdünnten Kobaltmetallpulver mit optisch ermittelten Korngrößen von 5 bis 150 µm und dem zu 100 Gew.-% fehlenden Rest aus einem, gegebenenfalls agglomeriert vorliegenden, Kobaltmetallpulver einer optisch ermittelten Primärgröße von kleiner als 3 µm besteht.
2. Kobaltmetallpulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des verdünnten Kobaltmetallpulvers 30 bis 70 Gew.-% beträgt.
3. Kobaltmetallpulver gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kobaltmetallpulver mit kristalliner Struktur BET-Oberflächen, gemessen nach der Stickstoff-1-Punkt-Methode (DIN 66131), von größer als 0,8 m²/g aufweist.

4. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verdüστε Kobaltmetallpulver ein wasserverdüstes Kobaltmetallpulver mit überwiegend sphäroidischem Habitus ist.
- 5 5. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verdüστε Kobaltmetallpulver ein gasverdüστεs Kobaltmetallpulver mit sphäroidischem Habitus ist.
6. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von kleiner als $1,4 \text{ g/cm}^3$ aufweist.
- 10 7. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 20 ppm Aluminium, 20 ppm Kalzium, 30 ppm Natrium, 20 ppm Magnesium, 30 ppm Schwefel und 75 ppm Silizium enthält.
- 15 8. Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Rockwell-Härte, gemessen an heißgepreßten Prüfplättchen, von mindestens 98 HR_B aufweist.
- 20 9. Verbundinterkörper, hergestellt aus Hartstoffpulvern und/oder Diamantpulver und Bindermetallen, wobei als Bindermetall, gegebenenfalls neben anderen Metallpulvern das Kobaltmetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 verwendet wird.

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

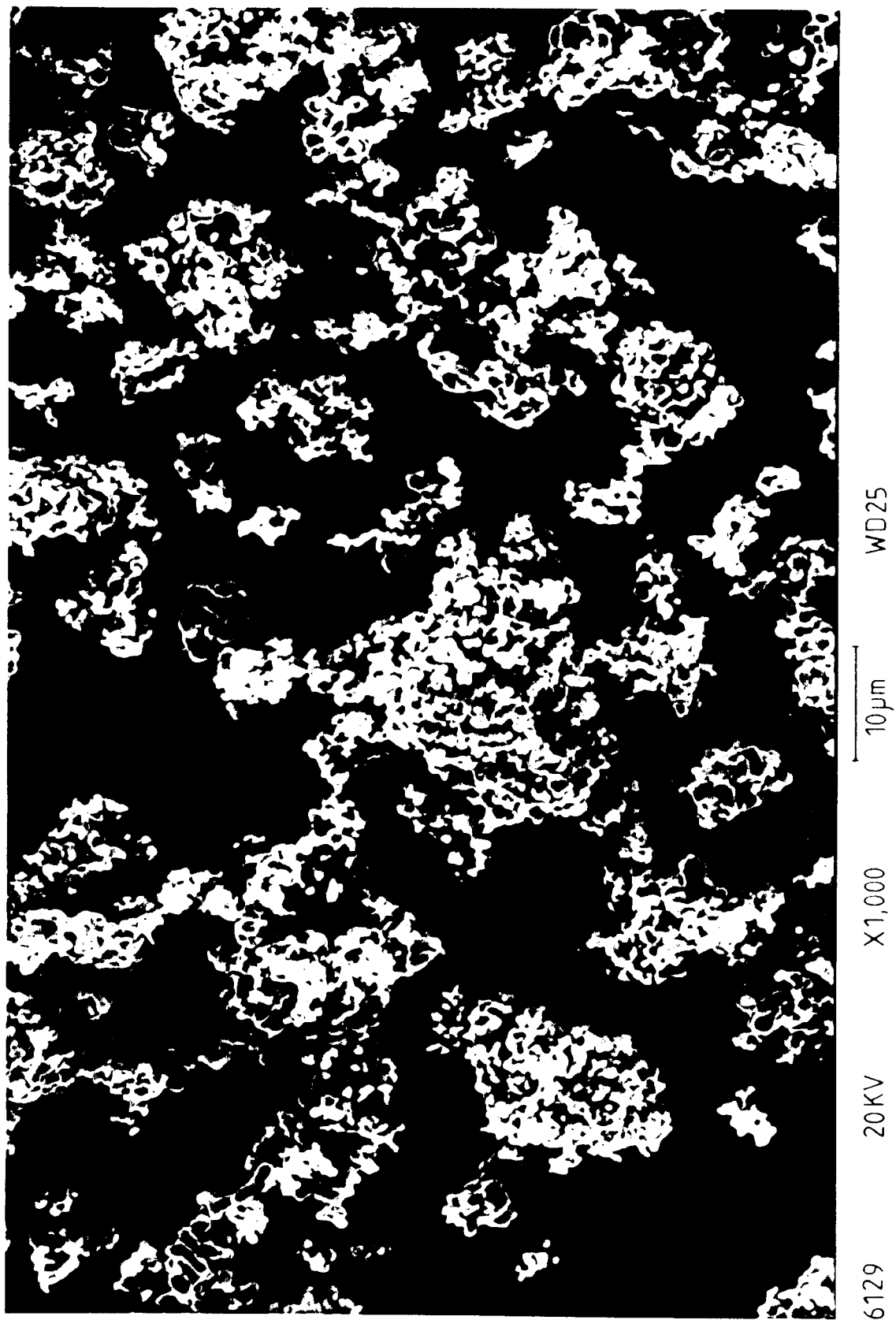


Fig. 2

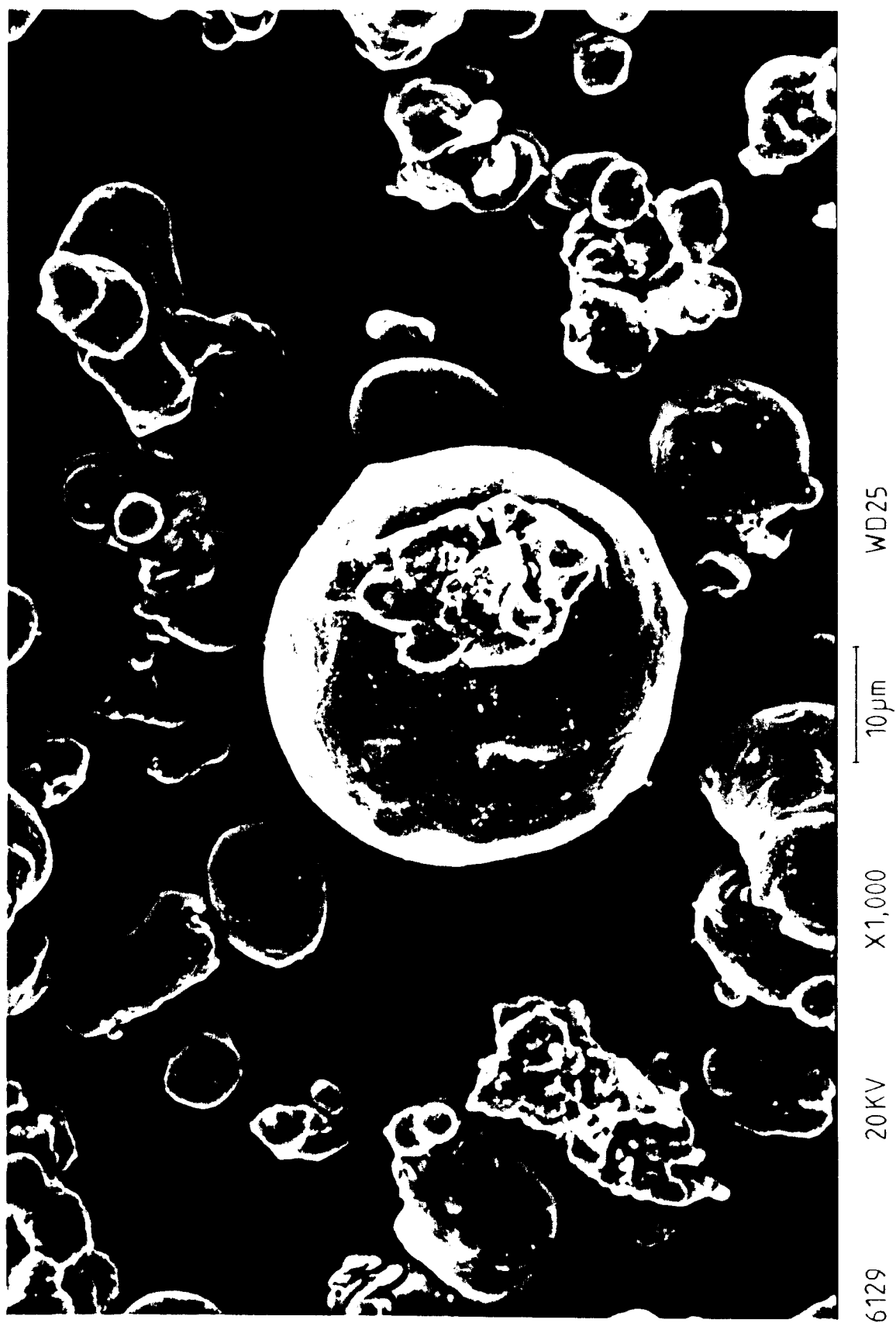


Fig. 3

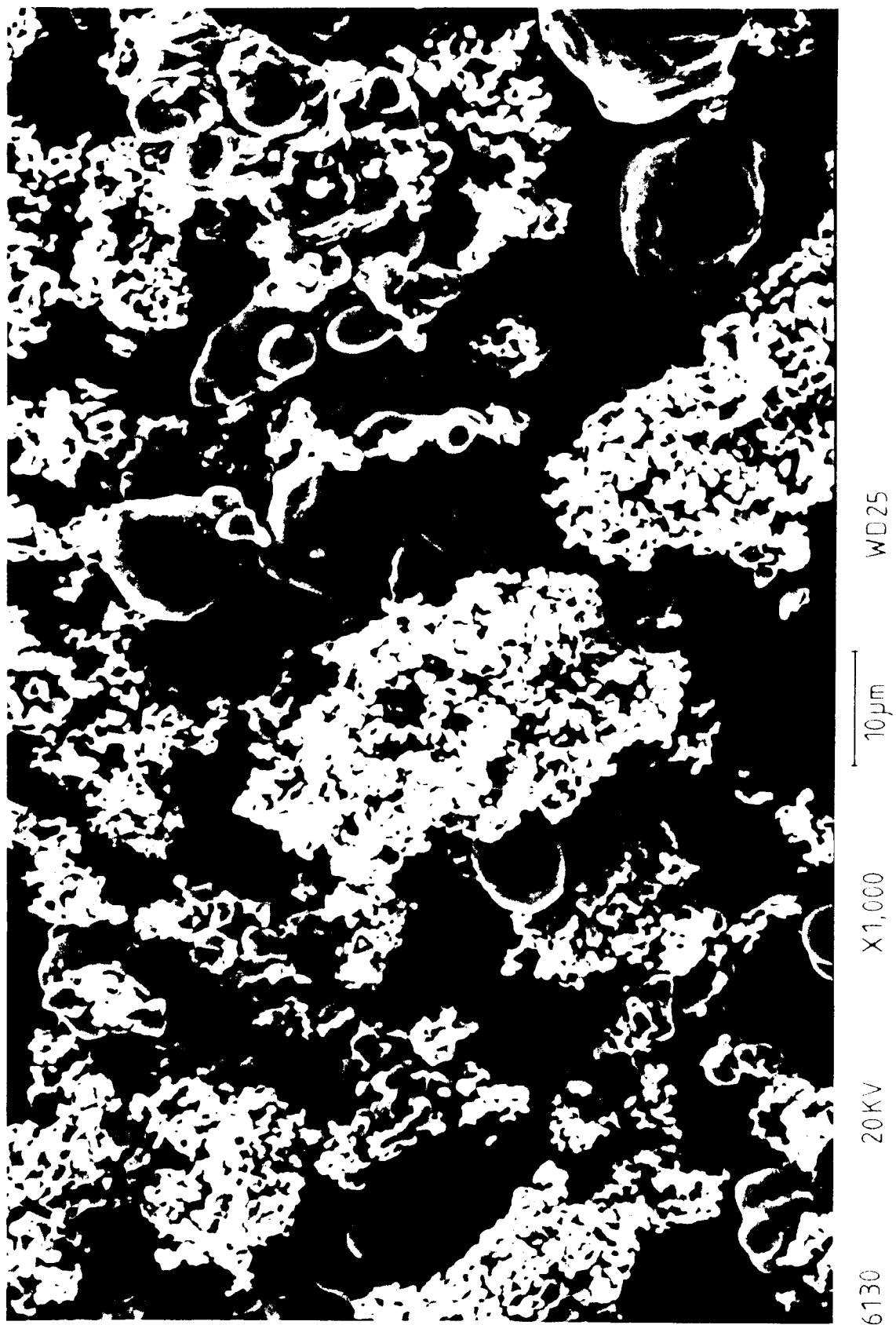
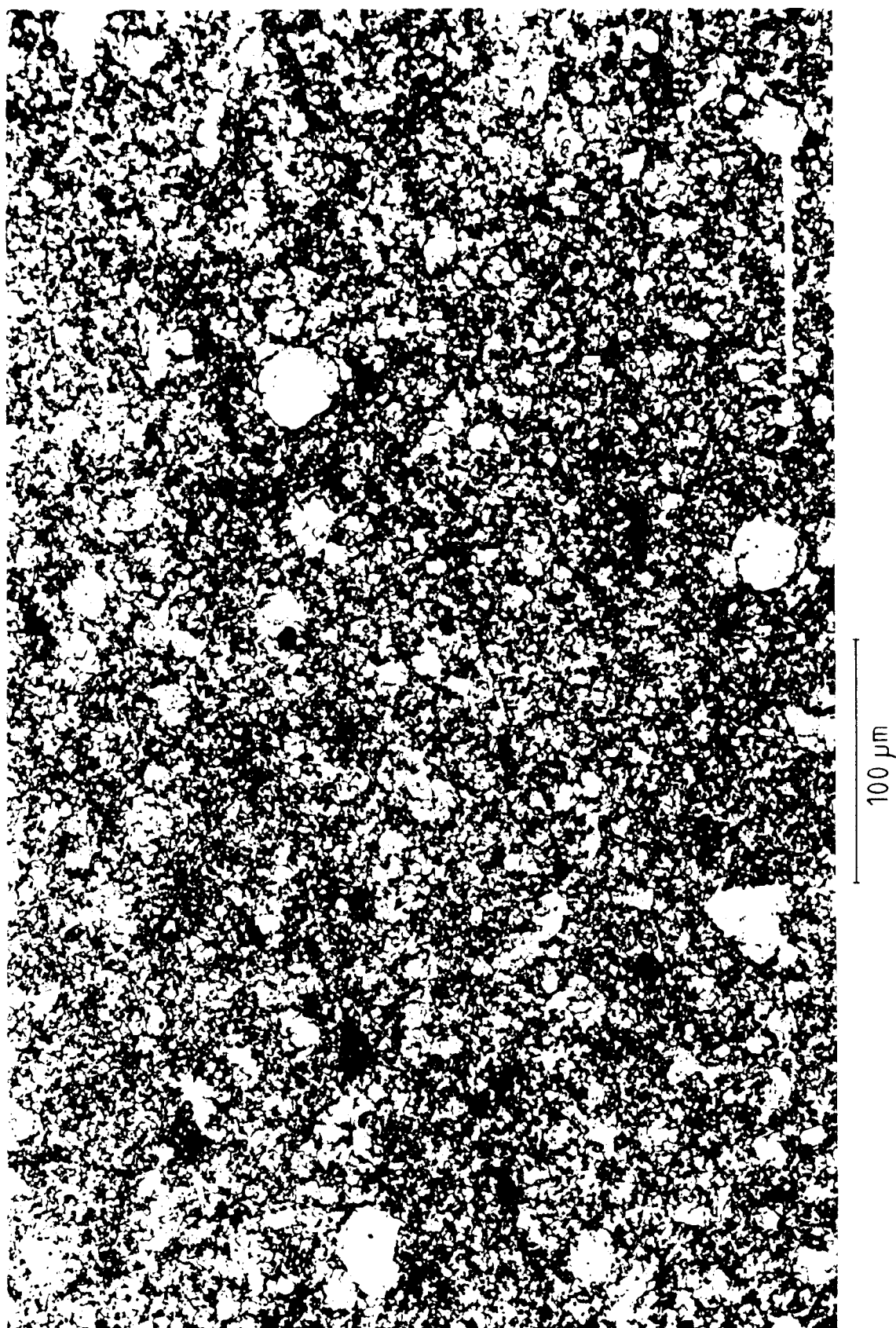


Fig. 4





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9399

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-4 724 000 (LARSON JAY M ET AL) 9. Februar 1988 * Spalte 1, Zeile 39 - Zeile 49; Anspruch 1 *	1-9	B22F1/00 C22C26/00 C22C1/05
A	DE-B-12 79 332 (SINTERMETALLWERK KREBSOGE) * Anspruch 1 *	1-9	
A	DE-B-15 33 275 (CRUCIBLE) 30. Oktober 1975 * Spalte 10, Zeile 43 - Spalte 11, Zeile 64; Anspruch 1 *	1-9	
A,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 7838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 78-67713 & JP-A-53 093 165 (SUMITOMO) , 15. August 1978 * Zusammenfassung *	1-9	
A	EP-A-0 298 593 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO)) 11. Januar 1989	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B22F C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. März 1995	Prüfer Schrüers, H
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			