

(19)



(11)

EP 2 392 891 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.11.2016 Patentblatt 2016/44

(51) Int Cl.:
F42B 12/06 ^(2006.01) **F42B 12/74** ^(2006.01)
C22C 27/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11004441.9**

(22) Anmeldetag: **31.05.2011**

(54) **Legierung für einen Penetrator sowie Verfahren zur Herstellung eines Penetrators aus einer solchen Legierung**

Alloy for a penetrator and method for manufacturing a penetrator out of such an alloy

Alliage pour un pénétrateur et procédé de fabrication d'un pénétrateur à partir d'un tel alliage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **07.06.2010 DE 102010022888**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.2011 Patentblatt 2011/49

(73) Patentinhaber: **KENNAMETAL INC.**
Latrobe, PA 15650 (US)

(72) Erfinder: **Richter, Daniel**
95326 Kulmbach (DE)

(74) Vertreter: **Prinz & Partner mbB**
Patent- und Rechtsanwälte
Rundfunkplatz 2
80335 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 323 628 US-A- 2 977 225
US-A- 3 150 971 US-A- 3 988 118

EP 2 392 891 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Legierung für einen Penetrator und weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Penetrators.

[0002] Es ist bekannt, als Material für einen Penetrator, also ein Wuchtgeschoss, hauptsächlich Wolfram-Legierungen zu verwenden, so dass sich aufgrund des hohen spezifischen Gewichts eine gute Durchschlagskraft ergibt. Ein weiterer wichtiger Bestandteil solcher Schwermetall-Legierungen ist Cobalt, das die mechanischen Eigenschaften verbessert. Allerdings gilt Cobalt evtl. als Krebszerregend.

[0003] US 3,150,971 betrifft eine Hochtemperatur-Wolframlegierung, insbesondere zur Herstellung von Raketentriebwerke und Gasturbinen. Eine Legierung enthaltend 50 bis 95 Gew.-% Wolfram, 5 bis 50 Gew.-% Niobium und eine oder mehrere Zusatzstoffe wird vorgeschlagen.

[0004] US 3,988,118 betrifft eine Wolframlegierung mit einem Zusatz von Molybdän in einem Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-%. Molybdän soll eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften herbeiführen, insbesondere für Hochtemperatur-Formteile und Werkzeuge.

[0005] US 2,977,225 betrifft eine Wolframlegierung, die gegenüber Oxydation hochresistent bei hohen Temperaturen ist, welche für Raketentriebwerke und Gasturbinen eingesetzt werden soll. Die Legierung besteht aus mindestens 45 Gew.-% Wolfram, 5 bis 45 Gew.-% Chrom, 0,5 bis 12 Gew.-% Aluminium und bis 40 Gew.-% diverser Zusatzmetalle.

[0006] EP 0 323 628 betrifft eine Wolframlegierung enthaltend 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Wolfram, Eisen und Nickel, sowie 0,25 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% eines die Korngröße reduzierenden Zusatzmaterials. Die Legierung soll zur Verbesserung der Leistung von Penetratoren geeignet sein.

[0007] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Legierung vorzuschlagen, die für Penetratoren geeignet ist, jedoch auch ohne den Zusatz von Cobalt gute mechanische Eigenschaften hat, insbesondere hinsichtlich der Verformbarkeit.

[0008] Zur Lösung dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß eine Legierung gemäß Anspruch 1 vorgesehen, die 90 Gew.-% bis 99 Gew.-% Wolfram, 0,02 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Yttrium sowie Nickel und Eisen enthält. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Yttrium als Gettermaterial für mögliche Verunreinigungen wie C, O, S oder P wirkt und zu einer geringeren Kontiguität der Wolframkörner führt, wodurch sich die Verformbarkeit der Legierung erhöht. Somit werden die für eine Verwendung als Penetrator notwendigen Eigenschaften erhalten, ohne dass Cobalt verwendet werden muss.

[0009] Vorzugsweise ist vorgesehen, dass Nickel und Eisen im Verhältnis von 6:4 bis 9:1 stehen. Dieser Wert hat sich als besonders vorteilhaft für die mechanischen Eigenschaften herausgestellt.

[0010] Vorzugsweise ist weiterhin vorgesehen, dass

abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen keine sonstigen Bestandteile außer Wolfram, Yttrium, Eisen und Nickel vorhanden sind.

[0011] Ein Penetrator bestehend aus der Legierung ist gemäß Anspruch 4 vorgesehen.

[0012] Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren gemäß Anspruch 5 zur Herstellung eines Penetrators aus solchen Legierung vorgesehen, bei dem die Legierungsbestandteile in einem Sinterverfahren miteinander verbunden werden, das vier Schritte enthält, nämlich einen ersten Halteschritt, einen zweiten Halteschritt, eine Flüssigphase und eine Vakuum-Glühphase. Dies ermöglicht, die Legierung mittels eines bewährten Verfahrens herzustellen.

[0013] Vorzugsweise ist vorgesehen, dass die Legierung nach dem Sintern mechanisch umgeformt wird, wodurch eine Kaltverfestigung hervorgerufen wird. Dies führt zu einer höheren mechanischen Festigkeit.

[0014] Weiterhin ist vorgesehen, dass die Legierung nach dem Kaltverfestigen angelassen wird. Dies erhöht die Verformbarkeit des Penetrators.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass das Yttrium in der Form von Y-Ni-Pulver zugeführt wird.

[0016] Vorzugsweise dauert die erste Haltephase bei Temperaturen von 750°C bis 800°C zwischen 30 min. und 60 min. Diese Haltezeit wird zur Sauerstoffreduktion durch den Wasserstoff benötigt, da die Y-Ni-Legierung ein starkes Eutiktikum zeigt und bei etwa 800°C in die Flüssigphase übergeht.

[0017] Für die zweite Haltephase hat sich herausgestellt, dass sie vorzugsweise bei Temperaturen von 1150°C bis 1400°C zwischen 30 min. und 60 min. dauert.

[0018] Die Flüssigphase dauert vorzugsweise bei Temperaturen von 1450°C bis 1600°C zwischen 30 min. und 120 min..

[0019] Das Vakuum-Glügen dauert vorzugsweise bei Temperaturen von 1100°C bis 1300°C zwischen 120 min. und 240 min.

[0020] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Zeichnungen beschrieben. Die Zeichnungen zeigen:

- Figur 1 ein erstes Schlibbild einer erfindungsgemäßen Legierung; und
- Figur 2 ein zweites Schlibbild einer erfindungsgemäßen Legierung.

[0021] Eine Legierung, die insbesondere zur Herstellung eines Penetrators geeignet ist, enthält als Legierungsbestandteile Wolfram, Yttrium, Nickel und Eisen. Der Anteil des Wolfram beträgt bei einer bevorzugten Ausführungsform 94,9 Gew.-%. Nickel ist mit einem Anteil an 3,5 Gew.-% vorhanden, Eisen mit einem Anteil von 1,5 Gew.-%, und Yttrium mit einem Anteil von 0,1 Gew.-%. Alle Bestandteile liegen in Pulverform vor, wobei Yttrium in Form von Y-Ni-Pulver zugegeben wird. Die

Partikelgrößen des Pulvers betragen jeweils rund 4,5 µm. Die verschiedenen Bestandteile werden miteinander gemischt, wobei der Mischvorgang maximal eine Stunde dauert. Da die Partikelgröße etwa der Wolframkorngröße entspricht, ist eine homogene Vermischung der Pulver gewährleistet. Nach dem Mischen wird die Legierung in die Form von Rundkörpern gebracht und anschließend gesintert.

[0022] Das Sintern erfolgt in vier Schritten. Der erste Schritt ist eine Haltphase, die bei etwa 800°C rund 30 min dauert. An die erste Haltephase schließt sich eine zweite Haltephase an, die bei etwa 1350°C rund 30 min dauert. Darauf folgt das Flüssigphasensintern, das bei rund 1530°C etwa 30 min dauert und in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre stattfindet. Als letzter Schritt schließt sich ein Vakuum-Glühen an, das bei etwa 1250°C rund 2 h dauert. Die Wirkung des Yttriums besteht darin, dass es beim Sintern den Sauerstoff aus der Legierung zieht, wodurch eine geringere Kontiguität der Wolframkörner erreicht wird, was wiederum eine erhöhte Dehnung der Legierung nach sich zieht.

[0023] An das Sintern schließt sich eine mechanische Umformung der Legierung an, die in einem Rundhämmern besteht. Dadurch wird eine Kaltverfestigung der Legierung bewirkt. Nach dem Kaltverfestigen wird die Legierung bei Temperaturen von 750°C bis 950°C für eine Dauer von rund 30 min. angelassen.

[0024] Die Dichte der auf diese Weise erhaltenen Legierung beträgt 18,0 g/cm³. Bei Raumtemperatur und einer Belastungsgeschwindigkeit von 5 mm/min ergab sich eine Zugfestigkeit (R_m) der Legierung von mindestens 1380 MPa und die Dehngrenze (R_p 0,2) von mindestens 1320 MPa. Die Bruchdehnung betrug mindestens 4 %.

[0025] In den beigefügten Schlibbildern sind in weiß die Wolframkörner zu sehen, die in die Legierung aus Nickel, Eisen und Yttrium eingebettet sind. Weiterhin sind ausgeschiedene Verunreinigungen (in dunkler Farbe) zu erkennen. Diese bestehen größtenteils aus Sauerstoff, der unter der Wirkung des Yttriums aus der Legierung gezogen wurde.

[0026] Die genannte Zusammensetzung ist ein Beispiel, das sich in der Praxis als vorteilhaft erwiesen hat. Von diesen Werten kann innerhalb der folgenden Grenzen abgewichen werden: Der Anteil des Yttriums sollte nicht unterhalb von 0,02 Gew.-% liegen, da ansonsten die Wirksamkeit als Gettermaterial nicht ausreichend gewährleistet ist. Nickel und Eisen sollten in einem Verhältnis zueinander vorhanden sein, das zwischen 6:4 und 9:1 liegt. Im Hinblick auf ein hohes spezifisches Gewicht sollte der Wolfram-Anteil nicht unter 90 Gew.-% liegen.

Patentansprüche

1. Legierung für einen Penetrator, enthaltend 90 Gew.-% bis 99 Gew.-% Wolfram, 0,02 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Yttrium sowie Nickel und Eisen, wobei bei Raumtemperatur und einer Belastungsgeschwin-

digkeit von 5 mm/min, die Legierung eine Zugfestigkeit (R_m) von mindestens 1380 MPa, eine Dehngrenze (R_p0,2) von mindestens 1320 MPa und eine Bruchdehnung von mindestens 4 % besitzt.

2. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Nickel und Eisen im Verhältnis von 6:4 bis 9:1 stehen.
3. Legierung nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** abgesehen von unvermeidbaren Verunreinigungen keine sonstigen Bestandteile vorhanden sind.
4. Penetrator, **dadurch gekennzeichnet, dass** er aus einer Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche besteht.
5. Verfahren zur Herstellung eines Penetrators aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungsbestandteile in einem Sinterverfahren miteinander verbunden werden, das vier Schritte enthält, nämlich einen ersten Halteschritt, einen zweiten Halteschritt, eine Flüssigphase und eine Vakuum-Glühphase, wobei nach dem Sinterverfahren die Legierung mechanisch umgeformt wird, wodurch eine Kaltverfestigung hervorgerufen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung nach dem Kaltverfestigen angelassen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** unter einer trockenen Wasserstoffatmosphäre gesintert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Haltephase bei Temperaturen von 750°C bis 800°C zwischen 30 min. und 60 min. dauert.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Haltephase bei Temperaturen von 1150°C bis 1400°C zwischen 30 min. und 60 min. dauert.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigphase bei Temperaturen von 1450°C bis 1600°C zwischen 30 min. und 120 min. dauert.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vakuum-Glühen bei Temperaturen von 1100°C bis 1300°C zwischen 120 min. und 240 min. dauert.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, **da-**

durch gekennzeichnet, dass das Yttrium in der Form von Y-Ni-Pulver zugeführt wird.

Claims

1. An alloy for a penetrator comprising 90 wt% to 99 wt% of tungsten, 0.02 wt% to 0.2 wt% of yttrium, as well as nickel and iron, wherein - at ambient temperature and a loading rate of 5 mm/min - the alloy has a tensile strength (Rm) of at least 1380 MPa, a proof stress (RP0.2) of at least 1320 MPa and an elongation of failure of at least 4%.
2. The alloy according to Claim 1, **characterized in that** nickel and iron exist in a ratio from 6:4 to 9:1.
3. The alloy according to any of Claims 1 and 2, **characterized in that** no other components are present apart from unavoidable contaminants.
4. A penetrator, **characterized in that** it is comprised of an alloy according to any of the preceding Claims.
5. A method to manufacture a penetrator made of an alloy according to any of the Claims 1 through 3, **characterized in that** the alloy components are bonded with one another in a sintering process that includes four steps, namely a first hold step, a liquid phase and a vacuum annealing phase, wherein the alloy is mechanically reshaped after the sintering process, whereby a work-hardening is produced.
6. The method according to Claim 5, **characterized in that** the alloy is tempered after the work-hardening.
7. The method according to any of Claims 5 or 6, **characterized in that** sintering takes place in a dry hydrogen atmosphere.
8. The method according to any of Claims 5 through 7, **characterized in that** the first hold phase lasts between 30 min and 60 min at temperatures from 750°C to 800°C.
9. The method according to any of Claims 5 through 8, **characterized in that** the second hold phase lasts between 30 min and 60 min at temperatures from 1150°C to 1400°C.
10. The method according to any of Claims 5 through 9, **characterized in that** the liquid phase lasts between 30 min and 120 min at temperatures from 1450°C to 1600°C.
11. The method according to any of Claims 5 through 10, **characterized in that** the vacuum annealing phase lasts between 120 min and 240 min at tem-

peratures from 1100°C to 1300°C.

12. The method according to any of Claims 5 through 11, **characterized in that** the yttrium is supplied in the form of Y-Ni powder.

Revendications

1. Alliage pour un pénétrateur, comprenant de 90 % en poids à 99 % en poids de tungstène, de 0,02 % en poids à 0,2 % en poids d'yttrium ainsi que du nickel et du fer, dans lequel à température ambiante et à une vitesse de charge de 5 mm/min, l'alliage possède de une résistance à la traction (Rm) d'au moins 1380 MPa, une limite élastique (RP0,2) d'au moins 1320 MPa et un allongement à la rupture d'au moins 4 %.
2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le nickel et le fer sont présents en un rapport de 6:4 à 9:1.
3. Alliage selon une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'**à l'exception des impuretés inévitables, aucun autre constituant n'est présent.
4. Pénétrateur, **caractérisé en ce qu'**il est constitué d'un alliage selon l'une des revendications précédentes.
5. Procédé de fabrication d'un pénétrateur à partir d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les constituants de l'alliage sont liés ensemble lors d'un procédé de frittage, qui comprend quatre étapes, à savoir une première étape de maintien, une seconde étape de maintien, une phase liquide et une phase de recuit sous vide, dans lequel, après le procédé de frittage, l'alliage est déformé mécaniquement, entraînant un écrouissage.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'alliage est recuit après l'écrouissage.
7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, **caractérisé en ce que** le frittage est effectué sous une atmosphère d'hydrogène sèche.
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** la première phase de maintien à des températures de 750 °C à 800 °C dure entre 30 min. et 60 min.
9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce que** la seconde phase de maintien à des températures de 1150 °C à 1400 °C dure entre 30 min. et 60 min.
10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, **ca-**

ractérisé en ce que la phase fluide à des températures de 1450 °C à 1600 °C dure entre 30 min. et 120 min.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, **ca-** 5
ractérisé en ce que le recuit sous vide à des températures de 1100 °C à 1300 °C dure entre 120 min. et 240 min.
12. Procédé selon l'une des revendications 5 à 11, **ca-** 10
ractérisé en ce que l'yttrium est introduit sous la forme d'une poudre de Y-Ni.

15

20

25

30

35

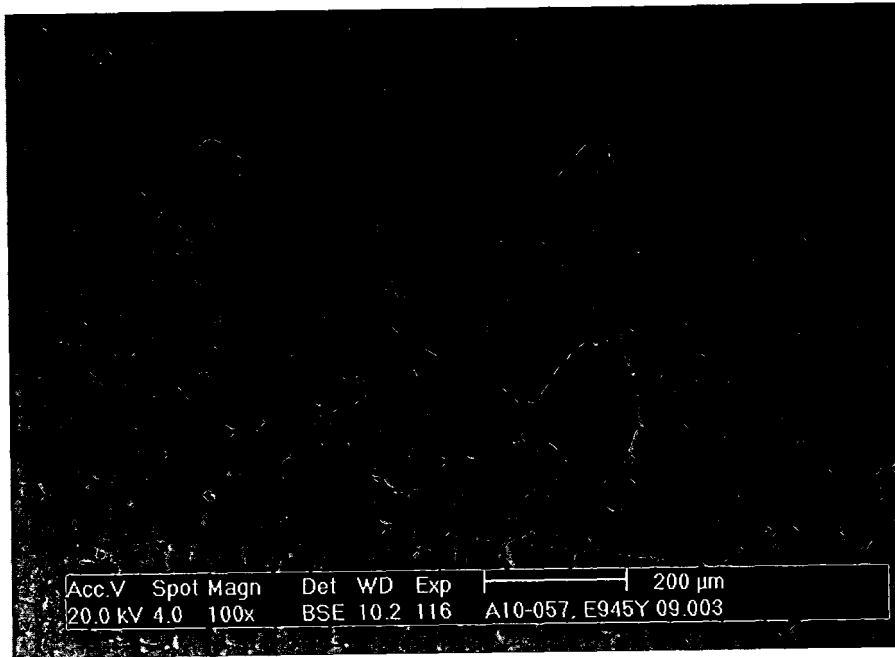
40

45

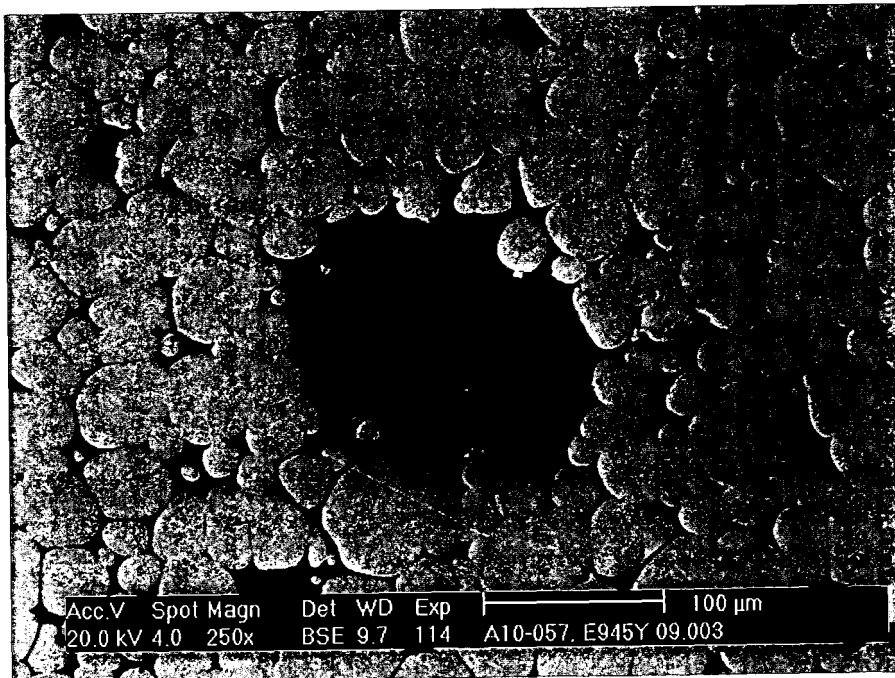
50

55

Figur 1



Figur 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3150971 A [0003]
- US 3988118 A [0004]
- US 2977225 A [0005]
- EP 0323628 A [0006]