

19



Octrooiraad  
Nederland

11 Publikationsnummer: **9201900**

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9201900**

51 Int.Cl.<sup>5</sup>:  
**C04B 35/56, C01B 31/10**

22 Indieningsdatum: **30.10.92**

30 Voorrang:  
**31.10.91 JP 311436/91**  
**02.07.92 JP 197424/92**

43 Ter inzage gelegd:  
**17.05.93 I.E. 93/10**

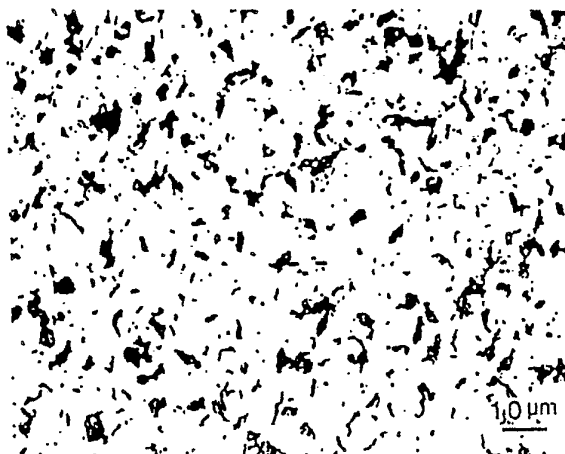
71 Aanvrager(s):  
**Nippon Steel Corporation te Tokio, Japan**

72 Uitvinder(s):  
**Toru Ono te Tokio, Japan. Hidehiro Endo te**  
**Tokio, Japan. Kanao Fukuda te Kawasaki,**  
**Japan. Masanori Ueki te Kawasaki, Japan**

74 Gemachtigde:  
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.**  
**Vereenigde Octrooibureaux**  
**Nieuwe Parklaan 97**  
**2587 BN 's-Gravenhage**

54 **Composietmaterialen voor glij-organen**

57 Er wordt een composietmateriaal voor glij-organen verschaft welke een titaancarbidematrix en grafiet-deeltjes die uitstekend in kristalliniteit zijn die uniform in de titaancarbidematrix gedispergeerd zijn. Dit composietmateriaal bezit zelf-smeerbaarheid en hoge slijtweerstand tezamen met de uitstekende eigenschappen van titaancarbide zoals grote sterkte, grote hardheid, hoog smeltpunt, laag soortelijk gewicht en hoge elektrische geleidbaarheid.



NL A 9201900

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Betreft: composietmaterialen voor glij-organen.

BESCHRIJVING:

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

Gebied van de uitvinding.

5 De uitvinding heeft betrekking op een materiaal voor glij-organen welke omvat een composietmateriaal van titaancarbide en grafiet. Meer in het bijzonder heeft het betrekking op een composietmateriaal voor glij-organen welke omvat een titaancarbidematrix en een uniforme dispersie van grafiet in de matrix en die uitstekend is met betrekking  
10 tot zelf-smeerbaarheid en slijtweerstand.

Beschrijving van de verwante techniek.

Titaancarbide is een keramisch materiaal met uitstekende kenmerken zoals grote sterkte, grote hardheid, hoog smeltpunt, laag  
15 soortelijk gewicht en grote elektrische geleidbaarheid, maar wordt slechts voor beperkte toepassingen voor konstruktiematerialen toegepast wegens de brosheid daarvan. Zo wordt hij bijvoorbeeld alleen gebruikt als dispersies in cermetmaterialen of keramische materialen.

Recent zijn ter verkrijging van keramisch gesinterde voor-  
20 werpen omvattende titaancarbide die uitstekende mechanische eigenschappen bezitten als een basis, onderzoeken uitgevoerd in zake toevoeging van een verscheidenheid van metalen, carbiden, nitriden of koolstof aan titaancarbide. In het bijzonder is koolstof bestudeerd als een tweede fase om aan titaancarbide toe te voegen wegens de zelf-smeerbaarheid  
25 daarvan gebaseerd op de moleculaire structuur daarvan en de verenigbaarheid met carbiden.

Zo stelt Japans octrooi Kokai (ter inzage gelegd) no. 63-230569 een gesinterd voorwerp voor omvattende titaancarbide en 30 gew.-% of minder van een carbide, een nitride en/of koolstof aanwezig als verontreinigingen en een werkwijze voor vervaardiging van het gesinterde  
30

9201900

voorwerp. De uitvinding van deze octrooipublicatie heeft echter titaan-  
carbide ontwikkelt als konstruktiematerialen en vereist geen glijken-  
merken voor titaancarbide. Dienovereenkomstig is er geen idee geweest  
materialen te verkrijgen om te worden gebruikt voor glij-organen door  
5 dispergeren van grafiet in titaancarbide onder toepassing van de boven-  
vermelde uitstekende kenmerken van titaancarbide.

Voorts heeft, als materialen omvattende titaancarbide,  
"Nippon Seramikkusu Gakujutsu Ronbunshi", 97(5), 1989, pp. 507-12 een  
composietmateriaal voorgesteld van boorcarbide-gedoteerd titaancarbide  
10 en koolstof. Deze literatuurplaats heeft echter geen betrekking op  
glijmaterialen. De literatuurplaats openbaart een materiaal omvattende  
titaancarbide waarin 5-15 gew.% grafiet met een deeltjesgrootte van  
3-5  $\mu\text{m}$  gedispergeerd is ter verbetering van brosheid van titaancarbide  
onder toepassing van roet. Het is duidelijk aangezien roet als het  
15 ruwe materiaal wordt toegepast, koolstof niet uniform gegrafitiseerd  
is en zelfs indien het composietmateriaal wordt gebruikt als materiaal  
voor glij-organen, hij voor dat doel niet geschikt is.

Zoals hierboven is vermeld, zijn er geen voorbeelden van  
het verkrijgen van materialen voor glij-organen waarbij titaancarbide  
20 gebruikt is en benutting van de zelf-smeerbaarheid van grafiet.

#### SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

De uitvinding verschaft een materiaal voor glij-organen  
dat omvat titaancarbide als een matrix waarin grafiet gedispergeerd is  
25 en dat de uitstekende eigenschappen van titaancarbide bezit zoals grote  
sterkte, grote hardheid, hoog smeltpunt, laag soortelijk gewicht en  
hoge elektrische geleidbaarheid tezamen met grote slijtwetstand.

De uitvinding verschaft een materiaal voor glij-organen  
welke omvat een titaancarbidematrix bevattende 17-25 gew.-% grafiet.

30 De uitvinding verschaft een materiaal voor glij-organen  
welke omvat een titaancarbidematrix bevattende 10-30 gew.-% grafiet en  
die een droge wrijvingscoëfficiënt bezit tegen koper van 0,5 of minder.

De uitvinding verschaft een materiaal voor glij-organen  
welke omvat een titaancarbidematrix bevattende 10-30 gew.-% grafiet en  
35 die een specifieke slijtsnelheid van koper van  $3 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$  of minder

9201900

bezit in een droge glijproef met koper.

#### KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENING

5      Figuur 1 is een optische micrograaf die de microstructuur  
toont van een gesinterd voorwerp volgens de uitvinding dat 5 gew.-%  
grafiet bevat (vergroting: x 1.000).

10      Figuur 2 is een SEM dat voortplanting van scheuren toont  
uitgaande van een Vickers inkeping op het oppervlak van een gesinterd  
voorwerp volgens de uitvinding dat 10 gew.-% grafiet bevat (vergroting:  
x 4.000).

15      Figuur 3 is een grafiek die de veranderingen aantoont van  
wrijvingscoëfficiënt in een glijproef tegen koper in droge lucht op  
gesinterde voorwerpen volgens de uitvinding bevattende 10, 15 en 20 gew.-%  
grafiet, een gesinterd voorwerp bestaande uit een titaancarbide enkel-  
voudige fase en een gesinterd voorwerp bevattende 10 gew.-% roet als  
koolstofbron.

20      Figuur 4 is een elektron micrograaf die de microstructuur  
toont van een gesinterd voorwerp volgens de uitvinding dat 20 gew.-%  
grafiet bevat (vergroting: x 10.000).

20      Figuur 5 is een elektron micrograaf die de microstructuur  
toont van een gesinterd voorwerp volgens de uitvinding dat 30 gew.-%  
grafiet bevat (vergroting: x 2.000).

25      Figuur 6 is een optische micrograaf die de microstructuur  
toont van een gesinterd voorwerp bestaande uit een titaancarbide enkel-  
voudige fase (vergroting: x 1.000).

30      Figuur 7 is een elektron micrograaf die voortplanting van  
scheuren toont uitgaande van Vickers inkeping op het oppervlak van een  
gesinterd voorwerp bestaande uit een titaancarbide enkelvoudige fase  
(vergroting: x 4.000).

30      Figuur 8 is een optische micrograaf die de microstructuur  
toont van een gesinterd voorwerp dat 15 gew.-% roet bevat als een kool-  
stofbron (vergroting: x 1.000).

35      Figuur 9 is een grafiek die de specifieke slijtsnelheden  
toont, opgesomd in tabel 3.

9201900

#### GEDETAILLEERDE BESCHRIJVING VAN VOORKEURSVORMEN

Volgens de uitvinding wordt met benutting van de uitstekende eigenschappen van titaancarbide zoals grote sterkte, grote hardheid, hoog smeltpunt, laag soortelijk gewicht en grote elektrische geleid-  
5 baarheid, een composietmateriaal voor glij-organen verkregen door grafiet gedispergeerd in titaancarbide.

Het meest belangrijke aspect van het composietmateriaal volgens de uitvinding is zelf-smeerbaarheid. Ten einde deze eigenschap te realiseren is het essentieel de tweede fase van grafiet met uitstekende  
10 kristalliniteit te dispergeren. Met "uitstekende kristalliniteit" wordt bedoeld dat de grafietkristalstructuur nagenoeg geen amorfe fase van het ruwe materiaal bevat.

Behalve goed gekristalliseerd grafietpoeder, worden algemeen type amorfe koolstof zoals roet, koolstof bevattende polymeerhars, pek  
15 en mesokoolstof in het algemeen voor de grafietbron toegepast. Het is belangrijk dat het gebruikte grafiet een is dat op zodanige wijze gegrafitiseerd is dat het een uitstekende kristalliniteit bezit. Ten einde de amorfe koolstof te grafitiseren zodanig dat hij uitstekende kristalliniteit bezit, is een hoge sinteringstemperatuur van ten minste 2300°C  
20 vereist. Gebruikelijkwijze is voorgesteld roet als koolstofbron voor het composietmateriaal te gebruiken, maar gevonden is dat wanneer het composietmateriaal wordt onderworpen aan grafitiseringsbehandeling, het roet niet wordt omgezet in grafiet met uitstekende kristalliniteit in in hoofdzaak voldoende hoeveelheid bij een lage temperatuur. Bovendien  
25 treedt de grafitisering van roet met uniforme korrelgroei op bij een hoge temperatuur en de grafietdispersie met een uniforme korrelafmeting neigt in het bijzonder op te treden wanneer de hoeveelheid koolstof groter is dan 10 gew.-%.

Volgens de uitvinding, aangezien grafietdeeltjes met uitstekende kristalliniteit als een ruw materiaal waarvan wordt uitgegaan  
30 in titaancarbide worden gedispergeerd, is een hoge temperatuur voor sintering niet nodig en treedt niet-uniforme groei van deeltjes veroorzaakt door grafitisering niet op en aldus kan een titaancarbide-grafiet-composietmateriaal met goede zelf-smeerbaarheid worden verkregen.

35 Dat wil zeggen dat volgens de uitvinding 3-30 gew.-%, met

9201900

meer voorkeur 10-30 gew.-%, met meeste voorkeur 17-25 gew.-% grafiet bevattend titaancarbide gesinterd een goede zelf-smeerbaarheid en slijtweerstand bezit, dat kan worden toegepast voor glij-organen. Wanneer het grafietgehalte lager is dan 3 gew.-%, zijn de zelf-smeerbaarheid en slijtweerstand niet voldoende en wanneer hij groter is dan 30 gew.-% benaderd de sterkte van het resulterende materiaal de sterkte van grafiet enkelvoudige fase (dat wil zeggen  $\sim 100$  MPa) en raakt slijtweerstand verloren. Wanneer een grotere mechanische sterkte wordt gewenst is voorts het gehalte aan grafiet geschikt 3-15 gew.-% en wanneer betere zelf-smeerbaarheid gewenst is, is hij bij voorkeur 15-30 gew.-%.

In het composietmateriaal volgens de uitvinding, is de gemiddelde deeltjesgrootte van titaancarbide bij voorkeur 1-10  $\mu\text{m}$ , met meer voorkeur 2-5  $\mu\text{m}$  en die van grafiet is bij voorkeur 3-6  $\mu\text{m}$ . Wanneer de gemiddelde deeltjesgrootte van titaancarbide minder is dan 1  $\mu\text{m}$ , als gevolg van het effect van kleine oxiden op het oppervlak van het carbide, worden de sterkte en elektrische geleidbaarheid van het gesinterde voorwerp beschadigd, en wanneer hij minder is dan 2  $\mu\text{m}$ , daalt de breuksterkte. Wanneer hij meer is dan 5  $\mu\text{m}$ , neemt de deeltjesgrootte na sintering toe en wordt vermindering in sterkte gemakkelijk teweeg gebracht. Wanneer hij uitgaat boven 10  $\mu\text{m}$ , wordt de sterkte van het gesinterde voorwerp verlaagd. Wanneer de gemiddelde deeltjesafmeting van grafietdeeltjes minder is dan 3  $\mu\text{m}$ , raakt het mechanisme ter verkrijging van grote taaiheid verschaft door de tweede fasedispersie verloren en wanneer hij groter is dan 6  $\mu\text{m}$ , daalt de sterkte van het gesinterde voorwerp.

De grafietdeeltjes toegepast bij de uitvinding bezitten bij voorkeur een dichtheid van  $2,22 \text{ g/cm}^3$  of meer. Het grafiet dat een dichtheid bezit van  $2,22 \text{ g/cm}^3$  bezit een interplanaire tussenruimte in een c-asrichting van  $3,42 \text{ \AA}$  in kristal, en dit betekent dat het voorkeur bezit grafietdeeltjes te gebruiken met een interplanaire tussenruimte van  $3,42 \text{ \AA}$  of minder.

Het composietmateriaal volgens de uitvinding kan worden verkregen door malen van 3-30 gew.-% grafietdeeltjes en de resterende hoeveelheid titaancarbide in een waterige oplossing bevattende een oppervlak actief middel in een hoeveelheid van 0,1-0,5 volume-%, onderwerping van de resulterende suspensie aan dehydratering, drogen en malen ter verkrijging

van gemengde poeders van titaancarbide en grafiet en sinterren van die gemengde poeders. De maaltijd is bij voorkeur 4-48 uren en sintering wordt bij voorkeur uitgevoerd door heet-persen onder toepassing van een koolstofmatrijs onder een druk van 25 MPa of hoger gedurende 60-180  
5 minuten in een argon-atmosfeer van 1800°C of hoger. Als heet-persomstandigheden hebben een hogere temperatuur en druk voorkeur aangezien zowel het titaancarbide als het grafiet hoge smeltpunten bezitten en chemisch in een inerte gasatmosfeer stabiel zijn.

Het titaancarbide-grafietcomposietmateriaal volgens de uit-  
10 vinding dat de microstructuur bezit omvattende een titaancarbidematrix waarin het grafiet uniform gedispergeerd is, kan door middel van boven vermelde methode worden geproduceerd.

De uitvinding zal in detail onder verwijzing naar onderstaande voorbeelden worden toegelicht.

15

#### Voorbeeld 1

Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2 µm; zuiverheid: 99% of hoger) werden 5 gew.-% grafietpoeders (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4 µm; zuiverheid: 99,9% of  
20 hoger) toegevoegd en het mengsel 17 uren gemalen in een planetaire kogelmolen onder toepassing van 0,2 vol.-% waterige polyoxyethyleen-sorbitanmonolauraatoplossing als een oplosmiddel.

De gemalen poeders werden onderworpen aan absorptiedehydratie en drogen gedurende 24 uren bij 100°C en werden daarna gemalen  
25 voor het winnen van gemengde poeders.

De verkregen gemengde poeders werden heet-geperst gedurende 2 uren bij 2.000°C onder een druk van 40 MPa in een argonatmosfeer ter verkrijging van een gesinterd lichaam. Figuur 1 is een optische micrograaf dat de microstructuur van het aldus verkregen gesinterde voorwerp  
30 toont.

Voorts werden gemeten de relatieve dichtheid, kamertemperatuursterkte (drie-punt buigsterkte volgens JIS R 1601, gemeten bij een kruiskopsnelheid van 0,05 mm/min), breuktaaiheid (gemeten volgens JIS R 1607: SEPB methode: bij een kruiskopsnelheid van 0,05 mm/min), hardheid  
35 (Vickers hardheid volgens JIS Z 2244: gemeten onder een belasting van

9201900

98N gedurende een handhavingstijd van 15 seconden) en soortelijke weerstand (gelijkstroom vier sonde methode) van het gesinterde voorwerp. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

In figuur 1 geven de witte gebieden titaancarbide aan en de  
5 zwarte gebieden geven grafiet aan. De gemiddelde deeltjesgrootte van het titaancarbide werd verkregen door meting van de gemiddelde interceptlengte onder toepassing van de stereologg methode. De gemiddelde korrel van titaancarbide was ongeveer 5,0  $\mu\text{m}$  en men kan zien dat grafiet uniform gedispergeerd was.

10 Ook kan men zien dat de deeltjesgrootte van titaancarbide werd beheerst op een veel kleinere afmeting dan vergeleken met die van de microstructuur van een titaancarbide enkelvoudige fase waarna hieronder wordt verwezen.

Het gesinterde voorwerp volgens dit voorbeeld bezit de  
15 grootste drie-punt buigsterkte in vergelijking met de gesinterde voorwerpen verkregen in de voorbeelden. Dit wordt geacht het gevolg te zijn van het effect van grafiet op remming van groei van titaancarbidekorrels.

#### Voorbeeld 2

20 Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of meer) werden 10 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9%). Er werd een gesinterd voorwerp verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

25 De toestand van scheuren voortgeplant vanuit Vickers inkeping op het oppervlak van het verkregen gesinterde voorwerp wordt getoond in figuur 2. De relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand, gemeten op dezelfde wijze als in voorbeeld 1, worden in tabel 1 getoond. Uit figuur 2 kan worden gezien dat de voortplantingsrichting van de scheuren vanuit Vickers inkeping op gecompliceerde wijze door de grafietdeeltjes was afgebogen. Deze scheurafbuiging wordt geacht de hoofdoorzaak te zijn van de verbetering van  
30 breuksterkte, getoond in tabel 1.

De wrijvingscoëfficiënt en slijtsnelheid werden gemeten onder  
35 toepassing van de pen-op-schijfmethode. De resultaten van de glijproef

9201900

op het hierboven verkregen gesinterde voorwerp tegen Cu (OFHC) in droge lucht zijn getoond in tabel 2. Het gesinterde voorwerp werd gebruikt als een schijfmateriaal en Cu (OFHC) werd gebruikt als penmateriaal. De meting werd uitgevoerd onder een belasting van 8,3N, een perifere  
5 snelheid van 82,8 mm/s en een meettijd van 5.000 seconden.

Toevoeging van het grafiet resulteerde in afname van een gemiddelde wrijvingscoëfficiënt en vermindering van deviatie.

Verbetering van de glijkenmerken is duidelijk uit de verandering van wrijvingcoëfficiënt tijdens de glijproef getoond in figuur  
10 3. Dat is, dat de glijkenmerken stabiel waren gemaakt door ontwikkeling van vast smeereffekt veroorzaakt door toevoeging van grafiet.

Voorts nam, zoals getoond is in tabel 2, de slijtsnelheid van de Cu penmateriaal af en nam de slijtsnelheid van de schijf toe. Dit wordt geacht veroorzaakt te zijn door remming van de hechting van  
15 penmateriaal, Cu, aan de schijf door het vaste smeereffekt wegens afpellen van grafietlamellen.

### Voorbeeld 3

Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesafmeting: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 15 gew.-% grafietpoeders toegevoegd  
20 (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Er werd een gesinterd lichaam verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp  
25 zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken, gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn getoond in respectievelijk tabel 2 en figuur 3.

Verlaging in kamer-temperatuursterkte met toename in toegevoegde hoeveelheid lage-sterkte grafiet werd waargenomen, maar de breuksterkte was de hoogste onder de gesinterde voorwerpen van de voorbeelden. Voorts nam de soortelijke weerstand toe wegens toevoeging van grafiet met een grotere soortelijke weerstand dan die van titaancarbide. Anisotropie in de richting van heet persen werd geleidelijk groter.

35 De glijkenmerken, dat wil zeggen de wrijvingscoëfficiënt en

slijtsnelheid werden verder opzienbarend verlaagd met toename van de toegevoegde hoeveelheid grafiet.

#### Voorbeeld 4

5           Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 17 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Er werd een gesinterd voorwerp verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

10           De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn getoond in tabel 1. De glijkenmerken, gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn getoond in tabel 2.

15

#### Voorbeeld 5

          Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 19 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 20 99,9% of meer). Er werd een gesinterd voorwerp verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

          De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als 25 in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn weergegeven in tabel 2.

#### Voorbeeld 6

          Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; 30 zuiverheid: 99% of hoger) werden 20 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Er werd een gesinterd voorwerp verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

          De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigen- 35 schappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp

zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn getoond in respektievelijk tabel 2 en figuur 3. De mechanische sterkte nam iets af met toename van de toegevoegde hoeveelheid grafiet maar de glijkenmerken waren opmerkelijk verbeterd zoals getoond in respektievelijk tabel 2 en figuur 3. Het mechanisme voor verbetering van de glijkenmerken is te zien bij waarneming van de microstructuur getoond in figuur 4.

In figuur 4 worden grafietlamellen gedispergeerd op zodanige wijze dat zij de titaancarbidedeeltjes bedekken en een deel daarvan worden gedelamineerd. Dit geeft aan dat het gesinterde voorwerp superieure zelf-smeerbaarheid bezit.

#### Voorbeeld 7

Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 22 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Er werd een gesinterd lichaam verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn getoond in tabel 1. De glijkenmerken, gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn weergegeven in tabel 2.

#### Voorbeeld 8

Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 24 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Een gesinterd voorwerp werd op dezelfde wijze verkregen als in voorbeeld 1.

De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glij-

9201900

proef zijn getoond in tabel 2.

Voorbeeld 9

5        Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ;  
zuiverheid: 99% of hoger) werden 25 gew.-% grafietpoeders toegevoegd  
(dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid:  
99,9% of hoger). Een gesinterd lichaam werd verkregen op de wijze als  
in voorbeeld 1.

10        De relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soorte-  
lijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn getoond in  
tabel 1. Verlaging in sterkte met toename in toegevoegde hoeveelheid  
grafiet maakte voor-introductie van scheuren voor toepassing van de  
SEPB methode moeilijk en meting van breuksterkte onmogelijk.

15        Bovendien viel de Vickers hardheid buiten de het meetbare  
trajekt, hetgeen aangeeft, dat de machinebewerkbaarheid evenals de  
zelf-smeerbaarheid was verbeterd.

Voorbeeld 10

20        Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ;  
zuiverheid: 99% of hoger) werden 27 gew.-% grafietpoeders toegevoegd  
(dichtheid 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid:  
99,9% of hoger). Een gesinterd voorwerp werd verkregen op de wijze als  
in voorbeeld 1.

25        De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigen-  
schappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp  
zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als  
in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glij-  
proef zijn getoond in tabel 2.

30        Voorbeeld 11

      Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ;  
zuiverheid: 99% of hoger) werden 29 gew.-% grafietpoeders toegevoegd  
(dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid:  
99,9% of hoger). Er werd een gesinterd lichaam verkregen op de wijze als  
35    in voorbeeld 1.

9201900

De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het verkregen gesinterde voorwerp zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn getoond in tabel 2.

#### Voorbeeld 12

Aan titaancarbidepoeder (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 30 gew.-% grafietpoeders toegevoegd (dichtheid: 2,258 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 4  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger). Er werd een gesinterd lichaam verkregen op de wijze als in voorbeeld 1.

De microstructuur van het verkregen gesinterde voorwerp is weergegeven in figuur 5. De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand van het gesinterde voorwerp zijn getoond in tabel 1.

Zoals getoond in figuur 5, begint in geval 30 gew.-% (ongeveer 50 volume-%) grafiet wordt toegevoegd het grafiet een matrix te vormen, en wanneer de toegevoegde hoeveelheid grafiet de bovenvermelde hoeveelheid te boven gaat, wordt de betrekking tussen titaancarbide als matrix en grafiet als tweede fase omgekeerd.

#### Vergelijkingsvoorbeeld 1

Titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden heet geperst gedurende 2 uren bij 2000°C onder een druk van 40 MPa ter verkrijging van een gesinterd voorwerp.

Figuur 6 is een optische micrograaf dat de microstructuur van het verkregen gesinterde voorwerp toont. De toestand van de scheuren voortgeplant vanuit Vickers inkeping zijn weergegeven in figuur 7. De metingen van de relatieve dichtheid, mechanische eigenschappen en soortelijke weerstand, uitgevoerd op de wijze als in voorbeeld 1, zijn weergegeven in tabel 1. De glijkenmerken gemeten op de wijze als in voorbeeld 2 en veranderingen in wrijvingscoëfficiënt tijdens de glijproef zijn weergegeven in respektievelijk tabel 2 en figuur 3.

9201900

Zoals weergegeven in figuur 6, indien geen grafiet aanwezig was, was de groei van de deeltjes opzienbarend en bereikte de gemiddelde deeltjesgrootte ongeveer 30  $\mu\text{m}$ . Voorts, zoals is weergegeven in figuur 7, planten de scheuren, gegenereerd bij de Vickers inkeping, zich in  
5 nagenoeg rechte lijn voort. Dit resultaat verschilt aanmerkelijk van de gecompliceerde afbuig bij voortplanting van scheuren welke optraden indien grafiet werd toegevoegd.

Aangenomen werd dat deze microstrukturele aspecten verschillende mechanische eigenschappen beïnvloeden en het gesinterde voorwerp  
10 had een lagere drie-punt buigsterkte en breuksterkte dan die van de composietmaterialen, zoals weergegeven in tabel 1.

Zoals getoond in tabel 2, was de wrijvingscoëfficiënt tegen koper van het gesinterde voorwerp in droge lucht de hoogste en er werd veel hechting van koper aan een titaancarbideschijf herkent door micro-  
15 scopische waarneming van glijsporen.

#### Vergelijkingsvoorbeeld 2

Aan titaancarbidepoeders (gemiddelde deeltjesgrootte: 2  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99% of hoger) werden 5 gew.-%, 7 gew.-%, 10 gew.-% en 15  
20 gew.-% roetpoeders toegevoegd (dichtheid: 1,83 g/cm<sup>3</sup>; gemiddelde deeltjesgrootte: 0,3  $\mu\text{m}$ ; zuiverheid: 99,9% of hoger), respectievelijk. Elk van de mengsels werd gemalen in aceton als een oplosmiddel met behulp van een planetaire kogelmolen gedurende 17 uren. Het gemalen produkt werd onderworpen aan natuurlijke droging gedurende 24 uren en gemalen.  
25 Daarna werden de gemengde poeders gewonnen.

De verkregen gemengde poeders werden heet-geperst gedurende 2 uren bij 2.000°C en bij een druk van 40 MPa in een argonatmosfeer ter verkrijging van een gesinterd voorwerp.

De kenmerken van de verkregen gesinterde voorwerpen zijn  
30 weergegeven in tabel 1. Een optische micrograaf van de microstructuur van het gesinterde voorwerp dat 15 gew.-% roet als koolstofbron bevatte is weergegeven in figuur 8. De glijkenmerken van de gesinterde voorwerpen, gemeten op dezelfde wijze als in voorbeeld 2. De resultaten van dezelfde glijproeven als in voorbeeld 2 zijn weergegeven in respektie-  
35 lijk tabel 2 en figuur 3.

9201900

Deze gesinterde voorwerpen waren inferieur ten opzichte van die welke dezelfde hoeveelheid grafiet bevatten met betrekking tot mechanische eigenschappen en glijkenmerken. Deze inferioriteit is opzienbarender versterkt bij toename van het koolstofgehalte.

5 De specifieke slijtsnelheid van de gebrande voorwerpen van de voorbeelden werd berekend uit de resultaten van tabel 2 met behulp van onderstaande formule:

10

$$\text{Specifieke slijtsnelheid (mm}^2\text{/N)} = \frac{\text{Cu slijtage (mg)/dichtheid van Cu (8,98 mg/mm}^3\text{)}}{\text{Beproevingsslengte (mm) x belasting (N)}}$$

De resultaten zijn weergegeven in tabel 3. Voorts zijn de  
15 resultaten grafisch getoond in figuur 9.

Zoals men kan zien uit tabel 3, was de specifieke slijtsnelheid van de gesinterde voorwerpen volgens de uitvinding  $3 \times 10^{-9}$  mm<sup>2</sup>/N of minder.

20

25

30

35

9201900

TABEL 1

|             | Monsters                 | Relatieve<br>dichtheid<br>%TD | Mechanische eigenschappen    |                                         |                     | Soortelijke weerstand                            |                                                 |
|-------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|             |                          |                               | Kamertemp.<br>sterkte<br>MPa | Breuk-<br>sterkte<br>MPa <sup>1/2</sup> | Hard-<br>heid<br>HV | Parallel<br>aan HP<br>as<br>$\mu\Omega\text{cm}$ | Normaal<br>aan HP<br>as<br>$\mu\Omega\text{cm}$ |
| Voorbeeld 1 | 5% grafiet<br>toegevoegd | 98,7                          | 650                          | 4,1                                     | 1540                | 61                                               | 65                                              |
| " 2         | 10%                      | 98,3                          | 520                          | 4,1                                     | 1100                | 70                                               | 84                                              |
| " 3         | 15%                      | 97,7                          | 410                          | 4,3                                     | 890                 | 86                                               | 107                                             |
| " 4         | 17%                      | 96,9                          | 350                          | 4,2                                     | 720                 | 94                                               | 120                                             |
| " 5         | 19%                      | 96,2                          | 300                          | 3,9                                     | 610                 | 103                                              | 136                                             |
| " 6         | 20%                      | 95,9                          | 270                          | 3,6                                     | 530                 | 110                                              | 140                                             |
| " 7         | 22%                      | 95,3                          | 240                          |                                         |                     | 118                                              | 164                                             |
| " 8         | 24%                      | 94,8                          | 200                          |                                         |                     | 129                                              | 185                                             |
| " 9         | 25%                      | 94,5                          | 190                          |                                         |                     | 133                                              | 200                                             |
| " 10        | 27%                      | 94,3                          | 160                          |                                         |                     | 148                                              | 221                                             |
| " 11        | 29%                      | 94,1                          | 150                          |                                         |                     | 162                                              | 247                                             |
| " 12        | 30%                      | 94,1                          | 140                          |                                         |                     | 170                                              | 260                                             |

- wordt vervolgd -

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5

TABEL 1 (vervolg)

|                 |                       |      |     |     |      |     |     |
|-----------------|-----------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Vergl. voorb. 1 | Tic enkelvoudige fase | 98,2 | 380 | 3,4 | 2310 | 59  | 59  |
| Cergl. voorb. 2 | 5% roet<br>toegevoegd | 98,3 | 480 | 3,8 | 1530 | 67  | 72  |
|                 | 10% "                 | 96,5 | 330 | 3,1 | 980  | 74  | 88  |
|                 | 15% "                 | 91,6 | 170 | 2,2 | 380  | 120 | 155 |

TABEL 2

|                 | Monsters                | Wrijvingscoëfficiënt |          | Slijtsnelheid (mg) |      |
|-----------------|-------------------------|----------------------|----------|--------------------|------|
|                 |                         | Gemiddeld            | Deviatie | Schijf             | Pen  |
| Voorbeeld 2     | 10% grafiet toegevoegd  | 0,48                 | 0,05     | 0,18               | 0,06 |
| " 3             | 15% "                   | 0,42                 | 0,11     | 0,10               | 0,04 |
| " 4             | 17% "                   | 0,40                 | 0,06     | 0,15               | 0,04 |
| " 5             | 19% "                   | 0,38                 | 0,06     | 0,24               | 0,05 |
| " 6             | 20% "                   | 0,37                 | 0,04     | 0,31               | 0,05 |
| " 7             | 22% "                   | 0,35                 | 0,06     | 0,48               | 0,06 |
| " 8             | 24% "                   | 0,34                 | 0,06     | 0,69               | 0,06 |
| " 9             | 25% "                   | 0,33                 | 0,06     | 0,81               | 0,04 |
| " 12            | 30% "                   | 0,30                 | 0,05     | 1,60               | 0,04 |
| Vergl. Voorb. 1 | Tic enkelvoudige fase 1 | 0,60                 | 0,21     | 0,02               | 0,35 |
| Vergl. voorb. 2 | 5% roet toegevoegd      | 0,62                 | 0,19     | 0,70               | 0,30 |
|                 | 10% "                   | 0,61                 | 0,12     | 0,15               | 0,18 |
|                 | 15% "                   | 0,52                 | 0,10     | 0,18               | 0,15 |

Tabel 3

|               | Grafiet/roet/Tic<br>(gew.-%) | Cu slij-<br>tage (mg) | Beproe-<br>vings-<br>lengte (mg) | Belas-<br>ting (mm) | Specifieke slijt-<br>snelheid (N) |
|---------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Voorbeeld 4   | Grafiet 10 (CG10)            | 0,06                  | 314000                           | 8,3                 | $2,5694 \times 10^{-9}$           |
| " 5           | " 15 (CG15)                  | 0,04                  | 314000                           | 8,3                 | $1,7129 \times 10^{-9}$           |
| " 6           | " 17 (CG17)                  | 0,04                  | 314000                           | 8,3                 | $1,7129 \times 10^{-9}$           |
| " 7           | " 19 (CG19)                  | 0,05                  | 314000                           | 8,3                 | $2,1412 \times 10^{-9}$           |
| " 8           | " 20 (CG20)                  | 0,05                  | 314000                           | 8,3                 | $2,1412 \times 10^{-9}$           |
| " 9           | " 22 (CG22)                  | 0,06                  | 314000                           | 8,3                 | $2,5694 \times 10^{-9}$           |
| " 10          | " 24 (CG24)                  | 0,06                  | 314000                           | 8,3                 | $2,5694 \times 10^{-9}$           |
| " 11          | " 25 (CG25)                  | 0,04                  | 314000                           | 8,3                 | $1,7129 \times 10^{-9}$           |
| " 12          | " 30 (CG30)                  | 0,04                  | 314000                           | 8,3                 | $1,7129 \times 10^{-9}$           |
| Vergl.voorb.1 | Tic                          | 0,25                  | 314000                           | 8,3                 | $1,4988 \times 10^{-8}$           |
| Vergl.voorb.2 | Roet 5                       | 0,30                  | 314000                           | 8,3                 | $1,2847 \times 10^{-8}$           |
|               | " 10                         | 0,18                  | 314000                           | 8,3                 | $7,7083 \times 10^{-9}$           |
|               | " 15                         | 0,15                  | 314000                           | 8,3                 | $6,4236 \times 10^{-9}$           |

9201900

## C o n c l u s i e s

=====

1. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen dat omvat een titaancarbidematrix en grafietdeeltjes die uitstekend in kristalliniteit zijn welke uniform gedispergeerd zijn in de titaancarbidematrix.
- 5 2. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat een droge wrijvingscoëfficiënt tegen koper van 0,5 of minder bezit.
3. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat een specifieke slijtsnelheid van koper  
10 van  $3 \times 10^{-9}$  mm<sup>2</sup>/N of minder in een droge glijproef met koper bezit.
4. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat de grafietdeeltjes bevat in een hoeveelheid van 3-30 gew.-%.
5. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat de grafietdeeltjes bevat in een hoeveelheid van 10-30 gew.-%.
- 15 6. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat de grafietdeeltjes bevat in een hoeveelheid van 3-15 gew.-%.
- 20 7. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat de grafietdeeltjes bevat in een hoeveelheid van 15-30 gew.-%.
8. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, dat de grafietdeeltjes bevat in een hoeveelheid van 17-25 gew.-%.
- 25 9. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, waarin het titaancarbide een gemiddelde deeltjesgrootte bezit van 1-10 µm.
10. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, waarin het titaancarbide een gemiddelde  
30

9201900

deeltjesgrootte bezit van 2-5  $\mu\text{m}$ .

11. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, waarin de grafietdeeltjes een gemiddelde deeltjesgrootte bezitten van 3-6  $\mu\text{m}$ .

5 12. Zelf-smerend en slijtbestendig composietmateriaal voor glijorganen volgens conclusie 1, waarin de grafietdeeltjes een dichtheid bezitten van 2,2  $\text{g/cm}^3$  of hoger.

10

15

20

25

30

35

9201900

Pag. 1, regels 19-23: "Recent .... titaancarbide."  
 vervangen door:

"Recent zijn ter verkrijging van gesinterde voorwerpen van  
 een op titaan gebaseerd materiaal die uitstekende mechanische  
 5 eigenschappen bezitten, onderzoeken uitgevoerd inzake  
 toevoeging van een verscheidenheid aan metalen, carbiden,  
 nitriden of koolstof aan titaancarbide."

Pag. 3, regel 7: na "SEM" invoegen "-opname"

Pag. 11, regel 12: "voor-introductie van scheuren"  
 10 vervangen door:  
 "introductie van voorscheuren"

Pag. 13, regel 24: "natuurlijke" schrappen  
 na "droging" invoegen: "in de atmosfeer"

Pag. 14, regel 11: na "mm<sup>2</sup>/N" invoegen "sluithaak"

15 Pag. 16 na Vergl.voorb. 1  
 "Tic" vervangen door: "TiC"

Pag. 17 na "Vergl.Voorb. 1"  
 "Tic" vervangen door: "TiC"

Pag. 18 kop 2e kolom:  
 20 "Grafiet/roet/Tic" vervangen door:  
 "Grafiet of roet/TiC"

kolom 1:  
 "Voorbeeld 4-11"  
 vervangen door: "Voorbeeld 2-9"

25 kolom 2:  
 4e regel van onder,  
 "Tic" vervangen door: "TiC"

kop kolom 4 "mg" vervangen door: "mm"

kop kolom 5 "mm" vervangen door: "N"

30 kop kolom 6 "N" vervangen door: "mm<sup>2</sup>/N"

9201900

FIG. 1

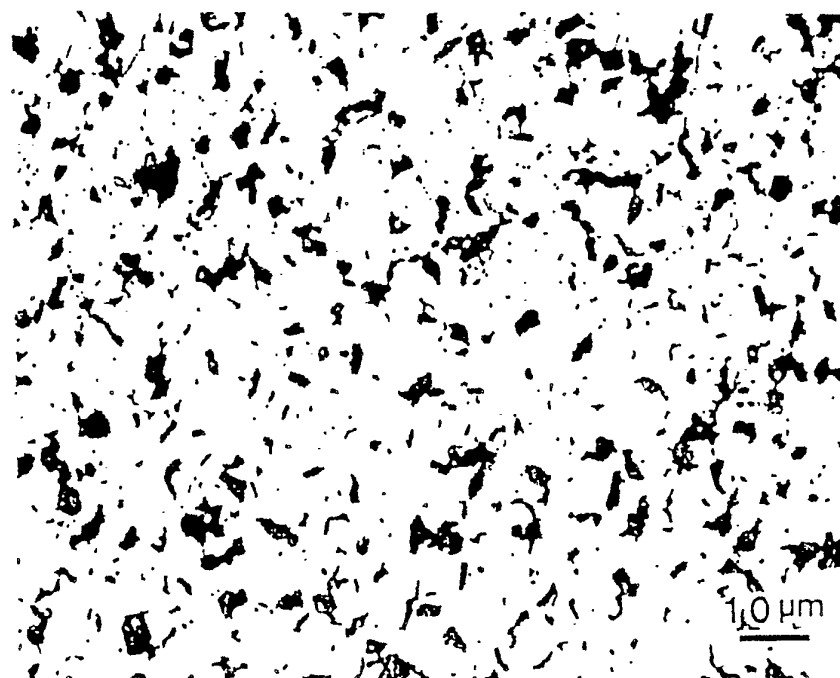


FIG. 2

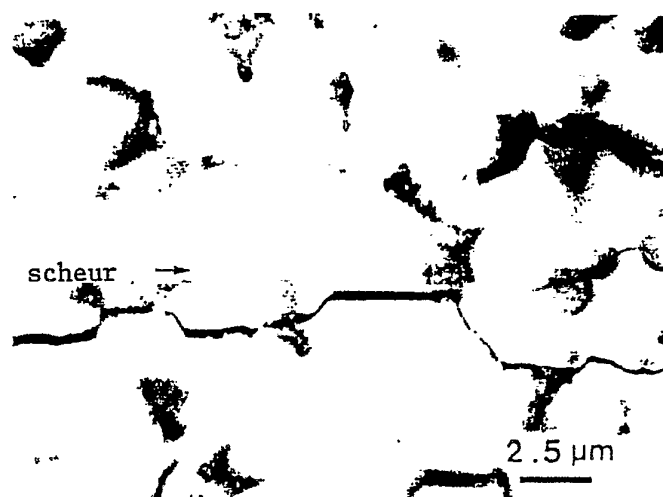
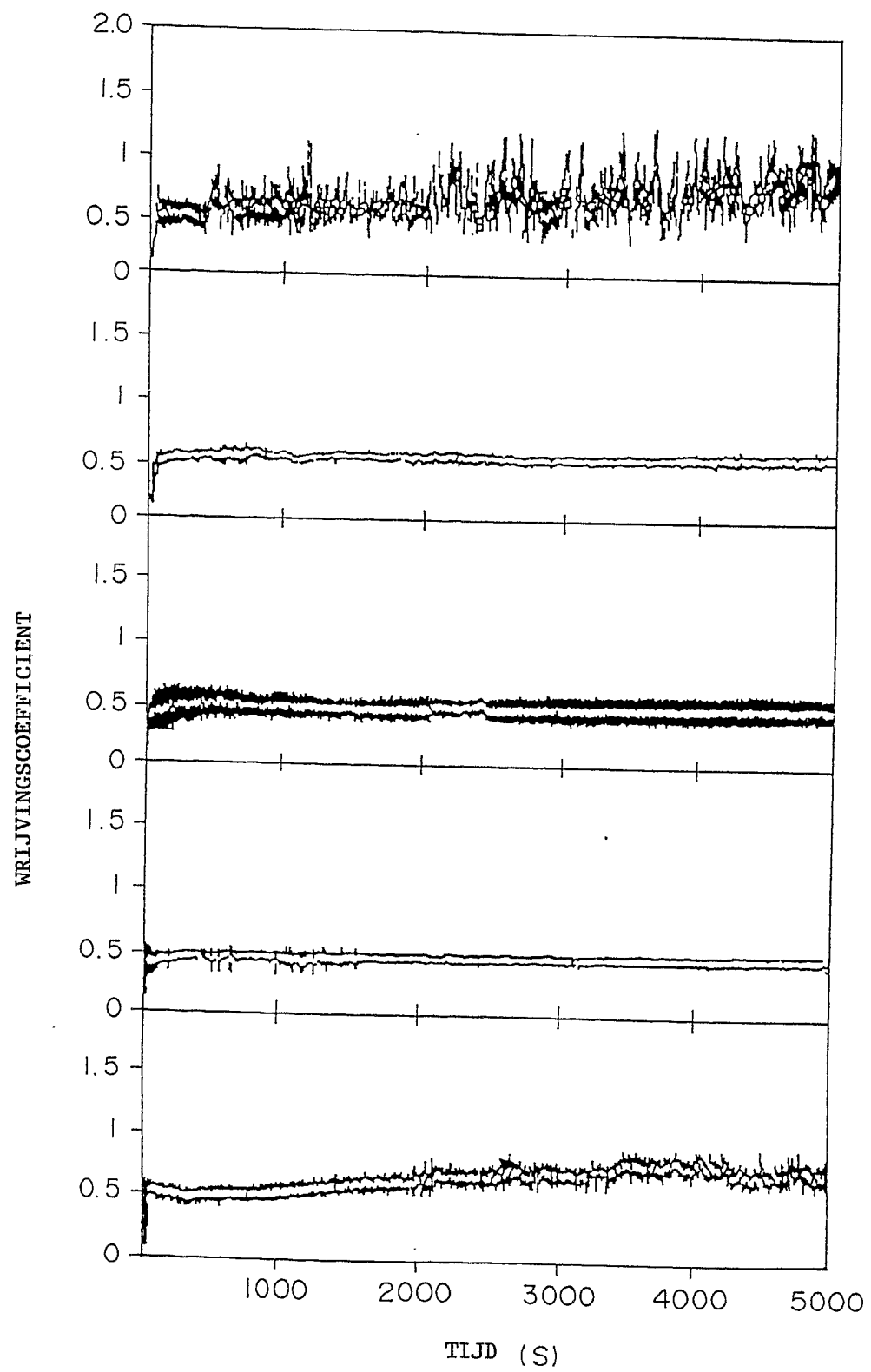


FIG. 3

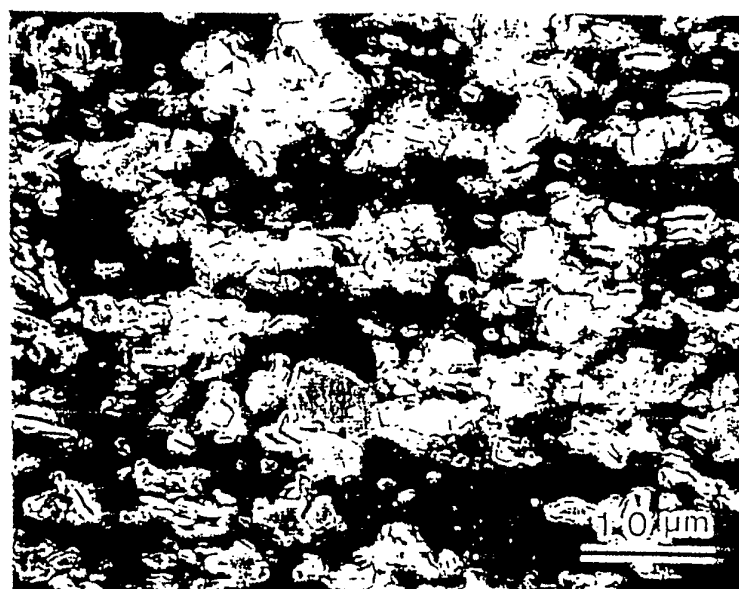


9201900

FIG. 4



FIG. 5



9201900

FIG. 6

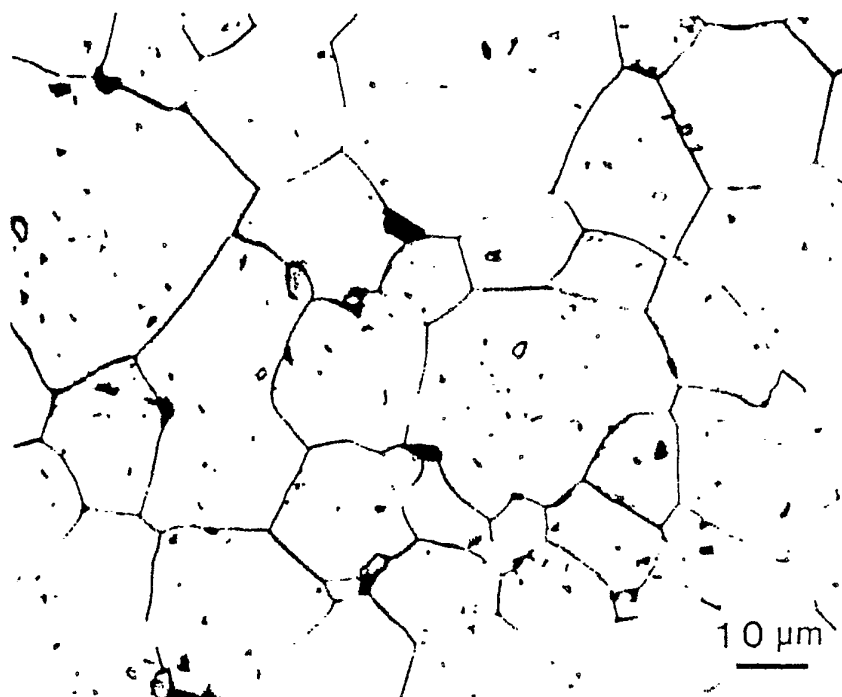
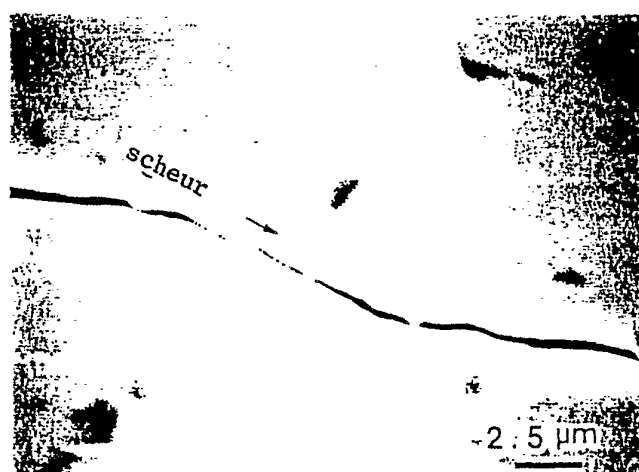
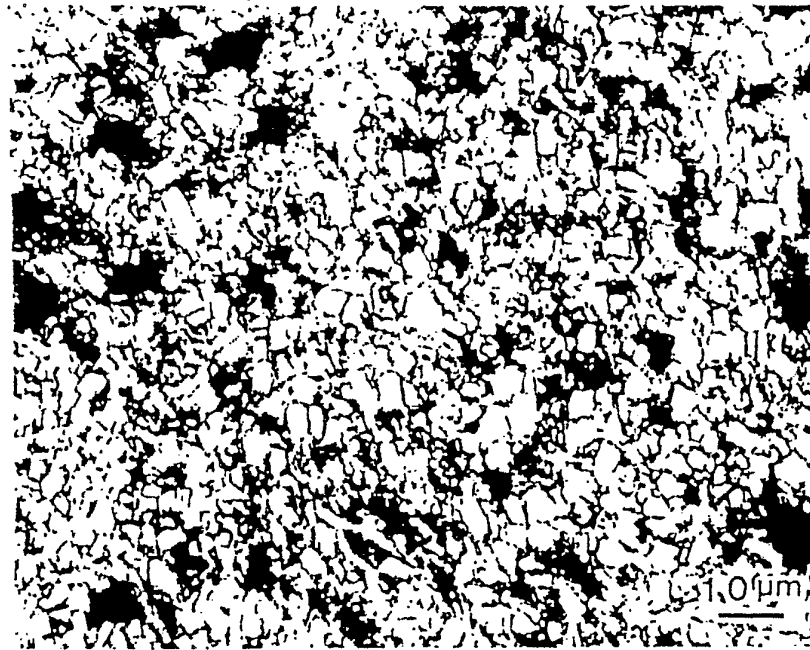


FIG. 7



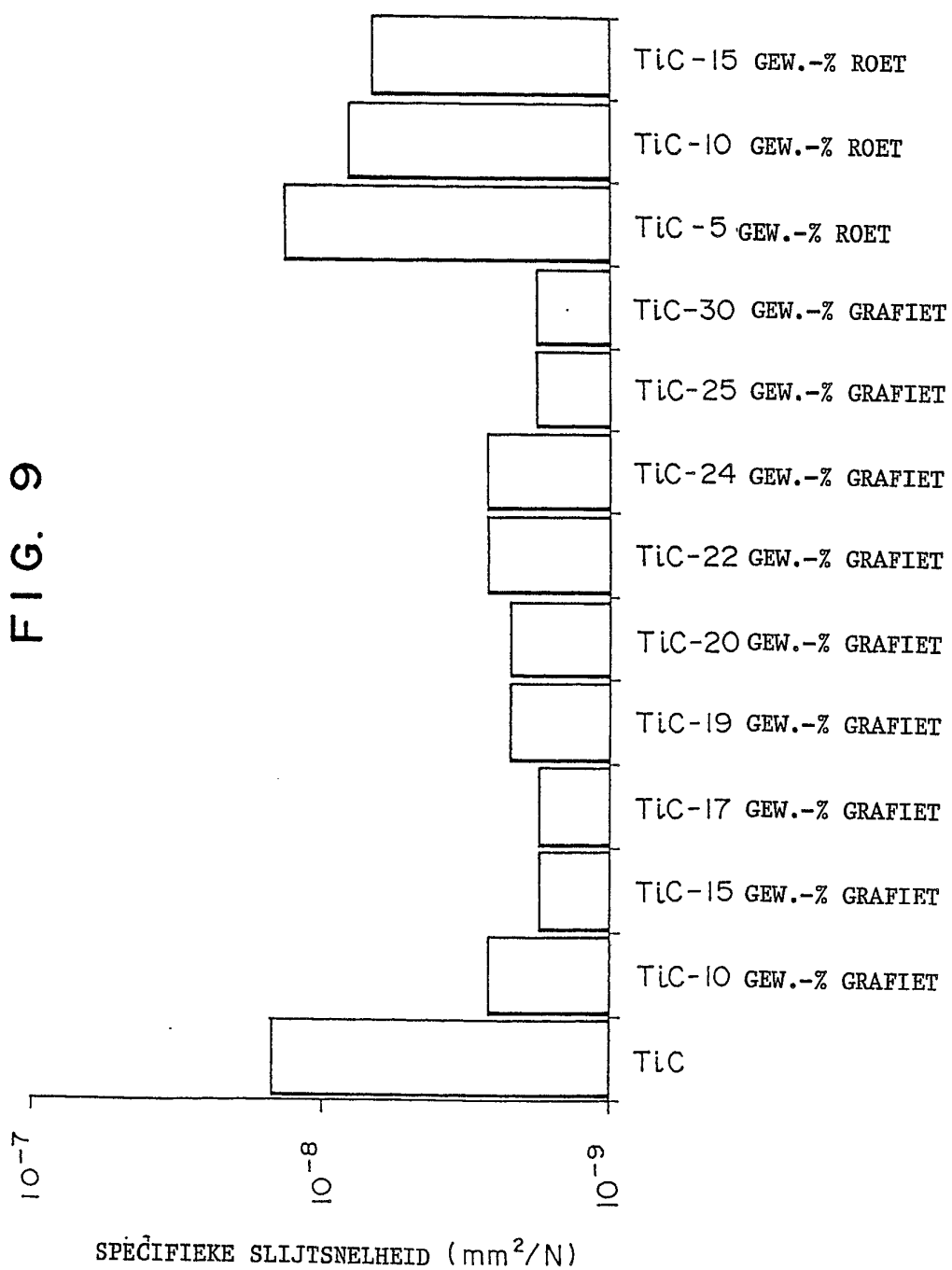
9201900

FIG. 8



9201900

FIG. 9



9201900

FIG. 3

