(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 874 918 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.06.1999 Patentblatt 1999/26

(21) Anmeldenummer: **96945762.1**

(22) Anmeldetag: **05.12.1996**

(51) Int Cl.[6]: **C22C 1/05**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE96/02353

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/26383 (24.07.1997 Gazette 1997/32)

(54) VERBUNDKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

COMPOSITE BODY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

CORPS COMPOSITE ET SON PROCEDE DE PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB LU SE

(30) Priorität: **15.01.1996 DE 19601234**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(73) Patentinhaber: **Widia GmbH**
45145 Essen (DE)

(72) Erfinder:
- **RÖDIGER, Klaus**
  D-44869 Bochum (DE)
- **DREYER, Klaus**
  D-45138 Essen (DE)
- **WILLERT-PORADA, Monika**
  D-44289 Dortmund (DE)
- **GERDES, Thorsten**
  D-44141 Dortmund (DE)

(74) Vertreter: **Vomberg, Friedhelm, Dipl.-Phys. et al**
Schulstrasse 8
42653 Solingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-91/19584
DE-A- 2 716 413
DE-A- 4 340 652
DE-C- 720 357
FR-E- 37 695

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 874 918 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen oxidfreien Verbundkörper mit einer Bindemetallphase und mit mindestens einer Hartphase, im wesentlichen bestehend aus

- einem Cermetwerkstoff mit einer Bindemetallphase von 2 bis 30 Massen-%, Rest mindestens eine Carbonitridphase oder
- einem Hartmetall mit mindestens einer Hartstoffphase von 65 bis 99 Massen-%, Rest Bindemetallphase.

[0002] Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers.

[0003] Verbundwerkstoffe der eingangs genannten Art werden in der DE 43 40 652 A1 beschrieben. Solche Verbundkörper werden insbesondere als Schneidplatten zur zerspanenden Bearbeitung, aber auch als Hochtemperatur-Werkstoffe eingesetzt. Nach der herkömmlichen Technologie werden diese Körper aus vorbereiteten Hartstoffpulvern und Metallen unter Zusatz eines Plastifiziermittels nach dem Mischen zu Formkörpern vorgepreßt und anschließend in elekfrisch beheizten Öfen, die beispielsweise mit Graphitheizelementen ausgerüstet sind, gesintert, wobei die Erwärmung der Proben indirekt mittels der von den Heizelementen emittierten Strahlung sowie durch Konvektion bzw. Wärmeleitung erfolgt. Meist ist die Vorbehandlung mit einem intensiven Vermahlen der Hartstoffpulver, dem Mischen und Mahlen zahlreicher Zusatzstoffe und des Bindemetalles zur optimierten Formgebung in Verbindung mit einem Drucksintern, einem Sinter-heißisostatischen Pressen oder heißisostatischen Pressen verbunden. Die Feinkörnigkeit der verwendeten Ausgangspulver wird nach dem Stand der Technik durch Zusatzstoffe versucht aufrechtzuerhalten, die als Kornwachstumshemmer dienen. Diese zusätzlichen Stoffe liegen nach der Sinterung als spröde Phasen vor und verringern dementsprechend die Zähigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit des Verbundkörpers. Um die Biegebruchfestigkeit und die Härte solcher Verbundkörper zu verbessern, ist in der DE 43 40 652 vorgeschlagen worden, den vorgepreßten Formkörper einer Sinterung in einem Mikrowellenfeld zu unterziehen. Hierbei wird mit größer werdendem Bindemetallgehalt des vorgeformten Preßkörpers die Effektivität der Aufheizung durch Mikrowellen gesteigert. Der Formkörper wird durch die Mikrowellensinterung direkt erwärmt.

[0004] Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Hartmetalle und Cermets mit feinkörnigem Gefüge zu schaffen, deren Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Härte und Festigkeit verbessert ist.

[0005] Diese Aufgabe wird durch den oxidfreien Verbundkörper der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die zur Bildung der Hartphasen, nämlich der Carbonitridphase bzw. -phasen (bei Cermets) oder der Hartstoffphasen oder Hartphase (bei Hartmetallen) notwendigen Metalle, der Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride ausschließlich jeweils in Pulverform, d.h. als Feststoff, zu einem Grünling verdichtet und anschließend unter einem Druck von $\leq 5 \times 10^5$ Pa, vorzugsweise druckfrei, einem Reaktionssintern in einem Mikrowellenfeld unterzogen worden sind, wobei die gebildeten Hartphasen mit den übrigen weiteren, nicht an der Hartphasenreaktion beteiligten Stoffen der Bindemetallphase eine Flüssigphase bilden und wobei mindestens 70 Vol.-% des Hartmetallverbundkörpers eine mittlere Korngröße $\leq 0{,}5$ µm oder mindestens 70 Vol.-% des Cermet-Verbundkörpers eine mittlere Korngröße $\leq 0{,}4$ µm haben. Die hierdurch erhaltenen Formkörper zeichnen sich in Relation zu der Korngröße der verwendeten Eduktpulver durch eine wesentliche Verringerung der Korngröße im Endprodukt aus. Das Gefüge ist feinkörnig und gleichmäßig; der Verbundkörper besitzt eine äußerst hohe Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Härte und Festigkeit. Durch die Bildung der flüssigen Phase wird eine vollständige Verdichtung des Verbundkörpers beim Sintern erreicht. Gleichermaßen entfallen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundkörper bisher notwendige Arbeitsschritte, wie die Carburierung der Ausgangsstoffe und anschließende Mahl- und Aufarbeitungsschritte. Die Hartphase wird aus den zur Carburierungsreaktion benötigten Ausgangsstoffen "in situ" während der gleichen Wärmebehandlung erhalten, die auch zur Sinterung des Formkörpers führt. Die freiwerdende Reaktionswärme der Bildungsreaktion der Hartphasen kann zur Aufbringung der nötigen Aktivierungsenergie für das Sintern genutzt werden. Die vollständige Verdichtung des Formkörpers wird ohne Zusatzmaßnahmen, wie Druckaufbringung oder Kapselung, die bisher nach dem Stand der Technik notwendig waren, erreicht.

[0006] Bisherige Versuche, Werkstoffe, wie TiC, synthetisch durch Mischung der Ausgangsstoffe, nämlich Titan und Kohlenstoff unter Wärmeeinwirkung in einem Ofen herzustellen, scheiterten an dabei auftretenden gasförmigen Nebenprodukten aus carbothermischen Reduktionen, wobei entstehende Gas-Nebenprodukte, wie CO oder CO_2, zu unerwünschten Einschlüssen und damit porösen Formkörpern führten. Beschränkte Abhilfe konnte nur durch Aufbringen eines hohen äußeren Druckes geschaffen werden, was die Herstellung erheblich verteuerte. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, Metallpulver, wie Titan und Chrom oder Silicium, mit inerten Hilfsstoffen oder organischen Verbindungen einzusetzen und die entstehenden Gase pyrolytisch zu behandeln. In all diesen Fällen erschwerte bzw. verhinderte die bei der Sinterung anwesende Gasphase eine ausreichend gute Verdichtung.

[0007] Überraschenderweise führte die unmittelbare Nutzung der stoffspezifischen Eigenschaften mittels einer Mikrowellenheizung zur Steuerung der Reaktion in einem festen, aus mehreren Metallpulversorten und aus Nichtmetallpulvern bestehenden Preßkörpern, bei der

neben einer oder mehreren Hartphasen auch eine flüssige Phase entsteht, die die Sinterung beschleunigt, zum Erfolg. Die Verwendung der Mikrowellenstrahlung erlaubt im Gegensatz zu den nach dem Stand der Technik konventionellen Heiz- bzw. Zündverfahren die simultane Einleitung der Carburierung bzw. Carbonitrierung und der Sinterung. Die Sintercharge kann bei der Mikrowellenheizung auch unabhängig vom Wärmeübergang innerhalb der Charge durch Mikrowellendissipation im Volumen der Sintercharge zur Reaktion gebracht werden. Ferner ist mittels einer Mikrowellenheizung eine schnelle Nachheizung möglich, ohne daß Reaktionswärme an die Umgebung verlorengeht, vielmehr wird die Reaktionswärme bei der Verbindung der Ausgangsstoffe ausgenutzt, wobei die Bildungsreaktion der Hartphasen im festen wie im flüssigen Zustand ebenso wie die Auflösung und Wiederausscheidung der Hartphasen aus dem Bindemetall in Anwesenheit des Mikrowellenfeldes wesentlich schneller als ohne das elektromagnetische Wechselfeld abläuft. Erst hierdurch ist eine extreme Kornfeinung verbunden mit einer schnellen Verdichtung möglich. So konnte insbesondere bei einer Herstellung eines Verbundkörpers, ausgehend von Wolframpulver mit einer durchschnittlichen mittleren Korngröße von 1 µm, sowie Co-Pulver und Ruß ein WC-Co-Hartmetall mit Korngrößen von 0,4 bis 0,8 µm erreicht werden, also Korngrößen, die unterhalb der Ausgangskörnung des Wolframpulvers liegen. Spezielle Eigenschaften, wie insbesondere die Härte, Korrosionsneigung, magnetische, elektrische und thermomechanische Kenngrößen können durch entsprechend gewählte Ausgangsmischungen kombiniert werden.

[0008] Durch die Wirkung des Mikrowellenfeldes erfolgt eine direkte Reaktion von Metallen mit dem Kohlenstoff zur Hartphasenbildung, wie z.B. die Reaktion von Wolfram mit Kohlenstoff zu WC oder eine entsprechende Hartphasenbildung zu TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr_2C_3 oder Mo_2C. Die genannte Reaktion läuft wesentlich schneller und auch bei tieferen Temperaturen ab als dies bei konventioneller Heizung der Fall ist. Bei der angewandten Mikrowellenreaktionssinterung wird zunächst die Hartphase gebildet, die sich teilweise im Bindermetall löst. Beispielsweise beträgt die Löslichkeit der Hartphasen in Cobalt (als Binder) bei der eutektischen Temperatur in Mol%: TaC, HfC: 3; TiC: 5; ZrC, NbC: 6; VC: 10; Cr_2C_3: 12; WC: 20; Mo_2C: 30. Damit ist bei relativ geringen Mengen gelöster Carbide bereits eine Kristallisation der Hartphase zu erwarten. Die gebildete eutektische Schmelze wird durch den dielektrisch inhomogenen Körper unter Wirkung des elektromagnetischen Wechselfeldes sehr schnell in alle Kapillaren gezogen. Dadurch verdichtet der poröse Körper gleichmäßig im Volumen, wie es sonst nur unter Anwendung eines hohen äußeren Druckes erreichbar wäre. Die im Bindermetall gelöste Hartphase kristallisiert an noch vorhandenen Hartphasen-Restkörnern aus. Erst hierdurch kann eine sehr feinkörnige Hartphase erhalten werden, deren Kornmorphologie die typischen eckigen Körner ergibt.

[0009] Beim Mikrowellenreaktionssintern ist anzunehmen, daß vor allem Cermets, die aus den wenig löslichen Carbiden bestehen, eine gegenüber jedem konventionellen Herstellungsverfahren entscheidend reduzierte Korngröße der Hartphase aufweisen werden. Durch die Reaktion des in der Ausgangsmischung vorliegenden Metalles mit Kohlenstoff entstehen im Mikrowellenfeld zunächst sehr kleine Hartphasekörner, deren Löslichkeit sehr hoch ist. Die gebildete Flüssigphase wird im Gefüge als Folge der Kapillarkräfte und der dielektrischen Inhomogenität der Sinterteile sehr viel schneller verteilt, als dies ohne elektrisches Wechselfeld der Fall wäre. Damit wird die Sättigungskonzentration der Carbide im Bindermetall lokal ebenfalls schnell überschritten, so daß noch genügend Kristallisationskeime aus ungelöster Hartphase vorhanden sind, an denen die gelöste Hartphase ankristallisieren kann. Das Ergebnis der Mikrowellenreaktionssinterung sind sehr viel feinere Gefüge, als diese konventionell durch Sintern, durch Mikrowellensintern oder durch konventionelles Reaktionssintern erzielbar wären. Durch die reaktionsfördernde Wirkung des Mikrowellenfeldes ist es auch nicht nötig, zur Einleitung der Hartphase-Bildungsreaktion ein niedrig schmelzendes Eutektikum vorzulegen. Es reicht aus, wenn sich eine geringe Menge flüssiger Phase aus der Hartphase und dem Bindermetall bildet. Ferner ist die Verteilung einer Flüssigphase, die die Verdichtung durch Kapillarkräfte fördert, durch die elektroponderomotorische Wirkung des elektrischen Wechselfeldes beschleunigt, so daß auf einen äußeren Druck verzichtet werden kann. Bei Verwendung der Mikrowellen-Reaktions-Sintertechnik kann auch der beim konventionellen Sintern gegebene Nachteil vermieden werden, daß die Wahl der Ofenatmosphäre durch die chemischen Eigenschaften der Heizelemente eingeschränkt ist. Darüber hinaus erfolgt die Erwärmung der Hartmetalle oder Cermets von außen nach innen und wird im wesentlichen durch die Wärmeleitfähigkeit und die Emissivität der Proben kontrolliert. Je nach Wärmeleitfähigkeit der Proben ist die Variationsbreite der Aufheiz- und Abkühlraten stark eingeschränkt, weshalb zum Teil hohe apparative und prozeßtechnische Maßnamen erforderlich sind, um beispielsweise Ultrafeinkorn-Hartmetalle zufriedenstellend sintern zu können.

[0010] Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verbundkörpers sind in den Unteransprüchen 2 bis 4 beschrieben.

[0011] Vorzugsweise besitzt der Verbundkörper keine Kornwachstumshemmer, also insbesondere kein Vanadium und/oder Chrom. Gegenüber dem Stand der Technik zeichnet sich der erfindungsgemäße Hartmetall-Verbundkörper dadurch aus, daß er zu mindestens 70 Vol.-% eine mittlere Korngröße von maximal 0,5 µm, vorzugsweise maximal 0,4 µm besitzt. Erfindungsgemäße Cermet-Verbundkörper besitzen zu mindestens 70 Vol.-% eine mittlere Korngröße von ≤ 0,4 µm, vorzugsweise

≤ 0,3 µm. Die quantitative und qualitative Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verbundkörpers ergibt sich nach Weiterbildungen der Erfindung aus den Ansprüchen 2 bis 4.

[0012] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von oxidfreien Verbundkörpern der eingangs genannten Art, bei dem die zur Bildung der Hartphase notwendigen Metalle, der Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride und/oder feste Stickstoffverbindungen als Lieferanten für Kohlenstoff und/oder Stickstoff ausschließlich jeweils in Pulverform zu einem Formkörper vorgepreßt und anschließend unter einem Druck ≤ 5 x 10^5Pa, vorzugsweise druckfrei, zumindest zeitweise in einem Mikrowellenfeld von 0,01 bis 10 W/cm^3 Energiedichte einem Reaktionssintern unterzogen werden. Die durch das Mikrowellensintern hergestellten Verbundkörper haben ein extrem feinkörniges Gefüge, das durch die angewendete Mikrowellenreaktionssintertechnik feiner ist als die Ausgangskörnungsgröße. Das Metallcarbid, das als Basis des herzustellenden Hartmetallkörpers dient, wird insbesondere aus Metall und Ruß oder Graphit erzeugt, die in der Ausgangsmischen in Pulverform vorliegen.

[0013] Für Cermets gilt Entsprechendes mit der Maßgabe, daß als Stickstoffspender sowohl Metallnitride oder feste Stickstoffverbindungen in Pulverform in der Ausgangsmischung vorliegen.

[0014] Das Mikrowellenreaktionssintern der jeweiligen pulverförmigen Ausgangsmischungen zu Carbiden oder Carbonitriden läuft relativ schnell und unter Wärmeentwicklung (exotherm) ab. Nach der Carbid- oder Carbonitrid-Bildung können die dem Sintern unterzogenen Proben konventionell fertig gesintert werden, d.h., ohne Einfluß des Mikrowellenfeldes. Dies kann auch in der Weise geschehen, daß die betreffenden Proben zur Fertigsinterung in einen Ofenraum, der konventionell beheizt wird, geschoben werden. Es ist somit zeitweise als auch lokal eine Kombination einer Mikrowellenheizung mit einer konventionellen Heizung möglich.

[0015] Alternativ hierzu ist es auch möglich, die zur Bildung der Hartphase notwendigen Metalle, den Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride und/oder feste Stickstoffverbindungen als Lieferanten für Kohlenstoff und/oder Stickstoff unter einem Druck bis zu 5 x 10^5 Pa, vorzugsweise druckfrei, einem Reaktionssintern in einem elektrisch beheizten Ofen zu unterziehen, d.h. ohne Einwirkung von Mikrowellenstrahlung. Überraschenderweise kann durch Anwendung eines Reaktionssinterverfahrens druckfrei bzw. bei Anwendung nur kleiner Drücke eine erheblich größere Dichte erreicht werden, die sonst nur beim Drucksintern oder beim kombinierten Sintern mit heißisostatischen Pressen erreichbar ist. Zumindest die den Hartmetall- oder Cermetgrundkörper bestimmenden Basiscarbide bzw. -carbonitride liegen in der Ausgangsmischung in Form von reinen pulverförmigen Metallen sowie Graphit und/oder Ruß bzw. in Form von reinen Metallen, Graphit und/oder Ruß und einem Stickstoffspender vor, der ein Metallnitrid und/oder eine feste Stickstoffverbindung sein kann.

[0016] Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 7 bis 11 beschrieben.

[0017] Beim Mikrowellensintern kann hierbei prinzipiell auf die bereits aus der DE 43 40 652 A1 bekannte Technologie mit der Maßgabe zurückgegriffen werden, daß nicht nur das Sintern, sondern auch die Carburierung bzw. Carbonitrierung durch Mikrowellenfelder initiiert wird.

[0018] Erfindungsgemäße Versuche haben ergeben, daß bereits bei geringer Haltezeit von 5 bis 30 Minuten, vorzugsweise 10 Minuten zu einer vollständigen Verdichtung der Sinterkörper führen. Die Sintertemperatur kann ebenfalls relativ niedrig, in Abhängigkeit der Korngröße der verwendeten Metalle und je nach Kohlenstoffquelle bei 1250 bis 1400°C gewählt werden. In einem speziellen Anwendungsbeispiel konnte ein Hartmetall mit folgenden Eigenschaften hergestellt werden:

H_{v30}	2000 bis 2500;
K_{Ic}	15 bis 20 MPa$\sqrt{m}$;
σ_B	3500 bis 4500 MPa.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die in den Verbundkörper betreffenden Ansprüchen aufgeführten Hartphasen-Bindermetallzusammensetzungen geeignet, wobei ohne Kornwachstum, sondern sogar unter Kornfeinung durch Wahl geeigneter Korngrößen und Zusammensetzungen der festen Ausgangsstoffe und durch Erwärmung mittels Mikrowellen eine Reaktion zu feinkörnigen Hartstoffen in einer Binderphase erzielt wird, bei der gleichzeitig durch die Sinterung eine Verdichtung der Hartphase und des Bindermetalles in einem Prozeßschritt erfolgt und hierdurch unmittelbar die Verbundkörper als Bauteile, wie insbesondere Schneidwerkzeuge mit einer Dichte ≥ 99,8 % der theoretischen Dichte erhalten werden.

[0020] Zur Herstellung der Hartmetall- oder Cermet-Grünkörper werden vorzugsweise Wachse als Plastifizierer verwendet, die vor der Sinterung bei den genannten Temperaturen entfernt werden müssen. Die üblicherweise nach dem Stand der Technik verwendbaren Wachse absorbieren die Mikrowellenstrahlung selbst nicht. Durch die selektive Heizung der Metall- und Nichtmetallpulver mittels Mikrowellenheizung findet eine gleichmäßige Erwärmung des Wachses im gesamten Sinterkörpervolumen statt. Der Sinterkörper selbst wird durch die Mikrowellenstrahlung auf höhere Temperaturen als der Ofenraum erwärmt, was den Abtransport von Entwachsungsprodukten wesentlich vereinfacht. Das Entwachsen wird mit einer relativ hohen Aufheizrate von ca. 5°C/min durchgeführt. Bei einer solchen Prozeßführung ist eine zersetzungsratekontrollierte Pyrolyse der Wachse möglich, insbesondere erlaubt die stoffspezifische Wärmeerzeugung mittels Mikrowellenstrahlung eine feinere Prozeßregelung als bei der nach dem Stand

der Technik üblichen Konvektion und Wärmeleitung. Die während der Reaktionssinterung reproduzierbar einführbare Kohlenstoffmenge wird zur Einstellung der Phasenzusammensetzung genutzt. Im Falle der Cermet-Herstellung kann als Stickstofflieferant auch ein solcher Plastifizierer verwendet werden, der selbst stickstoffhaltig ist und für die herzustellende Carbonitridphase als Stickstoffquelle dient. Ein solcher Stickstofflieferant ist z.B. Urotropin.

[0021] Die Mikrowellenreaktionssinterung schafft eine erhebliche Vereinfachung des Herstellungsprozesses in wesentlich kürzerer Zeit. Die Aufheizraten der Charge liegen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1°C/min für die Entwachsung bis hin zu 10^{0}°C/min bis 10^{3}°C/min, vorzugsweise 20°C/min bis 100°C/min beim Mikrowellensintern oder 2°C/min bis 20°C/min beim konventionellen Sintern beim Carburieren bzw. Carbonitrieren bis hin zu den Reaktionstemperaturen oberhalb 1000°C. Da die Mikrowellenreaktionssinterung bei Probentemperaturen abläuft, die über denen der Ofenwände liegen, ist es auch möglich, nach Abschalten der Energiezufuhr eine schnellere Abkühlung durchzuführen, so daß etwaigem zusätzlichen Kornwachstum der Cermets bzw. Hartmetallverbundkörper entgegengewirkt wird. Herstellungsspezifisch ist beim Einsatz von Mikrowellen für die Reaktionssinterung auch keine Haltezeit zur Vergleichmäßigung des Heizergebnisses erforderlich, womit eine weitere Voraussetzung für die Vermeidung von Kornwachstum erfüllt ist.

[0022] Für das Reaktionssintern mittels einer konventionellen Ofenheizung gilt entsprechend den Darlegungen in den Ansprüchen 19 ff. Entsprechendes.

[0023] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0024] Zur Herstellung eines Hartmetalles mit einem 25 %igen Gewichtsanteiles Cobalt, Rest WC, werden jeweils in Pulverform Cobalt, Wolfram sowie Kohlenstoff zusammen mit 1,8 Gew.-% Wachs als Plastifizierer gemischt und zu einem Grünling vorgepreßt. Der bzw. die Grünlinge werden anschließend in einem Ofen gleichmäßig verteilt und mit einer Leistungsdichte von 0,05 W/cm^3 mittels Mikrowellen aufgeheizt, wobei die Aufheizgeschwindigkeit bis etwa 350°C zwischen 0,1 bis maximal 3°C/min liegt. In dieser Zeit wird das Wachs vollständig ausgebrannt. Nach dem Ausbrennen des Wachses, also etwa bei einer Probentemperatur von 350°C wird die Aufheizrate stufenweise erhöht, nämlich zunächst auf 5°C/min bis 1000°C und anschließend auf höhere Werte, bis die Sintertemperatur von etwa 1250°C erreicht wird. Anschließend werden die gesinterten Körper mit einer Rate von 20°C/min abgekühlt.

[0025] Die Herstellung von Cermets läuft in entsprechender Weise mit der zusätzlichen Maßgabe ab, daß außer den für die Carbonitridphase benötigten Metallen, dem Bindermetall und dem Kohlenstoff noch ein Stickstofflieferant vorhanden sein muß. Dieser kann beispielsweise in Form eines Nitrides der Metalle Titan, Zirkonium, Hafnium, Niob, Tantal und/oder Molybdän vorliegen, wobei diese Metalle selbst dann auch zusammen mit dem Kohlenstoff zu Cabonitriden reagieren. Alternativ ist es möglich, organische Stoffe, wie Urotropin, als Stickstofflieferant, die auch gleichzeitig Plastifizierer sein können, zu verwenden.

[0026] In einem konkreten Ausführungsbeispiel ist ein Gemisch aus einem oder mehreren Bindermetallen, wie Nickel, Cobalt und/oder Eisen, ggf. mit Zusätzen von Molybdän in einer Menge von 3 bis 30 % mit einem oder mehreren Hartphasebildnern, wie z.B. Wolfram, Molybdän, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, einem oder mehreren thermisch labilen Nitriden als Stickstofflieferant und der stöchiometrischen Menge freien Kohlenstoffes, gemischt worden, um die vollständige Reaktion der Hartphasebildner und der Metallnitride zu Carbiden und Carbonitriden zu gewährleisten. Die Mischung wird verpreßt und im Mikrowellenfeld auf eine Temperatur zwischen 1200 und 1500°C gebracht. Durch die Reaktion mit dem Kohlenstoff und durch Metathese zwischen den Nitriden und Carbiden entstehen aus den Hartphasebildnern-Bestandteilen und den Nitriden Carbide bzw. Carbonitride, beispielsweise nach den folgenden Reaktionsmechanismen:

$$(1) \qquad TiN + Ti + 2C \rightarrow TiCN \cdot TiC$$

$$(2) \qquad WN + Ti + 2C \rightarrow WC + TiCN$$

$$(3) \qquad Mo_2N + Ta + W + 2C \rightarrow Mo_2C + TaN \cdot WC$$

[0027] Die vorgenannten Reaktionsbeispiele sind auf die Bildung von TiCN bezogen, aber sinngemäß auch auf andersartige Cermet-Zusammensetzungen übertragbar. So würde jeweils entweder das gleiche Metall, wie z.B. Ti sowohl das Nitrid liefern als auch das Carbid und das Carbonitrid bilden oder aber ein Metall liefert das Nitrid, welches zum Carbonitrid bzw. Carbid umgesetzt wird und das zweite Metall als Hartphasebildner das stabilere Carbonitrid oder Nitrid bildet. Beispiele für thermisch labile Nitride, die als Stickstoff-Quelle einsetzbar sind, sind: CrN, Cr_2N, MoN, Mo_2N, Mo_3N, WN, W_2N, AlN. Stabile Nitride, die hieraus entstehen sind dann jeweils Nitride des Titan, Zirkoniums, Hafnium, Vanadiums, Niobs und/oder Tantals.

[0028] Als beim Reaktionssintern verwendbare mögliche Stickstoff-Donatoren im Plastifizierer kommen aromatische, stickstoffreiche Heterocyclen, wie Triazin, Pyrazol, Polypyrazol und entsprechende Metallsalze infrage.

[0029] Das Reaktionssintern läuft in einer Normaldruck-Ofenatmosphäre ab.

[0030] In einem weiteren Ausführungsbeispiel sind zur Herstellung eines Hartmetalles mit einem 6 %igen Gewichtsanteil Co, Rest WC jeweils in Pulverform Cobalt, Wolfram sowie Ruß (Kohlenstoff) zusammen mit

1,8 Gew.-% Wachs als Plastifizierer gemischt und zu einem Grünling vorgepreßt worden. Der bzw. die Grünlinge werden anschließend in einem widerstandsbeheizten Ofen verteilt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 100°C/h bis 400°C erwärmt. Anschließend, d.h. nach Austreiben des Wachsen, wird der Ofen auf eine Sintertemperatur von 1400°C aufgeheizt, bis die gewünschte Verdichtung abgeschlossen ist. Die fertig gesinterten Körper werden mit einer Rate von 10°C/min abgekühlt.

Patentansprüche

1. Oxidfreier Verbundkörper mit einer Bindemetallphase und mit mindestens einer Hartphase, im wesentlichen bestehend aus

   - einem Cermetwerkstoff mit einer Bindemetallphase von 3 bis 30 Massen-%, Rest mindestens eine Carbonitridphase oder
   - einem Hartmetall mit mindestens einer Hartstoffphase von 65 bis 99 Massen-%, Rest Bindemetallphase,

   wobei die zur Bildung der Hartphase notwendigen Metalle, der Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride und/oder feste Stickstoffverbindungen als Lieferanten für Kohlenstoff und/oder Stickstoff ausschließlich jeweils in Pulverform zu einem Grünling verdichtet und anschließend unter einem Druck von $\leq 5 \times 10^5$Pa, vorzugsweise druckfrei, einem Reaktionssintern in einem Mikrowellenfeld unterzogen worden sind, bei dem die gebildeten Hartphasen mit den übrigen weiteren, nicht an der Hartphasenreaktion beteiligten Stoffen der Bindemetallphase eine Flüssigphase bilden, und wobei mindestens 70 Vol.-% des Hartmetallverbundkörpers eine mittelere Korngröße $\leq$ 0,5 µm haben oder mindestens 70 Vol.-% des Cermet-Verbundkörpers eine mittlere Korngröße $\leq$ 0,4 µm haben.

2. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cermet oder das Hartmetall eine auf Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo und/oder W basierende Hartphase und eine Bindemetallphase aus Co, Ni und/oder Fe aufweist oder daß das Hartmetall hexagonales WC als 1. Phase und kubisches Carbid des Mischkristalles aus W, Ti, Ta und/oder Nb als 2. Phase und eine Bindemetallphase aus Co, Ni, Fe oder Mischungen hiervon aufweist oder
   daß das Hartmetall aus hexagonalen Mischcarbiden WC mit MoC und/oder kubischen Mischcarbiden der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und/oder W mit einer Bindemetallphase aus Co, Fe und/oder Ni besteht.

3. Verbundkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemetallphase bis zu 15 Massen-% Mo, W und/oder Ti - bezogen auf die Gesamtmasse der Bindemetallphase - aufweist oder daß die Bindemetallphase bis zu 5 Massen-%, vorzugsweise bis zu 3 Massen-% Mn und/oder Al - bezogen auf die Gesamtmasse der Bindemetallphase - aufweist oder daß die Bindemetallphase aus einer Ni-Al-Legierung mit einem Ni-Al-Verhältnis von 90 : 10 bis 70 : 30 besteht, wobei die Bindemetallphase vorzugsweise bis zu 1 Massen-% Bor (bezogen auf die Gesamtmasse der Bindemetallphase) enthält, oder daß die Bindemetallphase aus Ni_3Al, $TiSi_3$, Ti_2Si_3, Ti_3Al, Ti_5Si_3, TiAl, Ni_2TiAl, $TiSi_2$, NiSi, $MoSi_2$ oder Mischungen hieraus besteht, wobei vorzugsweise mit Zusätzen von 0 bis 16 Massen-% aus Co, Ni, Fe und/oder Seltenerd-Metallen oder daß die Bindemetallphase aus Ni und Cr besteht, vorzugsweise mit Zusätzen von Mo, Mn, Al, Si und Cu in Mengen von 0,01 bis zu 5 Massen-%.

4. Verbundkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine oder mehrere mittels PVD, CVD und/oder PCVD, vorzugsweise in einem Mikrowellenfeld aufgetragene Schichten.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbundwerkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hartphase (n) notwendigen Metalle, der Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride und/oder feste Stickstoffverbindungen als Lieferanten für Kohlenstoff und/oder Stickstoff ausschließlich jeweils in Pulverform zu einem Formkörper vorgepreßt und anschließend unter einem Druck $\leq 5 \times 10^5$ Pa, vorzugsweise druckfrei, zumindest zeitweise in einem Mikrowellenfeld von 0,01 bis 10 W/cm^3 Energiedichte einem Reaktionssintern unterzogen werden.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbundwerkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung der Hartphase (n) notwendigen Metalle, der Kohlenstoff sowie ggf. weitere Metalle und Metallcarbide und -nitride und/oder feste Stickstoffverbindungen als Lieferanten für Kohlenstoff und/oder Stickstoff ausschließlich jeweils in Pulverform zu einem Formkörper vorgepreßt und anschließend unter einem Druck $\leq 5 \times 10^5$ Pa, vorzugsweise druckfrei, einem Reaktionssintern unterzogen werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper kontinuierlich oder gepulst mit Mikrowellen zumindest zeitweise bestrahlt und/oder mit Aufheizraten von 0.1 bis 10^4°C/min erhitzt wird und/oder daß der

vorgepreßte Formkörper Plastifizierer, die ggf. Stickstoff enthalten, aufweist, die vorzugsweise während der Aufheizung zersetzt und/oder ausgetrieben werden, wobei vorzugsweise der Stickstoff enthaltende Plastifizierer ein Feststoff ist, vorzugsweise Urotropin oder aromatische, stickstoffreiche Heterocyclen, wie Triazin, Pyrazol, Polypyrazol und deren Salze.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionssintertemperatur 1250°C bis 1700°C beträgt, vorzugsweise 1250°C bis 1400°C, beim Mikrowellensintern und/oder daß das Reaktionssintern in einer Vakuum-, einer Inertgas- oder einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, wobei die Inertgas-Atmosphäre bis zu 5 Volumen-% H_2 enthält oder das die reduzierende Atmosphäre aus Wasserstoff, Methan oder Mischungen hieraus besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung unter einem Druck von maximal 2 x 10^5 Pa durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die PVD-, CVD- oder PCVD-Beschichtung ohne zwischenzeitige Abkühlung im Anschluß an das Reaktionssintern aufgetragen wird, wobei vorzugsweise die PVD-, CVD- oder PCVD-Beschichtung durch Wechsel der Gaszusammensetzung aufgetragen wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoff als Graphit und/oder Ruß und/oder in Form von festen Mesophasen oder Aktivkohle zugesetzt wird.

Claims

1. Oxide free composite body with a binder metal phase and at least one hard phase substantially comprised of:

- a cermet material with a binder metal phase of 3 to 30 mass-%, balance at least one carbonitride phase or;
- a hard metal with at least one hard material phase of 65 to 99 mass-%, balance binder metal phase,

whereby the metals, carbon and optionally other metals and metal carbides and metal nitrides and/or solid nitrogen compounds as suppliers of carbon and/or nitrogen, necessary for forming the hard phase, are exclusively respectively in powder form and compacted to a green body which is then, under a pressure of ≤ 5 X 10^5 Pa, preferably pressure free, subjected to reaction sintering in a microwave field, in which the hard phase formed forms a liquid phase with the remaining substances which do not participate in the hard phase reaction, and whereby at least 70 volume% of the hard metal composite body has a mean grain size ≤ 0,5 µm or at least 70 volume% of a cermet composite body has a mean grain size ≤ 0,4 µm.

2. The composite body according to claim 1, characterized in that the cermet or the hard metal has a hard phase based on Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, and/or W, and a binder metal phase of Co, Ni, and/or Fe or the hard metal has hexagonal WC as a first phase and cubic carbide of mixed crystals of W, Ti, Ta, and/or Nb as a second phase and a binder metal phase of Co, Ni, Fe or mixtures thereof or that the hard metal is comprised of the hexagonal mixed carbide WC with MoC and/or cubic mixed carbides of the elements Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and/or W, with a binder metal phase of Co, Fe, and/or Ni.

3. The composite body according to one of claims 1 or 2, characterized in that the binder metal phase has up to 15 mass-% Mo, W and /or Ti - with reference to the total mass of the binder metal phase -, or that the binder metal phase has up to 5 mass-%, preferably up to 3 mass-% Mn and/or Al - with reference to the total mass of the binder metal phase -, or that the binder metal phase is comprised of an Ni-Al-alloy with an Ni-Al ratio of 90 : 10 to 70 : 30, whereby the binder metal phase contains up to 1 mass-% boron (with reference to the total mass of the binder metal phase), or that the binder metal phase is comprised of Ni_3Al, $TiSi_3$, Ti_2Si_3, Ti_3Al, Ti_5Si_3, Ni_2TiAl, $TiSi_2$, NiSi, $MoSi_2$ or mixtures thereof, preferably by the addition of 0 to 16 mass-% of Co, Ni, Fe, and/or rareearth metals, or that the binder metal phase is comprised of Ni and Cr, preferably with additions of Mo, Mn, Al, Si, and Cu in amounts of 0,01 to 5 mass-%.

4. The composite body according to one of claims 1 to 3, characterized in that it has one or more layers applied by means of PVD, CVD and/or PCVD, preferably in a microwave field.

5. Method of producing the composite body according to one of claims 1 to 4, charcterized in that for forming the hard phase(s) the requisite metals, the carbon as well as further metals and metal carbides, metal nitrides and/or solid nitrogen compounds as suppliers for carbon and/or nitrogen are prepressed exclusively respectively in powder form to a shaped body which is treated then under a pressure ≤ 5 X 10^5 Pa, preferably pressure free, at least temporary in a microwave field of 0.01 to 10 W/cm^3 to subject him to a reaction sintering.

6. Method for producing the composite material according to one of claims 1 to 4, characterized in that for the formation of the hard phase(s) the requisite metal, carbon, as well as optionally other metals and metal carbides and metal nitrides and/or solid nitrogen compounds as suppliers for carbon and/or nitrogen are prepressed to a shaped body exclusively respectively in powder form and are thereafter subjected to reaction sintering $\leq 5 \times 10^5$ Pa, preferably pressure free.

7. Method to claim 5 or 6, characterized in that the shaped body is irradiated continuously or in pulsed fashion with microwaves, at least temporary and/or is heated at a heating rate of 0,1 to 10^4 C/min and/or that the prepressed shaped body contains plastifiers which include optionally nitrogen and which are preferably decomposed during the heating and/or are driven off, whereby the nitrogen containing plastifier is a solid, preferably urotropin or aromatic, nitrogen rich heterocycles, like triazine, pyrazole, polypyrazole and solts thereof.

8. Method according to one of claims 5 to 7, characterized in that the reaction sintering temperature amounts to 1250°C to 1700°C, preferably 1250°C through 1400°C with microwave sintering and/or that the reaction sintering is carried out in a vacuum, in an inert gas or in a reducing atmosphere, whereby the inert gas atmosphere has up to 5 volume % hydrogen or so that the reducing atmosphere consists of hydrogen, methane or mixtures thereof.

9. Method according to claim 8, characterized in that the sintering is carried out under a pressure of at most 2×10^5 Pa.

10. Method according to one of claims 5 to 9, characterized in that a PVD coating, CVD coating or PCVD coating is applied immediately afterwards the reaction sintering with out intervening cooling, whereby preferably the PVC, CVD or PCVD coating is applied with alteration of the gas composition.

11. Method according to one of claims 5 to 10, characterized in that the carbon is added in the form of graphite and/or carbon black and/or in the form of solid mesophase coal or activated carbon.

Revendications

1. Corps composite exempt d'oxyde avec une phase de métal liant et avec une phase dure du moins, se composant pour l'essentiel:

   - d'une matière cermet avec une phase de métal liant de 3 à 30 pour-cent en masse, reste du moins une phase de carbonitrure ou
   - d'un métal dur avec du moins une phase de substance dure de 65 à 99 pour-cent en masse, reste phase de métal liant,

   les métaux, le carbone ainsi que, le cas échéant, d'autres métaux et carbures métalliques et nitrures métalliques et/ou des combinaisons solides d'azote en tant que fournisseurs pour carbone et/ou azote, qui sont nécessaires à la formation de la phase dure, étant comprimés exclusivement respectivement en forme de poudre en un compact vert et étant ensuite, à une pression de $\leq 5 \times 10^5$ Pa, de préférence sans pression, soumis à un frittage-réaction dans un champ à micro-ondes, dans lequel les phases dures formées forment une phase liquide avec les autres substances restantes de la phase de métal liant qui ne participent pas à la réaction de la phase dure, et 70 pourcent volumétrique du moins du corps composite de métal dur ayant une grosseur moyenne de grain de $\leq 0,5$ µm ou 70 pour-cent volumétrique du moins du corps composite de cermet présentant une grosseur moyenne de grain de $\leq 0,4$ µm.

2. Corps composite selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le cermet ou le métal dur présente une phase dure basée sur Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo et/ou W et une phase de métal liant de Co, Ni et/ou de Fe, ou que le métal dur présente du WC hexagonal en tant que première phase et du carbure cubique du cristal mixte de W, Ti, Ta et/ou Nb en tant que deuxième phase et une phase de métal liant de Co, Ni, Fe ou des mélanges de cela, ou que le métal dur se compose de carbures mixtes hexagonaux WC avec MoC et/ou de carbures mixtes cubiques des éléments Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo et/ou W avec une phase de métal liant de Co, Fe et/ou de Ni.

3. Corps composite selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que la phase de métal liant présente jusqu'à 15 pour-cent en masse de Mo, W et/ou Ti - par rapport à la masse totale de la phase de métal liant -, ou que la phase de métal liant présente jusqu'à 5 pour-cent en masse, de préférence jusqu'à 3 pour-cent en masse de Mn et/ou Al - par rapport à la masse totale de la phase de métal liant -, ou que la phase de métal liant se compose d'un alliage Ni-Al avec un rapport Ni-Al compris entre 90 : 10 et 70 : 30, la phase de métal liant contenant de préférence jusqu'à 1 pour-cent en masse de bore (par rapport à la masse totale de la phase de métal liant), ou que la phase de métal liant se compose de Ni_3Al, $TiSi_3$, Ti_2Si_3, Ti_3Al, Ti_5Si_3, TiAl, Ni_2TiAl, $TiSi_2$, NiSi, $MoSi_2$ ou de mélanges de ceux-ci, de préférence avec des additions de 0 à 16 pour-cent en masse de Co, Ni, Fe et/ou de métaux des terres rares, ou que la phase de métal liant se

compose de Ni et Cr, de préférence avec des additions de Mo, Mn, Al, Si et Cu en quantités comprises entre 0,01 et 5 pour-cent en masse.

4. Corps composite selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par une ou plusieurs couches appliquées par le biais de PVD, CVD et/ou PCVD, de préférence dans un champs à micro-ondes.

5. Procédé de fabrication des matériaux composites selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les métaux, le carbone ainsi que, le cas échéant, d'autres métaux et carbures métalliques et nitrures métalliques et/ou des combinaisons solides d'azote en tant que fournisseurs pour carbone et/ou azote, qui sont nécessaires à la formation de la ou bien des phase(s) dure(s), sont précomprimés exclusivement respectivement en forme de poudre en un corps formé et sont ensuite, à une pression de $\leq 5 \times 10^5$ Pa, de préférence sans pression, soumis - au moins temporairement - à un frittage-réaction dans un champ à micro-ondes ayant une densité de flux d'énergie de 0,01 à 10 W/cm^3.

6. Procédé de fabrication des matériaux composites selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les métaux, le carbone ainsi que, le cas échéant, d'autres métaux et carbures métalliques et nitrures métalliques et/ou des combinaisons solides d'azote en tant que fournisseurs pour carbone et/ou azote, qui sont nécessaires à la formation de la ou bien des phase(s) dure(s), sont précomprimés exclusivement respectivement en forme de poudre en un corps formé et sont ensuite, à une pression de $\leq 5 \times 10^5$ Pa, de préférence sans pression, soumis à un frittage-réaction.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par le fait que le corps formé est irradié de façon continue ou pulsée avec des micro-ondes, au moins temporairement, et/ou est chauffé avec des taux d'échauffement de 0,1 à 10^4°C/min, et/ou que le corps formé précomprimé présente des plastifiants qui, le cas échéant, contiennent de l'azote et qui, de préférence, sont décomposés et/ou évaporés durant l'échauffement, de préférence, le plastifiant contenant de l'azote étant une matière solide, de préférence de l'urotropine ou des hétérocycles aromatiques riches en azote tels que triazine, pyrazol, polypyrazol et leurs sels.

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé par le fait que la température de frittage-réaction est comprise entre 1250°C et 1700°C, de préférence entre 1250°C et 1400°C, lors du frittage à micro-ondes et/ou que le frittage-réaction est effectué dans une atmosphère à vide, dans une atmosphère à gaz inerte ou dans une atmosphère réductrice, l'atmosphère à gaz inerte contenant jusqu'à 5 pour-cent volumétrique de H_2 ou l'atmosphère réductrice étant composée d'hydrogène, de méthane ou de mélanges de ceux-ci.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le frittage est effectué à une pression de 2 x 10^5 Pa au maximum.

10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé par le fait que le revêtement PVD, CVD ou PCVD est appliqué directement après le frittage-réaction sans aucun refroidissement effectué entretemps, de préférence, le revêtement PVD, CVD ou PCVD étant appliqué par un changement de la composition de gaz.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé par le fait que le carbone est ajouté en tant que graphite et/ou comme suie et/ou sous forme de mésophases solides ou de charbon actif.