



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) CH 660 175 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 04 B 35/56
C 04 B 35/64
C 22 C 29/10

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 3479/84

(22) Anmeldungsdatum: 17.07.1984

(30) Priorität(en): 19.07.1983 JP 58-132487

(24) Patent erteilt: 31.03.1987

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1987(73) Inhaber:
Kyocera Corporation, Yamashina-ku/Kyoto-shi
(JP)(72) Erfinder:
Nagato, Yoshio, Kokubu-shi/Kagoshima-ken
(JP)(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich(54) **Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke.**

(57) Es wird eine Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke angegeben, die 60 bis 99,9 Gew.-% Titancarbid und 0,1 bis 40 Gew.-% Chromcarbid, ausgedrückt durch die Zweikomponentenzusammensetzung, umfasst, wobei die genannte Keramik im wesentlichen frei von einem Bindemetall ist.

Diese Keramik besitzt eine ausgezeichnete Silberfarbe und ausgezeichneten Silberglanz und weist eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, Härte und Festigkeit auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke, dadurch gekennzeichnet, dass sie 60 bis 99 Gew.-% Titancarbid und 0,1 bis 40 Gew.-% Chromcarbid, ausgedrückt durch die Zwei-Komponenten-Zusammensetzung, umfasst, wobei die Keramik im wesentlichen frei von einem Bindermetall ist.

2. Hartsilberkeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen aus 80 bis 97 Gew.-% Titancarbid und 3 bis 20 Gew.-% Chromcarbid besteht.

3. Hartsilberkeramik nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Chromcarbid aus Cr_3C_2 besteht.

4. Hartsilberkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dichte von 4,9 bis 5,6 g/cm³ und eine Vickers-Härte von wenigstens 2100 kg/mm² aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 60 bis 99,9 Gew.-% Titancarbid und 0,1 bis 40 Gew.-% Chromcarbid in Gegenwart eines Pulverisierungsmittels mischt und pulverisiert, die Mischung zu einer vorbestimmten Gestalt pressformt und die geformte Mischung im Vakuum bei einer Temperatur von 1500 bis 1700 °C sintert.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke.

Gesinterte Legierungen, die ein Carbid, z. B. TiC oder WC als Hauptkomponente und ein Bindermetall, z. B. Fe, Co, Ni, Mo, W oder Ti enthalten, werden in grossem Umfang als dekorative Teile oder Materialien verwendet, da sie eine Silberfarbe aufweisen und eine ausgezeichnete Härte und Festigkeit besitzen.

Da das Sintern eines Carbids, z. B. TiC oder WC, allein schwierig ist, und für die Erzielung eines gesinterten Produktes mit einer hohen Festigkeit ein Bindermetall, beispielsweise wie vorstehend angegeben, als Sinterhilfsmittel einverleibt wird, und aufgrund von örtlichen Zellen oder Poren, die in dem Metallteil oder zwischen dem Carbid und dem Metall gebildet sind, wird bei einem solchen Material durch Sch weiss die Korrosion verstärkt und eine Deformierung oder dgl. verursacht, was dazu führt, dass die Farbe des dekorativen Materials verschlechtert wird.

Im Hinblick auf diese Nachteile wurden Untersuchungen ausgeführt, wobei festgestellt wurde, dass, wenn ein Pulver von Chromcarbid (Cr_3C_2) als Sinterhilfsmittel in einem spezifischen Verhältnis einem Ausgangspulver von TiC einverleibt wird und die Mischung geformt und gesintert wird, die Korrosionsbeständigkeit verbessert wird und eine Hartsilberkeramik, die für Dekorationsanwendungen geeignet ist, erhalten werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung einer Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke mit einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit, die auf dem vorstehend beschriebenen Untersuchungsergebnis beruht.

Somit wird gemäss der Erfindung eine Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke geschaffen, die 60 bis 99,9 Gew.-% Titancarbid und 0,1 bis 40 Gew.-% Chromcarbid, ausgedrückt durch die Zwei-Komponenten-Zusammensetzung, umfasst, wobei die genannte Keramik im wesentlichen frei von einem Bindermetall ist.

In der Zeichnung stellt die Figur ein Phasendiagramm des Cr-C-Systems dar.

Wie vorstehend festgestellt, beruht die vorliegende Erfindung auf dem Ergebnis von Untersuchungsarbeiten, dass, wenn Titancarbid zusammen mit einer spezifischen Menge an Chromcarbid als Sinterhilfsmittel gesintert wird, eine Keramik mit einer hohen Härte und einer hohen Dichte erhalten werden kann, selbst in Abwesenheit eines Bindermetalls, wobei diese Keramik eine ausgezeichnete Silberfarbe und Silberglanz besitzt.

Eine gesinterte Legierung oder ein Metall-Keramik-Werkstoff (Cermet), welche(r) Titancarbid als Hauptkomponente und ein Bindermetall enthält, ist bekannt; es war jedoch nicht bekannt, dass eine Keramik mit einer ausgezeichneten Härte und Festigkeit aus Titancarbid erhalten werden kann. Es wurde nunmehr gemäss der Erfindung festgestellt, dass, wenn Chromcarbid als Sinterhilfsmittel zu Titancarbid zugesetzt wird, und die Mischung geformt und bei einer höheren Temperatur als die üblicherweise für die Herstellung von gesinterten Legierungen angewendeten Temperaturen gesintert wird, eine Keramik mit einer hohen Dichte und einer hohen Härte erhalten werden kann.

Die Keramik gemäss der Erfindung enthält TiC als Hauptkomponente und Chromcarbid in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, ausgedrückt durch die Zwei-Komponenten-Zusammensetzung. Wenn der Gehalt an Chromcarbid zu niedrig ist und unterhalb des vorstehend angegebenen Bereiches liegt oder wenn der Chromcarbidgehalt zu hoch ist und den vorstehend angegebenen Bereich übersteigt, wird das Sintern ungenügend, und es kann keine zufriedenstellende Keramik erhalten werden.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Keramik gemäss der Erfindung beruht darauf, dass die Keramik im wesentlichen frei von einem Bindermetall, wie z. B. Nickel, ist, und dass eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Farbstabilität aufgrund dieses charakteristischen Merkmals erhalten werden kann.

Als Chromcarbid wird ein solches mit einer Zusammensetzung von Cr_3C_2 besonders vorteilhaft verwendet, es können jedoch auch andere bekannte Zusammensetzungen, z. B. Cr_7C_3 und Cr_{23}C_6 einzeln oder in Form eines Gemisches zur Anwendung gelangen.

Die Keramik gemäss der Erfindung enthält Titancarbid und Chromcarbid als unbedingt erforderliche Komponenten, jedoch ist die Aufnahme oder der Einschluss von anderen Keramikkomponenten in die Keramik gemäss der Erfindung nicht ausgeschlossen. Wenn z. B. ein Pulverisierungsmittel, z. B. eine Kugel zum Pulverisieren der beiden unbedingt erforderlichen Komponenten verwendet wird, werden die das Pulverisierungsmittel aufbauenden Komponenten unvermeidlich in das Pulverisierungsprodukt einverleibt. Die Einverleibung von diesen Komponenten ist zulässig, sofern sie nicht mit Titancarbid oder Chromcarbid bei der Sinterstufe reagieren oder sofern sie keine nachteiligen Einflüsse auf die Sinterreaktion oder die Qualität des Produktes ausüben. Beispielsweise können Zirkondioxyd (ZrO_2) und Aluminiumoxyd (Al_2O_3) in die Keramik gemäss der Erfindung in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Keramik, einverleibt werden.

Es wird bevorzugt, dass die Teilchengrössen von Titancarbid und Chromcarbid geringer als 5 µm, insbesondere geringer als 2 µm sind. Um derartige bevorzugte Teilchengrössen zu erreichen, ist es ausreichend, das Ausgangspulver durch harte Kugeln, z. B. Keramikugeln oder Cermetkugeln zu pulverisieren. Bei Verwendung von Kugeln aus Metall-Keramik-Werkstoff (Cermet-Kugeln) werden vorzugsweise Pulverisierungskugeln mit einer möglichst geringen Abriebsmenge ausgewählt und verwendet, da eine Metallkomponente in das Ausgangspulver durch Abrieb der Kugeln einverleibt wird.

Das Verfahren zur Herstellung der Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke beinhaltet, dass man 60 bis 99,9 Gew.-% Titancarbid und 0,1 bis 40 Gew.-% Chromcarbid in Gegenwart eines Pulverisierungsmittels mischt und pulverisiert, die Mischung zu einer vorbestimmten Gestalt pressformt und die geformte Mischung im Vakuum bei einer Temperatur von 1500 bis 1700 °C sintert. Dabei kann ein Pressformen einer Mischung aus einem Ausgangspulver von Cr_3C_2 und einem Ausgangspulver von TiC und ein Sintern der geformten Mischung während 1 bis 5 h in einem Vakuumofen durchgeführt werden, der bei 1500 bis

1700 °C und 13,32 bis 0,00133 Pa gehalten ist, wodurch die gewünschte Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke mit einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit erhalten werden kann. Die Oberfläche des geformten und gesinterten Körpers wird darauf vorteilhaft poliert, wobei ein Produkt mit einem ausgezeichneten Silberglanz erhalten wird.

Die Keramik gemäss der Erfindung ist insbesondere ausgezeichnet hinsichtlich der Dichte, und die Dichte der Keramik gemäss der Erfindung beträgt gewöhnlich 4,9 bis 5,6 g/cm³, insbesondere 5,0 bis 5,5 g/cm³. Nebenbei bemerkt wird angenommen, dass der Grund dafür, dass Proben mit einer höheren Dichte als die theoretische Dichte von Titancarbid in dem nachstehend angegebenen Beispiel erhalten werden, darauf beruht, dass Komponenten mit einer höheren Dichte als diejenige von Titancarbid, z. B. Chromcarbid (6,7 g/cm³) und Zirkondioxid (5,5 bis 5,6 g/cm³) aus dem Pulverisierungsmittel einverleibt werden und eine Feststofflösung zwischen Titancarbid und Chromcarbid gebildet wird.

Ausserdem ist die Keramik gemäss der Erfindung hinsichtlich der Härte ausgezeichnet, und die Vickers-Härte der Keramik gemäss der Erfindung beträgt wenigstens 2100 kg/mm², insbesondere wenigstens 2200 kg/mm².

Es wird angenommen, dass der Grund dafür, dass das Sintern von Titancarbid (TiC) durch die Einverleibung von Cr₃C₂ ohne Verwendung eines Bindermetalles gemäss einer bevorzugten Ausführung ermöglicht wird, der folgende ist.

Wie aus der Figur der Zeichnung, die ein Phasendiagramm des Cr-C-Systems darstellt, ersichtlich ist, wird der Schmelzpunkt von Chromcarbid erniedrigt, wenn das Verhältnis von C-Atomen zu Cr-Atomen verringert wird, d. h. wenn die chemische Zusammensetzung in folgender Weise geändert wird, nämlich Cr₃C₂ → Cr₇C₃ → Cr₂₃C₆. Ausserdem tritt bei einer Temperatur in Nähe von 1600 °C eine flüssige Phase in Erscheinung. In Chromcarbid können Kohlenstoffatome innerhalb eines Bereiches, der beträchtlich von dem stöchiometrischen Verhältnis (Ti/C = 1/1) abweicht, aufgenommen oder entfernt werden. Demgemäss werden dem zugesetzten Chromcarbid durch Titancarbid Kohlenstoffatome entzogen, und der Kohlenstoffgehalt in dem Chromcarbid wird verringert, wodurch der Schmelzpunkt des Chromcarbids erniedrigt wird und das Auftreten einer flüssigen

Phase verursacht wird. Es wird daher angenommen, dass ein Sintern von diesem System in der Flüssigphase ausgeführt wird und dass daher das Sintern mühelos durchgeführt wird.

Die Erfindung wird nachstehend im einzelnen anhand des folgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel 1

Cr₃C₂-Pulver (durchschnittliche Teilchengrösse von 7 µm) wurde zum Ausgangs-TiC-Pulver (durchschnittliche Teilchengrösse von 1 µm) in dem in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mischungsverhältnis zugegeben, und die Mischung wurde in einen Harzbehälter eingebracht und während 42 h in Aceton mit Zirkondioxydkugeln pulverisiert. Die Mischung wurde getrocknet, und es wurden 4 Gew.-% Paraffin zugesetzt, und die Mischung wurde unter einem Pressdruck von 1471 bar pressgeformt. Der Binder wurde entfernt, und der geformte Gegenstand wurde während 5 h in einem bei 1600 °C und 0,0133 Pa gehaltenen Vakuumofen gesintert. Der erhaltene gesinterte Körper wurde poliert, und die Farbe, Querrissfestigkeit, Vickers-Härte (HV) und Korrosionsbeständigkeit wurden untersucht.

Die Querrissfestigkeit wurde unter Anwendung des Dreipunkt-Biegeverfahrens gemäss Japanese Industrial Standard R-1601 gemessen. Die Korrosionsbeständigkeit wurde unter Anwendung des Schweisssbeständigkeitstestverfahrens bestimmt, wobei künstlicher Schweiß mit einer Standardzusammensetzung von menschlichem Schweiß hergestellt und die Probe in diesen künstlichen Schweiß eingetaucht wurde sowie unter Anwendung des Salzsprühstests (Japanese Industrial Standard Z-2371-76) gemessen, wobei eine Salzlösung 4% Gewicht/Volumen) in Form eines Nebeldunstes auf die Probe aufgesprüht wurde.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Die Vergleichsproben 1 bis 8 wurden in der gleichen Weise wie vorstehend beschrieben, hergestellt und untersucht mit der Abänderung, dass ein Bindermetall, wie in der Tabelle angegeben, verwendet wurde und die Sintertemperatur auf 1400 °C geändert wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1

Probe Nr.	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Charakteristische Eigenschaften				
	TiC	Cr ₃ C ₂	scheinbares spezifisches Gewicht	Querrissfestigkeit (kg/mm ²)	Härte (HV) (kg/mm ²)	Korrosionsbeständigkeit	Farbe
1*	99,95	0,05	4,8	30	**	gut	ungen. Sinterung
2	99,8	0,2	5,1	45	2300	gut	Silber
3	99	1	5,1	50	2200	gut	Silber
4	95	5	5,2	50	2300	gut	Silber
5	90	10	5,2	40	2300	gut	Silber
6	80	20	5,3	40	2350	gut	silbrigweiss
7	65	35	5,5	35	2300	gut	silbrigweiss
8*	40	60	6,0	20	**	schlecht	ungen. Sinterung

Vergleichsproben Nr.	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Charakteristische Eigenschaften				
			scheinbares spezifisches Gewicht	Querrissfestigkeit (kg/mm ²)	Härte (HV) (kg/mm ²)	Korrosionsbeständigkeit	Farbe
1	TiC-Ni(10 Gew.-%)		5,1	100	1500	schlecht	silbern
2	TiC-Mo ₂ (20 Gew.-%)		6,0	160	1300	schlecht	silbern
3	TiC-Ni(20 Gew.-%)						
3	TiC-Cr ₃ C ₂ (10 Gew.-%)		5,29	110	1900	genügend	silbern
4	Ni(7,5 Gew.-%)						
4	TiC-Cr ₃ C ₂ (10 Gew.-%)		5,20	80	1900	schlecht	silbern
	Ni(5 Gew.-%)						

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Vergleichs- proben Nr.	Mischungsverhältnis (Gew.-%)	Charakteristische Eigenschaften				Farbe
		scheinbares spezi- fisches Gewicht	Querrissfestigkeit (kg/mm ²)	Härte (HV) (kg/mm ²)	Korrosions- beständigkeit	
5	TiC-Cr ₃ C ₂ (10 Gew.-%) Ni(2,5 Gew.-%)-Cr- (2,5 Gew.-%)	5,23	100	2000	genügend	silbern
6	TiC-Cr ₃ C ₂ (10 Gew.-%)- Ni(2,5 Gew.-%)- Co(2,5 Gew.-%)	5,24	90	2000	schlecht	silbern
7	TiC-Cr ₃ C ₂ (10 Gew.-%) Co(5 Gew.-%)	5,34	90	1900	schlecht	silbern
8	TiC-Mo ₂ C(10 Gew.-%) Ni(7,5 Gew.-%)	5,34	100	1900	schlecht	silbern

Anmerkung

*: ausserhalb des Bereichs gemäss der Erfindung

**: Bestimmung unmöglich aufgrund der ungenügenden Sinterung.

In Verbindung mit der Korrosionsbeständigkeit wurden ähnliche Ergebnisse sowohl beim Schweissbeständigkeitstest als auch beim Salzsprühstest erhalten. In der vorstehenden Tabelle bezeichnet «gut», dass weder eine Verfärbung noch eine Korrosion verursacht wurde und dass die Probe ein dekoratives Material war, bei welchem die Farbe nicht verschlechtert wurde; die Bewertung «genügend» gibt an, dass eine Verfärbung verursacht wurde, und die Bewertung «schlecht» gibt an, dass sowohl eine Verfärbung als auch eine Korrosion verursacht wurde, wobei die Farbe allmählich verschlechtert wurde und die Probe als Dekorationsmaterial nicht geeignet war.

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Proben 2 bis 7 ausgezeichnete Dekorationsgegenstände sind, da keine Verfärbung und keine Korrosion bei dem Korrosionsbeständigkeitstest verursacht wurde und eine Verschlechterung der Farbe nicht auftrat. Wie aus den Ergebnissen von Probe 8 und den Vergleichsproben 1 und 2 ersichtlich ist, wurde bestätigt, dass im Falle eines gebräuchlichen TiC-Cermets mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Ni oder TiC-Cermets mit einem Gehalt von 20 Gew.-% an Mo₂C und 20 Gew.-% Ni, eine Verfärbung oder eine Korrosion auftraten und dass die Farbe allmählich verschlechtert wurde. Im Falle der Proben 1 und 8 war die Sinterung ungenügend, und die Festigkeit und Härte waren ausserordentlich schlecht. Es wurde daher bestätigt, dass die Proben als Dekorationsmaterialien oder Dekorationsteile nicht geeignet waren.

Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen, die in dem Beispiel erhalten wurden, ist ohne weiteres ersichtlich, dass die

20 Silberkeramik gemäss der vorliegenden Erfindung gegenüber den gebräuchlichen Silber-Cermets ausgezeichnet ist, da die Härte sehr hoch ist, wobei die Festigkeit bei einem geeigneten Ausmass für Dekorationsgegenstände beibehalten wird.

25 Es ist ferner ersichtlich, dass, wenn der Cr₃C₂-Gehalt niedrig ist, das spezifische Gewicht abnimmt und die Farbe sich von Silberfarbe auf Silberweiss ändert.

Es ist ebenfalls ersichtlich, dass, wenn der Cr₃C₂-Gehalt in dem gesinterten Körper im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-% liegt, selbst bei Verwendung von keramischen Kugeln, z. B. Zirkondioxyd- und Aluminiumoxydkugeln oder Cermet-Kugeln als harte Kugeln zum Pulverisieren des Ausgangsmaterials die Korrosionsbeständigkeit hoch ist und die Härte ausreichend ist, sofern die Menge an durch den Abrieb der Kugeln einverleibten unvermeidlichen Verunreinigungen gering ist. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass, wenn der Cr₃C₂-Gehalt niedrig ist, das spezifische Gewicht verringert wird und die Farbe sich von Silberfarbe auf Silberweiss ändert und ein ausgezeichnetes dekoratives Silberkeramikmaterial geschaffen wird.

40 Aus der vorstehenden Beschreibung ist ersichtlich, dass die Hartsilberkeramik für Dekorationszwecke gemäss der vorliegenden Erfindung, verglichen mit gebräuchlichen Silber-Cermets, insofern ausgezeichnet ist, als die Korrosionsbeständigkeit und Härte wesentlich verbessert sind, wobei die Festigkeit in einer Höhe beibehalten wird, die für praktische Anwendungszwecke geeignet ist und dass die Keramik gemäss der Erfindung über eine lange Zeitdauer hinweg weder korrodiert noch brüchig wird oder Risse erhält. Demzufolge ist die Keramik gemäss der Erfindung als dekoratives Material oder als Dekorationsgegenstand, beispielsweise als Wandmaterial, Uhrgehäuse, Brosche, 50 Gedenkmedaille, Knopf, Armbrette, Ring oder Anhänger sehr wertvoll.

Fig. 1

