



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 22 F 7/00
B 22 F 1/02
C 04 B 35/65

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 22 F / 341 676 3 (22) 14.06.90 (44) 24.10.91

(71) siehe (73)
(72) Dreyer, Klaus; Kolaska, Hans, DE
(73) Krupp Widia GmbH, Essen, DE
(74) Dipl.-Phys. Friedhelm Vomberg, Patentanwalt, Schulstraße 8, W - 5650 Solingen 1, DE

(54) Hartmetallverbundkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

(55) Hartmetallverbundkörper mit Verstärkungsmaterial; Whisker, nadel- und plättchenförmig; pulvermetallurgische Fertigung

(57) Die Erfindung betrifft einen Hartmetallverbundkörper aus Hartstoff, einem Bindemittel und eingelagertem Verstärkungsmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallverbundkörpers auf pulvermetallurgischem Weg. Um einen Hartmetallverbundkörper mit einer höheren Zähigkeitsbelastbarkeit, größeren Härte und einer geringeren Bruchanfälligkeit zu erhalten, wird vorgeschlagen, einkristalline, vorzugsweise mit einer gegenüber der Bindemetallphase inerten Beschichtung versehene nadel- und/oder plättchenförmige Verstärkungsmaterialien aus Boriden und/oder Carbiden, und/oder Nitriden und/oder Carbonitriden der Elemente der Gruppe IVa oder Va oder Mischungen hiervon und/oder beschichtetes einkristallines Verstärkungsmaterial aus SiC, Si₃N₄, Si₂N₂O, Al₂O₃, ZrO₂, AlN und/oder BN einzubauen. Der Hartmetallverbundkörper wird auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt, wobei das Verstärkungsmaterial in desagglomerierter und klassifizierter Form ggf. mittels CVD oder PVD mit einer gegenüber der Bindemetallphase inerten Beschichtung mit der gemahlten Mischung aus Hartstoffen und Binder vermischt, getrocknet, granuliert, uniaxial oder kaltisostatisch gepreßt und durch Sintern bzw. einen kombinierten oder getrennten Sinter/HIP-Prozeß oder durch Axial-Heißpressen der Verbundkörper hergestellt wird. Das Axial-Heißpressen wird vorzugsweise bei Verstärkungsmaterial gehalten oberhalb von 20 Vol.-% durchgeführt, darunter bevorzugt man die übrigen genannten Verfahren.

Patentansprüche

1. Hartmetallverbundkörper bestehend aus Hartstoffphasen, wie Wolframcarbid und/oder Carbiden bzw. Nitriden der Elemente der IVa- oder Va-Gruppe des Periodensystems, aus Verstärkungsmaterialien und aus einer Bindemetallphase, wie Cobalt und/oder Eisen und/oder Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß einkristallines nadel- und/oder plättchenförmiges Verstärkungsmaterial aus Boriden und/oder Carbiden und/oder Nitriden und/oder Carbonitriden der Elemente der Gruppe IVa (Ti, Zr, Hf) oder Va (V, Nb, Ta) oder Mischungen hiervon und/oder einkristallines Verstärkungsmaterial aus SiC, Si₃N₄, Si₂N₂O, Al₂O₃, ZrO₂, AlN und/oder BN eingebaut ist, wobei der Anteil des Verstärkungsmaterials jeweils 2 bis 40 Volumen-%, vorzugsweise 10 bis 20 Volumen-% beträgt.
2. Hartmetallverbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nadelförmigen Einkristalle (Whisker) eine Länge von 3 µm bis 100 µm aufweisen.
3. Hartmetallverbundkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nadelförmigen Einkristalle einen Durchmesser von 0,1 bis 10 µm haben.
4. Hartmetallverbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die plättchenförmigen Einkristalle (Plättchen) eine Dicke von 0,5 µm bis 10 µm und einen Durchmesser 3 µm bis 100 µm aufweisen.
5. Hartmetallverbundkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß SiC-nadel- oder plättchenförmige Einkristalle vorliegen und zu mehr als 90 % die β-SiC-Struktur aufweisen.

6. Hartmetallverbundkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial mit einer gegenüber der Bindemetallphase inerten Beschichtung versehen ist.
7. Hartmetallverbundkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial ganz oder teilweise durch Boride und/oder Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride der Elemente der VIa-Gruppe des Periodensystems oder Mischungen hiervon ersetzt ist.
8. Hartmetallverbundkörper nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch eine inerte Beschichtung aus Carbid, Nitriden und/oder Carbonitriden der IVa-Gruppe (Ti, Zr, Hf) und/oder aus ZrO_2 , Al_2O_3 und/oder BN.
9. Hartmetallverbundkörper nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Beschichtung mindestens $0,02\text{ }\mu\text{m}$ und maximal $2/10$ des Nadeldurchmessers bzw. der Plättchendicke, vorzugsweise $1/10$ hiervon bzw. mindestens $0,05\text{ }\mu\text{m}$, beträgt.
10. Hartmetallverbundkörper nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die inerte Beschichtung der nadel- und/oder plättchenförmigen Einkristalle mittels des CVD-(chemical vapour deposition)Verfahrens oder des PVD-(physical vapour deposition)Verfahrens auf die Einkristalle aufgebracht ist.
11. Verfahren zur Herstellung des Hartmetallverbundkörpers nach Ansprüchen 1 bis 5 auf pulvermetallurgischem Weg, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial in desagglomerierter und klassifizierter Form mit der gemahlene Mischung aus Hartstoffen und Binder vermischt, dann getrocknet, granuliert, uniaxial oder kaltisostatisch gepreßt und der Verbundkörper durch Sintern, durch einen

Beschreibung

Hartmetallverbundkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Hartmetallverbundkörper, bestehend aus Hartstoffphasen, wie Wolframcarbid und/oder Carbiden bzw. Nitriden der Elemente der IVa- oder Va-Gruppe des Periodensystems, aus Verstärkungsmaterialien und aus einer Bindemetallphase, wie Cobalt und/oder Eisen und/oder Nickel. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallverbundwerkstoffes auf pulvermetallurgischem Weg.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die nach dem Stand der Technik im Prinzip bekannten Einkristalle besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften, wie z.B. eine große Zug- und Schubfestigkeit.

In der AT-PS 259 242 wird ein aus Hartstoffen und Bindemitteln bestehendes Sinterhartmetall beschrieben, das Hartstoffe in Form von nadelförmigen Einkristallen in einer Menge von wenigstens 0,1 %, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 % des gesamten Hartstoffanteils enthält. Zur Herstellung dieses Sinterhartmetalls wird dem Hartstoffanteil vor dem Vermahlen WC in Form von nadelförmigen Einkristallen zugesetzt, wobei nach Zusatz eines Bindemetalls der Eisengruppe der Hartmetallansatz gepreßt und unter Bildung einer flüssigen Phase gesintert wird. Nachteiligerweise löst sich jedoch der einkristalline WC-Anteil weitgehend in der Bindephase (vgl. DE-Z "Metall", Juli 1974, Heft 7). Im übrigen reichen die vorgeschlagenen Hartstoff-Einkristalle nicht aus, um eine merkliche Verbesserung der Verschleißigenschaften zu erhalten, insbesondere auch deshalb nicht, weil maximal nur so viel Hartstoff-Einkristalle zugegeben werden sollen, bis der Hartstoffeinkornanteil (Körner mit mittlerem Durchmesser unter 2 μm) ersetzt ist.

Ziel der Erfindung

Durch den erfindungsgemäßen Hartmetallverbundkörper und das Verfahren zu dessen Herstellung werden die Härte und die Zähigkeit gesteigert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Hartmetallverbundkörper anzugeben, der gegenüber den bisher bekannten Hartmetallverbundkörpern eine höhere Zähigkeitsbelastbarkeit, eine größere Härte, auch bei starker thermischer Belastung des Hartmetallverbundkörpers und eine geringere Bruchanfälligkeit aufweist. Ferner ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hartmetallverbundkörpers anzugeben.

Die Aufgabe wird durch einen Hartmetallverbundkörper der im Anspruch 1 genannten Zusammensetzung gelöst.

Die Verwendung von Whiskern ist zwar nach dem Stand der Technik bei anderen Stoffen bereits vorgeschlagen worden:

So z.B. in der US-PS 34 41 392 eine faserverstärkte Metallegierung, die auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt worden ist und die beispielsweise Fasern aus α -Aluminiumoxid und Siliciumcarbid enthält.

Die US-PS 45 43 345 beschreibt eine Keramik (Al_2O_3 -Matrix) mit eingelagerten SiC-Einkristallen.

Aus der DE-33 03 295 A1 ist bekannt, daß die Festigkeits- und Bruchzähigkeitseigenschaften einer siliciumcarbidfaserverstärkten Keramik besser als die der Keramikmatrix sind. Entsprechende Angaben werden auch in der DE-Z ZWf 83 (1988) 7, Seiten 354 bis 359 gemacht.

Die EP-0 067 584 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus einem metallischen, keramischen Glas- oder Kunststoff-Grundmaterial und darin im wesentlichen homogen und gleichmäßig verteilten desagglomerierten Siliciumcarbidwhiskern zur Verstärkung des Grundmaterials, bei dem man Siliciumcarbidwhisker in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung einer Aufschlämmung rührt und anschließend die Aufschlämmung zur Bildung einer Aufschlämmung aus desagglomerierten Siliciumcarbidwhiskern vermahlt, die Aufschlämmung hieraus mit einem Grundmaterial zur Bildung einer homogenen Mischung vermischt, anschließend trocknet und zu einem Rohling formt.

Schließlich sind aus der EP-0 213 615 A2 Verbundwerkstoffe bekannt, bei denen in einer Metallmatrix Siliciumcarbid- und Siliciumnitridwhisker enthalten sind.

Die Einbringung von nadel- oder plättchenförmigen Einkristallen bei Hartmetallen in größeren Mengen wurde jedoch nie durchgeführt, weil bisher eine Lösung der Einkristalle in der flüssigen Bindemittelphase befürchtet worden ist. In der Tat ist die Löslichkeit des WC in einem Bindemittel wie Cobalt groß, was bewirkt, daß die Verwendung von WC-Einkristallen - wie in der DE-PS 259 242 vorgeschlagen - keine Verbesserung der Verschleißigenschaften bringt.

Weiterentwicklungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 10 dargelegt.

Ein besonderer Vorteil einer inerten Whiskerbeschichtung liegt jedoch darin, daß eine gezielte Festigkeit der Bindung mit der Matrix eingestellt werden kann. Insgesamt führt die Einlagerung von beschichteten Whiskern zu einer Härteerhöhung mit einer gleichzeitigen Zähigkeitssteigerung, und zwar auch bei Hochtemperaturbelastungen, wie sie z.B. bei Schneidwerkstoffen stattfinden. Vorteilhafterweise wird dies auch bei solchen Hartmetallen erreicht, die einen geringen Bindemittelgehalt aufweisen (weniger als 8 Volumen-%).

Darüber hinaus kommt der inerten Beschichtung eine gewissen Schutzfunktion für die umhüllten Einkristalle zu, d.h. die Einkristalle können nicht im Bindemittel gelöst werden, insbesondere lassen sich erstmalig WC-Einkristalle in einem bezogen auf die Hartmetallzusammensetzung wirkungsvollen Anteil verwenden.

Der auf das nach dem Stand der Technik bekannte Verfahren bezogene Aufgabenteil wird durch die im Anspruch 11 angegebenen Merkmale gelöst, wobei insbesondere bei Gehalten bis zu 20 Volumen-% dem normalen Sinter-, dem kombinierten Sinter/HIP-Prozeß oder dem Sintern mit einem nachfolgenden heißisostatischen Pressen in einer getrennten Anlage und bei höheren Verstärkungsmaterialgehalten dem Heißpressen der Vorzug gegeben wird.

Die Herstellung der Whisker-Hartmetallverbundwerkstoffe lehnt sich grundsätzlich an bekannte pulvermetallurgische Verfahrensschritte an. So werden im Unterschied zum Stand der Technik die Verstärkungsmaterialien (Whisker, Plättchen) zunächst aufbereitet, desagglomert und klassifiziert sowie vorzugsweise mittels eines CVD- oder PVD-Verfahrens beschichtet, bevor sie den weiteren Verfahrensschritten unterzogen werden. Grundsätzlich unterscheidet man dabei zwischen vier Verdichtungsverfahren: Dem üblichen Sintern, einem kombinierten Sinter/HIP-Prozeß, bei dem unmittelbar auf den Sintervorgang in der Hitze ein heißisostatisches Pressen bei 20 bis 100 bar, maximal 200 bar, durchgeführt wird, dem Sintern mit nachfolgenden heißisostatischen Pressen bei Drücken um beispielsweise ca. 1000 bar in einer getrennten Anlage und schließlich dem erwähnten Heißpressen.

In einem konkreten Ausführungsbeispiel der Erfindung sind in einer Mischung aus 4 Volumen-% Co, Rest WC im Anschluß an das Naßmahlen 21 Volumen-% TiC-Whisker in desagglomerierter und klassifizierter Form zugegeben worden.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung sind in einer Mischung aus 4 Volumen-% Co, Rest WC im Anschluß an das Naßmahlen 21 Volumen-% WC-Whisker in desagglomerierter und klassifizierter Form, die mittels des im Prinzip nach dem Stand der Technik bekannten CVD-Prozesses mit TiC beschichtet worden sind, zugegeben worden. Die gesamte Mischung wurde jeweils anschließend getrocknet, granuliert und kaltisostatisch zu einem Grünling vorgepreßt, bevor über das Heißpressen der Whisker-Verbundwerkstoff fertiggestellt wurde.

Insgesamt besitzt der erfindungsgemäße Hartmetallverbundwerkstoff eine größere Härte und höhere Festigkeitswerte als nach dem Stand der Technik bekannte Verbundwerkstoffe. Die Zähigkeitsbelastbarkeit ist bei vermindertem Bruchrisiko höher, ohne daß höhere Bindegehalte eingestellt werden mußten.