

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163497 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4054/85

(22) Indleveringsdag: 05 sep 1985

(41) Alm. tilgængelig: 27 mar 1986

(44) Fremlagt: 09 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 sep 1984 DE 3435345

(51) Int.Cl.5

C 04 B 35/56
// B 22 F 3/14
C 22 C 29/14

(71) Ansøger: *MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.; Residenzstrasse 1A; D-W 8000 Muenchen 2, DE

(72) Opfinder: Guenter *Petzow; DE, Heinrich *Hofmann; DE, Kurt *Weiss; CH

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af carbid-borid-produkter og formlegemer fremstillet ved fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g. skrift nr. 2451774
DE pat. nr. 1027883

(57) Sammendrag

4054-85

Råmaterialer og formlegemer på basis af borcarbid-overgangsmetalborid fremstilles ved, at findelt borcarbid bringes i intim kontakt med bor og overgangsmetalcarbider, hvorefter det vundne pulver varmpresses til fremstilling af formlegemer.

Materialet er velegnet til fremstilling af sliddele, navnlig til fremstilling af skærende værktøjer.

DK163497 B

Der kendes blandinger, legeringer og keramiske råmaterialer, som indeholder carbider såsom f.eks. borcarbid, borider såsom chromborid, zirkonborid, titanborid, molybdænborid, tantalborid, wolframborid og vanadinborid, eventuelt sammen med nitrider. Disse stoffer udviser en meget stor hårdhed og kan f.eks. anvendes som sandstråledyser, til behandling af slibeskiver og til fremstilling af genstande, der er underkastet særligt betydelige belastninger. Det er kendt, at legeringer og blandinger på borcarbidbasis ganske vist har yderst gode materiale-

5 nedbrydende egenskaber, men dog ikke er tilfredsstillende med hensyn til råmaterialeegenskaber (Powder Metallurgy International 1983, bind 5, 201 - 205). Dette gælder også for sådanne borcarbidråmaterialer, der indeholder yderligere bestanddele, såsom borider og/eller nitrider.

10

15 Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde, ved hjælp af hvilken der kan opnås borcarbidråmaterialer med fuldt tilfredsstillende egenskaber, og som navnlig kan anvendes som formlegemer til formål, hvor der er høje belastninger.

20

Dette opnås ved hjælp af en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

25 Det er ganske vist allerede kendt fra DE offentliggørelses-skrift nr. 2.541.774 at fremstille formlegemer ud fra borcarbid, titandiborid og wolframcarbidkugler. Bortset fra, at der med den foreliggende opfindelse er elementært bor til stede, foregår derved en ægte kemisk reaktion under omdannelse af

30 overgangsmetalcarbidet til borid in situ.

Det ved fremgangsmåden anvendte findelte eller finkornede borcarbid har for størstedelens vedkommende en partikelstørrelse i området fra 0,5 til ca. 50 μm , især i området fra 1 til 10 μm . Ved gennemførelse af fremgangsmåden foretrækkes B_4C , selv om anvendelse af andre borcarbider ikke er udelukket. Det har vist sig fordelagtigt også at anvende bor i findelt form, navnlig i amorf form.

35

Den ifølge opfindelsen krævede tilvejebringelse af intim kontakt sker ved blanding, idet der kan anvendes konventionelle blandingsorganer, såsom omrøringsapparater, hvirvelblandere og lignende.

5

Til gennemførelse af fremgangsmåden har det vist sig gunstigt, når den intime blanding sker i nærværelse af silicium og/eller kobolt, idet navnlig metallisk silicium foreligger i findelt form.

10

Ganske særligt fordelagtigt er det, når der som overgangsmetalcarbide anvendes et wolframcarbide og/eller titancarbide. Ved gennemførelsen af fremgangsmåden foretrækkes normalt WC og/eller TiC. Blandingsprocessen kan fremskyndes i væsentligt omfang ved behandling i en attritor. Herved arbejdes der især med kugler af overgangsmetalcarbide og kobolt, såsom WC-Co eller WC-TiC-Co, hvorved der på denne måde i fremgangsmåden kan indbringes det frem for alt som fremgangsmåde-hjælpemiddel virkende kobolt i form af en legering med overgangsmetalcarbiderne. Hårdmetal-legeringskuglerne har for det meste en diameter i området fra 0,5 til 5 mm, især fra ca. 1 til 2 mm. Det har her vist sig at være gunstigt, når der i attritoren arbejdes med en wolframcarbide-kobolt- eller wolframcarbide-titancarbide-kobolt-hårdmetalomrører. Som organiske opløsningsmidler kan der ved behandlingen i attritor anvendes inaktive medier såsom mættede hydrocarboner, navnlig arylhydrocarboner såsom benzen, samt alkoholer såsom alifatiske C₁₋₅alkanoler, navnlig propanol.

25

30

Skønt der til gennemførelse af fremgangsmåden helt igennem foretrækkes wolframcarbide og/eller titancarbide, kan disse carbider, i det mindste delvis, også erstattes af andre overgangsmetalcarbider, såsom zirkoncarbide, chromcarbide eller tantalcarbide.

35

Blandingens rækkefølge synes ikke at være kritisk, men det har dog vist sig effektivt, når man først blander borcarbidepulve-

ret med bor og silicium og derpå formaler pulveret sammen med overgangsmetalcarbidet, især med wolframcarbid og kobolt eller wolframcarbid, titancarbid og kobolt, eventuelt i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel. Det har især vist sig veleg-

5 net, når formaling/blanding sker indtil en borcarbid-partikelstørrelse på under 1 μm . Derved kan der fremstilles blandinger, der som den væsentligste bestanddel indeholder borcarbid-partikler på 0,1 - 0,5 μm eller endog endnu mindre.

10 Til gennemførelse af fremgangsmåden har blandinger ud fra

- 25 - 75 vægt% borcarbid,
- 15 - 40 vægt% bor,
- 0 - 8 vægt% silicium,
- 15 10 - 50 vægt% wolfram- og/eller titancarbid og
- 0 - 6 vægt% kobolt

vist sig som foretrukne. Bormængden bør her være så stor, at den i det mindste er tilstrækkelig til at omdanne det indførte overgangsmetalcarbid til det tilsvarende borid og fortrinsvis

20 også endvidere er i stand til at afbinde det frigjorte carbidiske carbon.

Hvis det således vundne produkt skal omdannes til formlegemer ved en varmpresning af pulveret, altså på konventionel pulvermetallurgisk måde, så sker denne varmpresning under vakuum eller i en inaktiv beskyttelsesatmosfære, navnlig en inaktiv luftart. En koldisostatisk forudgående fortætning af den int-

25 me blanding kan kobles forud for en sådan varmpresning. Selve varmpresningen sker for det meste ved en temperatur mellem

30 1550 og 1850°C.

Den foreliggende opfindelse angår også formlegemer af legeringer, som indeholder borcarbid-wolframborid og/eller titanborid, som er fri for overgangsmetalcarbid og frit carbon, og

35 som kan fremstilles ved en af de ovenfor beskrevne fremgangsmåder.

Der kendes ganske vist fra DE patentskrift nr. 1.027.883 allerede materialer, der indeholder borcarbid og overgangsmetalborid, som imidlertid også indeholder metalcarbid og frit carbon. Det har imidlertid overraskende vist sig, at formlegemerne ifølge opfindelsen, der er fri for metalliske carbider og frit carbon, besidder væsentligt overlegne mekaniske egenskaber. Materialer af den omhandlede art betegnes også hyppigt som keramiske materialer eller som hårdmetal-legeringer. De ifølge opfindelsen fremstillede formlegemer kan navnlig anvendes som materialer til fremstilling af sliddele, især på skærende værktøjer, frem for alt til mineralnedbrydning eller metalbearbejdning, til pansring og lignende. I de ifølge opfindelsen fremstillede produkter foreligger carbidfasen normalt som B_4C , mens boridfasen ved anvendelse af wolframcarbid og titancarbid normalt foreligger som W_2B_5 henholdsvis TiB_2 .

Eksempel

57 vægt% borcarbidpulver ($1 - 7 \mu m$), 35,5% amorft bor (95%-ig) og 7,5 vægt% findelt Si blandes i 1 time i en hvirvelblander. 40 g af denne blanding formales i en attritor med 3 kg hårdmetalkugler (wolframcarbid-kobolt eller wolfram-titancarbid-kobolt) og en hårdmetalomrører (1000 o/m) i propanol. Formalingstiden udgør højst 4 timer. Derpå bliver det attritorbehandlede pulver i en rotationsfordamper adskilt fra propanol og tørret.

Der sker nu en formaling af pulveret i en WC-Co-kuglemølle og frasingtning af de grove, ved formalingen ikke nedbrudte agglomerater (sigtens maskevidde 0,15 mm). I en presse fremstilles tabletter med en énaksial matrice, idet der kan foregår en koldisostatisk efter-fortætning, f.eks. ved 635 MPa. Varmpresningen sker under vakuum. Matricen består af grafit, der er belagt med bornitrid for at forhindre en reaktion mellem pulveret og grafitten. Der belastes med 25 MPa, opvarmes til $1000^\circ C$, og denne temperatur holdes i 45 minutter. Derefter forøges pressetrykket til 35 MPa, og der opvarmes med 40

K/min. til 1800°C. Holdetiden ved 1800°C udgår 3 minutter. Derefter afkøles der inden for 5 minutter til under 1000°C, idet trykket sænkes til 10 MPa.

5 P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af materialer og formlegemer på basis af borcarbid-overgangsmetalborid, k e n d e t e g n e t ved, at man bringer findelt borcarbid i intim kontakt med bor og overgangsmetalcarbider og derefter, til fremstilling af formlegemer, varmpresser det vundne pulver.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man også anvender bor i findelt, især amorf form.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den intime sammenblanding sker i nærværelse af fortrinsvis findelt silicium og/eller af kobolt.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man som overgangsmetalcarbid anvender et wolframcarbid og/eller titancarbid.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender overgangsmetalcarbid og kobolt i form af hårdmetallegeringskugler, fortrinsvis med en diameter på 0,5 - 2,5 mm.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man først blander borcarbidpulveret med bor og silicium og derpå formaler pulveret sammen med wolframcarbid og kobolt eller wolframcarbid, titancarbid og kobolt, fortrinsvis i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man, i det mindste del-

vis, erstatter wolfram- eller titancarbid med andre overgangs-
metalcarbider, fortrinsvis med zirkoncarbid, chromcarbid og/
eller tantalcabid.

5 8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående
krav, k e n d e t e g n e t ved, at formalingen foregår ind-
til en borcarbid-partikelstørrelse på under 1 μ m.

10 9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående
krav, k e n d e t e g n e t ved, at der blandes

25 - 75 vægt% borcarbid,

15 - 40 vægt% bor,

0 - 8 vægt% silicium,

15 10 - 50 vægt% wolfram- og/eller titancarbid og

0 - 6 vægt% kobolt.

20 10. Borcarbid-wolframborid- eller borcarbid-wolframborid-ti-
tanborid-formlegeme der er fri for overgangsmetalcarbider og
frit carbon, k e n d e t e g n e t ved, at det er fremstillet
ved en af de i de foregående krav angivne fremgangsmåder.

25

30

35