

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129666



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. B 22 f 3/20
C 22 c 1/05

(52) Kl. 31b³-3/20
40b -1/05

(21) Patentsøknad nr. 2291/68

(22) Inngitt 12.6.1968

(23) Løpedag 12.6.1968

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 14.12.1968

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 13.5.1974

(30) Prioritet begjært fra: 13.6.-67, 9.5.1968 USA,
nr. 645624 og 728038

-
- (71)(73) THE BATTELLE DEVELOPMENT CORPORATION, (a Corporation of Delaware),
505 King Avenue,
Columbus, Ohio 43201, USA.
- (72) Hoy Orren McIntire, 3191 Bembridge Road, Columbus, Ohio 43221 og
John Robert Van Orsdel, 2685 Jordan Road, Columbus, Ohio 43224,
begge: USA.
- (74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av i det vesentlige av metall
henholdsvis legering bestående gjenstander med høy tetthet.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av i det vesentlige av metall henholdsvis legering bestående gjenstander med høy tetthet, særlig 90% av den teoretiske tetthet og mer, i hvilken pulverformede metallforbindelser blandes med et bindemiddel og blandingen presses, presslegemene oppvarmes til en temperatur tilstrekkelig til mest mulig fullstendig fordampning av bindemidlet og behandles reduserende i hydrogen og sintres.

129666

Ved fremstillingen av gjenstander og formlegemer av metall går det vanligvis slik frem at det smeltede metall støpes i former hvorved en mekanisk formgivning kan følge for å oppnå en ønsket utformning. Støpningen og formningen finner sine grenser både med hensyn til de former som kan oppnås ved de mest kompliserte støpeprosesser, og med hensyn til de mekaniske egenskaper hos de støpte gjenstander. Bearbeidet metall som stammer fra varm- og koldbearbeidelse av støpemetallblokker gir metallartikler med utmerkede mekaniske egenskaper og form. Den kompliserte støping, varm- og koldbearbeidelsen og varmebehandlingen som kreves, gjør imidlertid de ved disse prosesser oppnådde produkter relativt dyre. Videre er også bearbeidelsesprosesser begrenset med hensyn til de produkter som kan oppnås.

En ved hjelp av vanlig trådtrekkingsmetode fremstilt ståltråd med liten diameter (0,025 mm) er også for mange anvendelsesformål så dyr at en anvendelse forbyr seg. Senere har man dog erkjent at tilsetningen av slike tynne tråder til betongblandinger gir et materiale med hittil ikke kjent høy bruddstyrke, og det består en særlig etterspørsel etter en konkurransedyktig kilde for fine tråder med høy tetthet og høy styrke. Det er fastslått at av dette materiale fremstilte vegbanebelegg motstår slitasje og påkjenning fra vær flere ganger bedre enn tidligere kjente vegbelegningsmaterialer. Etter kjente fremstillingsmåter fremstilte tråder gjør dog omkostningene for slike vegbanebelegg så høye at de ikke lenger er konkurransedyktige.

Utover dette er mange varmegjennomgående metaller, som f.eks. molybden og wolfram ved omgivelsestemperaturer for sprø til virkelig å kunne forme dem mekanisk, og dessuten for reaksjonsvillige ved høyere temperaturer (mottagelige for oksydasjon) for å kunne varme-forarbeide dem ved høyere temperaturer. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anviser en veg for fremstilling av gjenstander med slik høy tetthet fra disse metaller som tidligere ikke kunne oppnås.

Tidligere forsøk på å utnytte pulvermetallurgi som erstatning for støpnings- og bearbeidelsesmetoder har bare delvis vært

vellykket. Omkostningene for spaltning eller finfordeling av metall til pulver samt sintring gjør denne fremgangsmåte mindre tiltrekkende. Dessuten er det forhold kanskje av større betydning at pulvermetallgjenstander som fremstilles ved vanlig presnings- og sintringsteknikk mangler den nødvendige tetthet som fører til mekaniske egenskaper som i hovedsaken er ekvivalente til dem for bearbeidede eller smidde metallprodukter. Som resultat av dette følger at for å oppnå 90% teoretisk tetthet hos pressede og sintrede pulvermetallprodukter må man mekanisk deformere (ved varmebearbeidelse) det sintrede produkt (vanligvis med en tetthet under 90% av den teoretiske).

Tidligere har forsøk vært gjort på å omdanne pressede metall- oksydpulvere direkte til sintrede metallprodukter ved at man først underkaster pulveret innvirkningen av en reduserende atmosfære ved en temperatur under sintringstemperaturen, for å frembringe reduksjon av forbindelsen til metallstadiet og etterfølgende sintring av det reduserte pulver. En slik fremgangsmåte er meget ønskelig, da oksydpartikler ofte er biprodukter fra metallbehandling, og følgelig er lett tilgjengelige til lave priser. F.eks. kan man lett få jernoksydpulver fra klorhydrogensyrebeisning. Andre kilder for jernoksydpulver er støv fra basiske syrekonvertere, rust, valseovertrekk og jernmalm av høy kvalitet. De vanskeligheter som man har møtt ved tidligere forsøk på å frembringe et feilfritt metallprodukt ved den direkte reduksjon av metalloksyder eller reduserbare metallforbindelser, omfatter generelt det forhold at det endelige produkt mangler den nødvendige tetthet.

Av like stor betydning er dessuten det forhold at når man tilpasser de tidligere kjente fremgangsmåter for redusering av pressede metalloksyder, avgår gassformede reduksjonsprodukter, forurensninger og fordampede bindemidler fra de formede pulverlegemer under reduksjonstrinnet og forårsaker sprekker som ikke fjernes under sintring. Disse sprekker kan i en viss utstrekning minskes ved en meget langsom oppvarming (ca. 5°C pr. min.) gjennom reduksjonstemperatursonen. Sluttproduktet savner

129666

imidlertid den ønskede tetthet, og den langsomme oppvarmning som er nødvendig gjør prosessen økonomisk mindre tiltrekkende.

Det er nå funnet at de ved de tidligere kjente prosesser for direkte reduksjon av presslegemer av metallforbindelser forekommende vanskeligheter kan unngås ved at metallforbindelsene med en fri reaksjonsenergi med hydrogen på under 15 kilokalorier pr. gramatom hydrogen ved dannelsen av elementært metall blandes med bindemiddelet, hvorved i det minste 35 vekts% av partiklene av metallforbindelsene har en diameter på mindre enn 10 μm . Det oppnås ved dette tettheter på 90% eller mer uten å kreve overdreven varm- eller koldbearbeidelse av det sintrede legeme. Videre ble det funnet at en langsom oppvarmning i reaksjonssonen ikke er nødvendig for å unngå sprekkdannelse. Ved anvendelse av pulvere ved hvilke i det vesentlige samtlige partikler hadde en diameter på under 10 μm , ble et særlig gunstig resultat oppnådd.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig fordelaktig når den anvendes for fremstilling av tråd. Ved ekstrudering av et agglomerat av metalloksydpulver og bindemiddel til fine tråder, etterfølgende oppvarmning av den trukne tråd under reduserende betingelser og derpå følgende sintring av den reduserende tråd ble tråder med særlig fin diameter (0,0254 mm), med stor tetthet (mer enn 90% av den teoretiske) og forholdsvis stor styrke fremstilt.

Skjønt fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig anvendelig på lett reduserbare metallforbindelser, slik som oksydene av jern, kobolt, nikkel, kobber, molybden og wolfram, kloridene av jern, krom, niob og tantal og sulfidene av kobber og jern, kan den tilpasses fremstillingen av meget tette legemer av et hvilket som helst metall som kan gjennomgå hydrogenreduksjon og sintring.

Det er funnet at partikkelstørrelsesfordelingen er en viktig faktor for frembringelsen av den ønskede høye tetthet, uavhengig av hvilket metall eller metallforbindelse det er tale om.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er anvendelig ved enhver metallforbindelse som er egnet for reduksjon til det elementære metall med hydrogen og som har fri reaksjons- eller dannelsesenergi med hydrogen, som er under ca. +15 kilokalorier pr. gram atom hydrogen ved reduksjonstemperaturen. Reduksjonstemperaturen må selvfølgelig ligge under fordampningspunktet for forbindelsene som skal reduseres og de elementære metalliske produkter som skal dannes. Metallforbindelser som fordamper ved en temperatur som ligger under temperaturene ved hvilke de reagerer med hydrogen, eller metallforbindelser hvis metallkomponenter har en slik lav fordampningstemperatur, d.v.s. kalium, natrium, litium eller lignende, kan ikke reduseres ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til en tett metallfase.

Videre er metallforbindelsen begrenset til slike materialer hvor reaksjonsproduktene utenom det elementære metall fordamper før sintring, slik at denne fraksjon elimineres fra presslegemet.

De viktigste metallforbindelser er selvfølgelig oksydene, da disse forbindelser er de som forekommer i den største mengde, og da de faktisk utgjør det stadium i hvilket metaller ofte oppnås som biprodukter ved tilvirkninger og i naturlige malmkonsentrater. Andre forbindelser som kan anvendes omfatter metallkarbider, halogenider, hydroksyder, sulfider, sulfitter etc..

Ved anvendelsen av pulvermetallurgiske fremgangsmåter på hydrogenreduserbare metallforbindelser, som for eksempel metall-oksyder, karbider osv. ble det funnet at ved normal partikkelstørrelsesfordeling (mellom 149 og 37 μ) har sinterlegemene mikroskopiske sprekker og bruddsteder så vel som en i det vesentlige dårlig overflate, hvilket beror på fordampede reaksjonsdeltagere eller bindemiddel-tilsetninger.

Avgassingsproblemet lettes i en viss grad ved meget langsom oppvarmning (av størrelsesordenen ca. 5°C pr. time) gjennom det temperaturområde innenfor hvilket avgassing inntreffer. Denne forholdsregel er tidsrøvende og er spesielt ikke ønskelig for en kontinuerlig metode som den som skal anvendes ved frem-

129666

stillingen av et produkt som for eksempel tråd.

Et generelt tettere pulver (partikler med mindre diameter) kan forventes å øke sprekkdannelsen og overflateproblemene ved avgassing, da kornene er tettere pakket sammen og gir mindre plass for avgang av de utviklede gasser. Det er imidlertid overraskende blitt funnet at når det pulverformede aggregats fraksjon med mindre diameter økes til minst 35 vekts% av den totale mengde, reduseres kanalene, sprekkenes og overflateforholdene vesentlig, hvilket er forårsaket ved avgassing, og kan for alle hensikter og formål betraktes som ikke eksisterende når prosessen tilpasses tilvirkningen av fin tråd (2,5 mm diameter eller mindre) og lignende produkter (dvs. tynnveggede rør og U-rør).

Videre er det blitt funnet at ved fremstillingen av fine tråder og lignende produkter er få eller ingen begrensninger satt ved oppvarmningshastigheten. F.eks. ble en praktisk talt fullstendig reduksjon av en av jernoksyd trukket tråd med 0,46 mm ved en temperatur på 593°C gjennomført i løpet av 5 minutter. Etter den derpå følgende sintring var tråden fri for sprekker og feil i overflaten.

Pressede og sintrede metalllegemer er av natur mindre tette enn de tilsvarende produkter av støpt metall. Uavhengig av sintringstiden eller -temperatur beholder det komprimerte metallpulver noe porøsitet som uønsket påvirker de mekaniske og fysikalske egenskaper.

I overensstemmelse med en meget kjent lære, etter hvilken metalloksyder komprimeres og før sintringen utsettes for en reducerende omgivelse, viser produktene i det vesentlige en tetthet på ca. 70% av den teoretisk mulige. Et slikt produkt har forholdsvis lave trekkeegenskaper. I motsetning til dette ble det funnet at ved anvendelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen (hvor andelen av partiklene med en størrelse på mindre enn 10 µm ved et minimum på 35 vekts% ble opp-hevet) er den oppnådde tetthet 90% eller mer, og de mekaniske egenskaper er

proporsjonalt høyere. F.eks. ble tråd fremstilt fra i det vesentlige rent jernoksyd som etter sintringen hadde en trekkstyrke på ca. 28 kp/mm² og en strekning på 10/20 %. Disse verdier er betraktelig høyere enn de som oppnås ved hittil kjente fremgangsmåter.

Ved gjennomføringen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan partikkelstørrelsen i det totale presslegemet være under 10 µm. Omkostningene for oppdelingen av partiklene til en slik størrelse er dog økonomisk sett uønsket. Dessuten er slike partikler vanskelig å håndtere. Følgelig anvendes fortrinnsvis pulveret med minst 35 vekts% av slike partikler som overskrider en diameter på 10 µm. Disse partikler kan hver ha en størrelse som er forenbar med tilvirkningen av det ønskede produkt, men normalt kan dog det totale pulver passere en sikt med maskevidde 149 µm. Hvis f.eks. pulveret er blandet med et bindemiddel og skal presses gjennom en matriseåpning for dannelsen av en fin tråd, skal diametrene for de største partikler ikke være større enn ca. 1/3 av matriseåpningens størrelse.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes for fremstilling av meget tette metall-legemer fra metall-legeringer og likeledes gjenstander av elementært metall. Presslegemer av pulver kan omfatte metallforbindelser av mer enn ett metall, og så lenge sintringstemperaturene for metallene overlapper hverandre tilstrekkelig for å tillate sintring av begge metallene under smeltepunktet for hvert av dem, kan en tett legering frembringes. F.eks. kan ikke-legerte karbonstål og legeringsstål sammenlignbare med AISI- eller SAE-typene 1040 og 4640 (0,4 C og 2,5 Ni, 0,5 Mo, 0,4 C) lett fremstilles ved sintring av reduserte metallforbindelser i en karbonholdig atmosfære. Man kan også fremstille rustfritt stål, som f.eks. 18 Cr - 8 Ni og 11 Cr - 8 Ni - 3 Mo.

En annen fordelaktig fremgangsmåte for fremstilling av metall-legemer med høy tetthet bestående av metall-legeringer ved tilpasning av fremgangsmåten etter oppfinnelsen består i å innarbeide pulver av metallelement i partikkelformede metall-

forbindelser. Fortrinnsvis blandes pulveret av metallelementet med metallforbindelsene for pressing og redusering, slik at de reduserte presslegemer kan sintres for kjøling. F.eks. kan nikkel- og/eller krompulver blandes med jernoksydpulver. Et egnet bindemiddel tilsettes derpå til den pulverformede blanding som deretter presses f.eks. til en tråd eller rør med tynne vegger. Redusering og sintring gjennomføres ved de vanlige temperaturer og i nærvær av de vanlige atmosfærer. Sintringstemperaturen må naturligvis være tilstrekkelig høy for å frembringe diffusjon av metallelementet inn i det reduserte basismetall for å frembringe legering. Det elementære metall kan imidlertid også føre til en dispersjonsforsterkning av basismetallet, f.eks. wolfram-partikler som er dispergert i en kobbermatrise.

Basismetallet vil fortrinnsvis innta minst 50 vektspersent av det sintrede produkt.

Skjønt fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen generelt kan anvendes for tilvirkning av sintrede metallgjenstander, er den av særlig betydning når den anvendes for fremstillingen av små avlange gjenstander, som f.eks. fine tråder eller rør. Tilvirkningen av disse produkter fra støpte eller smidde halvfabrikata omfatter gjentatte mekaniske reduksjoner, mellomliggende varmebehandlinger, overflatebehandling og formning bestemt til å opprettholde snevre toleranser. Ved anvendelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan tråder eller rør av ekvivalente dimensjoner fremstilles, hvis tetthet og mekaniske egenskaper - skjönt de ikke fullstendig tilsvarende de for smidde produkter - oppnå brukbare verdier for mange anvendelsesformål som er langt over de for sintrede produkter fremstilt etter kjente metoder.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er av særlig betydning når den tilpasses på de med hydrogen reduserbare oksyder av ild-ildfaste metaller, slik som wolfram og molybden. På grunn av deres høye smeltepunkter og uønskede grove kornstruktur er pulvermetallformningsteknikk i hovedsaken den eneste praktiske måte for fremstilling av metallgjenstander av disse metaller eller

deres legeringer. Disse materialer har i elementform tilbøyelighet til å oksydere allerede ved ubetydelig forhøyede temperaturer, slik at de må beskyttes under varmebehandling. Skjønt disse metaller har særdeles gode styrkeegenskaper ved høy temperatur, er de dessuten sprø og meget vanskelige å deformere mekanisk. Således er det særlig vanskelig å omdanne disse metaller til feilfrie, kompliserte, formede produkter, slik som tråd, rør eller konstruksjonsprodukter, dvs. ekstrudert I-, T-, U-profiler eller lignende. Det er imidlertid funnet at fremgangsmåten etter nærværende oppfinnelse lar seg tilpasse disse metaller, da deres frie reaksjonsenergi (eller dannelsesenergi) er mindre enn ca. +15 kcal/g-mol hydrogen ved deres reduksjonstemperatur. Således oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen en metode for omdannelse av de med hydrogen reduserbare, ildfaste metaller til tette metallgjenstander, som ikke tidligere har kunnet oppnås.

Den reduserende omgivelse kan frembringes av hvilken som helst atmosfære som gir en hydrogenkilde.

F.eks. kan en slik atmosfære bestå av rent hydrogen, krakket metan, dissosiert ammoniakk, kombinasjoner av hver av disse, kombinasjoner av en eller flere av disse gasser og andre gasser eller damper, som ikke vesentlig hindrer reduksjonen.

Faste, reduserende materialer, slik som karbon, kan anvendes i kombinasjon med den hydrogenavgivende gass bare når reaksjonskomponentene, dvs. CO og CO₂, unnviker tilstrekkelig. F.eks. kan karbon som foran nevnt være en ønsket tilsetning til oksydpulver ved fremstillingen av et sinterstål.

Pulveret blandes med et bindemiddel. Slike materialer er vanlige i pulvermetallurgien og varierer med hensyn til sin sammensetning over et utstrakt område. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ble en vandig stivelsesoppløsning og en stivelse-glyzerin-blanding anvendt med særlig hell.

For å forhindre alt for stor avgassing fra væskeandelen i et

129666

slikt bindemiddel kan det være ønskelig å oppvarme presslegemet så langt at disse væsker drives ut under reduksjonstemperaturen. Presslegemet kan derpå hurtig oppvarmes til reduksjonstemperaturen. Fortrinnsvis frembringes den reducerende atmosfære straks innen det pressede legeme utsettes for reduksjonstemperaturen. Dette kan skje ved en kontinuerlig gjennomføring av den pressede eller ekstruderte metalloksyd-bindemiddelblandingen gjennom en vanlig ovn. En hydrogenholdig atmosfære kan strömmе gjennom i motström. Da de pressede legemer först kommer i kontakt med varmen i ovnen, fordamper de flyktige bestanddeler.

När temperaturen närmere seg reduksjonstemperaturen, går metallforbindelsene over til elementært metall, og reaksjonsproduktene unnviker. De reduserte presslegemer kan deretter föres direkte til en sintringsovn.

For nærværende oppfinnelles formål og i nærværende beskrivelse er det underforstått at hvert temperaturområde, innen hvilket hydrogenreduksjon inntreffer, og sintringstemperaturene kan overlappe hverandre i en viss utstrekning. Med andre ord, en viss sintring eller fortetning kan inntreffe ved de temperaturer ved hvilke reduksjon gjennomföres, skjönt det foretrekkes at hydrogenreduksjon inntreffer ved en temperatur ved hvilken det ikke inntreffer noen sintring eller fortetning av presslegemet. Det ville være særlig uheldig å utföre reduksjon ved en temperatur hvor mer enn ca. 80% sintring eller fortetning opptrer, da innelukning av flyktige reaksjonsprodukter vesentlig vil forringe tettheten og de mekaniske egenskaper hos det sintrede produkt.

De foretrukne temperaturer ved hvilke de med hydrogen reduserbare metallforbindelser reduseres er - så vel som deres sintringstemperaturer - tilstrekkelig kjent og deres bestemmelse ligger innenfor rammen av gjennomsnitts-fagmannens viten. For eksempel er den optimale reduksjonstemperatur for jernoksyder ca. 500 til 600°C, og den foretrukne sintringstemperatur ligger på ca. 1000 til 1250°C. Den optimale reduksjonstemperatur for

kopperoksyd er ca. 300 til 425°C, og den foretrukne sintrings-temperatur ca. 850 til 1050°C. For ildfaste metallforbindelser slik som oksydene av molybden og wolfram, kan hydrogenreduksjon inntreffe innen området ca. 550 til 1100°C, mens sintrings-temperaturen er ca. 1450 til 2800°C.

Det er blitt funnet at bindemiddel i vandig oppløsning er overraskende overlegen de vanlige bindemidler når de finner anvendelse i forbindelse med reduserbare metallforbindelser. Når vanlige bindemidler, f.eks. parafiner, vaselin, kulltjære osv., anvendes for ekstrudering av tråder eller rør av små dimensjoner, viser produktene ofte sprekker i overflaten. Når vaselin anvendes som bindemiddel, kan tråden under reduseringen falle sammen under reduksjonen eller være sprø og oppsmuldbar etter sintringen.

De foretrukne bindemidler i vandig oppløsning kan bestå av hvilken som helst vandig oppløsning av et organisk materiale, som har evne til å frembringe den ønskede begynnelsesstyrke hos de pressede pulvere. Mengden av anvendt vann er ikke avgjørende og må bare avpasses slik at pulveret lar seg presse. Ved pressing av pulvere til tråd eller rør av små dimensjoner skal f.eks. så meget vann være til stede at man får en ekstruderbar plastisk masse. Vann alene gir imidlertid ingen tilstrekkelig smøring for ekstruderingen av fin tråd og gir naturligvis heller ikke noen begynnelsesstyrke til det tørkede produkt. Egnede bindemidler består av vandige oppløsninger av polymerer eller harpikser, f.eks. polyvinylalkohol, gelatin, stivelse og vegetabiliske gummioppløsninger. Det har med særlig hell vært anvendt en stivelses-vanngel. Bindemidlet tilberedes ved å blande vann og stivelse og deretter tilsette et alkali-hydroksyd i tilstrekkelig mengde for å bringe stivelsen til å gelatinere. En alternativ prosess består i å varme opp stivelse-vannoppløsningen inntil gelatinering inntreffer. Stivelse-vann gelen blandes deretter med den pulverformede metallforbindelse f.eks. jern- eller kobberoksyd, i tilstrekkelige mengder for å gjøre massen plastisk. Mengden av stivelse kan variere mellom 1/2 og 10% av vekten av metallforbindelsespulveret

129666

(uten vannet). Hvis det foretrukne maksimum (ca. 10%) overskrides, blir de sintrede produkter altfor poröst for de fleste anvendelser. En blanding som inneholder mindre enn 0,5% stivelse (tørt materiale) krever altfor stort trykk for utförelsen av den önskede ekstrudering. Det har med fordel vært anvendt ca. 6% (tørt materiale) maisstivelse.

Som foran fremholdt er den mengde vann som anvendes ved gjennomföringen av fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen ikke kritisk, men det er usannsynlig at en ekstruderbar plastisk masse kan oppnås med mindre enn ca. 8 vekts% vann, og en masse som inneholder mer enn ca. 30% vann har sannsynligvis en viskositet som er altfor lav til å kunne ekstruderes og håndteres etter ekstruderingen, for så vidt ikke altfor store mengder organisk materiale, slik som stivelse, anvendes.

De fölgende eksempler skal nærmere forklare fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

I en rekke forsök ble jernoksydpulver blandet med bindemiddel og deretter anbragt i et munnstykke og ble ekstrudert med hydraulisk trykk til 0,45 mm's tråder. Presstrykket var ca. 1050 kp/cm². Åpningen ble slik valgt at den var overdimensjonert for å ta hensyn til krypning i etterfölgende behandlingstrinn. Det ekstruderte produkt var i samtlige tilfeller en böyelig tråd av jernoksyd. Trådene ble anbragt i en atmosfæresovn (rör med 15 cm's diameter av Inconel, klokkeformet oppvarmet laboratorieovn tilvirket av Pereny Manufacturing Company of Columbus, Ohio). Ovnén ble spylt med nitrogengass og ble deretter fylt med en hydrogengassatmosfære. Trådene ble behandlet ved 593°C i hydrogengassatmosfæren (for å redusere jernoksydet) og temperaturen ble deretter öket til 1150°C (under opprettholdelse av hydrogengassatmosfæren som beskyttelsesatmosfære). Alle prøver ble holdt ved reduksjonstemperaturen i 90 minutter og ved sintringstemperaturen i 30 minutter. Bindemiddel-jernoksydsammensetningene var fölgende

22,7 g jernoksyd
 1,2 g potetstivelse
 3,0 ml vann
 3,0 ml glycerol
 3 dråper NaOH (mettet oppløsning)

Oksydkilden var et biprodukt fra den i lukket kretsløp gjennomførte klorhydrogensyrebeisningsprosess. Ved denne beisningsprosess løser klorhydrogensyre valsehud opp fra stålbåndet. Det slik dannede jernklorid sprøytes inn i en röstningsovn, hvor det reagerer under dannelsen av oksydet og regenerert HCl. Dette råmateriale kommer i det følgende til å betegnes "HCl-oksyd". Da dette materiale danner et for nærværende ikke anvendt biprodukt, er det meget billig og lett tilgjengelig. Det består av ca. 99% Fe_2O_3 med forskjellige sporforurensninger. Den erholdte tråd oppviste sprekker. Det ble funnet at vaskning av HCl-oksydet i kokende vann forbedret trådens egenskap i sintret tilstand noe. Disse verdier var fremdeles utilfredsstillende, skjönt bedre enn egenskapene hos det ubehandlede oksyd. I tabell 1 angis noen representative verdier for tråd som er fremstilt med de vaskede oksydprøver.

Tabell 1

Trekkholdfasthetsegenskaper hos tråd
 fremstilt av vaskede oksydprøver i sintret
 tilstand.

Prøve	Diameter mm	Belastning kp	Trekkbruddgrense kp/cm ²	Forlengelse %
1	0,305	1,11	1460	0
2	0,307	0,91	1180	0
3	0,305	1,09	1440	1,0
4	0,307	1,36	1780	3,0
5	0,305	1,18	1550	1,4
6	0,305	1,06	1400	2,0
7	0,310	1,09	1400	0,6
8	0,307	1,20	1560	1,4

Noe HCl-oksyd ble malt i 15 timer i en kulemølle som innvendig var kledt med wolframkarbid, under anvendelse av wolframkarbid-kuler. Malingen ble utført i våt tilstand med anvendelse av vann som bærer. Etter at det malte oksyd var tørket ble det blandet med glycerol-potetstivelsesbindemiddel som tidligere beskrevet og ekstrudert til tråd. Den ekstruderte tråd viste seg å være meget jevn og hadde god råholdfasthet. Når tråden ble redusert og sintret som tidligere beskrevet, var den erholdte tråd jevn, blank og duktil. Trekkholdfasthetsprøver utført på prøver av denne tråd ga de i tabell 2 gjengitte verdier.

Tabell 2

Trekkholdfasthetsegenskaper hos tråd
fremstilt av fuktig kulemalt HCl-oksyd

Prøve	Diameter mm	Belastning kp	Trekkbruddgrense kp/cm ²	Forlengelse %
1	0,282	2,67	4130	4,8
2	0,282	3,35	5180	10,0
3	0,282	3,62	5600	16,0
4	0,282	2,90	4480	4,0
5	0,282	3,49	5390	11,4
6	0,282	2,72	4200	4,0
7	0,282	3,62	5600	20,4
8	0,282	2,90	4480	6,4
9	0,282	2,63	4060	4,0
10	0,287	3,40	5100	9,0
11	0,282	2,04	3150	1,4
12	0,270	2,54	3730	2,0

En undersøkelse av mikrostrukturen hos en prøve av denne tråd viste en fin kornstørrelse, meget lav porøsitet og ingen tegn til sprekker.

Jerntråd har en trekkholdfasthet på ca. 2660 kp/cm², mens de i tabell 2 angitte prøver hadde trekkholdfastheter som var nesten to ganger så høye. Det ble senere funnet at den særdeles høye

trekkholdfasthet delvis berodde på en wolframkarbiddispersjon stammende fra kulemalingen.

EKSEMPEL 2

Det ble utført forskjellige forsøk for å finne ut om det består begrensninger med hensyn til oppvarmningshastigheten ved begynnelsen av reduksjonen. Den eneste begrensning ble funnet for bindemiddel med vesentlige andeler med flyktige bestanddeler. Det anbefaler seg å oppvarme presslegemene i kort tid knapt over kokepunktet, før det utsettes for den høye reduksjonstemperatur. Etterat de flyktige bestanddeler for bindemiddelet er fjernet, består ingen begrensninger mer med hensyn til oppvarmningshastigheten.

EKSEMPEL 3

En rekke forsøk ble gjennomført for å bestemme de minste reduksjons- og sintringstider som kunne anvendes for fremstilling av god tråd. Da det ved anvendelse av maisstivelsesbindemidlet ikke var noen begrensning med hensyn til oppvarmningshastigheten for den usintrede tråd ble forsøkene gjennomført på følgende måte.

Maisstivelse danner ved tilsetning av vann en melkelignende suspensjon. Ved tilsetning av en liten mengde mettet natronlutopløsning forandrer blandingen av maisstivelse og vann seg til en klar høyviskøs substans. Denne substans ble blandet med jernoksyd og deretter ekstrudert til tråder, see eks. 1. Disse ble anbragt i den kolde sone i hydrogengassatmosfære-ovnen og denne ble bragt til reduksjonstemperaturen 593°C . Når ovnen oppnådde denne temperatur, ble trådene hurtig ført inn i den varme sone og holdt der i en forutbestemt tid. Trådene ble deretter trukket tilbake til den kolde sone og ovnstemperaturen forhøyet til sintringstemperaturen 1150°C . Trådene ble atter innført i den varme sone og holdt der i en ytterligere tidsperiode, hvorefter de ble trukket tilbake til den kolde sone og ovnen avstengt. Etter prøvning av et antall forskjellige tidskombinasjoner var de beste tider: 5 minutters reduksjon og 5 minutters sintring.

129666

Anvendelsen av 5 minutters reduksjon og 5 minutters sintring ga bedre trekkholdfasthetsegenskaper, fordi en kort sintringstid ga finere kornstørrelse enn de lengere sintringstider. I tabell 3 angis visse trekkholdfasthetsegenskaper for tråd som var fremstilt av det oksyd som ble kulemøllemalt i tre timer med stålkuler. Disse tråder ble redusert 5 minutter og sintret 5 minutter.

Tabell 3

Trekkholdfasthetsegenskaper hos tråd
som ble redusert og sintret over korte
tidsperioder

Prøve	Diameter mm	Belastning kp	Trekkbruddgrense kp/cm ²	Forlengelse %
1	0,407	3,89	2870	16,0
2	0,407	3,81	2800	8,0
3	0,407	3,98	2940	18,5
4	0,407	3,67	2720	7,0

EKSEMPEL 4

Kobbertråd fremstilt av oksyd med anvendelse av samme fremgangsmåte som anvendes ved tilvirkning av jertråd, med bare temperaturene endret for å tilpasse dem til det mer lavt-smeltende metall. Kobberoksyd (CuO), teknisk rent, ble kulemøllemalt i wolframkarbidkulemølle i 8 timer. Dette ble gjort for i den hensikt å innføre en dispersjon av wolframkarbid. Et glycerol-potetstivelsesvannbindemiddel ble anvendt. Blandingen ekstruderte meget lett. Trådene ble deretter redusert ved 371°C i 90 minutter og sintret ved 982°C i 60 minutter i hydrogengass. Etter avkjøling hadde tråden en diameter på 0,38 mm og var meget glinsende. Den kunne bøyes til en trang sløyfe uten å bryte, hvilket viste høy tøybarhet. Wolframinnholdet viste seg å være i området 3 - 10% ved spektrografisk analyse. Den sintrede tråd ble deretter underkastet 40% koldtrekning til ca. 0,225 mm diameter. Den del av den

trukne tråd ble oppvarmet til 427°C i 15 minutter for å bestemme om tråden skulle glödes og mykne ved denne temperatur. I tabell 4 angis de erholdte trekkholdfasthetsegenskaper.

Tabell 4

Trekkholdfasthetsegenskaper hos
kobbertråd

Tilstand	Prøve	Diameter mm	Belastning kp	Trekkbrudd- grense kp/cm ²	Forlen- gelse %
Sintret	1	0,38	3,12	2730	21
	2	0,38	3,26	2920	16,5
	3	0,38	3,17	2770	24
			Middelv.	2780	20,5
Trukket 40%	1	0,22	1,86	4830	1,0
	2	0,22	1,68	4350	1,0
	3	0,22	1,81	4720	0,5
			Middelv.	4630	0,8
Trukket 40% og opp- varmet 15 min ved 427°C	1	0,22	1,68	4350	3,0
	2	0,22	1,41	3650	14,5
	3	0,22	1,45	3730	11,0
			Middelv.	3910	9,5

Trekkbruddgrensen for glödet rent kobber som er fremstilt konvensjonelt er ca. 2240 kp/cm^2 og etter 40%'s smiing er den ca. 3500 kp/cm^2 . Wolframkarbidet ga noen dispersjonshærdning og ga unngåelse av omkrystallisasjon (glödning). En undersøkelse av mikrostrukturen påviste at ingen omkrystallisasjon hadde inntruffet. I rent kobber inntreffer omkrystallisasjon ved ca. 205°C .

EKSEMPEL 5

Kobberoksydpulver av reagenskvalitet ble blandet med maisstivelsesbindemiddel og ekstrudert til 0,45 mm's tråd, samt ble underkastet varmebehandling og sintring på den i eksempel 4 beskrevne måte. Pulveret var CuO av reagenskvalitet med følgende siktanalyse.

129666

18

<u>Mesh</u>	<u>Vekt (g)</u>	<u>%</u>
+200	6,864	23,0
-200/+270	6,987	23,4
-270/+325	5,927	19,9
-325/+400	2,585	8,7
-400	7,475	25,0

Med meget nøyaktig regulering av bindemiddelinnholdet kunne dette pulver ekstruderes, men det sintrede ikke riktig. Tettheten var lav. Fraksjonene +200 og +270 ble deretter siktet bort og tråd ble fremstilt av det gjenværende pulver. Resultatene var de samme som tidligere med den sintrede tetthet lav. Deretter ble kulemøllemalt oksyd satt til tre prøver av oksyd av reagenskvalitet for å øke fraksjonen av -325 mesh totalt til 40%, 50% og 60%. Trådene ble merkbart forbedret for hver økning i prosentinnhold av -325 til 60%, -325-prøven ga meget god tråd, like god som den som var fremstilt av det 100%'s kulemøllemalte oksyd. Siktanalysen for 60%, -325-prøven var følgende:

<u>Mesh</u>	<u>%</u>
-200	13,8
-200/+270	14,1
-270/+325	11,9
-325/+400	5,2
-400	54,7

Av den totale ovenstående vekt var 39,6% kulemøllemalt oksyd, som hadde få om i det hele tatt noen partikler med en diameter over 10 mikron. Partikkelstørrelsesfraksjoner som var siktet fra oksyd av reagenskvalitet, som ikke var blitt underkastet kulemøllemaling, ble veiet opp og kombinert på nytt for å gi en størrelsesfraksjonsfordeling identisk med den ovenstående. Her var størstedelen av partiklene i -400 mesh-fraksjonen partikler på 25-35 mikron. Således inneholdt prøven en relativt liten prosentandel partikler under 25 mikron. Denne prøve ga ikke noen god tråd. Den var meget lik all den andre tråd som

var fremstilt fra oksydet uten noen kulemöllemling. En mikroundersökelse viste mange sprekker og kanaler og en dårlig overflatetilstand.

EKSEMPEL 6

WO₃, teknisk rent, ble kulemöllemlt i wolframkarbidkulemöllekvern i 8 timer. Coulter-Z_a-feilmålinger viste at WO₃ hadde en middelpartikkelstørrelse under 0,5 μ. Trådene ble ekstrudert både av det kulemöllemlte oksyd og av noen som var tatt direkte fra reagensboksen. Potetstivelse-glycerolbindemiddel ble anvendt i følgende mengder:

22,7 g WO₃
0,4 g stivelse
1,0 ml vann
1,0 ml glycerol
1 dråpe NaOH (mettet opplösning)

Trådene ekstruderte meget godt fra denne blanding.

En vanskelighet med wolfram er at det i den glödede tilstand er meget sprøtt ved romtemperatur.

Trådene ble redusert i en time med hydrogengass ved 815°C og sintret i en time med hydrogengass ved 1190°C. Trådene vist seg å være reduserte til metall, men var meget sprø. En liten mengde av tråden ble anbragt i et alundumskip og sintret med hydrogengass i en time ved 1482°C. Tråden ville fremdeles betraktes som sprø etter denne behandling, skjönt den ikke var så sprø som tidligere.

EKSEMPEL 7

Kobberoksydpulver ifølge eksempel 4 med 39,7 vekts% kulemöllemlte partikler (få eller ingen over 10 mikron i diameter) ble fremstilt til tråd av varierende diameter på følgende måte:

En stor munnstykkbeholder for ekstrudering med 6 cm's indre diameter ble fremstilt med flere munnstykkinnsetser. I løpet

129666

av dette arbeide viste det seg at for å oppnå en sprekkfri tråd skulle utløpsåpningen med konstant diameter hos munnstykket fortrinnsvis ha flere diameters lengde. Når åpningen ble gjort tilstrekkelig lang ble tråder opp til 6 mm's diameter ekstrudert uten vanskelighet. Tetningsmålinger hos tråder med flere forskjellige diametre ble utført. Resultatene er angitt i den etterfølgende tabell

Tabell 5

Ekstrudert diameter mm	Sintret diameter mm	Tetthet g/ml	Prosent av teo- retisk tetthet
0,475	0,30	7,37	94,5
3,13	2,00	7,06	90,6
4,68	3,02	7,43	95,3
6,25	4,02	7,30	93,7

En mikroundersøkelse viste at all tråd var av god kvalitet uten noen erkjennbare sprekker eller utillatelige overflatebetingelser.

EKSEMPEL 8

Under anvendelse av jernoksydpulver som var blitt malt 1/2 time og 3 timer i kulemölle, ble en rekke ekstruderingsforsøk gjennomført, hvorved bindemiddelsammensetningen og bindemiddelinhold ble variert. Det ble ekstrudert tråder med 0,4064 mm's diameter; de ble redusert i hydrogenatmosfære i 10 minutter ved 593°C og sintret ytterligere 10 minutter ved 1147°C. De forskjellige bindemidler omfattet parafin, polyvinylalkohol, naturlig vaselin og maisstivelse. Forsøkene ga at bindemiddel på vannbasis er å foretrekke selv om noen andre bindemidler ga tilstrekkelige resultater.

EKSEMPEL 9

I kulemöllen malt HCl-oksyd ble blandet med krom, nikkel, kromoksyd (Cr_2O_3) og nikkeloksyd (Ni_2O_3). Blandingen ble ekstrudert (0,4064 mm diameter), redusert (593°C, 10 minutter, i hydrogen)

og sintret 1147°C , 10 minutter), som i eksempel 8. Med unntagelse av jernoksyd-krom-prøven ga alle blandinger utmerket tråd. Ved prøven med mindre gode resultater forble krommet delvis uoppløst; tråden var porøs.

EKSEMPEL 10

Et ekstruderingsmunnstykke ble utformet for fremstilling av ekstruderte rør med en ytre diameter på 2,88 mm og en indre diameter på 1,55 mm. Disse dimensjoner var beregnet for å reduseres til 1,82 mm henholdsvis 0,98 mm etter reduksjons- og sintringstrinnene. En munnstyksbeholder med en kapasitet på ca. 300 g av jernoksydet ble anvendt.

En hydraulisk hånddrevet presse med en kapasitet på 75 tonn ble anvendt for ekstruderingen. Beholderen ble anvendt i vertikal stilling og det ekstruderte rør ble tatt vare på manuelt under munnstykket og ble anbragt på en plan flate.

Jernoksydpastaen (bindemiddel/mykningsmiddel) var følgende:

200 g	Fe_2O_3
35 ml	{ 0,6 g maisstivelse
	{ 4,5 ml vann (destillert)
	{ 4,0 dråper NaOH (mettet oppløsning)

Blandingen ble tilberedt ved at maisstivelsen ble løst i det destillerte vann og natriumhydroksydoppløsningen deretter til-satt. Ved tilsetningen av hydroksydet ble en tykk pastalig-nende substans dannet, som på sin side ble satt til jernoksydet.

Alt røret ble ekstrudert ved anvendelse av den foran beskrevne presse og munnstyksbeholder. Forskjellen i veggtykkelse mellom enkelte ekstruderte rør varierte fra 0,02 - 0,117 mm.

Det ekstruderte rør hadde tilstrekkelig råholdfasthet, slik at det kunne fjernes fra bunnen av beholderen i lengder på ca. 45 til 60 cm og ble anbragt på en plan flate.

129666

En total belastning innen området 11 til 31 tonn (497 til 1400 kp/cm²) var nødvendig for å ekstrudere blandingen.

Det ekstruderte rør ble redusert til 593°C og sintret ved 1150°C i en hydrogengassatmosfære.

Det sintrede rør var tilstrekkelig tøylig for å kunne bøyes til U-form uten å sprekke. Overflatetilstanden var utmerket.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av i det vesentlig av metall henholdsvis legering bestående gjenstander med høy tetthet, særlig 90% av den teoretiske tetthet og mer, hvor pulverformede metallforbindelser blandes med et bindemiddel og blandingen presses, presslegemene oppvarmes til en tilstrekkelig temperatur for mest mulig fullstendig fordampning av bindemiddelet og behandles reduserende i hydrogen og sintres, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallforbindelsene med en fri reaksjonsenergi med hydrogen ved under 15 kilokalorier pr. gramatom hydrogen ved dannelsen av elementært metall blandes med bindemiddelet idet minst 35 vekts% av metallforbindelsespartiklene har en diameter på under 10 μ m.

2. Fremgangsmåte etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at presslegemene behandles reduserende i en karbonholdig atmosfære.

3. Fremgangsmåte etter krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at som metallforbindelser anvendes i det minste et metall fra gruppen jern, kobolt, nikkel, kobber, molybden, wolfram, krom, niob og tantal.

4. Fremgangsmåte etter et av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallforbindelsene anvendes i form av i det minste et oksyd av jern, kobolt, nikkel, kobber, molybden og wolfram, et klorid av jern, krom, niob og tantal og et sulfid av kobber og jern.
5. Fremgangsmåte etter krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at jernoksyd reduseres ved en temperatur mellom 500 og 650°C og sintres ved en temperatur mellom 1000 og 1250°C.
6. Fremgangsmåte etter krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at kobberoksyd reduseres ved en temperatur mellom 300 og 425°C og sintres ved en temperatur mellom 850 og 1050°C.
7. Fremgangsmåte etter krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at i det minste et oksyd av wolfram og molybden reduseres ved en temperatur mellom 550 og 1100°C og sintres ved en temperatur mellom 1450 og 2800°C.
8. Fremgangsmåte etter et av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at presslegemene ekstruderes før den reduserende behandling.

56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 51403
Britisk patent nr. 732618 (40b25)
U.S. patent nr. 1040699 (75-200), 2598796 (75-214)
W.D. Jones: Fundamental Principles of Powder Metallurgy, 1960, siden 349-351, 376 og 956-958
P. Schwarzkopf: Powder Metallurgy, 1947, s. 23-24 og 104-105
A.R. Poster: Handbook of Metal Powders, 1966, side 14