



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 695 421 A5**

(51) Int. Cl.: **C22C 14/00** (2006.01)
C22C 29/00 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 01108/02

(22) Anmeldedatum: 27.06.2002

(30) Priorität: 28.06.2001 JP 2001-197520

(24) Patent erteilt: 15.05.2006

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.05.2006

(73) Inhaber:
Kyocera Corporation,
6, Takeda Tobadono-cho, Fushimi-ku
Kyoto 612-8501 (JP)

(72) Erfinder:
Shinichi Hayashi, Kagoshima 895-0211 (JP)
Minoru Nakasuga, 895-0211 Kakosima (JP)

(74) Vertreter:
Hans Ulrich Seifert,
Graf, Seifert & Partner Forchstrasse 452 Postfach 372
8029 Zürich (CH)

(54) **Gesinterte Legierung und Verfahren zur Herstellung derselben.**

(57) Eine erfindungsgemässe gesinterte Legierung weist die folgende Zusammensetzung auf: 45 bis 75 Gew.-% Titannitrid, 7.5 bis 25 Gew.-% Titankarbid, 1 bis 10 Gew.-% Chrom aus der Umwandlung von Chromkarbid, 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdän aus der Umwandlung von Molybdänkarbid, und 5 bis 20 Gew.-% Nickel. Eine solche Legierung weist eine hohe Korrosionsfestigkeit und einen hochglänzenden Farbton im Bereich von silver-purpur und silber-rosa auf.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft gesinterte Legierungen, wie sie bei der Herstellung abriebfester Materialien verwendet werden, insbesondere bei der Herstellung von Zierstoffen, die einen schönen Farbton aufweisen, beispielsweise für Uhrengehäuse, Broschen, Halsketten, Medaillen, Knöpfe usw., oder Wandbekleidungen und diverse Materialien zur Verwendung in der Küche, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] Gesinterte Legierungen bestehend aus einer harten Phase, die Titannitrid enthält, und aus einer Verbindungsphase, die Hilfsstoffe zur Sinterung wie Kobalt, Chrom, Nickel, Titan und Zirkon enthält, und zur harten Phase dazugegeben wird, sind im Allgemeinen bekannt.

[0003] Solche gesinterte Legierungen werden häufig als abriebfeste Stoffe und als Zierstoffe eingesetzt, da sie einen goldenen Farbton besitzen und ausgezeichnete Härte- und Festigkeitswerte aufweisen.

[0004] Häufig wird bei Zierstoffen (z.B. bei Uhrengehäusen) eine gesinterte Legierung verwendet, die aus Titannitrid als Hauptbestandteil zusammen mit 4 Gew.-% Chrom, 1 Gew.-% Kobalt und 5 Gew.-% Nickel besteht (cf. JP-Publikation No.5 311 311). Der Grund dafür ist, dass diese gesinterte Legierung einen Helligkeitsindexwert von $L^*=24$, $a^*=-0.3$ und $b^*=15$ in dem $L^*-a^*-b^*$ Farbsystem, welches in einem Farbmessgerät gemessen wird, aufweist. Dieser Farbton ist golden. Zusätzlich weist dieses Material ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf, z.B. eine Biegefestigkeit von 90kgf(s)/mm^2 ($\text{kgf} = \text{kilogramm-force}$) und eine Vickershärte von 1380.

[0005] Da die Hilfsstoffe zur Sinterung, die in der oben beschriebenen Legierung enthalten werden, aus metallischen Elementen bestehen, neigt die Korrosion der metallischen Komponenten in der gesinterten Legierung dazu sich auszubreiten. Diese Korrosion und die damit verbundenen nachteilhaften Farbveränderungen der gesinterten Legierung werden insbesondere durch Schweiß verursacht, und führen dazu, dass der Farbton und die Materialeigenschaften verschlechtert werden.

[0006] Darüber hinaus ist die Benetzbarkeit der eine Verbindungsphase bildenden Sinterungshilfsstoffe mit Titannitrid ungenügend, was dazu führt, dass viele Öffnungen an der Kristalloberfläche und insbesondere an den Korngrenzen entstehen. Dies verhindert, dass eine spiegelglatte Oberfläche grossflächig erzeugt werden kann, auch wenn die Oberfläche einem Spiegelpoliturverfahren unterzogen wird.

[0007] Hauptaufgabe der Erfindung ist es, eine gesinterte Legierung zu schaffen, die eine hervorragende Korrosionsfestigkeit aufweist, und deren Oberfläche spiegelglatt poliert werden kann und einen hochglänzenden Farbton, sowohl silber-purpur als auch silber-rosa, aufweist.

[0008] Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, um eine gesinterte Legierung herzustellen, die eine hervorragende Biegefestigkeit und Korrosionsfestigkeit aufweist.

[0009] Eine gesinterte Legierung nach dieser Erfindung besteht aus 45 bis 70 Gew.-% Titannitrid, 7.5 bis 25 Gew.-% Titankarbid, 1 bis 10 Gew.-% Chrom aus der Umwandlung von Chromkarbid, 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdän aus der Umwandlung vom Molybdänkarbid und 5 bis 20 Gew.-% Nickel, wobei das Titannitrid und das Titankarbid eine harte Phase bilden und Chrom, Molybdän und Nickel eine Verbindungsphase bilden.

[0010] Die Legierung nach dieser Erfindung sollte vorzugsweise Helligkeitsindexwerte des $L^*-a^*-b^*$ Farbsystems, gemessen in einem Farbmessgerät, von $L^*=65-69$, $a^*=4-9$ und $b^*=5-16$ aufweisen.

[0011] Die Legierung nach dieser Erfindung sollte vorzugsweise θ -Werte so aufweisen, dass die Bedingung $0.01 < 2\theta - 2\theta' < 1$ erfüllt ist, wobei 2θ der Standardwinkel des ersten Maximums für Titannitrid bei der Röntgenstrahlbeugung ist, und $2\theta'$ der Winkel des ersten Maximums bei der Röntgenstrahlbeugung für das Titannitrid in der obengenannten gesinterten Legierung ist.

[0012] Ausserdem sollte der Porositätsgrad der Legierung nach der Erfindung, spezifiziert in der Norm ANSI/ASTM B 276-54, vorteilhaft in der Klasse A-2 oder höher liegen.

[0013] Die erfindungsgemässe gesinterte Legierung wird in folgenden Schritten hergestellt: Zuerst wird ein Rohmaterialpulver in einer vorgegebenen Form gepresst, dann wird der geformte Grünkörper auf einen Träger gelegt, welches aus Aluminiumoxid oder Molybdän besteht und bei einer Temperatur von 1300 bis 1600°C und unter Vakuum bei einem Druck zwischen 0.00133 und 13.3 Pa gebrannt.

[0014] Die erfindungsgemässe gesinterte Legierung weist eine bessere Benetzbarkeit zwischen der harten Phase und der Verbindungsphase auf, da die gesinterte Legierung 45 bis 75 Gew.-% Titannitrid und 7.5 bis 25 Gew.-% Titankarbid als eine harte Phase und aus 1 bis 10 Gew.-% Chrom aus der Umwandlung von Chromkarbid, 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdän aus der Umwandlung von Molybdänkarbid und 5 bis 20 Gew.-% Nickel als eine Verbindungsphase, wie oben erwähnt, enthält. So kann eine gesinterte Legierung erzeugt werden, welche hervorragende Eigenschaften hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Härte aufweist, welche einen kräftigen Farbton aufweist und deren Oberfläche spiegelglatt poliert werden kann.

[0015] Ausserdem liegen die Helligkeitsindexwerte nach dem $L^*-a^*-b^*$ Farbsystem der erfindungsgemässen gesinterten Legierung, gemessen mit einem Farbmessgerät, im Bereich $L^*=65-69$, $a^*=4-9$, und $b^*=5-16$.

[0016] Dazu weist die erfindungsgemässe gesinterte Legierung einen glänzenden Farbton zwischen silber-purpur und silber-rosa auf, wenn die Bedingung $0.01 < 2\theta - 2\theta' < 1$ erfüllt ist, wobei 2θ der Standardwinkel des ersten Maximums bei der Röntgenstrahlbeugung für Titannitrid und wobei $2\theta'$ der Winkel des ersten Maximums bei der Röntgenstrahlbeugung für das Titannitrid in der obenerwähnten gesinterten Legierung ist.

[0017] Darüber hinaus weist die erfindungsgemässe gesinterte Legierung wenig Hohlräume auf, weshalb eine spiegelglatte Oberfläche mit einem kräftigen Farbton erzeugt werden kann, weil der in ANSI/ASTM B 276–54 spezifizierte Porositätsgrad der gesinterten Legierung in der Klasse A-2 oder höher liegt.

[0018] Das erfindungsgemässe Verfahren, um eine gesinterte Legierung herzustellen, sieht vor, ein Rohmaterialpulver in eine vorgegebene Form zu pressen und den dadurch hergestellten Grünkörper zu brennen, und wird dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Grünkörper auf einen aus Aluminiumoxid oder Molybdän bestehenden Träger gelegt wird und bei einer Temperatur von 1300–1600°C und unter Vakuum bei einem Druck von 0.00133–13.3 Pa gebrannt wird. Die so erzeugte gesinterte Legierung besitzt eine feine Struktur, die aus einer harten Phase und einer Verbindungsphase besteht und eine hervorragende Biegefestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweist.

[0019] Andere Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung deutlich.

[0020] In Fig. 1 wird das aus der Röntgenstrahlbeugungsanalyse gemessene Spektrum der erfindungsgemässen gesinterten Legierung dargestellt.

[0021] Die erfindungsgemässe gesinterte Legierung enthält als harte Phase 45 bis 75 Gew.-% Titanitrid und 7.5 bis 25 Gew.-% Titankarbid und als Verbindungsphase 1 bis 10 Gew.-% Chrom aus der Umwandlung von Chromkarbid und 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdän aus der Umwandlung von Molybdänkarbid und 5 bis 20 Gew.-% Nickel jeweils von der gesamten Menge.

[0022] Wenn der Anteil an Titanitrid 45 bis 75 Gew.-% beträgt, kann eine hohe Härte und eine hohe Festigkeit der gesinterten Legierung erreicht werden und kann deren Oberfläche spiegelglatt poliert werden. Darüber hinaus kann eine ausreichende Benetzung mit der Verbindungsphase erreicht werden, wenn der Anteil an Titankarbid 7.5 bis 25 Gew.-% beträgt. Dies führt dazu, dass die Bildung von Poren im Material verhindert werden kann und dass die Oberfläche der gesinterten Legierung glatt poliert werden kann, wobei sie einen glänzenden Farbton im Bereich von purpur bis rosa zeigt. Das oben erwähnte Titanitrid und Titankarbid kann in Form von Titankarbonitrid (TiCN) im Material existieren.

[0023] Ausserdem wird die Benetzbarkeit mit den in anderen Verbindungsphasen vorhandenen Metallen verbessert, und eine hohe Korrosionsfestigkeit erreicht, wenn der Anteil an Chrom aus der Umwandlung vom Chromkarbid im Bereich 1 bis 10 Gew.-% der gesamten Menge liegt. Dabei kann eine rötliche Färbung des gesinterten Körpers verhindert werden, und der Farbton kann eingestellt werden.

[0024] Es ist vorteilhaft, wenn der Anteil an Chrom aus der Umwandlung aus Chromkarbid 5 bis 7 Gew.-% der gesamten Menge beträgt, da dabei die Benetzbarkeit mit Titanitrid optimal wird.

[0025] Darüber hinaus wird die Sinterbarkeit weiter verbessert, wenn der Anteil an Molybdän aus der Umwandlung von Molybdänkarbid 0.1 bis 5 Gew.-% und insbesondere bei 0.1 bis 3% Gew.-% der gesamten Menge liegt.

[0026] Chrom und Molybdän werden in Form von Karbiden bei der Mischung der Rohmaterialien dazugegeben, wobei ein Teil davon als Verbindungsphase dient. Das heisst, es wird angenommen, dass eine bei der Rohmaterialmischung hinzugefügte kleine Menge von Titanoxid beim Verbacken sich in Titankarbid oder Kohlendioxid verwandelt, wobei diese mit dem im Chromkarbid oder im Molybdänkarbid enthaltenen Kohlenstoff Verfahren reagiert, und wobei ein Teil des Chromkarbids oder Molybdänkarbids zu einer Verbindungsphase wird. Das Titanoxid wird hinzugefügt, um den freien Kohlenstoff im Material zu eliminieren. Für das Chromkarbid wird vorteilhafterweise im Allgemeinen eine Zusammensetzung Cr_3C_2 verwendet, jedoch können auch die Zusammensetzungen Cr_7C_3 oder Cr_{23}C_6 entweder alleine oder zusammen verwendet werden.

[0027] Darüber hinaus werden die Benetzbarkeit und Sinterbarkeit verbessert, wenn der Anteil an Nickel 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 10 bis 16 Gew.-% der gesamten Menge beträgt. Dabei zeigt der gesinterte Körper eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Das Nickel wird in Form von feinen Metallteilchen bei der Rohmaterialmischung hinzugefügt. Während der Bildung der feinen Struktur des Materials bewirkt das Nickel eine verbesserte Benetzbarkeit der harten Phase und der Verbindungsphase und eine erhebliche Verringerung der Anzahl Poren und Hohlräumen in der gesinterten Legierung.

[0028] Die mit der oben erwähnten Zusammensetzung gesinterte Legierung weist sowohl einen silber-hellpurpuren Farbton als auch einen silber-zartrosa Farbton auf. Im Hinblick auf die Oberfläche der gesinterten Legierung nach einer spiegelglatten Politur liegen die mit einem Farbmessgerät gemessenen Werte des nach JIS Z 8730 spezifizierten $L^*a^*b^*$ Farbsystems mit Vorteil im Bereich $L^*=65\text{--}69$, $a^*=4\text{--}9$ und $b^*=5\text{--}16$. Unter den vom Farbmessgerät erfassten Messgrössen entspricht L^* der Spiegelungsfähigkeit (Helligkeit) und führt bei einem hohen Wert zu einer guten Helligkeit. Wenn der Wert von a^* in Plus-Richtung (+) erhöht ist, so wird der rote Farbton verstärkt, und wenn sich dieser Wert in negativer (–) Richtung stark verschiebt, so wird der grüne Farbton verstärkt.

[0029] Wenn der Wert von b^* in Plus-Richtung (+) erhöht ist, so wird der gelbe Farbton verstärkt, und wenn sich dieser Wert in negativer (–) Richtung stark verschiebt, so wird der blaue Farbton verstärkt.

[0030] Daher weist die erfindungsgemässe gesinterte Legierung einen hochglänzenden, sowohl silber-hellpurpur als auch silber-zartrosa Farbton auf. Dadurch unterscheidet sich der Farbton der erfindungsgemässen Legierung vom goldenen Farbton der herkömmlichen gesinterten Legierungen, welche Titanitrid als Hauptbestandteil enthalten.

[0031] Es wird angenommen, dass die Entstehung von einem solchen Farbton auf die Reaktion eines Teils des Titanitrids mit dem Titankarbid zurückzuführen ist, um Titankarbonitrid zu bilden. Obwohl Titankarbonitrid einen schwarz-braunen Farbton mit metallischem Glanz aufweist, besitzt die gesinterte Legierung einen Farbton, der sehr stark vom Zusammensetzungsverhältnis des Titanitrids und des Titankarbids und von den Bedingungen des Brennprozesses usw.

abhängig ist. Deshalb kann der Farbton durch eine Veränderung dieser Bedingungen innerhalb eines grossen Bereiches eingestellt werden.

[0032] Die obengenannte Grösse $L^* - a^* - b^*$ kann mit Hilfe der folgenden Messgeräte und Einstellungen bestimmt werden:

Messgerät: Farbspektrummessgerät (Colorimeter) Typ: CM-3700D – erhältlich bei Minolta Co., Ltd
Lichtquelle: D65
Wellenlängenbereich: 360 bis 740 nm
Blickfeld: 10°
Auflicht: möglich (SCI)

[0033] Es ist für die erfindungsgemässe gesinterte Legierung erwünscht, dass der Winkel des ersten Beugungsmaximums $2\theta'$ bei der Röntgenstrahlbeugung von Titanitrid die folgende Bedingung erfüllt: $0.01 < 2\theta - 2\theta' < 1$, wobei 2θ der Standardwinkel des ersten Beugungsmaximums von Titanitrid ist.

[0034] Die Einzelheiten der Röntgenstrahlbeugungsmessung sind folgende: Der Standardwinkel des ersten Beugungsmaximums 2θ von Titanitrid, gemessen in einem Behälter aus Kupfer, beträgt 45.592° und wurde den Röntgenstrahlbeugungsdaten der JCPDD-ICDD (Japanese Committee on Powder Diffraction Data – International Centre for Diffraction Data) entnommen. Hingegen beträgt der Winkel des ersten Beugungsmaximums $2\theta'$ des in der erfindungsgemässen Legierung enthaltenen Titanitrids (dargestellt in Fig. 1) 42.48°. Die Zusammensetzung der erfindungsgemässen Legierung ist: Titanitrid: 60.2 Gew.-%, Titankarbid: 15.8 Gew.-%, Chromkarbid: 5.1 Gew.-%, Molybdänkarbid: 0.5 Gew.-% und Nickel: 17.2 Gew.-%. Der Winkel $2\theta'$ ist klein im Vergleich mit dem obenerwähnten Standardwinkel 2θ .

[0035] Es wird angenommen, dass der Winkel des ersten Beugungsmaximums $2\theta'$ vom Titanitrid in der gesinterten Legierung klein wird, weil ein Teil des Titanitrids mit dem Titankarbid reagiert, um Titankarbonitrid zu bilden. Eine spiegelglatte Oberfläche, deren Farbton entweder silber-purpur oder silber-rosa ist, kann erzielt werden, wenn der Winkel des ersten Beugungsmaximums $2\theta'$ des obenerwähnten Titanitrids im Bereich $41.592^\circ < 2\theta' < 42.582^\circ$ liegt.

[0036] Die Einstellungen des Brennprozesses können wie unten beschrieben so verändert werden, dass die gesinterte Legierung, die den obengenannten Winkel des Beugungsmaximums aufweist, erzeugt werden kann. Ausserdem können sich die Messwerte bei der obenerwähnten Analyse der Röntgenstrahlbeugung in Abhängigkeit von den Messbedingungen, der Kristallorientierung usw. verändern, wie das aus den Röntgenstrahlbeugungsdaten des JCPDD-ICDD (Japanese Committee on Powder Diffraction Data – International Centre for Diffraction Data) ersichtlich ist.

[0037] Darüber hinaus ist es wünschenswert, dass der Porositätsgrad der obenerwähnten gesinterten Legierung in der Klasse A-2 oder höher liegt, wie in der Norm ANSI/ASTM B 276-54 spezifiziert. Bei einem niedrigeren Porositätsgrad als demjenigen der Klasse A-2 kann keine Oberfläche mit einem kräftigen Farbton nach dem Politurverfahren erzielt werden. Damit ein Porositätsgrad der Klasse A-2 oder höher erreicht wird, wird der Anteil der Verbindungsphase erhöht, indem die Brenntemperaturen höher eingestellt werden.

[0038] Die obenerwähnte Norm ANSI/ASTM B 276-54 basiert auf einer im AMERICAN NATIONAL STANDARD erschienen Aufnahme von Hohlräumen bei einer 200-fachen Vergrösserung.

[0039] Im Folgenden wird ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemässen gesinterten Legierung beschrieben.

[0040] Dazu werden vorerst die Rohmaterialpulver, nämlich Titankarbid, Chromkarbid, Molybdänkarbid, Nickel und Titanoxid dem Titanitrid-Pulver beigegeben und gleichmässig vermischt.

[0041] Die Korngrösse jedes Rohmaterialpulvers, d.h. des obenerwähnten Titanitrids, Titankarbids, Chromkarbids, Molybdänkarbids und Nickels, beträgt 3.0 μm oder weniger, vorzugsweise 1.0 μm oder weniger. Die so erstellte Mischung wird dann in einem Mahlwerk zerkleinert, damit die Korngrösse des Pulvers nach den vorgegebenen Bedingungen eingestellt werden kann.

[0042] Anschliessend wird beispielsweise Parafin als Bindemittel zu diesem Rohmaterialpulver dazugegeben, das Pulver wird vermischt und gleichmässig gemahlen und zum Schluss gepresst, um die gewünschte Form zu erzeugen.

[0043] Der so hergestellte Grünkörper wird auf einen Träger aus Aluminiumoxid oder Molybdän gelegt und bei einer Temperatur von 1300°C bis 1600°C in einem Ofen unter einer nicht-oxidisierenden Atmosphäre, z.B. Stickstoff oder Argon, oder in einem Vakuumofen bei einem Druck von 0.00133 bis 13.33 Pa gebrannt.

[0044] Indem ein Träger aus Aluminiumoxid oder Molybdän in dem obenerwähnten Brennverfahren verwendet wird, wird die Reaktion vom im Brennofen vorhandenen Kohlenstoff mit dem in dem Grünkörper enthaltenen Titanitrid verhindert. Dabei kann ein kräftiger Farbton der dadurch erzeugten gesinterten Legierung erzielt werden.

[0045] Es ist von Vorteil, wenn das Brennverfahren unter Vakuum bei einem Druck zwischen 0.00133 bis 13.33 Pa durchgeführt wird, weil die im Bindemittel enthaltenen organischen Stoffe bei einem Druck unterhalb von 0.00133 Pa mit dem in obenerwähnten Grünkörper enthaltenen Titanitrid reagieren. Dies erschwert die Erzeugung des erwünschten Farbtons. Andererseits kann ein fein gesinteter Körper bei Druckwerten oberhalb von 13.33 Pa nicht hergestellt werden.

[0046] Es ist wünschenswert, dass die Brenntemperatur bei 1300 bis 1600°C liegt, da unter dieser Bedingung eine gesinterte Legierung entstehen kann, die einen Porositätsgrad der Klasse A-2 oder höher aufweist und einen hochglänzenden Farbton sowie hervorragende Materialeigenschaften besitzt.

[0047] Obwohl der Sinterungsvorgang durch die Fusion des Nickels abläuft, verbessern die Zutaten Chromkarbid und Molybdänkarbid während des Brennverfahrens die Benetzbarkeit des Fusionsmetalls (Nickel) mit der Oberfläche einer

harten Phase. Dies verhindert die Entstehung von Poren. Darüber hinaus reagieren Chromkarbid und Molybdänkarbid mit dem oben erwähnten Fusionsmetall (Nickel), um eine Nickel-Chrom-Molybdän-Kompositlegierung in der Verbindungsphase zu bilden, die eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit aufweist.

[0048] Die unter solchen Brennbedingungen erzielte gesinterte Legierung besitzt eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Dabei weist die Oberfläche einen kräftigen Farbton auf und kann spiegelglatt poliert werden.

[0049] Das Gefüge der gesinterten Legierung, die mittels des oben beschriebenen Verfahrens erzielt wird, weist unter einer Röntgenstrahlmikroanalyse oder unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) eine feine Struktur auf, die aus einer harten Phase und einer Verbindungsphase besteht, und in der sehr wenig Poren vorhanden sind. Aus diesem Grund besitzt die gesinterte Legierung hervorragende Materialeigenschaften, z.B. eine Biegefestigkeit von 1300 MPa oder mehr (Biegefestigkeit an drei Punkten). Darüber hinaus weist diese gesinterte Legierung eine spiegelglatte Oberfläche mit einem kräftigen Farbton auf, der zwischen silber-purpur und silber-rosa liegt.

[0050] Eine solche Legierung ist für Anwendungen als Ziermaterial geeignet, bei denen eine hohe Korrosionsbeständigkeit und hohe Festigkeit benötigt werden, beispielsweise bei Uhrengehäusern oder Uhrarmbändern. Ausserdem ist diese gesinterte Legierung auf Grund ihrer Korrosionsfestigkeit oder Abriebfestigkeit für Anwendungen bei Wandverkleidungen, Medaillen, Knöpfen, Ringen, Anhängern, Angelgeräten usw. geeignet.

[0051] Diese Erfindung beschränkt sich nicht auf die oben erwähnten Ausführungen und verschiedene Weiterbildungen liegen im Bereich des fachmännischen Könnens und Wissen. Insbesondere schliesst die erfindungsgemässe gesinterte Legierung nicht aus, dass diese eine andere Komponente enthält, insofern dass diese Komponente eine Mischung aus Titanitrid und Titankarbid als Hauptbestandteil enthält und eine Verbindungsphase besitzt, die aus Chrom, Molybdän und Nickel besteht. Wenn beispielsweise ein Teil des Chromkarbids durch ein anderes Karbid z. B. Niobkarbid ersetzt wird, oder ein Teil des Nickels durch andere Metalle, z.B. Kobalt, ersetzt wird, liegt dies im Bereich der vorliegenden Lehre.

Beispiele

[0052] Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1

[0053] Die Rohmaterialpulver wurden in dem Mengenverhältnis gemäss Tabelle 1 vermischt. Es wurde IPA (Isopropylalkohol) beigegeben und das Ganze während 48 Stunden vermischt und gemahlen. Nach einem Trocknungsschritt wurde 5 Gew.-% Paraffin als Bindemittel beigegeben, und diese Mischung bei einem Druck von ca. 1.0 t/cm² gepresst. Danach wurde das Bindemittel entfernt und die Probe wurde bei der in Tabelle 1 dargestellten Temperatur gebrannt. Das Brennverfahren fand unter Vakuum bei einem Druck von 0.1 bis 0.5 Pa während einer Stunde statt.

[0054] Die Oberfläche von jeder Probe der gesinterten Legierung wurde spiegelglatt poliert. Danach wurde die Oberfläche hinsichtlich ihres Zustands, d.h. des Grades der Spiegelpolitur, des Anzahls der Hohlräume, der Biegefestigkeit, der Vickers-Härte (HV), der Korrosionsbeständigkeit und des Farbtons untersucht.

[0055] Der Zustand der spiegelglatten Oberfläche wurde an Hand des Grades der Porosität innerhalb des Blickfeldes eines metallographischen Mikroskops bei einer Vergrösserung von 200-fach festgestellt, d.h. es wurde festgestellt, ob die Menge des abgelagerten Kohlenstoffes, wie in ANSI/ASTM spezifiziert, weniger als der Klasse A-2 entsprechend ist oder nicht.

[0056] Die Biegefestigkeit wurde nach der Drei-Punkt-Methode gemäss Prüfverfahren JIS R 1601 gemessen, und die Messung der Vickers-Härte (HV) wurde gemäss Prüfverfahren JIS Z 2244 durchgeführt.

[0057] Die Korrosionsfestigkeit wurde mit Hilfe eines Schweisstests ermittelt, d.h. die Probe wurde in eine künstliche Schweisslösung eingetaucht, deren Zusammensetzung derjenigen des menschlichen Körpers entspricht, und ferner mittels eines Salzspritztests nach JIS Z 2371 untersucht, d.h. Salzwasser (4 Gew.-%/Vol.) wird auf die Probe als Nebel aufgesprüht. Der Farbton wurde nach JIS Z 8730 ermittelt.

[0058] Beim Spiegeloberflächentest wurde der Porositätsgrad anhand der Menge des abgelagerten Kohlenstoffes folgendermassen klassifiziert: Proben mit einem Porositätsgrad in den Klassen A-6, B-1 bis B-6 oder C-1 bis C-6 gemäss ANSI/ASTM B 276-54, wurden mit «x» gekennzeichnet; Proben in den Klassen A-3 bis A-5 mit «Δ» gekennzeichnet; und Proben in der Klasse A-2 oder höher mit «O» gekennzeichnet.

[0059] Bei dem Korrosionsbeständigkeitstest wurden Proben, die keine Verfärbung nach dem Schweisstest und dem Salzspritztest zeigten, mit «O», und Proben, die eine Verfärbung oder Korrosion aufwiesen, mit «x» gekennzeichnet.

[0060] Die Testergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

[0061] Tabelle 1

Probennummer	Zusammensetzung (Gew.-%)						Brenntemperatur (°C)
	TiN	TiC	TiO ₂	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	Ni	
*1	42.5	27.5	2.5	8.0	3.0	16.5	1400
*2	43.5	23.5	3.0	6.9	3.1	20.0	1400
*3	47.5	23.5	2.0	12.0	1.0	14.0	1400

CH 695 421 A5

Probenummer	Zusammensetzung (Gew.-%)						Brenntemperatur (°C)
	TiN	TiC	TiO ₂	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	Ni	
4	47.5	23.5	2.0	9.0	3.0	15.0	1400
5	53.3	24.2	1.8	6.0	2.0	12.7	1375
6	53.3	24.2	1.8	6.0	2.0	12.7	1400
7	53.3	24.2	1.8	6.0	2.0	12.7	1425
8	60.2	15.8	1.2	5.1	0.5	17.2	1400
9	68.5	8.1	2.3	6.3	0.6	14.2	1400
10	68.5	8.1	2.3	6.3	0.6	14.2	1425
11	68.5	8.1	2.3	6.3	0.6	14.2	1450
12	73.0	10.0	2.0	2.0	1.0	12.0	1400
13	75.0	7.5	1.5	3.0	0.5	12.5	1400
*14	73.5	7.4	1.7	6.8	4.8	5.8	1400
*15	76.1	0.0	2.5	6.4	0.0	15.0	1400
Proben gekennzeichnet mit «*» liegen nicht im erfindungsgemässen Bereich							

[0062] Tabelle 1 – Fortsetzung

Probe-nummer	Zustand der Spiegeloberfläche	Hohlräume	Biegefestigkeit (MPa)	Härte (HV)	Korrosionsbeständigkeit	Farbmessgerätdaten		
*1	x	x	1180	1050	O	65.01	3.03	4.33
*2	x	Δ	1188	1030	x	65.02	4.26	5.19
*3	x	Δ	1296	1120	x	65.28	10.25	5.49
4	O	O	1338	1280	O	65.40	5.03	5.49
5	O	O	1352	1428	O	66.46	5.19	5.53
6	O	O	1362	1254	O	66.52	6.23	6.03
7	O	O	1841	1262	O	66.76	5.98	7.88
8	O	O	1560	1398	O	66.82	6.98	9.84
9	O	O	1800	1227	O	66.87	6.57	9.88
10	O	O	1800	1237	O	66.82	6.98	9.84
11	O	O	1810	1250	O	67.67	6.72	10.20
12	O	O	1750	1300	O	68.65	7.39	10.36
13	O	O	1600	1216	O	68.84	7.74	13.43
*14	Δ	Δ	1423	1128	O	69.88	8.93	15.79
*15	O	O	908	1200	O	73.65	4.76	28.94
Proben gekennzeichnet mit «*» liegen nicht im erfindungsgemässen Bereich								

[0063] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wiesen die Proben 4–13 gute Spiegeloberflächeneigenschaften, eine Biegefestigkeit von 1300 MPa oder mehr, eine Vickers-Härte von 1255 oder mehr, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hochglänzenden Farbton auf. Die Zusammensetzungen dieser Proben waren wie folgt: 45 bis 75 Gew.-% Titanitrid, 7.5 bis 25 Gew.-% Titankarbid, 1 bis 10 Gew.-% Chromkarbid, 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdänkarbid und 5 bis 20% Gew.-% Nickel.

[0064] Hingegen wiesen Proben 1 und 2, bei denen der Anteil an Titanitrid weniger als 45 Gew.-% betrug, viele Hohlräume auf und gute Spiegeloberflächeneigenschaften liessen sich nicht erzielen. Die Proben 14 und 15, bei denen der Anteil an Titankarbid weniger als 7.5 Gew.-% war, zeigten keinen hochglänzenden Farbton.

[0065] Die Probe 3, die mehr als 10 Gew.-% Chromkarbid enthielt, besass eine mangelhafte Korrosionsbeständigkeit und zeigt keinen hochglänzenden Farbton.

Patentansprüche

1. Gesinterte Legierung, dadurch gekennzeichnet, dass diese 45 bis 75 Gew.-% Titannitrid, 7.5 bis 25 Gew.-% Titan-
karbid, 1 bis 10 Gew.-% Chrom aus der Umwandlung von Chromkarbid, 0.1 bis 5 Gew.-% Molybdän aus der Um-
wandlung von Molybdänkarbid, und 5 bis 20 Gew.-% Nickel umfasst.
2. Gesinterte Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Helligkeitsindexwerte des L*-a*-b*
Farbsystems, ermittelt durch ein Farbmessgerät, L* = 65–69, a* = 4–9 und b* = 5–16 betragen.
3. Gesinterte Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Bedingung erfüllt wird: $0.01 < 2\theta - 2\theta' < 1$, wobei 2θ der Standardwinkel des ersten Maximums bei der Röntgenstrahlbeugung für Titannitrid ist und $2\theta'$ der Winkel des ersten Maximums bei der Röntgenstrahlbeugung für das Titannitrid in der gesinterten Legie-
rung ist.
4. Gesinterte Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass deren Porositätsgrad gemä-
ss ANSI/ASTM B276-52 in der Klasse A-2 oder höher liegt.
5. Verfahren zur Herstellung einer gesinterten Legierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, dass Rohmaterialpulver in eine vorgegebene Form gepresst werden, der damit gebildete Grünkörper auf einen
Träger umfassend Aluminiumoxid oder Molybdän gelegt wird, und anschliessend bei einer Temperatur von 1300 bis
1600°C unter Vakuum bei einem Druck von 0.00133 bis 13.3 Pa gebrannt wird.

FIG. 1

