



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

81561

C (41) Patentansökan
Patent beviljadt 10 11 1980

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853674
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.09.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.09.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.03.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
26.09.84 DE 3435345 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Max-Planck-Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften E.V., Residenzstrasse 1 A,
München, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Petzow, Günter, Tannenweg 7, Leinfelden-Echterdingen, BRD, (DE)
2. Hofmann, Heinrich, Panoramastrasse 65, Gerlingen, BRD, (DE)
3. Weiss, Kurt, Buchenweg 9, Vaduz, Liechtenstein, (LI)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä karbidi-boridi-tuotteiden valmistamiseksi ja tällä menetelmällä valmistettu
muotokappale
Förfarande för framställning av karbid-borid-produkter och genom detta förfarande
framställt formstycke

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2451774 (C 04B 35/66), DE C 1027883 (40 b 17), US A 3316062 (23-204),
US A 3749571 (B 22F 1/00), US A 4029000 (F 01B 11/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä karbidi-boridi-tuotteiden valmistamiseksi ja niiden
käyttö. Menetelmälle rakenneaineiden ja muotokappaleiden val-
mistamiseksi boridikarbidi-siirtymämetallikarbidin pohjalta on
tunnusomaista, että hienojakoinen boorikarbidi saatetaan sisäi-
seen kosketukseen boorin ja siirtymämetallikarbidien kanssa ja
sen jälkeen, muotokappaleiden valmistamiseksi, saatu jauhe kuu-
mapuristetaan.

Förfarande för framställning av karbid-borid-produkter och deras
användning. För förfarandet för framställning av byggämnen och
formstycken på basen av borkarbid-övergångsmetallkarbid är det
kännetecknande, att finfördelat borkarbid bringas i intern kon-
takt med bor och övergångsmetallkarbider och därefter, för fram-
ställning av formstycken, varmpressas det erhållna pulvret.

Menetelmä karbidi-boridi-tuotteiden valmistamiseksi ja tällä menetelmällä valmistettu muotokappale. - Förfarande för framställning av karbid-borid-produkter och genom detta förfarande framställt formstycke.

Seokset, leijeeringit tai keraamiset rakenneaineet, jotka sisältävät karbideja kuten esim. boorikarbidia, boridia kuten kromiboridia, zirkonboridia, titaaniboridia, molybdeeniboridia, tantaaliboridia, volframboridia ja vanadiiniboridia mahdollisesti nitriidien ohella, ovat tunnettuja. Nämä aineet omaavat erittäin suuren kovuuden ja niitä voidaan käyttää esim. hiekkapuhallussuuttimissa, hiomalaikkojen käsittelyyn ja esineiden valmistukseen, jotka joutuvat muuhun huomattavaan rasitukseen. On tunnettua, että boorikarbidiperusteiset leijeeringit ja seokset tosin ovat erittäin hyviä kulutusominaisuuksiltaan, mutta monien rakenneominaisuuksien osalta ne eivät ole tyydyttäviä (powder metallurgy international, 1983, Band 5, 201-205). Tämä pätee myös erityisesti sellaisille boorikarbidirakenneaineille, jotka sisältävät muita ainesosia kuten boridia ja/tai nitridiä.

Oheisen keksinnön tehtävänä on aikaansaada menetelmä, jonka avulla boorikarbidi-rakenneaineiden täysin tyydyttävät ominaisuudet saadaan esille, joita aineita erityisesti muotokappaleina voidaan käyttää suuren rasituksen omaavissa kohteissa.

Tämä tehtävä ratkaistaan patenttivaatimuksessa 1 esitetyllä menetelmällä.

Menetelmässä käytettävällä hienojakoisella tai hienorakeisella boorikarbidilla on useimmiten hiukkaskoko alueella 0,5 - noin 50 μm , erityisesti alueella 1 - 10 μm . Suositeltavaa menetelmän toteuttamiselle on B_4C , mutta myöskään muiden boorikarbidien käyttöä ei ole suljettu pois. Booria käytetään hienojakoisessa muodossa, erityisesti amorfisessa muodossa.

Keksinnön mukaisesti vaadittu sisäiseen kosketukseen saattaminen tapahtuu sekoittamalla, jolloin voidaan käyttää tavanomaisia sekoituslaitteita kuten sekoittimia, heiluntasekoittimia ja vastaavia.

Menetelmän toteuttamisen kannalta on osoittautunut suotuisaksi, jos sisäinen sekoittaminen tapahtuu piin ja/tai kobolttin läsnäollessa, jolloin nimenomaan metallinen pii on hienojakoisessa muodossa.

Aivan erityisen edullista on, jos siirtymämetallikarbidina käytetään volframkarbidia ja/tai titaanikarbidia. Menetelmää toteutettaessa ovat yleensä WC ja/tai TiC suositeltavia. Sekoitus tapahtumaa voidaan oleellisesti edistää hienontamisen avulla. Tällöin käytetään erityisesti siirtymämetallikarbidista ja koboltista kuten WC-Co tai WC-TiC-Co valmistettuja kuulia, jolloin tällä tavoin ennen kaikkea menetelmän apuaineena vaikuttava koboltti siirtymämetallikarbidin kanssa olevan lejeeringin muodossa voidaan tuoda menetelmään. Kovametallilejeerinkikuvilla on useimmiten halkaisija alueella 0,5 - 5 mm, erityisesti noin 1 - 2 mm. Edullisesti on tällöin osoittautunut, jos hienonninta käytetään volframkarbidi-koboltti- tai volframkarbidi-titaanikarbidi-koboltti-kovametallisekoittimen kanssa. Orgaanisina liuotinaineina voidaan hienontamisen yhteydessä käyttää inerttejä aineita, kuten kyllästettyä hiillivetyä, nimittäin aryylihiillivetyä sekä bentsolia, edelleen alkoholia, kuten alifaattisia C₁ - C₅ alkanoleja, erityisesti propanolia.

Vaikkakin menetelmän toteuttamiseen ovat erityisen suositeltavia volframkarbidi ja/tai titaanikarbidi, voidaan nämä karbidit ainakin osittain korvata myös muilla siirtymämetallikarbideilla kuten zirkonkarbidilla, kromikarbidilla, tantaalikarbidilla.

Vaikkakaan sekoittamisen järjestys ei vaikuta kriittiseltä, on kuitenkin havaittu oikeaksi, jos ensiksi sekoitetaan boorikar-

bidijauhe boorin ja piin kanssa ja sen jälkeen jauhetaan yhdessä siirtymämetallikarbidin, siis erityisesti volframkarbidin ja koboltin tai volframkarbidin, titaanikarbidin ja koboltin, mahdollisesti orgaanisen liuotinaineen läsnä ollessa. Erityisen oikeaksi on osoittautunut, jos jauhamissekoitus tapahtuu boorikarbidihiuukkaskokoon alle 1 μm . Tällöin voidaan valmistaa seoksia, jotka oleellisina aineosina sisältävät boorikarbidihiuukkasia välillä 0,1 - 0,5 μm tai jopa vielä pienempinä.

Menetelmän toteuttamiseksi ovat suositeltavia seokset, joissa on

- 25 - 75 paino-% boorikarbidia
- 15 - 40 paino-% booria
- 0 - 8 paino-% piitä
- 10 - 50 paino-% volfram- ja/tai titaanikarbidia
- 0 - 6 paino-% kobolttia.

Tällöin tulee boorimäärän olla niin suuri, että se ainakin riittää tuodun siirtymämetallikarbidin muuttamiseksi vastaavaksi boridiksi ja sopivimmin kykenee myös vielä sitomaan vapaana olevan karbidisen hiilivedyn.

Jos näin saatu tuote tulee jauhekuumapuristamalla eli tavanomaisin pulverimetallurgisin keinoin saattaa muotokappaleeksi, tapahtuu kuumapuristus tyhjössä tai inertissä suojakaasuatmosfäärissä, erityisesti jalokaasuatmosfäärissä. Sisäisen seoksen kylmäisostaattinen esitiivistys voidaan liittää tällaiseen kuumapuristukseen. Itse kuumapuristus tapahtuu useimmiten lämpötilassa välillä 1550 - 1850°C.

Suojan kohteena ovat myös muotokappaleet boorikarbidi-volfram-boridia ja/tai titaaniboridia sisältävistä seoksista, jotka saadaan edellä olevalla menetelmällä. Erityisesti ovat suojan kohteena jauhemetallurgisin keinoin valmistetut muotokappaleet,

erityisesti leikkaustyökalut kuten kovametallipalat ja vastaavat, joille on tunnusomaista seuraava sisältö

66 - 85 tilavuus-% boorikarbidia ja

34 - 15 tilavuus-% siirtymämetalliboridia,

jolloin siirtymämetalliboridi sopivimmin on volframboridia tai volframboridia ja titaaniboridia. volframboridin ja titaaniboridin tilavuussuhde on erityisesti välillä 3:1 - 2:1. Erityisen edullisiksi on havaittu muotokappaleet, joissa on 72 tilavuus-% boorikarbidia ja 28 tilavuus-% siirtymämetalliboridia, erityisesti edellä mainittujen siirtymämetalliboridien kanssa.

Keksinnön mukaista lajia olevista rakenneaineista käytetään usein myös nimitystä keraamiset rakenneaineet tai kovametallilejeeringit. Keksinnön mukaisesti valmistettuja muotokappaleita voidaan käyttää erityisesti rakenneaineina kulutusosien valmistuksessa, erityisesti leikkaustyökalujen, ennen kaikkea kivitöissä tai metallityöstössä, panssaroinnissa ja vastaavissa. Keksinnön mukaisesti valmistetuissa tuotteissa on karbidisena faasina säännöllisesti B_4C , kun taas volframkarbidia ja titaanikarbidia käytettäessä boorinen faasi on säännöllisesti W_2B_5 tai TiB_2 .

Esimerkki

57 paino-% boorikarbidijauhetta (1-7 μm), 35,5 % amorfista booria (95 %:ista) ja 7,5 paino-% hienojakoista Si jauhetaan yksi tunti heiluntasekoittimessa. 40 g tätä seosta jauhetaan hienon-
timessa 3 kg:n kovametallikuulaerän (volframkarbidi-koboltti tai volfram-titaanikarbidi-koboltti) kanssa ja kovametallisekoittimessa (1000 r/min) propanolissa. Jauhamisaika on korkeintaan 4 tuntia. Sen jälkeen hienonnetusta jauheesta erotetaan ja kuivataan propanoli rotaatiohöyrystimestä.

Tämän jälkeen tapahtuu jauheen jauhaminen WC-Co kuulamylllyssä ja karkeiden, jauhettaessa rikkoutumattomien aklomeraattien seulonta (seulan silmäväli 0,15 mm). Puristimessa valmistetaan tabletteja yksiaksiaalisella matriisilla, jolloin kylmäiso-
staattinen jälkitiivistys tapahtuu esimerkiksi paineessa 635 MPa. Kuumapuristus tapahtuu tyhjössä. Matriisi on muodostettu grafiitista, joka on päällystetty boorinitridillä jauheen ja grafiitin välisen reaktion estämiseksi. Jauhetta puristetaan paineella 25 MPa, kuumennetaan lämpötilaan 1000°C ja pidetään tässä lämpötilassa 45 min. Lopuksi puristuspaine kohotetaan arvoon 35 MPa ja lämmitetään lämpötilaan 1800°C nopeudella 40 K/min. Pitoaika lämpötilassa 1800°C on 3 min. Lopuksi jäähdytetään 5 min kuluessa lämpötilaan alle 1000°C, jolloin paine lasketaan arvoon 10 MPa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rakenneaineiden ja muotokappaleiden valmistamiseksi boorikarbidi-siirtymämetalliboridin pohjalta, t u n n e t t u siitä, että hienojakoinen boorikarbidi saatetaan sisäiseen kosketukseen hienojakoisessa, erityisesti amorfisessa muodossa olevan boorin ja siirtymämetallikarbidien kanssa mahdollisesti hienojakoisen piin ja/tai koboltin läsnäollessa ja sen jälkeen saatu jauhe kuumapuristetaan muotokappaleiden valmistamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetallikarbidina käytetään volframkarbidia ja/tai titaanikarbidia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siirtymämetallikarbidia ja kobolttia käytetään kovametallilejeerinkikuulien, erityisesti halkaisijaltaan 0,5 - 2,5 mm olevien kuulien muodossa.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensiksi sekoitetaan boorikarbidi-jauhe boorin ja piin kanssa ja sen jälkeen jauhe jauhetaan yhdessä volframkarbidin ja koboltin tai volframkarbidin, titaanikarbidin ja koboltin kanssa, mahdollisesti orgaanisen liuotinaineen läsnäollessa.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että volfram- tai titaanikarbidi ainakin osittain korvataan muilla siirtymämetallikarbideilla, erityisesti zirkonkarbidilla, kromikarbidilla ja/tai tantaalikarbidilla.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhaminen tapahtuu boorikarbidi-

hiukkaskokoon alle 1 μm .

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan

25 - 75 paino-% boorikarbidia
15 - 40 paino-% booria
0 - 8 paino-% piitä
10 - 50 paino-% volfram- ja/tai titaanikarbidia
0 - 6 paino-% kobolttia.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä saatava boorikarbidi-volframboridi- ja boorikarbidi-volframboridi-titaaniboridi-muotokappale.

9. Jauhemetallurgisin keinoin valmistettu patenttivaatimuksen 8 mukainen muotokappale, erityisesti leikkaustyökalu,
t u n n e t t u pitoisuudesta

66 - 85 tilavuus-% boorikarbidia ja
34 - 15 tilavuus-% siirtymämetalliboridia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen muotokappale, t u n n e t t u

72 tilavuus-% boorikarbidia ja
28 tilavuus-% siirtymämetalliboridia

erityisesti volframboridia tai volframboridia ja titaaniboridia.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av byggämnen och formstycken på basen av borkarbid-övergångsmetallborid, k ä n n e t e c k - n a t därav, att finfördelad borkarbid bringas i intern kontakt med i finfördelad, speciellt amorf form varande bor och övergångsmetallkarbider eventuellt i närvaro av finfördelad kisel och/eller kobolt och därefter, för framställning av formstycken, varmpressas det erhållna pulvret.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som övergångsmetallkarbid användes volframkarbid och/eller titankarbid.
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k - n a t därav, att övergångsmetallkarbid och kobolt användes i form av hårdmetallegeringskulor, speciellt kulor av diametern 0,5 - 2,5 mm.
4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n - n e t e c k n a t därav, att först blandas borkarbidpulver med bor och kisel och därefter matas pulvret tillsammans med volframkarbid och kobolt eller med volframkarbid, titankarbid och kobolt, eventuellt i närvaro av ett organiskt lösningsmedel.
5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n - n e t e c k n a t därav, att volfram- eller titankarbid åtminstone delvis ersättes med andra övergångsmetallkarbider, speciellt med zirkonkarbid, kromkarbid och/eller tantalkarbid.
6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n - n e t e c k n a t därav, att malning sker till en borkarbid-partikelstorlek under 1 μm .

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att blandas

25 - 75 viktprocent borkarbid
15 - 40 viktprocent bor
0 - 8 viktprocent kisel
10 - 50 viktprocent volfram- och/eller titankarbid
0 - 6 viktprocent kobolt.

8. Ett med ett förfarande enligt något av föregående patentkrav
erhållbart borkarbid-volframborid- och borkarbid-volframborid-
titanborid-formstycke.

9. Ett med pulvermetallurgiska metoder enligt patentkrav 8
framställt formstycke, speciellt ett skärverktyg, k ä n n e -
t e c k n a t av en halt av

66 - 85 volymprocent borkarbid och
34 - 15 volymprocent övergångsmetallborid.

10. Formstycke enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a t
av

72 volymprocent borkarbid och
28 volymprocent övergångsmetallborid

speciellt volframborid eller volframborid och titanborid.