

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 269 612 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **11.11.92** 51 Int. Cl.⁵: **B22F 3/10**
- 21 Anmeldenummer: **87890270.9**
- 22 Anmeldetag: **26.11.87**

54 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern.

- | | |
|--|---|
| <p>30 Priorität: 28.11.86 AT 3178/86</p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.88 Patentblatt 88/22</p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
11.11.92 Patentblatt 92/46</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE</p> <p>56 Entgegenhaltungen:
AT-B- 351 278
DE-A- 1 458 360
DE-A- 2 461 736
GB-A- 2 084 612
US-A- 4 028 063</p> | <p>73 Patentinhaber: BÖHLER Gesellschaft m.b.H.
Elisabethstrasse 12
A-1010 Wien(AT)</p> <p>72 Erfinder: Pacher, Oskar, Dr.
Peter Tunnergasse 17
A-8605 Kapfenberg(AT)
Erfinder: Stamberger, Johann, Dipl.-Ing.
Werk IV-Srass 18/12
A-8605 Kapfenberg(AT)</p> |
|--|---|

EP 0 269 612 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Formkörpern für Werkzeuge, Maschinenteile, Gebrauchsgegenstände mit Metallen bzw. Metalllegierungen, wobei pulverfeine
 5 Teilchen der Legierungsbestandteile und/oder von Vorlegierungen und/oder der Legierung selbst mit zumindest einem ein Metall enthaltenden Zusatzmittel versetzt und zumindest unter Erhitzung zu einem gewünschten Formkörper verdichtet werden.

Die Pulvermetallurgie eignet sich besonders aus wirtschaftlichen Gründen sehr gut für die Herstellung von Werkzeugen, Maschinenteilen und Gebrauchsgegenständen. Ihr Vorteil liegt darin, daß ausgehend von
 10 Metallpulvern durch mechanisches Pressen ein poröser Körper erzeugt wird, der anschließend während einer sogenannten Sinterung zur endgültigen Form verdichtet wird.

Unter Sintern versteht man allgemein das Zusammenbacken von Pulverteilchen unter Wärmeeinwirkung in einem Ofen. Dabei werden in vielen Fällen die ursprünglich im Pulverpreßling vorhandenen, mit Luft gefüllten Poren beseitigt. Dieser Vorgang wird aber sehr stark durch den Sauerstoffgehalt der Pulver negativ
 15 beeinflusst. Besonders der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der Pulverteilchen wirkt sinterhemmend und führt zu Porositäten und unzureichenden mechanischen Eigenschaften.

Man hat frühzeitig erkannt, daß Oxidbeläge aufgrund der schlechten Benetzbarkeit gegenüber der Metallmatrix die Sinterfreudigkeit reduzieren.

Es war deshalb naheliegend, Metallpulver in reduzierenden Atmosphären, insbesondere unter Wasserstoff, zu sintern.
 20

Bei niedriglegierten Eisenwerkstoffen erreicht man mit derartigen Sinterungen durchaus brauchbare Ergebnisse; bei hochlegierten Stählen - insbesondere bei solchen, die Vanadin, Chrom, Niob, Aluminium enthalten - war eine Reduktion der thermodynamisch besonders stabilen Oxide über die Gasphase nicht möglich.

Auch das wechselweise Sintern unter reduzierender Atmosphäre und Vakuum hat bei hochlegierten Stählen keine wesentliche Abhilfe gebracht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich die sich vielfach an der Oberfläche bildenden Oxikarbid unter den angegebenen Bedingungen nicht reduzieren lassen.
 25

Für hochwertige Legierungen und Werkzeugstähle hat man deshalb versucht, Pulver mit möglichst geringem Sauerstoffgehalt zu erzeugen.
 30

Es gehört zum Stand der Technik, sauerstoffarme Pulver durch eine sogenannte Schutzgasverdüsung herzustellen. Bei diesem Verfahren wird die flüssige Metallschmelze in einer Schutzgasatmosphäre, z.B. Ar, N₂ oder He, zu feinen Metalltröpfchen zerstäubt, die in der Atmosphäre sehr rasch abkühlen und dabei Pulver bilden. Derartige Pulver haben aber den Nachteil, daß sie durch mechanisches Pressen nicht
 35 verdichtet werden können, da die einzelnen Pulverteilchen extrem hart sind.

Zur Erzeugung eines kompakten Körpers ist es deshalb notwendig, diese Pulver in gasdichte Metall- oder Glaskapseln einzufüllen, die Luft daraus zu entfernen, die Kapseln gasdicht zu verschließen und diese bei hohen Temperaturen und bei hohem Druck in einer sogenannten heiß - isostatischen Presse zu verdichten. Die Körper, die man auf diese Weise erhält, sind zuerst vom Kapselmaterial zu befreien und
 40 sind dann noch einer mechanischen Formgebung und Bearbeitung zu unterziehen, um daraus z.B. ein Werkzeug zu erhalten. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in den aufwendigen Verfahrensschritten, die sehr teuer sind. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu verkürzen und wirtschaftlicher zu gestalten. Besonders die sogenannte Einkapselung, also das Abfüllen der verdüsten Pulver in eine Metall- oder Glaskapsel, war Ansatzpunkt vielfacher Entwicklungen.

Die GB-PS 2 084 612 beschreibt z.B. ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstückes aus gasverdüstem Pulver mit geringem Sauerstoffgehalt, das sich dadurch auszeichnet, daß das Pulver vermahlen wird. Das vermahlene Pulver wird anschließend mit einem Preßhilfsmittel vermischt, zu einem Formkörper verpreßt, gesintert und heißisostatisch verdichtet. Als Nachteil dieses Verfahrens ist immer noch der Einsatz des teuren gasverdüsten Pulvers zu sehen, das sich nur mit größtem Aufwand zu einem gleichmäßig
 45 verpreßbaren Feinpulver vermahlen läßt.

Wasserverdüste Pulver haben den Vorteil, daß sie unregelmäßige Formen besitzen und dadurch gut zu Vorformkörpern verpreßt werden können. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie relativ viel Oxid (700 bis 1500 ppm) enthalten bzw. mit einer Oxidschicht umgeben sind, die den Sintervorgang behindert und Porosität bewirkt.
 50

Ferner ist es aus der AT-PS 351 278 bekannt, einen Formkörper aus zwei Metallkomponenten herzustellen, wobei eine Komponente als Metallpulver und die andere als Metallsalz vorliegt. Unter Zusatz von Ruß erfolgt eine Vermischung der Komponenten. Nach einer Umwandlung des Metallsalzes in Metalloxid erfolgt im Zuge der Erhitzung eine Reduktion des Oxides zum Metall, das sich in der anderen
 55

Metallkomponente löst. Auch dieses Verfahren bedingt mehrere Stufen, insbesondere zweimaliges Mischen und zwei Reaktionsschritte, die letztendlich die Neubildung eines völlig porenfreien und formtreuen Sinterkörpers erschweren. Ferner erfolgt die Reduktion des Oxides nur bei sehr hohen Temperaturen, so daß ein Sintern bei zumindest 1800 °C erfolgen muß und bei niedrigen Temperaturen nicht möglich ist.

5 Ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Rohlingen zum Walzen oder Schmieden nach einem pulvermetallurgischen Verfahren, wobei insbesondere ein Verdampfen von Legierungskomponenten bei einem Anlaß- und Sintervorgang des Metallpulvers vermieden werden soll, ist aus der DE-A- 2 461 736 bekannt geworden. Dabei wird ein ein Metall aus der Gruppe der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle enthaltendes Zusatzmittel einem mechanisch hergestelltem Pulver zugesetzt und die Mischung zur Entfestigung des Pulverkornwerkstoffes bei einer Temperatur angelassen, die höher als die Zersetzungstemperatur des Zusatzmittels ist. Anschließend erfolgt ein Verdichten und Sintern der Mischung. Das alkalimetallhaltige Zusatzmittel soll unter Wärmeeinfluß zu einer gleichmäßigen festen Lösung in Form des Alkalimetalles oder in Form eines Oxides auf der Oberfläche der Metallpartikel abgebaut werden. Diese Oberflächenschicht verbessert einerseits die Gleiteigenschaften der Pulverpartikel zueinander und führt zu einem dichten grünen Rohling, andererseits wird eine azeotrope Mischung zum Beispiel mit Zink gebildet, wodurch Verdampfungsverluste verhindert und der Sintervorgang beschleunigt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art derart zu gestalten, daß in arbeits- und energiesparender Weise ein Formkörper erhalten wird, dessen Sinterereigenschaften optimal sind und dessen Porosität minimal ist.

20 Dies wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß oberflächensauerstoffenthaltende Teilchen bzw. Pulver mit mindestens einer Verbindung zumindest eines Metalles als Zusatzmittel in Kontakt gebracht werden, die bei Temperaturen von 50 bis 800 °C zumindest ein legierungseigenes oder legierungsverträgliches Metall und/oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung eines derartigen Metalls freisetzt, wonach zumindest unter Erhitzen oder unter Sintern bei zumindest teilweiser(em) Auflösung (Aufbrechen) der Oberflächensauerstoffschicht der Pulverkörner die endgültige Verdichtung der Teilchen zum Formkörper erfolgt. Damit wird es möglich, Formkörper herzustellen, die praktisch keine Porosität und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften besitzen. Ferner ist dabei ein Sintern bei niedrigen Temperaturen möglich, d.h. es muß nicht bei Temperaturen bei bzw. knapp unterhalb der Schmelztemperatur gesintert werden, so daß örtliche Überhitzungen der Formkörper z.B. aufgrund zu kleiner Sinterintervalle und schwankender Ofentemperaturen ausgeschlossen werden können. Überdies bewirken die erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzmittel, daß die Sinterfreudigkeit der Formkörperbestandteile erhöht wird; die Zusatzmittel bewirken eine Verbesserung der Diffusion an den Teilchengrenzen, so daß der erzielbare Sinterverbund verbessert wird.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzmittel geben bei Erwärmung infolge Zersetzung Metallatome bzw. Metallsauerstoffverbindungen ab, deren Sauerstoffgehalt substöchiometrisch ist, die also Sauerstoff im Unterschub enthalten, und welche sich mit dem auf den Teilchen vorhandenen Sauerstoff von Oxiden bzw. Oxidschichten verbinden bzw. diese Schichten aufreißen. Dadurch entsteht zwischen den Teilchen metallischer Kontakt, sodaß diese optimal zusammensintern können. Gleichzeitig reagiert der aus der Oxidverbindung gerissene Sauerstoff mit dem im Gefüge enthaltenen Kohlenstoff leichter zu CO bzw. CO₂. Der sich ergebende metallische Kontakt läßt eine Erniedrigung der Sintertemperatur zu. Man erhält aus Vorformkörpern mit 700 bis 1500 ppm O₂ Formkörper mit max. 50 bis 100 ppm O₂. Die bisher erzielten Dichten von Sinterkörpern von etwa 99,5% bis 99,8% bezogen auf die maximal erreichbare Dichte werden erhöht und die Dichten von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpern betragen mehr als 99,8%. Die Temperaturen zur Verdichtung der Vorformkörper liegen etwas unterhalb der für die jeweiligen Metalle der Legierungen derzeit üblichen Temperaturen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist der Einsatz von etwa 5 bis 10° tieferen Temperaturen möglich, womit der Sintervorgang gegenüber Temperaturschwankungen im Sinterofen weitaus besser beherrschbar wird; derzeit wird knapp unterhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen eutektischen Verbindungen gesintert.

45 Bevorzugt ist es, wenn mit Wasserverdüstung erhaltene Teilchen, gegebenenfalls mit einem Zusatz bis zu max. 50% an gasverdüsteten und/oder gemahlene Teilchen, eines Metalles, einer Legierung oder Vorlegierung mit unregelmäßiger Gestalt und Größe eingesetzt werden. Gemeinsam mit den unregelmäßige Gestalt aufweisenden wasserverdüsteten Teilchen können auch andere Teilchen eingesetzt werden und es kann aufgrund der möglichen plastischen Verformung der Teilchen ein Vorformkörper gut und genau hergestellt werden. Aufgrund der Zugabe des Zusatzmittels ist es möglich, daß auch Oberflächensauerstoff enthaltende Teilchen bzw. Pulver eingesetzt werden. Zur Ausbildung des Vorformkörpers ist es zweckmäßig, wenn die Teilchen nach Zusatz des Zusatzmittels mit Druck- und/oder Temperaturbeaufschlagung einer Vorformkörperbildung unterworfen werden. Das Zusatzmittel trägt zum Zusammenhalt der Teilchen bei.

55 Ein haltbarer Vorformkörper und ein eine gute Struktur aufweisender Formkörper ergibt sich, wenn die

Teilchen mit der Verbindung des Metalls durch Vermischen, insbesondere Verrühren, in Kontakt gebracht werden, wobei vorzugsweise die gesamte Oberfläche der Teilchen mit der Verbindung des Metalls kontaktiert, insbesondere benetzt, wird. Dadurch können die Teilchen beim Sintern über ihre gesamte Oberfläche innig verbunden werden. Das Vermischen kann in bekannten Mischeinrichtungen erfolgen.

5 Je nach Art der Teilchen und der eingesetzten Verbindungen zumindest eines Metalles kann vorgesehen sein, daß die Verbindung des Metalls mit den Teilchen in bei Raumtemperatur festem oder fluidem Zustand oder in in einem Lösungsmittel gelöstem Zustand in Kontakt gebracht wird. Es ist eine Anlagerung einer gasförmigen Verbindung eines Metalls an die Teilchen ebenso durchführbar wie ein Zumischen von pulverförmigen Teilchen einer Verbindung eines Metalls zu den zu sinternden Teilchen. Zweckmäßigerweise wird vor der Vorformkörperbildung das Lösungsmittel der Verbindung des Metalles abgedampft.

10 Besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Verfahrensführung ist es, wenn die Erwärmung zur endgültigen Verdichtung unmittelbar an die Vorformkörperbildung bzw. an das Abdampfen des Lösungsmittels anschließt. An die dem Zumischen der Verbindung eines Metalls direkt folgende Herstellung des Vorformkörpers bzw. an das allenfalls notwendige Abdampfen des Lösungsmittels schließt der Sintervorgang bzw. 15 die Verdichtung zum Formkörper ohne weiteren Zwischenschritt an; weitere reaktive Zwischenschritte sind auch nicht erforderlich, womit die Verfahrensführung einfach wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise Teilchen von Werkzeug-, insbesondere Schnellarbeitsstählen ledeburitischen Kaltarbeitsstählen, Hochtemperatur- bzw. Sinterlegierungen auf Ni- und/oder Co-Basis od.dgl. eingesetzt. Die Teilchen ergeben nach dem Sintern die entsprechenden Stähle 20 bzw. Legierungen genormter Zusammensetzung.

Erfindungsgemäß ist es besonders vorteilhaft, daß das bzw. die freigesetzte(n) Metall(n) bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische(n) Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles Metalle bzw. Sauerstoffverbindungen von Metallen aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si sind.

Besonders einfach wird das Verfahren bei guten Ergebnissen, wenn vorzugsweise in einem organischen 25 Lösungsmittel, gelöste Komplex-, Anlagerungs- und/oder Koordinationsverbindungen mindestens eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles, vorzugsweise mit der Wertigkeit Null, eingesetzt werden. Derartige Verbindungen von Metallen geben bei relativ niedriger Temperatur das Metall bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung des Metalls ab und die Verbindungsreste verlassen relativ ungehindert den erwärmten Vorformkörper noch bevor der Verdichtungs Vorgang einsetzt. 30 Zweckmäßig ist es hiebei, wenn die Reste der Verbindung des Metalles nach Freisetzen des Metalles bzw. der bezüglich Sauerstoff substöchiometrischen Sauerstoffverbindung im Zuge der Temperaturerhöhung vor Erreichen der Verdichtungstemperatur aus dem Vorformkörper z.B. durch Anlegen eines Vakuums abgeführt werden.

Es ist ferner möglich, daß, gegebenenfalls ausschließlich, Carbonylgruppen aufweisende Verbindungen 35 z.B. Oxalate, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß, gegebenenfalls ausschließlich, (Cyclo-)Alkyle, -Alkenyle oder -Alkinyle, beispielsweise C₁ - C₅-Alkyl, Allyl, Cycloalkadienyl, Cyclopentadienyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctadienyl, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.

Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln, gelöste 40 Acetylacetonate der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle, insbesondere von Co, Ni, Cr, Mo und/oder V, eingesetzt werden. Hiebei ist es vorteilhaft, wenn man das Acetylacetonat des legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalls, insbesondere Co-Acetylacetonat, bezogen auf das in ihm enthaltene Metall, in Mengen von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 0,2 Gew.-%, des Gewichtes der eingesetzten Teilchen eingesetzt wird, Möglich ist z.B. auch die gleichzeitige Zugabe von Ni- 45 Acetylacetonat und Co-Acetylacetonat.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird folgendermaßen vorgegangen:

Teilchen zumindest eines Metalles oder einer Metallegierung werden mit zumindest einer Verbindung eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles vermischt, die bei Erwärmung ein Metall oder eine 50 bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Verbindung des Metalls freisetzt. Die Teilchen können wasserverdünnte Metallpulver sein, die bis zu einem gewissen Anteil, vorzugsweise 50 % auch gasverdünnte oder auf andere Weise hergestellte bzw. vorbehandelte Pulver enthalten können. Diese Teilchen werden mit der gelösten Verbindung, z.B. durch Rühren, innig vermischt, wobei die Teilchen gut benetzt werden; nach Abdampfen des Lösungsmittels soll auf den Teilchen eine Schicht der Verbindung in molekularer Dicke abgelagert sein. Die Teilchen werden sodann unter Druck zu einem Vorformkörper verpreßt. Der Vorformkörper wird in einer Preßform gepreßt, die gleichzeitig auch die Sinterform darstellt, und hat eine Dichte von 55 80 %. Dieser Vorformkörper wird sodann, ohne weitere Behandlung auf die Verdichtungstemperatur erwärmt, wobei beim Erwärmen die Verbindung zerlegt wird. Die freiwerdenden Metalle verbleiben im Gefüge und die Verbindungsreste, insbesondere organische Bestandteile, verlassen den Vorformkörper. Bei

Erreichen der Sintertemperatur liegt nur mehr das Legierungsgefüge vor, das gesintert wird, da die organischen Bestandteile derart gewählt sind, daß sie vor dem Hauptschwindungsvorgang das Gefüge verlassen haben und die reaktionsfreudigen Metallatome und substöchiometrischen Sauerstoffverbindungen bereits abgegeben haben.

5 Das Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt mittels Unterdruck bzw. Vakuum, gegebenenfalls unter Einsatz von Schutzgas, ebenso das Erwärmen des Vorformkörpers und das Verdichten bzw. Sintern.

Je nach Bedarf können eine oder mehrere Verbindungen eines oder mehrerer Metalle den zu verdichtenden Teilchen zugegeben werden, die jeweils bei Erwärmen ein oder mehrere Metall(e) oder eine oder mehrere bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles abgeben.

10 Zu bemerken ist ferner, daß den zu verdichtenden Teilchen vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe der Verbindung eines Metalls auch die Verpreß- bzw. Sinterereigenschaften verbessernde Substanzen, z.B. Paraffin oder andere, zugegeben werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

15 Beispiel 1

Ein handelsübliches wasserverdüstertes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3343 und einem Sauerstoffgehalt von 710 ppm wurde mit 0.3 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und mit Feinbenzin in einer Planetenmühle innigst vermischt. Danach wurden 1.5 Gew.-% Paraffin als Preß- bzw. Sinterhilfsmittel
20 zugegeben und homogen verteilt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Pulver in einer Matrize mechanisch bei 5000 bar zu Formkörpern verpreßt und anschließend unter Vakuum gesintert. Die Sinterbedingungen waren 1235 °C bei einer Haltezeit von 30 Minuten. Die erreichte Sinterdichte des Formkörpers betrug 8.12 g/cm³. Die Biegebruchfestigkeit lag über 2000 N/mm². Der Sauerstoffgehalt betrug 20 ppm. Der ohne erfindungsgemäße Zusatzmittel gesinterte Vergleichskörper konnte nur eine Dichte von
25 8.00 g/cm³ und eine um 20 % niedrigere Biegebruchfestigkeit erreichen.

Beispiel 2

Ein handelsübliches wasserverdüstertes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3215 wurde
30 mit einem Zusatz von 0.5 % Cobalt-Acetylacetonat, 1 % Molybdänyl-Acetylacetonat und mit Benzol in einer Planetenmühle vermischt und anschließend im Exsikkator getrocknet. Das mechanische Pressen erfolgte bei 5500 bar. Die Größe der Formkörper betrug 5 x 5 x 45 mm. Das Vakuumsintern der gepreßten Formkörper erfolgte bei 1250 °C, die Haltezeit war 1 Stunde. Die Dichte Des Sinterkörpers, dem die erfindungsgemäßen Zusatzmittel zugeführt wurden, konnte gegenüber dem ohne Zusatzmittel hergestellten
35 Vergleichskörper um 0.15 g/cm³ gesteigert werden. Die Biegebruchfestigkeit des gemäß der Erfindung hergestellten Formkörpers lag gegenüber dem Vergleichskörper um 25 % höher.

Beispiel 3

40 Ein handelsübliches wasserverdüstertes Schnellarbeitsstahlpulver mit der Werkstoffnummer 1.3343 wurde gemäß der Erfindung mit 0.5 Gew.-% Molybdänyl-Acetylacetonat, 0.5 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und 0.3 Gew.-% Aluminium-Acetylacetonat und Benzol vermischt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das trockene Pulver in einer mechanischen Presse bei 5000 bar zu Schneidplatten der ISO-Bezeichnung SPGN 120308 verpreßt. Die Grünlinge wurden bei 1240 °C und 30 min in Vakuum gesintert. Der
45 Kohlenstoffgehalt der Sinterlegierung betrug nach dem Sintern 0.91 Gew.-%, der Sauerstoffgehalt 20 ppm. Die Restporosität war kleiner 0.1 Vol.-%. Der ohne Zusatzmittel gesinterte Vergleichskörper zeigte einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt und eine Restporosität von 0.7 Vol.-%. Ein Verschleißtest mit Hilfe der Schleifradmethode ergab folgende Ergebnisse im spezifischen Gewichtsverlust (%):

50

W.Nr. 1.3343	schmelzmetallurgisch	100 %
W.Nr. 1.3343	PM-ohne Zusatzmittel	60 %

55

W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem. 40 %
Zusatzmittel

5

Die Schneidplatten gemäß der Erfindung zeigten eine signifikante Verbesserung hinsichtlich des Verschleißverhaltens.

10 Beispiel 4

Eine Mischung eines Schnellarbeitsstahlpulvers mit der Werkstoffnummer 1.3343 bestehend aus 50 % wasserverdüsteten und 50 % gasverdüsteten Anteilen wurde gemäß den Bedingungen des Beispiels 3 hergestellt und untersucht. Im Zerspanungstest bei einer Schnittgeschwindigkeit von 40 m/min, einer Schnitttiefe von 2 mm und einem Vorschub von 0.23 mm/U an einem Vergütungsstahl mit der Werkstoffnummer 1.6582 und einer Härte von 230 HB 30 wurden folgende Standzeiten ermittelt:

15

20	W.Nr. 1.3343 schmelzmetallurgisch	40 min
	W.Nr. 1.3343 PM-ohne Zusatzmittel	34 min
	W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem. Zusatzmittel nach	
25	Beispiel 3	47 min
	W.Nr. 1.3343 PM-mit erfindungsgem. Zusatzmittel mit 50 % wasserverdüstetem und 50 % gasverdüstetem Pulveranteil	57 min

25

30

35 Beispiel 5

Wasserverdüstetes Pulver auf Cobalt-Basis (Stellit 6) wurde erfindungsgemäß mit 1 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat, 0.1 Gew.-% Aluminium-Acetylacetonat und 0.1 Gew.-% Chrom-Acetylacetonat gelöst in Aceton in einem Rührwerk vermischt. Das getrocknete Pulver wurde in einer Matrize bei 6000 bar zu Formkörpern verpreßt und im Vakuumofen bei 1290 °C bei einer Haltezeit von 60 min gesintert. Die Restporosität des mit dem erfindungsgemäßen Zusatzmittel gestellten Sinterkörpers lag unter 0.1 Vol-%, während der ohne Zusatzmittel hergestellte Vergleichskörper eine Restporosität von 12.1 % aufwies.

40

Beispiel 6

45

Wasserverdüstetes Pulver mit der Werkstoffnummer 1.2379 wurde erfindungsgemäß mit 0.3 Gew.-% Molybdänyl-Acetylacetonat, 1 Gew.-% Vanadyl-Acetylacetonat und Benzol in einer Planetenmühle vermischt und anschließend unter Vakuum getrocknet und mechanisch zu Formkörpern verpreßt. Die Sinterung erfolgte bei 1210 °C und 1 Stunde Haltezeit. Die Restporosität lag unter 0.2 Vol-%. Der ohne Zusatzmittel hergestellte Vergleichskörper zeigte eine Restporosität von 3.8 Vol-%.

50

Patentansprüche

1. Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Formkörpern für Werkzeuge, Maschinenteile, Gebrauchsgegenstände mit Metallen bzw. Metallegierungen, wobei pulverfeine Teilchen der Legierungsbestandteile und/oder von Vorlegierungen und/oder der Legierung selbst mit zumindest einem ein Metall enthaltenden Zusatzmittel versetzt und zumindest unter Erhitzung zu einem gewünschten Formkörper verdichtet werden, wobei, daß oberflächensauerstoffenthaltende Teilchen bzw. Pulver mit

55

- mindestens einer Verbindung zumindest eines Metalles als Zusatzmittel in Kontakt gebracht werden, die bei Temperaturen von 50 bis 800 ° C zumindest ein legierungseigenes oder legierungsverträgliches Metall und/oder eine bezüglich Sauerstoff substöchiometrische Verbindung eines derartigen Metalles freisetzt, wonach zumindest unter Erhitzen oder Unter Sintern bei zumindest teilweiser(em) Auflösung (Aufbrechen) der Oberflächensauerstoffschicht der Pulverkörner die endgültige Verdichtung der Teilchen zum Formkörper erfolgt.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen nach Zusatz des Zusatzmittels mit Druck- und/oder Temperaturbeaufschlagung einer Vorformkörperbildung unterworfen werden.
- 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest teilweise Pulver, die nach dem Wasserverdünnungsverfahren hergestellt sind, eingesetzt werden.
- 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen mit der Verbindung des Metalls durch Vermischen, insbesondere Verrühren, in Kontakt gebracht werden, wobei vorzugsweise die gesamte Oberfläche der Teilchen mit der Verbindung des Metalls kontaktiert, insbesondere benetzt, wird.
- 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung des Metalls mit den Teilchen in bei Raumtemperatur festem oder fluidem Zustand oder in in einem Lösungsmittel gelöstem Zustand in Kontakt gebracht wird.
- 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Vorformkörperbildung das Lösungsmittel der Verbindung des Metalles abgedampft wird.
- 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung zur endgültigen Verdichtung unmittelbar an die Vorformkörperbildung bzw. an das Abdampfen des Lösungsmittels anschließt.
- 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die freigesetzte(n) Metall(e) bzw. die bezüglich Sauerstoff substöchiometrische(n) Sauerstoffverbindung(en) eines Metalles Metalle bzw. Sauerstoffverbindungen von Metallen aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si sind.
- 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mit Wasserverdünnung erhaltene Teilchen, gegebenenfalls mit einem Zusatz bis zu max. 50 % an gasverdünnten und/oder gemahlene Teilchen, eines Metalles, einer Legierung oder Vorlegierung mit unregelmäßiger Gestalt und Größe eingesetzt werden.
- 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Teilchen von Werkzeug-, insbesondere Schnellarbeitsstählen, ledeburitischen Kaltarbeitsstählen, Hochtemperatur- bzw. Sinterlegierungen auf Ni-und/oder Co-Basis od.dgl. eingesetzt werden.
- 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, gelöste Komplex-, Anlagerungs- und/oder Koordinationsverbindungen mindestens eines legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalles, vorzugsweise mit der Wertigkeit Null, eingesetzt werden.
- 55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß, gegebenenfalls ausschließlich, Carbonylgruppen aufweisende Verbindungen z.B. Oxalate, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß, gegebenenfalls ausschließlich, (Cyclo-)Alkyle, -Alkenyle oder -Alkinylyle, beispielsweise C₁ - C₅-Alkyl, Allyl, Cycloalkadienyl, Cyclopentadienyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctadienyl, der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle eingesetzt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise in organi-

schen Lösungsmitteln, gelöste Acetylacetonate der legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalle, insbesondere von Co, Ni, Cr, Mo und/oder V, eingesetzt werden.

- 5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Acetylacetonat des legierungseigenen oder legierungsverträglichen Metalls, insbesondere Co-Acetylacetonat, bezogen auf das in ihm enthaltene Metall in Mengen von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 0,2 Gew.-%, des Gewichtes der eingesetzten Teilchen eingesetzt wird.
- 10 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der Verbindung des Metalles nach Freisetzen des Metalles bzw. der bezüglich Sauerstoff substöchiometrischen Sauerstoffverbindung im Zuge der Temperaturerhöhung von Erreichen der Verdichtungstemperatur aus dem Vorformkörper, z.B. durch Anlegen eines Vakuums, abgeführt werden.

Claims

- 15 1. Process for powder-metallurgical preparation of formed bodies for tools, machine components, utensils, with metals and/or metal alloys, in which at least one additive containing a metal is added to powder-fine particles of the alloy components and/or of pre-alloys and/or of the actual alloy and these are at least compacted with heating to a desired formed body, wherein surface-oxygen-containing particles and/or powders are brought into contact with at least one compound of at least one metal as additive which at temperatures of from 50 to 800° C liberates at least one metal contained in the alloy or compatible with the alloy and/or a compound of such a metal in a substoichiometric ratio in respect of oxygen, after which the final compaction of the particles into the formed body takes place at least with heating or sintering with at least partial dissolution (disintegration) of the surface oxygen layer of the powder grains.
- 20 2. Process according to Claim 1, characterised in that the particles are subjected to a process forming a pre-form body after addition of the additive with application of pressure and/or temperature.
- 30 3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that at least some of the powders used are prepared using the water atomisation process.
- 35 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the particles are brought into contact with the metal compound by mixing, especially stirring, the entire surface of the particles preferably being contacted, especially wetted, with the metal compound.
- 40 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the metal compound is brought into contact with the particles in a solid or fluid state which obtains at room temperature or in a dissolved state in a solvent.
- 45 6. Process according to Claim 5, characterised in that the solvent is evaporated from the metal compound prior to formation of the pre-form body.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterised in that heating for the final compaction immediately follows formation of the pre-form body or evaporation of the solvent.
- 50 8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the liberated metal and/or metals and/or the oxygen compound(s) of a metal in a substoichiometric ratio in respect of oxygen are metals or oxygen compounds of metals from the group Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si.
- 55 9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that particles obtained by water atomisation, possibly with the addition of up to a maximum of 50% gas-atomised and/or ground particles, of a metal, an alloy or a pre-alloy of irregular configuration and size are used.
10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterised in that particles of tool steels, especially high-speed steels, ledeburitic cold work steels, high-temperature or sintering alloys based on Ni and/or Co or similar are used.

11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterised in that complex, addition and/or coordination compounds of at least one metal contained in the alloy or compatible with the alloy, preferably of zero valency, which are dissolved, preferably in an organic solvent, are used.
- 5 12. Process according to one of Claims 1 to 11, characterised in that compounds exhibiting carbonyl groups, eg oxalates, of the metals contained in the alloy or which are compatible with the alloy are used, possibly exclusively.
- 10 13. Process according to one of Claims 1 to 12, characterised in that (cyclo-)alkyls, -alkenyls or -alkinyls, for example C₁ - C₅ alkyl, allyl, cycloalkadienyl, cyclopentadienyl, cycloheptatrienyl, cyclooctadienyl, of the metals contained in the alloy or compatible with the alloy are used, possibly exclusively.
- 15 14. Process according to one of Claims 1 to 3*, characterised in that acetylacetonates of the metals contained in the alloy or compatible with the alloy, especially of Co, Ni, Cr, Mo and/or V, which are dissolved, preferably in organic solvents, are used.
- 20 15. Process according to one of Claims 1 to 14, characterised in that the acetylacetonate of the metal contained in the alloy or compatible with the alloy, especially cobalt acetylacetonate, is used in quantities of from 0.05 to 0.8 wt-%, and preferably from 0.08 to 0.2 wt-%, of the weight of the particles used, calculated on the metal it contains.
- 25 16. Process according to one of Claims 1 to 15, characterised in that the residue of the metal compound is removed from the pre-form body, eg by application of a vacuum, after liberation of the metal or of the oxygen compound which is in a substoichiometric ratio in respect of oxygen, during the course of raising the temperature before compaction temperature is reached.

Revendications

- 30 1. Procédé pour la fabrication par métallurgie des poudres de corps de forme pour des outils, des pièces de machines, des objets usuels comportant des métaux ou des alliages métalliques, des particules en poudre fine des composants de l'alliage et/ou des préalliages et/ou de l'alliage même étant mélangées avec au moins un produit d'addition contenant un métal et compressées, au minimum sous chauffage, pour arriver au corps de forme désiré, tandis que des particules ou de la poudre renfermant de l'oxygène en surface sont amenées en contact avec au minimum un composé d'au moins un métal
- 35 comme produit d'addition, lequel composé, à des températures de 50 à 800 °C, libère au moins un métal propre à l'alliage ou compatible avec celui-ci et/ou un composé substoechiométrique par rapport à l'oxygène d'un tel métal, après quoi, au minimum sous chauffage ou par frittage, avec décomposition (rupture) partielle au moins de la couche d'oxygène superficielle des grains de poudre, a lieu la compression finale des particules pour arriver au corps de forme.
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules, après addition du produit d'addition, sous charge de pression ou de température, sont soumises à un préformage du corps de forme.
- 45 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au moins en partie des poudres qui sont préparées par pulvérisation dans l'eau.
- 50 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules sont amenées au contact avec le composé du métal par mélange, mélange liquide notamment, toute la surface des particules étant de préférence mise en contact, imprégnée en particulier, avec le composé du métal.
- 55 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé du métal est amené en contact avec les particules à l'état soit solide soit liquide à la température ambiante ou à l'état dissous dans un solvant.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant du composé du métal est concentré avant le préformage du corps de forme.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le chauffage pour la compression finale fait directement suite au préformage du corps de forme ou à la concentration du solvant.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le métal ou les métaux libéré(s) ou le(s) composé(s) oxygéné(s) substoechiométrique(s) par rapport à l'oxygène d'un métal ou de métaux ou les composés oxygénés de métaux sont du groupe Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ta, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Al, Si.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise des particules obtenues par pulvérisation dans l'eau, comportant éventuellement un apport jusqu'à 50% max. de particules obtenues par pulvérisation dans un gaz et/ou broyées, d'un métal, d'un alliage ou d'un préalliage, avec des particules de forme et de taille irrégulières.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise des particules d'aciers à outils, aciers à coupe rapide notamment, d'aciers ledeburitiques pour travail à froid, d'alliages à haute température ou frittés à base de Ni et/ou de Co ou analogues.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise, dissous de préférence dans un solvant organique, des composés complexes, d'addition et/ ou de coordination, d'au moins un métal propre à l'alliage ou compatible avec celui-ci, de valence nulle de préférence.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on utilise, le cas échéant exclusivement, des composés présentant des groupes carbonyles, des oxalates par exemple, de métaux propres à l'alliage ou compatibles avec celui-ci.
- 30 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on utilise, le cas échéant exclusivement, des (cyclo)alkyles, des (cyclo)alkényles ou alkynyles, par exemple de l'alkyle C₁-C₅, de l'allyle, du cycloalkadiényle, du cyclopentadiényle, du cycloheptatriényle, du cyclooctadiényle, de métaux propres à l'alliage ou compatibles avec celui-ci.
- 35 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise, dissous de préférence dans des solvants organiques, des acétylacétonates des métaux propres à l'alliage ou compatibles avec celui-ci, de Co, Ni, Cr, Mo et/ou V de préférence.
- 40 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'acétylacétonate du métal propre à l'alliage ou compatible avec celui-ci, l'acétylacétonate de Co notamment, est utilisé, rapporté au métal qu'il contient, dans des proportions de 0,05 à 0,8 % en poids, dans une proportion de 0,08 à 0,2 % en poids de préférence, des particules employées.
- 45 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que les restes du composé du métal, après libération du métal ou du composé oxygéné substoechiométrique par rapport à l'oxygène, sont lors de l'élévation de température, avant obtention de la température de compression, éliminés du préformage du corps de forme, par réalisation de vide par exemple.
- 50
- 55