



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

391 434 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2351/85

(51) Int.Cl.⁵ : **B22F 1/00**
B22F 9/22, C22F 1/18

(22) Anmeldetag: 12. 8.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1990

(45) Ausgabetag: 10.10.1990

(30) Priorität:

20. 3.1985 HU 1017/85 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD-PS 216179 DE-AS1169677 US-PS4101309

(73) Patentinhaber:

TUNGSRAM RESZVENYTARSASAG
H-1340 BUDAPEST (HU).

(72) Erfinder:

CSAKO JOZSEF
DUNAKESZI (HU).
NAGY GYÖRGY
BUDAPEST (HU).
NAGY GYÖRGY
PECEL (HU).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERMETALLURGISCH ERZEUGTEN, ZUSCHLAGFREIEN GESINTERTEN WOLFRAMKÖRPERN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von pulvermetallurgisch erzeugten, zuschlagfreien, gesinterten Wolframkörpern, im Laufe dessen aus den Wolframverbindungen mit Wasserstoffreduktion Wolframmetallpulver mit verschiedener durchschnittlicher Korngröße erzeugt werden, wobei die durchschnittliche Korngröße des Metallpulvers durch Regelung des Reduktionsprozesses eingestellt wird. Die Fraktionen mit verschiedener Korngröße werden in dem gewünschten Verhältnis vermischt, homogenisiert; das Metallpulvergemisch wird gepreßt und gesintert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß nach der Reduktion und vor der Vermischung die Metallpulverfraktionen in Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulvermetallurgisch erzeugten, zuschlagsfreien gesinterten Wolframkörpern. Im Laufe des Verfahrens werden zunächst aus Wolframverbindungen auf an sich bekannte Weise, durch Reduktion mit Wasserstoff Wolfram-Metallpulver mit durchschnittlicher Korngröße hergestellt, während die Korngröße durch die Regelung des Arbeitsganges der Reduktion eingestellt wird. Die Fraktionen mit den verschiedenen Korngrößen werden in dem gewünschten Verhältnis vermischt, das Metallpulvergemisch wird zusammengepreßt und gesintert.

Die Herstellung großdimensionierter profilierter Wolfram-Metallkörper/Stangen usw./ und die Verfertigung von Probestücken stellen eine häufig sich ergebende Aufgabe dar. Die möglichst wirtschaftliche Sinterungstechnologie kann erst dann realisiert werden, wenn die Sinterungstemperatur je niedriger gewählt wird. Energiekosten sind nämlich nur in diesem Fall die niedrigsten.

Damit man auch bei einer niedrigeren Temperatur entsprechend "gesinterten" Wolframkörper erhält, der ein entsprechend hohes spezifisches Gewicht aufweist, muß die Korngröße des zum Pressen zu verwendenden Wolfram-Metallpulvers die möglichst kleinste sein, wodurch aber Komprimieren der Wolframkörper erschwert wird. Insbesondere bei der Herstellung von großdimensionierten Prüfkörpern werden Risse im Laufe des Pressens induziert. Der Grund dafür besteht in der Morphologie des feinen Wolfram-Metallpulvers.

Um bei Pressen, bei von zwei Seiten her wirkender Preßkraft in der gepreßten Stange eine gleichmäßige Druckverteilung erreichen zu können, was die grundsätzliche Voraussetzung der einwandfreien Preßbarkeit darstellt, muß die Korngrößenverteilung des gepreßten Metallpulvers zweckdienlich gewählt werden. Zur Messung der Korngrößenverteilung stehen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung, im allgemeinen wird in der Praxis die entsprechendste Verteilung gefunden, da eine genaue Messung - die Korngröße um 1 µm berücksichtigend - mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Im Laufe von Untersuchungen konnte es festgestellt werden, daß das feine Wolfram-Metallpulver niemals aus individuellen Wolframkörpern besteht, sondern bildet ein Konglomerat von in verschiedenem Maß aneinanderhaftenden Körnern. Dadurch wird es ermöglicht, daß während des Pressens innere Hohlräume von verschiedener Größe entstehen. In einem ungünstigen Fall führt eine Kette solcher Hohlräume zur Bildung eines Risses.

Um die Preßbarkeit des Wolframpulvers verbessern zu können, wird im Sinne der Patentschrift US-PS 3 051 566 dem Wolframpulver pulverförmiges Hartparaffin in einer Menge von 5 % zugegeben. Das derweise gewonnene Gemisch wird in eine freie fließende Mischung umgestaltet, gepreßt; bei einer niedrigen Temperatur wird das Paraffin ausgebrannt, wonach der gepreßte Körper gesintert wird.

Nach der Patentschrift DE-AS 1 533 035 wird zwecks Herstellung des frei fließenden Pulvers das W-Pulver mit Karnaubawachs und Ölsäure in einer geheizten Mühle vermischt, die Paste wird in kaltem Zustand gepreßt, wonach das Wachs in Al_2O_3 -Pulver eingebettet bei 180-220°C extrahiert wird.

Nach dem in dem ungarischen Patent HU-PS 156 943 beschriebenen Verfahren wird das Wolframpulver in einer Lösung - die aus in Ölsäure und Petroläther aufgelöstem Paraffin besteht - bei Raumtemperatur solange gerührt, bis das Lösemittel austritt.

Demnach wird der so vorbereitete Stoff bei einem niedrigen Druck in Blöcke gepreßt, wonach die Blöcke in leicht weiterverarbeitbares Granulat mit Durchmesser von 1 bis 5 mm umgestaltet werden.

Obzwar die obenbeschriebenen Verfahren zur Herstellung von gesinterten Wolframkörpern geeignet sind, sind sie äußerst kompliziert, feuergefährlich, und als Erfolg kostenaufwendig.

Der Erfindung wird das Ziel gesetzt, ein Verfahren zu entwickeln, das gegenüber den bekannten Verfahren billiger und sicherer ist und unter Anwendung dessen zuschlagfreie gesinterte Wolframkörper hergestellt werden können.

Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß das pulvermetallurgisch erzeugte, zuschlagsfreie Wolfram-Metallpulver in einer zweckdienlichen Vorrichtung mit über einen Keramikfilter filtriertem Stadtwasser vermischt und danach dekantiert wird. Dem Dekantieren folgend wird Vakuumfiltrierung verwendet; als Erfolg der folgenden Vakuumtrocknung und Sieberei wird ein Wolfram-Metallpulver erhalten, dessen Morphologie und tatsächliche Korngrößenverteilung von jenen der Wasserbehandlung vorangehend bedeutend abweichen.

Der Anteil der individuellen Wolframkörper nimmt bedeutend zu, wodurch im Laufe des Preßverfahrens eine wesentlich günstigere Raumauffüllung erreicht werden kann, was auch aus der Zunahme der in das gegebene Preßwerkzeug einfüllbaren Metallpulvermasse ersichtlich ist. Auf diese Weise kann ein Wolframkörper mit einer ab ovo höheren Rohdichte gepreßt werden, wobei die Neigung zur Ribbildung, die bei einem einer Wasserbehandlung nicht unterworfenen Wolfram-Metallpulver beobachtet werden kann, praktisch vermieden wird.

Obiges zusammenfassend bezieht sich vorliegende Erfindung auf die Herstellung von pulvermetallurgisch erzeugten, zuschlagsfreien gesinterten Wolframkörpern, wobei aus den Wolframverbindungen durch Reduktion mit Wasserstoff Wolfram-Metallpulver mit abweichender durchschnittlicher Korngröße erzeugt wird, während die durchschnittliche Korngröße des Metallpulvers durch die Regelung des Arbeitsganges der Reduktion eingestellt wird; darauffolgend werden die Fraktionen mit verschiedenen Korngrößen in dem gewünschten Verhältnis vermischt, homogenisiert, wonach das Metallpulvergemisch gepreßt und gesintert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dadurch gekennzeichnet werden, daß die Metallpulverfraktionen nach der Reduktion und der Vermischung vorangehend in Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und dessen Vorteile werden mit Hilfe eines Beispiels aus der Praxis demonstriert:

10 kg Wolfram-Metallpulver werden 10 Liter Wasser aus der Wasserleitung zugegeben, das vorher durch einen Keramikfilter gefiltert worden ist. Es werden Bestandteile vermischt und wird das Gemisch 30 Minuten lang stehen gelassen; das Wasser wird durch Dekantierung entfernt, der Arbeitsgang wird noch dreimal wiederholt. Das derweise mit Wasser gewaschene Metallpulver wird mit ionausgetauschtem oder destilliertem Wasser durchgespült und zuletzt bei 90 bis 95°C unter Vakuum getrocknet. Das derweise behandelte Wolfram-Metallpulver wird auf an sich bekannte Weise zur Herstellung von gesinterten Wolframkörpern verwendet.

Die Charakteristiken des Wolfram-Metallpulvers sind, wie folgt:

Probe "A" - vor der Wasserbehandlung und

Probe "B" - nach der Wasserbehandlung

	durchschnittliche Korngröße, μm	gegossene Dichte g/cm^3	gerüttelte Dichte g/cm^3	Rohdichte g/cm^3
Probe "A"	2,19	2,31	4,08	9,44
Probe "B"	2,17	2,58	4,16	9,48

Weitere technologische Parameter:

	Probe "A"	Probe "B"
Maß in gepreßtem Zustand mm	18,9 x 24,6 x 500	18,8 x 24,9 x 500
Eingewogene Masse g	2200	2200
Vorsinterung	in H_2 -Atmosphäre 1520 °K	in H_2 -Atmosphäre 1520 °K
Sinterung	in H_2 -Atmosphäre 2800 °K	in H_2 -Atmosphäre 2800 °K
Scheinbare Dichte des gesinterten Körpers, g/cm^3	17,4	17,7
Bemerkung	an der Stange entstanden in der Längsrichtung verlaufende Risse	die Stange ist rißfrei

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von pulvermetallurgisch erzeugten, zuschlagfreien gesinterten Wolframkörpern, im Laufe dessen aus den Wolframverbindungen durch Reduktion mit Wasserstoff Wolframpulver mit verschiedenen durchschnittlichen Korngrößen erzeugt werden, wobei die durchschnittliche Korngröße des Metallpulvers durch die Regelung des Arbeitsgangs der Reduktion eingestellt wird, darauffolgend die Fraktion von verschiedenen

Korngrößen in dem gewünschten Verhältnis vermischt, homogenisiert werden, wonach das Metallpulvergemisch gepreßt und gesintert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der Reduktion und vor der Vermischung die Metallpulverfraktionen mit Wasser behandelt und gewaschen und dann getrocknet werden.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wolfram-Metallpulver in einem Gewichtsverhältnis 1:1 mit Wasser aus der Wasserleitung vermischt, das Gemisch 10 bis 60 Minuten, vorteilhaft 30 Minuten stehen gelassen wird, das Wasser von dem Metallpulver durch Dekantieren entfernt wird; daß der Arbeitsgang 3 bis 4-mal wiederholt wird, wonach das Metallpulver mit ionausgetauschtem oder destilliertem Wasser durchgespült und im Temperaturbereich zwischen 80 und 150°C, zweckmäßig 90 und 95°C unter Vakuum
- 10 getrocknet wird.