

(19)



(11)

**EP 2 527 480 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.05.2017 Patentblatt 2017/18**

(51) Int Cl.:  
**C22C 29/00 (2006.01) C22C 29/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **11167901.5**

(22) Anmeldetag: **27.05.2011**

**(54) NiFe-Binder mit universeller Einsetzbarkeit**

NiFe binder with universal application

Liant NiFe ayant une application universelle

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.11.2012 Patentblatt 2012/48**

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH**  
**38642 Goslar (DE)**

(72) Erfinder: **Gries, Dr., Benno**  
**38302 Wolfenbüttel (DE)**

(74) Vertreter: **Ambor, Volker**  
**H.C. Starck GmbH**  
**Patentabteilung**  
**Im Schleeke 78-91**  
**38642 Goslar (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-02/052054 DE-A1-102007 004 937**  
**DE-B1- 1 938 074 GB-A- 1 330 218**  
**US-A1- 2005 117 984**

**EP 2 527 480 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs, welcher durch Sintern einer Zusammensetzung, enthaltend einen Härteträger und eine Basisbindelegierung auf FeCoNi- oder FeNi-Basis, erhältlich ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung einen gesinterten Verbundwerkstoff, welcher gemäß dem Verfahren erhältlich ist sowie dessen Verwendung für Werkzeuge oder Bauteile, insbesondere Umform- oder Zerkleinerungswerkzeuge.

**[0002]** Hartmetall ist ein gesintertes Verbundwerkstoff aus Hartetragern, wie beispielsweise Carbiden und einer Bindelegierung. Hartmetalle werden sehr vielfältig eingesetzt und werden beispielsweise zur Bearbeitung praktisch aller bekannten Werkstoffe eingesetzt. Hartmetalle können ferner beispielsweise als Konstruktionsbauteil, als Umform- oder Zerkleinerungswerkzeug oder für vielfältige andere Zwecke eingesetzt werden, wo es besonders auf Verschleißfestigkeit, mechanische Festigkeit oder Hochtemperaturfestigkeit ankommt. Ein häufiges Anwendungsgebiet ist die Zerspanung von metallischen Werkstoffen. Dabei entstehen durch Zerspanungs-, Umform- und Reibungsvorgänge örtlich begrenzt Temperaturen bis über 800°C. In anderen Fällen werden Umformvorgange metallischer Werkstücke bei hohen Temperaturen durchgeführt, wie beim Schmieden, Drahtziehen oder Walzen. Dabei steht das Werkzeug unter mechanischer Spannung, die zur Deformierung des Hartmetallwerkzeugs führen kann. Daher ist Hochtemperatur-Kriechbeständigkeit (in der Praxis wird meistens ersatzweise die Warmhärte bestimmt) eine wichtige Eigenschaft des Hartmetallwerkzeuges. Aber auch die Risszähigkeit ( $K_{1C}$ ) ist in allen Anwendungen eine wichtige Größe, da sonst das Werkzeug oder Bauteil mechanischen Spitzenbelastungen nicht gewachsen ist und brechen kann. Die Verschleißfestigkeit, die Warmhärte, die Risszähigkeit sowie die hiermit zusammenhängende Festigkeit (letzere meist angegeben als Biegebruchfestigkeit) können über die Größe der Carbidphase und deren Anteil der Hartmetallzusammensetzung eingestellt werden.

**[0003]** Daneben hängen die Eigenschaften der Hartmetalle aber auch stark von der verwendeten Bindelegierung ab. Risszähigkeit, Korrosion und Warmhärte werden hauptsächlich durch die Natur der Bindelegierung und deren Basis bestimmt. Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Hartmetalle mit einer FeNi- oder FeCoNi-basierten Bindelegierung, die in Härte (Vickershärte nach ISO 3878), Risszähigkeit ( $K_{1C}$ , errechnet nach der Formel von Shetty aus den Risslängen und der Größe des Vickersharteindrucks) sowie Warmhärte den Eigenschaften denjenigen der bisher üblichen Hartmetalle mit einer Co-basierten Bindelegierung entsprechen.

**[0004]** Aus verschiedenen Gründen werden anstelle von Kobalt als Basislegierung andere Basislegierungen in speziellen Hartmetallen verwendet. Unter "Basisbindelegierung" werden auch reine Metalle mit unvermeidlichen Verunreinigungen verstanden, z.B. erhältlich als marktübliche Ni- und Kobalt-Metallpulver.

**[0005]** Beispielsweise werden Ni-Metallpulver als Basislegierung zur Herstellung von in Säuren korrosionsfesten, oxidationsfesten oder nicht magnetisierbaren Hartmetallen eingesetzt. Durch die Sinterung in flüssiger Phase kommt es zur Bildung einer Bindelegierung auf Basis von Ni. Diese Bindelegierung enthält Elemente wie W, Co, Cr, Mo oder andere, die beispielsweise als Metallpulver oder als Carbid dem Hartmetallansatz zugegeben wurden, und deren Gehalt in der aus reinem Ni durch Legieren beim Flüssigphasensintern zu der so entstehenden Ni-Basis-Legierung führen. Diese Elemente führen im Vergleich zum reinen Nickel zu einer besseren Korrosionsfestigkeit. Hartmetalle mit Ni als Binderbasislegierung werden aufgrund ihrer geringen Härtewerte - im Vergleich zu solchen mit Co-Basis-Legierungen gebundenen - nicht universell eingesetzt. Ferner zeichnen sich mit Ni-Basis-Legierungen gebundene Hartmetalle durch vergleichsweise niedrige Warmhärten aus. Daher werden sie bei der Zerspanung von metallischen Werkstoffen auch nicht eingesetzt.

**[0006]** Weiterhin sind FeCoNi-Basis-Legierungen als Hartmetallbinder bekannt. Nachteilig sind jedoch deren niedrige  $K_{1C}$ -Werte, die der Festigkeit nach der Griffith-Gleichung bis zu Bindergehalten von ca. 12 Gew.-% proportional ist. So liegen die  $K_{1C}$ -Werte eines Hartmetalls aus einem Härteträger auf Wolframcarbidge-Basis (mittlerer Pulverdiameter: 0,6  $\mu\text{m}$ ) mit 7.5% FeCoNi 40/20/40 bei Werten zwischen 8,2 und 9,5  $\text{MPa m}^{1/2}$ , während ein Hartmetall mit dem gleichen Volumenanteil an Kobalt (entsprechend 8 Gew.-% aufgrund der höheren Dichte von Kobalt, im Vergleich zu FeCoNi 40/20/40) einen  $K_{1C}$  von 9,5  $\text{MPa m}^{1/2}$  erreicht.

**[0007]** Die Warmhärten von Hartmetallen mit FeCoNi-Basislegierungen als Binder sind bei höheren Temperaturen meistens geringer als solche, die mit Kobalt-Basislegierungen gebunden sind.

**[0008]** Es sind ferner FeNi-Basis-Legierungen als Binder bekannt. WO-A1-2002/0112896 beschreibt FeNi-Legierungen auf Basis von 35 bis 65% Ni und 65 bis 35% Fe. Die Festigkeit der beschriebenen Basislegierung FeNi 50/50 bei Raumtemperatur ist jedoch vergleichsweise gering; so weist ein Hartmetall mit 7,4% FeNi 50/50 (Volumenanteil des Binders entsprechend 8 Gew.-% Kobalt aufgrund der niedrigeren Dichte des FeNi 50/50) einen  $K_{1C}$  von lediglich 8,5  $\text{MPa m}^{1/2}$  auf.

**[0009]** Weiterhin sind FeNi-Basis-Legierungen mit 10 bis 50% Ni, Fe 90 bis 50% aus der Dissertation Wittmann (=TU Wien) bekannt. Diese weisen beispielsweise bei 15%Ni und 85% Fe sehr hohe  $K_{1C}$ -Werte auf (über solchen, die mit Kobalt als Binderbasislegierung erreichbar sind, siehe Ergebnisse von Wittmann, ausgewertet veröffentlicht in=: L.\_Prakash und B.\_Gries, Proceedings 17th Plansee Seminar 2009, Vol.2, HM 5/1). Dies gilt auch für ein FeNi 75/25 (=siehe vorstehende Quelle, dort bezeichnet als "A2500"). Allerdings liegen die Warmhärten von Hartmetallen mit Fe-reichen FeNi-Basis-Bindelegierungen oberhalb von 400°C deutlich unter solchen, die mit Co-Basislegierungen gebunden

sind, dies wird am Beispiel einer Basislegierung von FeNi 82/18 deutlich (Proceedings International Conference on Tungsten, Refractory and Hard Metals, Washington, 2008, dort als "M1800" bezeichnet=).

**[0010]** Einen Versuch zur Erklärung der Abhängigkeit der Warmhärte von Hartmetallen von der Zusammensetzung der verwendeten FeCoNi-Basislegierungen liefert die maximale Löslichkeit von Wolfram in der Bindemetalllegierung, die sich nach der Hartmetallsinterung einstellen kann (=B. Gries, Proceedings EUROP 2009 Copenhagen, Oktober 10-12, 2009). Danach müsste jedoch die maximale Warmhärte von Hartmetallen mit FeNi-Basis-Legierung bei einer Bindelegierung mit reinem Ni liegen, da hier mit etwa 25 Gew.-% die maximale Löslichkeit von Wolfram in der Bindelegierung auftritt. In der Praxis sind aber Hartmetalle mit einer FeNi 50/50-Basislegierung mit einer Wolframlöslichkeit in der Bindelegierung von maximal 19,4% solchen mit einer Kobalt-Basis-Legierung (maximal 20% W in der Bindelegierung=) in Bezug auf die Warmhärte äquivalent. Trotz der noch höheren Löslichkeit an Wolfram sind Hartmetalle mit Ni-Basislegierungen beiden vorgenannten in Bezug auf die Warmhärte unterlegen, und werden daher für Anwendungen, wo es auf hohe Warmhärte ankommt wie beispielsweise bei der Metallzerspanung, nicht eingesetzt.

**[0011]** Es sind ferner aus EP-B1-1 488 020 FeCoNi-Basislegierungen mit 10 bis 75%\_Co als Hartmetallbinder mit fcc-Struktur für spezielle Zerspanungsaufgaben bekannt, die den bei der Zerspanung von speziellen Stählen auftretenden Adhäsionsverschleiß reduzieren sollen. Die Warmhärten von derartigen Hartmetallen mit austenitischen FeCoNi-Basislegierungen sind solchen mit Kobalt-Basislegierungen deutlich unterlegen. Es ist ferner anzunehmen, dass zudem die Festigkeitswerte von Hartmetallen aus diesen austenitischen Bindelegierungen geringer sein werden, im Vergleich zu solchen Hartmetallen, welche mit einer Kobalt-Basis-Legierung gebunden sind.

**[0012]** WO-A2-2010/046224 beschreibt die Verwendung von mit Molybdän dotierten, pulverförmigen Metallpulvern auf FeCoNi-, Co-, Ni- und Ni-Basis, legiert mit Molybdän. Jedoch werden oberhalb von 400°C die Warmhärten eines WC und 8% Co mit 82% der maximalen magnetischen Sättigung nicht ganz erreicht (Figur 2 der WO-A2-2010/046224). Zudem hängt der  $K_1C$  sehr stark vom Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls ab (Beispiel 4 der WO-A2-2010/046224), welcher in der industriellen Praxis der Sinterung zu Schwankungen neigt. Somit hängt die sichere Erreichung der geforderten Eigenschaften Härte,  $K_1C$  und Warmhärte empfindlich von der Kontrolle des Kohlenstoffhaushaltes ab, was unter industriellen Bedingungen nicht immer sicherzustellen ist.

**[0013]** Zusammenfassend kann man sagen, dass weder Ni-, FeNi- noch FeCoNi-Basislegierungen als Hartmetallbinder zu universell und industriell verwendbaren Hartmetallen führen, die gleichzeitig in den Punkten  $K_1C$ , Härte und Warmhärte mit solchen vergleichbar sind, die Bindelegierungen auf Kobaltbasis gebunden sind. Aus Gründen der Gesundheitsgefährdung durch Kobalt sowie aus Gründen der Ressourcenschonung wäre es jedoch wünschenswert, einen möglichst vollständigen Ersatz von Kobalt als Bindelegierungsbasis durch FeNi oder FeNi mit geringen Kobaltanteilen, möglichst unter 10%, bereitzustellen. Insbesondere führen Gehalte an Eisen in der Bindelegierung und in der Binderbasislegierung zu einer Verringerung oder Vermeidung bei der Erzeugung von Hydroxid-Radikalen, wie sie bei der Kontaktkorrosion von WC mit Kobalt in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff entstehen.

**[0014]** Darüber hinaus wurde in der Hartmetallindustrie ein statistisch signifikantes vermehrtes Auftreten von Lungenfibrosen beobachtet, welches in Verbindung mit dem Umgang von staubförmigem Hartmetall beobachtet wird. Das Krankheitsbild wird auch als "Hartmetall-Lunge" bezeichnet. Bei der gängigen Herstellung von Hartmetall über pulvermetallurgische Herstellverfahren, d.h. Pressen und Sintern von pulverförmigen Hartmetallformulierungen, werden verfahrensbedingt atembare Stäube freigesetzt. Falls im gesinterten oder vorgesinterten Zustand des Hartmetalls schleifende Bearbeitung angewendet wird, entstehen ebenfalls sehr feine, atembare Stäube (Schleifstäube). Insbesondere bei vorwiegend kobalthaltigen Hartmetallen kann zudem eine akute Inhalationstoxizität bei der Schleifbearbeitung vorgesintertter Hartmetalle oder auch gesintertter Hartmetalle auftreten. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher im Sinne einer Verbesserung des Arbeitsschutzes, Hartmetalle, d.h. gesinterte Verbundwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, die eine verringerte akut toxische Wirkung haben.

**[0015]** Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs zur Verfügung zu stellen, welches zu Hartmetallen führt, die sowohl bezüglich der Warmhärte als auch in Bezug auf Härte und Risszähigkeit zumindest gleichwertig zu solchen Verbundwerkstoffen sind, die eine aus dem Stand der Technik übliche Kobaltbasislegierung aufweisen.

**[0016]** Unerwarteter Weise wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte Hartmetalle mit Ni-reichen FeNi-Basisbindelegierungen in Bezug auf Härte, Warmhärte und Risszähigkeit ( $K_1C$ ) vergleichbar sind mit solchen, die mit Kobaltbasisbindelegierungen gebunden sind. Dies ist insofern völlig unerwartet, da diese Ergebnisse nicht aus dem Verhalten von reinem Nickel als Basis einerseits und dem Verhalten des FeNi 50/50 andererseits, linear interpoliert werden kann. Möglicherweise ist dies der Grund dafür, warum bisher keine derartig gebundenen Hartmetalle bekannt geworden sind. Für kubische Härte-träger war vereinzelt der Einsatz von Bindelegierungen auf NiCrFe-Basis beschrieben - so etwa in GB 1 330 218 oder in DE 19 38 074, wobei diese Systeme erheblich niedrigere Härte-werte zeigen als Hartmetalle mit Wolframcarbide und kobaltbasierten Bindelegierungen. DE 10 2007 04937 und WO 02 052 054 offenbaren Hartstoffe mit Bindemetalle, die u. a. Nickel und Eisen enthalten.

**[0017]** Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Probleme gelöst werden können durch die erfindungsgemäß hergestellten Verbundwerkstoffe.

**[0018]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs umfassend das Sintern einer Zusammensetzung mit den Merkmalen des Anspruchs 1, insbesondere enthaltend

- a) mindestens einen Härteträger und  
b) einer Basisbindelegierung, umfassend

- α) 66 bis 93 Gew.-% Nickel,  
β) 7 bis 34 Gew.-% Eisen und  
γ) 0 bis 9 Gew.-% Kobalt,

wobei sich die Gewichtsanteile der Basisbindelegierung zu 100 Gew.-% ergänzen.

**[0019]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff "Hartmetall" und "gesinterter Verbundwerkstoff" synonym gebraucht.

**[0020]** Gemäß der vorliegenden Erfindung weist die Basisbindelegierung ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2 bis 1 : 13, vorzugsweise 1 : 2,5 bis 1 : 12, weiter bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 3 bis 1 : 9, speziell bevorzugt 1 : 4 bis 1 : 8, beispielsweise 1 : 4 bis 1 : 7 auf.

**[0021]** Insbesondere gute Ergebnisse können mit Basisbindelegierungen erhalten werden, die 66 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% Nickel aufweisen.

**[0022]** Basisbindelegierungen, die 10 bis 34 Gew.-% Eisen aufweisen, sind bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist ein Eisengehalt in der Basisbindelegierung von 10 bis 30 Gew.-%.

**[0023]** Aufgrund der toxischen Eigenschaften des Kobalts ist es bevorzugt, diesen Gehalt in der Basisbindelegierung möglichst gering zu halten. Bevorzugt enthält die Basisbindelegierung daher weniger als 8 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Kobalt.

**[0024]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Basisbindelegierung im Wesentlichen frei von Kobalt. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Basisbindelegierung im Wesentlichen frei von anderen Elementen, insbesondere im Wesentlichen frei von anderen Metallen als Nickel und Eisen. Nichtmetalle wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff können in den Basisbindelegierungen vorliegen und sind akzeptabel, da ihre Gehalte im gesinterten Verbundwerkstoff erwünscht sein können und sich beim Sintern ganz oder teilweise verflüchtigen können.

**[0025]** Im Wesentlichen frei im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass das Element in einer Menge von weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,08 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,02 Gew.-% und im Speziellen weniger als 0,001 Gew.-%, beispielsweise weniger als 0,005 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Basisbindelegierung, vorliegt.

**[0026]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Basisbindelegierung weniger als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,08 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,02 Gew.-%, im Speziellen weniger als 0,01 Gew.-% Molybdän.

**[0027]** Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Zusammensetzung ist der Härteträger. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Härteträger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbide, Nitride, Boride und Carbonitride. Diese enthalten besonders bevorzugt eines oder mehrere Elemente der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems. Er umfasst wenigstens 50 Gew.-% des binären Härteträgers Wolframcarbide, bezogen auf das Gesamtgewicht der Härteträger, und kann darüber hinaus auch weitere Härteträger enthalten, etwa ternäre Härteträger, wie beispielsweise Tantal-Niob-Mischcarbide, Titancarboneitrid oder Wolfram-Titancarbid oder sogar um quaternäre, wie beispielsweise Wolfram-Titan-Carbonitrid oder Wolfram-Titan-Niob-Tantalcarbide.

**[0028]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Härteträger ausgewählt aus der Gruppe bestehend Titancarbid, Chromcarbide, Tantalcarbide, Niobcarbide, Vanadiumcarbide, Molybdäncarbide, Tantal-Niob-Mischcarbide, Titan-carboneitrid, Wolfram-Titancarbid, Wolfram-Titan-Carbonitrid und enthält auf jeden Fall wenigstens 50 Gew.-% Wolframcarbide.

**[0029]** Die Härteträger liegen bevorzugt pulverförmig vor. In einer vorteilhaften Ausführungsform weisen die Pulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 150, vorzugsweise 0,1 bis 100 µm auf.

**[0030]** Der mittlere Teilchendurchmesser wird bestimmt gemäß ASTM B330.

**[0031]** Die Härteträger weisen bevorzugt eine Härte oberhalb von 800 kg/mm<sup>2</sup>, insbesondere oberhalb von 1000 kg/mm<sup>2</sup> auf (gemessen gemäß ISO 6507, Teil 2).

**[0032]** Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung kann bevorzugt verschiedene pulverförmige Komponenten enthalten. Die Binderbasislegierung auf FeNi- oder FeCoNi-Basis kann durch vorlegierte oder aus der Schmelze erhaltene Pulver bereitgestellt werden, aber auch durch Metallpulver, d.h. beispielsweise durch Eisen-, Nickel und gegebenenfalls Kobaltpulver.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Härteträger und/oder die Basisbindelegierung pulverförmig vor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die Basisbindelegierung als Legierungspulver vor.

**[0034]** Die in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Zusammensetzungen können gegebenenfalls zudem

weitere Komponenten als Zusatzstoffe, wie etwa Metalle, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rhenium, Molybdän, Chrom und Aluminium enthalten. Insbesondere elementares Wolfram oder elementarer Kohlenstoff kann bevorzugt eingesetzt werden, da diese zur Korrektur des Kohlenstoffgehalts des Verbundwerkstoffs nach dem Sintern geeignet ist. Es können aber auch intermetallische Verbindungen, wie beispielsweise  $Ni_3Al$  oder sich bei der Sinterung zersetzendes Chromnitrid den zu sinternden Zusammensetzungen hinzugefügt werden. Diese Zusatzstoffe können bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, ausmachen, wobei die Gewichtsangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0035]** Die in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzende Zusammensetzung enthält 50 Gew.-% bis 97 Gew.-% Härte-träger, weiter bevorzugt 60 Gew.-% bis 96 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 96 Gew.-% Härte-träger, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0036]** Ferner enthält die Zusammensetzung 3 bis 50 Gew.-% der Basisbindelegierung, vorzugsweise 4 bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 bis 30 Gew.-% der Basisbindelegierung, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0037]** Das Gesamtgewicht aus Basisbindelegierung, Härte-träger und gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffen ergänzt sich zu 100 Gew.-%.

**[0038]** Das Sintern erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 1000°C, besonders bevorzugt oberhalb von 1100°C und insbesondere bei Temperaturen zwischen 1150°C und 1600°C. Vorzugsweise erfolgt das Sintern in Gegenwart von flüssiger Phase. Besonders bevorzugt liegt die Basisbindelegierung während des Sinterungsprozesses ganz oder teilweise in flüssiger Form vor.

**[0039]** In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann die Sinterungsdauer variieren. Üblicherweise erfolgt das Sintern über einen Zeitraum von mindestens 5 Minuten, bevorzugt mindestens 10 Minuten. Sinterzeit und Sinter-temperatur stehen im Zusammenhang, da bei höheren Sinter-temperaturen die zur vollständigen Verdichtung notwendige Zeit verkürzt werden kann. Die notwendige Sinterzeit- und insbesondere Temperatur hängt zudem stark vom Gehalt an Bindebasislegierung ab. Während beispielsweise bei einem Gehalt der Basisbindelegierung von 20 Gew.-% die Sinter-temperatur auf bis zu 1250°C reduziert werden könnte, sind bei 5 Gew.-% Basisbindelegierung Temperaturen von oberhalb 1400°C wünschenswert. Die realisierbaren Sinterzeiten hängen von der Wärmekapazität der Sinteröfen ab, da diese nicht beliebig schnell auf Sinter-temperatur aufgeheizt und abgekühlt werden können. Sehr kurze Sinterzeiten von wenigen Minuten sind jedoch durch Mikrowellensinterung oder das sogenannte SPS-Sintern realisierbar.

**[0040]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen einer Dispersion, umfassend eine Zusammensetzung, enthaltend Härte-träger und Basisbindelegierung, wie zuvor definiert, in einem Lösungsmittel,
- b) Vermahlen der Dispersion,
- c) Herstellen eines Pulvers durch Trocknen der Dispersion,
- d) Herstellung von Presskörpern durch Verpressen des Pulvers, oder durch Extrusion des Pulvers unter Zuhilfenahme von Plastifizierungsmitteln, und
- e) Sintern des Presskörpers beziehungsweise des Extrudates.

**[0041]** Die in Schritt a) beschriebene Bereitstellung der Dispersion erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch, dass einer pulverförmigen Zusammensetzung, enthaltend Härte-träger und Basisbindelegierungspulver ein Lösungsmittel zugesetzt wird. Bevorzugte Lösungsmittel sind solche, die einen Siedepunkt von < 250°C bei 1 bar aufweisen. Speziell bevorzugt sind Alkohole, insbesondere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, und Wasser oder deren Mischungen, wie beispielsweise Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser und Alkohole. Bevorzugt sind auch organische Lösungsmittel, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ketonen und Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Aceton und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Heptan und Hexan.

**[0042]** Das Vermahlen der in Schritt a) hergestellten Dispersion kann mit dem Fachmann geläufigen Mahlwerkzeugen durchgeführt werden. Insbesondere bevorzugt erfolgt das Vermahlen der Dispersion in einer Kugelmühle oder einem Attritor, welche besonders bevorzugt mit Hartmetallkugeln ausgerüstet sind.

**[0043]** Die Dispersion kann vor dem Trocknungsschritt gegebenenfalls zusätzlich organische Hilfsmittel wie Wachse, Dispersionshilfsmittel, Inhibitoren, Kleber oder Emulgierungsmittel enthalten.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform schließt sich an Schritt b) das Herstellen eines Pulvers durch Trocknen der Dispersion an. Die Dispersion kann beispielsweise sprühgetrocknet oder unter vermindertem Druck getrocknet werden. Hier hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Lösungsmittel niedrig siedende Lösungsmittel zu verwenden, die unter vermindertem Druck leicht abdestilliert werden können.

**[0045]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das getrocknete Pulver aus Schritt c) verwendet, um Presskörper oder Extrudat herzustellen. Das Verpressen des getrockneten Pulvers erfolgt bevorzugt in dazu geeigneten Werkzeugen, oder isostatisch.

**[0046]** Anschließend wird in Schritt e) der Presskörper oder das Extrudat gesintert. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Sintern in Gegenwart einer Schutzgasatmosphäre oder unter vermindertem Druck.

**[0047]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die gesinterten Verbundwerkstoffe in einem separaten oder integrierten Nachverdichtungsschritt bei erhöhtem Druck weiter verdichtet.

**[0048]** In einer weiteren bevorzugten Ausführung erfolgen das Verpressen und das Sintern gleichzeitig und bevorzugt durch zusätzliche Anwendung elektrischer Felder oder Ströme. Diese können für eine erhöhte Temperatur während des Sinterns und Verpressens sorgen.

**[0049]** Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbundwerkstoffe werden gegebenenfalls nachfolgend auf die benötigte Form geschliffen, wobei Werkzeuge zur Metallzerspanung meistens mittels Chemical Vapor Deposition-Techniken (CVD) oder Physical Vapor Deposition (PVD) oder kombinierten Verfahren weiter beschichtet werden können.

**[0050]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gesintertes Verbundwerkstoff mit den Merkmalen des Anspruch 10, insbesondere ein gesintertes Verbundwerkstoff erhältlich gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe umfassen als Bindelegierung ein oder mehrere Elemente der Gruppe Fe, Ni sowie gegebenenfalls Co. Neben dieser Basis sind in der Bindelegierung Elemente enthalten, deren Gehalt in der Bindelegierung im Gegensatz zu den vorgenannten nicht frei wählbar ist, sondern das Ergebnis von Löslichkeiten und Gleichgewichtseinstellungen beim Sintern sind. Dies sind insbesondere W, Mo und Cr, aber in geringeren Mengen auch andere carbid-bildende Metalle (beispielsweise V, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb=) sowie insbesondere Kohlenstoff, aber auch nicht-carbidbildende Metalle wie Rhenium und Ruthenium. Die im gesinterten= Hartmetall vorliegende Bindelegierung bildet sich also erst beim Sintern aus der Basislegierung und den Gleichgewichtseinstellungen mit den sonstigen Komponenten, die im Hartmetall noch enthalten sind, heraus. Die Basislegierung kann solche Elemente auch bereits enthalten. Die endgültige Zusammensetzung der Bindelegierung stellt sich jedoch erst beim Sintern und dem nachfolgenden Abkühlen des Hartmetalls ein.

**[0052]** Ferner kann die Bindelegierung auch eines oder mehrere Elemente enthalten, ausgewählt aus der Gruppe W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, C. Diese Elemente haben nur eine begrenzte Löslichkeit sowohl in der FeNi-Basislegierung als auch in anderen Basislegierungen, und ihre Gehalte stellen sich beim Sintern und beim Abkühlen aufgrund ihrer temperaturabhängigen Löslichkeit in zusätzlicher Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt gemäß dem Prinzip des Löslichkeitsproduktes der Carbide je nach deren thermodynamischer Stabilität ein. Die Summe dieser Elemente in der erfindungsgemäßen Bindelegierung liegt daher im Allgemeinen bei unter 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindelegierung des gesinterten Verbundwerkstoffs.

**[0053]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Bindelegierung des erfindungsgemäßen gesinterten Verbundwerkstoffs bis zu 30 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N und C auf.

**[0054]** Die Auswahl und Gehalte der vorstehenden Elemente haben einen Einfluss auf die Eigenschaften der Bindelegierung. So erhöhen beispielsweise W, Cr und Mo aufgrund ihrer Löslichkeiten in der Größenordnung von maximal 5 bis 25 Gew.-% die Warmhärte. Daher ist man in der industriellen Praxis bestrebt, den Kohlenstoff des Hartmetalls so gering einzustellen, dass die Gehalte dieser Elemente in der Bindelegierung möglichst hoch sind, ohne dass es zu schädlichen Kohlenstoff-Mangelphasen kommt (sogenannte eta-Phasen). Der tatsächlich gelöste Wolframgehalt in Hartmetallen mit Co-Basis-Legierungen wird über die magnetische Sättigung bestimmt. Liegt die magnetische Sättigung des Co-Inhaltes von reinen WCo-Hartmetallen bei weniger als 70% der des reinen Kobalts, so bilden sich eta-Phasen. Industriell wird zu dieser Grenze aus Gründen der Prozess-Sicherheit jedoch ein Sicherheitsabstand gehalten.

**[0055]** Die erfindungsgemäßen gesinterten Verbundwerkstoffe (Hartmetalle) können geschliffen und beschichtet werden, je nach Erfordernis der vorgesehenen Anwendung. Sie können ferner in Werkzeughalter eingesetzt, gefügt, verlötet oder diffusionsverschweißt werden.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Hartmetalle können für alle Anwendungen eingesetzt werden, wo heute Hartmetalle mit einer Bindelegierung auf Kobalt-, Nickel-, CoNi-, FeNi- oder FeCoNi-Basis eingesetzt werden.

**[0057]** Das nach dem Sintern und gegebenenfalls nach der schleifenden oder elektroerodierenden Endbearbeitung vorliegende Hartmetallteil hat vorteilhaft eine definierte Geometrie. Diese kann besonders bevorzugt länglich sein (z.B. herausgeschliffen aus einem gesinterten Rundstab), besonders bevorzugt aber auch plattenförmig zur drehenden oder fräsenden Bearbeitung von Werkstoffen wie beispielsweise Metallen, Steinen und Verbundwerkstoffen. In allen Fällen können die Hartmetallwerkzeuge bevorzugt eine oder mehrere Beschichtungen aus den Klassen der Nitride, Boride, Oxide oder der superharten Schichten haben (z.B. Diamant, kubisches Bornitrid). Diese können durch PVD oder CVD-Verfahren oder deren Kombinationen oder Variationen aufgebracht sein und nach dem Aufbringen in ihrem Eigenspannungszustand noch verändert sein. Es kann sich in bevorzugter Weise aber auch um Hartmetallteile weiterer und beliebiger Geometrie und Anwendung handeln, wie Schmiedewerkzeuge, Umformwerkzeuge, Senker, Bauteile, Messer, Schälplatten, Walzen, Stanzwerkzeuge, pentagonale Bohrerstippen zum Einlöten, Bergbaumeißel, Fräswerkzeuge zur fräsenden Bearbeitung von Beton und Asphalt, Gleitringdichtungen sowie jede weitere beliebige Geometrie und Anwendung.

[0058] Für manche Anwendungen kann das Hartmetall auch noch die beim Sintern entstehende Oberfläche aufweisen, und gegebenenfalls anschließend beschichtet oder unbeschichtet zum Einsatz kommen.

[0059] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen gesinterten Verbundwerkstoffs für Werkzeuge oder Bauteile. Insbesondere können die erfindungsgemäßen gesinterten Verbundwerkstoffe für Umform- oder Zerkleinerungswerkzeuge verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Werkzeug ein Werkzeug zur Zerspanung von metallischen Werkzeugen oder zum Umformen metallischer Werkstücke bei hohen Temperaturen, beispielsweise ein Werkzeug zum Schmieden, Drahtziehen oder Walzen.

[0060] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Basislegierung, umfassend

- α) 66 bis 93 Gew.-% Nickel,
- β) 7 bis 34 Gew.-% Eisen und
- γ) 0 bis 9 Gew.-% Kobalt,

wobei die Basisbindelegierung ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2 bis 1 : 13 aufweist, zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder eines Werkzeugs.

[0061] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

### Beispiele

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

[0062] 460 g Wolframcarbid mit 0,6 µm Korngröße nach ASTM B330 (=Typ WC DS60, Hersteller: H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland=) wurden mit 40 g eines marktüblichen Kobalt-Pulvers (Typ "efp"; Hersteller: Umicore, Belgien) in einer Kugelmühle mit 0,57 Litern 94%igen Ethanol für 14 h bei 63 UpM mischgemahlen. Dabei wurden 5 kg Hartmetallkugeln verwendet. Es wurden 2 Ansätze mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten ("high carbon" bzw. "low carbon") hergestellt, so dass nach dem Sintern unterschiedliche Kohlenstoffgehalte und damit unterschiedliche magnetische Sättigungen der Hartmetalle bzw. der darin enthaltenen Bindelegierungen auf Kobaltbasis resultieren.

[0063] Aus der erhaltenen Suspension wurde im Vakuum das Ethanol durch Destillation abgetrennt, und das erhaltene Hartmetallpulver axial bei 150 MPa gepresst und bei 1420°C gesintert. Die plattenförmigen Hartmetallstücke wurden geschliffen, poliert und auf ihre Eigenschaften untersucht. Beide Chargen zeigten als Sinterlinge weder eta-Phasen noch Kohlenstoffausscheidungen. Der unterschiedliche Kohlenstoffgehalt nach dem Sintern und der dadurch bedingte unterschiedliche Wolframgehalt in der Bindemetall-Legierung ist das Ergebnis von Stoffaustausch bei der Sinterung. Somit besteht die Bindemetalllegierung in der Basis aus Kobalt, mit Anteilen von Wolfram und eventuell Kohlenstoff.

Tabelle 1

Kohlenstoff	"low carbon"	"high carbon"
Härte (HV 30) (kg/mm <sup>2</sup> )	1626	1597
Magnetische Sättigung (G·cm <sup>3</sup> /g)	123	132
Porosität (ISO 4505)	<A02B00C00	<A02<B02C00
Risszähigkeit (MPa·m <sup>1/2</sup> )	9,3	9,5
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	14,78	14,74

[0064] Es wurde in beiden Fällen in einer Härteprüfapparatur die Raumtemperaturhärte als Vickershärte HV30 nach ISO 3878 als auch die Warmhärte bei ausgewählten Temperaturen bis 800°C unter Schutzgas gemessen (Figur 1). Dazu wurden beide Hartmetallansätze nochmals gesintert und die erhaltenen Stücke hatten eine Dichte von 14,79 g/cm<sup>3</sup> und eine magnetische Sättigung von 127 (=+/- 1) Gcm<sup>3</sup>/g, entsprechend 78,5% der theoretisch möglichen magnetischen Sättigung, im Falle der "low carbon"-Variante. Die "high carbon"-Variante wies im Mittel eine Dichte von 14,75 (+/- 0,01) g/cm<sup>3</sup> auf und eine magnetische Sättigung von 133 (=+/- 1) Gcm<sup>3</sup>/g, entsprechend 82% der theoretischen Sättigung, auf.

[0065] Die Risszähigkeit K<sub>1C</sub> wurde nach der Formel von Shetty bestimmt:

$$K_{1C} = 0,0028 \times 9,81 \times (HV30 / R)^{1/2} \quad (\text{in MPa m}^{1/2})$$

$$R = \text{Risswiderstand} = 30 / \text{Summe der Länge der Risse (in } \mu\text{m)} \times 1000$$

HV30 = Vickershärte bei 30 kg Belastung (kg/mm<sup>2</sup>)

**Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

[0066] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch bestanden die beiden Ansätze aus 461,5 g Wolframcarbid mit 0,6 µm Korngröße und die Bindemetallbasis aus 38,5 g eines Legierungspulvers mit 15 Gew.-% Fe und 85 Gew.-% Ni. Der Kohlenstoffgehalt dieser Hartmetallansätze wurde durch Rußzugabe so eingestellt (5,55% für die "low carbon"-Variante bzw. 5,65% für die "high carbon"-Variante), dass nach dem Sintern bei 1440°C für 60 min weder eta-Phasen noch Kohlenstoffausscheidungen erhalten werden. Der unterschiedliche Kohlenstoffgehalt nach dem Sintern und der dadurch bedingte unterschiedlich Wolframgehalt in der Bindemetall-Legierung ist das Ergebnis von Stoffaustausch bei der Sinterung. Somit besteht die Bindemetalllegierung in der Basis aus Eisen und Nickel im Gewichtsverhältnis von 1\_:5,7, legiert mit Anteilen von Wolfram und eventuell Kohlenstoff.

[0067] Die Ergebnisse nach Sinterung bei 1420 °C für 60 min und metallografischer Untersuchung sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2

Kohlenstoff	"low carbon"	"high carbon"
Härte (HV30)	1574	1591
Magnetische Sättigung (G·cm <sup>3</sup> /g)	51	66,8
Porosität (ISO 4505)	<A02B00C00	<A02B00C00
Risszähigkeit (MPa·m <sup>1/2</sup> )	10,2	11
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	14,83	14,81

[0068] Die Raumtemperaturhärten liegen etwas niedriger als diejenigen aus dem Beispiel 1, was durch die geringe Härte und höhere Plastizität der austenitischen Basis-Legierung bedingt ist. Allerdings liegen die Risszähigkeiten - selbst unter Berücksichtigung der etwas geringeren Härten - auf mindestens dem gleichen Niveau wie im Beispiel 1. Steigende Kohlenstoffwerte im Sinterling korrelieren mit steigender magnetischer Sättigung und - wegen der niedrigen Dichte von Grafit - mit fallender Dichte.

[0069] Die Warmhärten wurden wie zuvor bestimmt (Ergebnisse siehe Figur 1). Dazu wurden neue Sinterkörper aus den vorhandenen Hartmetallansätzen hergestellt. Dabei wurde mit der "low carbon"-Variante eine Dichte von 14,81 g/cm<sup>3</sup> und eine magnetische Sättigung von 54 bis 55 Gcm<sup>3</sup>/g erreicht. Mit der "high carbon"-Variante wurden Dichten zwischen 14,77 und 14,79 g/m<sup>3</sup> und magnetische Sättigungen zwischen 70,5 und 72,5 Gcm<sup>3</sup>/g erreicht. Die Grenze zur eta-Phase liegt bei unter 51 Gcm<sup>3</sup>/g, die Grenze zur Kohlenstoffausscheidung bei etwa 75 Gcm<sup>3</sup>/g. Die Sinterstücke waren somit frei von eta-Phase und Kohlenstoffausscheidungen. Somit lagen die beiden Sinterchargen im mittleren und im hohen, jedoch nicht im niedrigen Bereich für den Kohlenstoffgehalt, was für eine hohe Warmhärte förderlich gewesen wäre.

[0070] Figur 1 mit dem Verlauf der Warmhärten zeigt, dass die erfindungsgemäßen Hartmetalle mit der Basisbindelegierung auf FeNi-Basis trotz des mittleren und hohen Kohlenstoffgehaltes im Bereich der Warmhärten solcher Hartmetalle liegen, welche mit Kobalt-Basis gebunden sind, den gleichen Volumenanteil an Basis-Bindelegierung haben und in der unteren Hälfte des Kohlenstofffensters liegen, und somit günstige Warmhärten aufweisen. Die so erhaltenen Ergebnisse für die Warmhärte sind also durch die Natur der Basisbindelegierung bestimmt. Es ist hervorzuheben, dass dieser Effekt eintritt, obwohl das Ausgangsniveau der Härte im Vergleich zum Beispiel 1 geringer ist.

[0071] Sichtbar wird auch, dass vorteilhafterweise bei dieser Bindebasislegierung die Eigenschaften K<sub>1</sub>C und Warmhärte nur gering vom Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls abhängen.

[0072] Die Raumtemperaturhärten in der Warmhärtekurve stimmen nicht mit denjenigen aus den obenstehenden Tabellen des Beispiels 1 und 2 überein, da sie mithilfe eines anderen Härteprüfapparats, nämlich des Warmhärteprüfers, bestimmt wurden.



**Beispiel 3 (=Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß=)**

[0073] Analog zum Beispiel 2 wurden verschiedenen Ansätze aus einem WC (0.6 µm Korngröße und 7,5% eines FeCoNi-Legierungspulvers (Ampersint® MAP A6050, Hersteller: H.C. Starck GmbH, Deutschland, Zusammensetzung: Fe 40%, Co 20%, Ni40%) als Bindemetallbasis hergestellt. Der Volumenanteil der Basisbindelegierung entspricht dem des Beispiels 1.

[0074] Die erhaltenen Hartmetalle, welche weder eta-Phase noch Kohlenstoffausscheidungen enthielten, wiesen eine HV30 zwischen 1626 und 1648 auf. Die K<sub>1</sub>C -Werte lagen größtenteils zwischen 8,5 und 8,9 MPa m<sup>1/2</sup>. Lediglich in einem sehr engen Bereich bei hohen Kohlenstoffgehalten an der Grenze zum Gebiet der Kohlenstoffausscheidung, wurden Werte von 9,3 bis 9,5 für den K<sub>1</sub>C festgestellt.

[0075] Die Unterlegenheit der FeCoNi-Basislegierung in der Warmhärte wurde in WO 2010/046224 (dort Beispiel 1 und Figur 1) bereits publiziert.

[0076] Zusammenfassend sind Hartmetalle mit einer FeCoNi 40/20/40-Basisbindung in Hinsicht auf K<sub>1</sub>C und Warmhärte solchen unterlegen, die mit Kobalt als Basis für die Bindelegierung gebunden sind.

**Beispiel 4 (=Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß=)**

[0077] Analog zu Beispiel 1 wurden Hartmetalle mit 7.4 Gew.-% eines FeNi 50/50-Legierungspulvers (Ampersint® MAP A5000, Hersteller H.C. Starck GmbH, Deutschland) als Basisbindelegierung hergestellt. Der Volumenanteil der Basisbindelegierung entspricht dem des Beispiels 1. Die erhaltenen Hartmetalle, welche frei von eta-Phasen oder Kohlenstoffausscheidungen waren, wiesen HV30-Werte zwischen 1619 und 1636 auf. Die K<sub>1</sub>C -Werte lagen zwischen 8,3 und 8,6 MPa m<sup>1/2</sup>. Figur 2 zeigt, dass die Warmhärten denen eines entsprechenden Hartmetalls mit Kobalt als Bindelegierungsbasis entsprechen.

[0078] Somit weisen Hartmetalle mit einer Bindelegierung auf Basis von FeNi 50/50 zwar mindestens gleiche Warmhärten auf, zeigen aber vergleichsweise geringe K<sub>1</sub>C -Werte, womit derartig gebundenen Hartmetall nicht universell einsetzbar sind (Fig. 3). So können Hartmetalle mit dieser Binderbasislegierung zwar zur drehenden Zerspanung von Metallen eingesetzt werden, aufgrund ihres niedrigen K<sub>1</sub>C -Wertes jedoch nicht zum Fräsen, da die mechanische Schockfestigkeit nicht ausreicht.

**Beispiel 5 (teilweise erfindungsgemäß, dort mit \* gekennzeichnet=)**

[0079] Analog zu Beispiel 1 wurden Hartmetalle mit unterschiedlichen Fe/Ni-Verhältnissen zwischen 35/65 bis 0/100 hergestellt. In allen Fällen entsprach der Volumenanteil der Bindebasislegierung dem des Beispiels 1. Die Variation des Fe :\_Ni-Verhältnisses in der Bindebasislegierung wurde eingestellt, indem FeNi 50/50 wie im Beispiel 4 (=Fe :\_Ni-Verhältnis 1 :\_1) und ein Ni-Pulver (Hersteller=: Vale-Inco, GB, Typ 255) verwendet wurden in derartigen Mengen, dass sich das gewünschte Fe :\_Ni-Verhältnis ergab, und der Volumenanteil des Beispiels 1 erreicht wurde. Durch zusätzliche Variation des Kohlenstoffgehaltes in den Ansätzen wurde sichergestellt, dass alle Hartmetalle nach dem Sintern frei von Kohlenstoffausscheidungen sowie von eta-Phasen waren. Alle Hartmetalle wurden zusammen bei 1420°C für 60 min gesintert.

[0080] Die folgende Tabelle 3 fasst die so erhaltenen Ergebnisse zusammen:

Tabelle 3

Fe/Ni-Verhältnis	HV30 (kg/mm <sup>2</sup> )	K1C (MPa m <sup>1/2</sup> )	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Magnetische Sättigung (G cm <sup>3</sup> /g)
35/65*	1618	9,2	14,75	102
25/75*	1626	9,3	14,67	94,7
15/85*	1608	9,4	14,74	98,4
10/90*	1618	11,3	14,84	42,3
5/95	1541	10,7	14,79	38,2
0/100	1478	12,4	14,81	42,7

[0081] Figuren 2 und 3 stellen die Ergebnisse des Beispiels 4 sowie der Beispiele 1 und 4 im Vergleich dar.

[0082] Deutlich wird, dass die Härte mit steigenden Nickel-Gehalten nur sehr schwach abfällt, während der K<sub>1</sub>C leicht ansteigt und bei etwa 65% Ni die Werte der Vergleichshartmetalle aus Beispiel 1 erreicht. Dies gilt auch für den K<sub>1</sub>C,

dessen Werte bei Werten über 10 zu größeren Relativ-Fehlern neigen. Die  $K_{1C}$  -Werte wurden nach der Formel von Shetty aus den Risslängen berechnet. Da es bei sehr kurzen Risslängen zu großen Relativfehlern beim Ablesen der Risslänge unter dem Mikroskop kommt, andererseits aber kurze Risslängen hohe  $K_{1C}$  - Werte ergeben, nimmt der relative Fehler des  $K_{1C}$  mit dem Messwert selbst stetig zu, was man an Figur sehr gut erkennen kann.

**[0083]** Überraschenderweise fällt die Härte aber von 50% Ni bis zu unerwartet hohen Ni-Gehalten von 90% kaum ab. Der Verlauf der Härte ist überraschenderweise bis zu Werten von 90% Ni fast konstant, um dann abbruchartig abzufallen. Man kann interpolieren, dass das erforderliche Härteniveau, welches sich aus dem niedrigeren Härtewert aus Vergleichsbeispiel 1 ergibt, bei Ni-Gehalten von bis zu 93% erreicht wird.

**[0084]** Die Eigenschaftskombination der WCCo-Hartmetalle aus Beispiel 1 werden mit einem Fe/Ni-Verhältnis zwischen etwa 34/66 (=entsprechend etwa 1 : 2) und 7/93 (=entsprechend etwa 1 : 13) erreicht, darunter fällt der  $K_{1C}$  ab, darüber fällt die Härte sehr stark und scharf ab.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs umfassend das Bereitstellen einer Zusammensetzung enthaltend

- a) 50 bis 97 Gew.-% mindestens eines Härteträgers umfassend wenigstens 50 Gew.-% Wolframcarbid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Härteträger, und
- b) 50 bis 3 Gew.-% einer Basisbindelegierung, umfassend

- $\alpha$ ) 66 bis 93 Gew.-% Nickel,
- $\beta$ ) 34 bis 7 Gew.-% Eisen und
- $\gamma$ ) 0 bis 9 Gew.-% Kobalt,

- wobei die Basisbindelegierung ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2 bis 1 : 13 aufweist und sich die Gewichtsanteile  $\alpha$ ),  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) der Basisbindelegierung zu 100 Gew.-% ergänzen, und
- c) bis zu 30 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N und C,

wobei sich das Gesamtgewicht aus Basisbindelegierung, Härteträger und gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzt, und das Sintern dieser Zusammensetzung.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2,5 bis 1 : 12, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 3 bis 1 : 9, speziell bevorzugt 1 : 4 bis 1 : 8, beispielsweise 1 : 4 bis 1 : 7 aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung 66 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% Nickel aufweist.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung weniger als 8 Gew.-% Kobalt, vorzugsweise weniger 5 Gew.-% Kobalt enthält.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung weniger als 0,1 Gew.-% Molybdän, vorzugsweise weniger als 0,08 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,02 Gew.-% Molybdän aufweist.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Härteträger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbide, Nitride, Boride und Carbonitride.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Härteträger ein oder mehrere Elemente der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems aufweist.

8. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung als Legierungspulver vorliegt.

## EP 2 527 480 B1

9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung einer Dispersion umfassend eine Zusammensetzung enthaltend Härte-träger und Basisbindelegierungspulver in einem Lösungsmittel,
- b) Vermahlen der Dispersion,
- c) Herstellen eines Pulvers durch Trocknen der Dispersion,
- d) Herstellung von Presskörpern durch Verpressen des Pulvers oder durch Extrudieren des Pulvers unter Zuhilfenahme von Plastifizierungsmitteln und
- e) Sintern des Presskörpers beziehungsweise des Extruders.

10. Gesinterter Verbundwerkstoff enthaltend mindestens einen Härte-träger und eine Bindelegierung, der Härte-träger umfassend wenigstens 50 Gew.-% Wolframcarbid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Härte-träger, die Bindelegierung bestehend aus

den Elementen Fe und Ni und optional Co und bis zu 30 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N und C,

wobei die Bindelegierung aus einer Basisbindelegierung umfassend 66 bis 93 Gew.-% Nickel, 7 bis 34 Gew.-% Eisen und 0 bis 9 Gew.-% Kobalt erhältlich ist und ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2 bis 1 : 13 aufweist.

11. Gesinterter Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung weniger als 0,5 Gew.-% Cobalt enthält.

12. Gesinterter Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisbindelegierung ein Gewichtsverhältnis von Eisen : Nickel von 1 : 2,5 bis 1 : 12, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 3 bis 1 : 9, speziell bevorzugt 1 : 4 bis 1 : 8, beispielsweise 1 : 4 bis 1 : 7 aufweist.

13. Verwendung des gesinterten Verbundwerkstoffs gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 für Werkzeuge oder Bauteile.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkzeuge Umform- oder Zerkleinerungswerkzeuge sind.

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Werkzeug ein Werkzeug zur Zerspanung von metallischen Werkzeugen oder zum Umformen metallischer Werkstücke bei hohen Temperaturen, beispielsweise ein Werkzeug zum Schmieden, Drahtziehen oder Walzen ist.

### Claims

1. Process for producing a composite material, which comprises providing a composition containing

- a) from 50 to 97% by weight of at least one hardness carrier comprising at least 50% by weight of tungsten carbide, based on the total weight of the hardness carrier,
- b) from 50 to 3% by weight of a base binder alloy comprising

- $\alpha$ ) from 66 to 93% by weight of nickel,
- $\beta$ ) from 34 to 7% by weight of iron and
- $\gamma$ ) from 0 to 9% by weight of cobalt,

where the base binder alloy has a weight ratio of iron:nickel of from 1:2 to 1:13 and the proportions by weight  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  of the base binder alloy add up to 100% by weight, and

c) up to 30% by weight of one or more of the elements selected from the group consisting of W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N and C, where the total weight of base binder alloy, hardness carrier and optionally present additives adds up to 100% by weight, and sintering said composition.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the base binder alloy has a weight ratio of iron:nickel from

## EP 2 527 480 B1

1:2.5 to 1:12, preferably from 1:3 to 1:10 and in particular from 1:3 to 1:9, especially preferably from 1:4 to 1:8, for example from 1:4 to 1:7.

- 5 3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the base binder alloy comprises from 66 to 90% by weight, preferably from 70 to 90% by weight, of nickel.
4. Process according to at least one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the base binder alloy contains less than 8% by weight of cobalt, preferably less than 5% by weight of cobalt.
- 10 5. Process according to at least one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the base binder alloy contains less than 0.1% by weight of molybdenum, preferably less than 0.08% by weight, in particular less than 0.02% by weight, of molybdenum.
- 15 6. Process according to at least one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the hardness carrier is selected from the group consisting of carbides, nitrides, borides and carbonitrides.
7. Process according to at least one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the hardness carrier comprises one or more elements of transition groups 4A, 5A and 6A of the Periodic Table.
- 20 8. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** the base binder alloy is present as alloy powder.
9. Process according to at least one of the preceding claims, which comprises the steps:
  - 25 a) provision of a dispersion comprising a composition containing hardness carrier (s) and base binder alloy powder in a solvent,
  - b) milling of the dispersion,
  - c) production of a powder by drying of the dispersion,
  - d) production of compacts by pressing the powder or by extrusion of the powder with the aid of plasticizing agents and
  - 30 e) sintering of the compact or of the extruder.
10. Sintered composite material containing at least one hardness carrier and a binder alloy, the hardness carrier comprising at least 50% by weight of tungsten carbide, based on the total weight of the hardness carrier, the binder alloy consisting of the elements Fe and Ni and optionally Co and up to 30% by weight of one or more of the elements selected from the group consisting of W, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N and C, where the binder is obtainable from a base binder alloy comprising from 66 to 93% by weight of nickel, from 7 to 34% by weight of iron and from 0 to 9% by weight of cobalt and has a weight ratio of iron:nickel of from 1:2 to 1:13.
- 35 11. Sintered composite material according to Claim 10, **characterized in that** the base binder alloy contains less than 0.5% by weight of cobalt.
12. Sintered composite material according to Claim 10 or 11, **characterized in that** the base binder alloy has a weight ratio of iron:nickel from 1:2.5 to 1:12, preferably from 1:3 to 1:10 and in particular from 1:3 to 1:9, especially preferably from 1:4 to 1:8, for example from 1:4 to 1:7.
- 40 13. Use of the sintered composite material according to any of Claims 10 to 12 for tools or parts.
14. Use according to Claim 13, **characterized in that** the tools are forming or comminution tools.
- 50 15. Use according to Claim 13 or 14, **characterized in that** the tool is a tool for the cutting machining of metallic tools or for the forming of metal workpieces at high temperatures, for example a tool for forging, wire drawing or rolling.

## 55 Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant la préparation d'une composition contenant :

## EP 2 527 480 B1

- a) 50 à 97 % en poids d'au moins un élément d'alliage favorisant la dureté, comprenant au moins 50 % en poids de carbure de tungstène, par rapport au poids total de l'élément d'alliage favorisant la dureté, et  
b) 50 à 3 % en poids d'un alliage liant de base, comprenant :

- 5                   α) 66 à 93 % en poids de nickel,  
                      β) 34 à 7 % en poids de fer, et  
                      γ) 0 à 9 % en poids de cobalt,

10                   l'alliage liant de base présentant un rapport en poids fer:nickel de 1:2 à 1:13, et  
                      la somme des proportions en poids α), β) et γ) de l'alliage liant de base étant de 100 % en poids, et  
                      c) jusqu'à 30 % en poids d'un ou de plusieurs des éléments choisis dans le groupe constitué par W, Mo, Cr, V,  
                      Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N et C,

15                   le poids total de l'alliage liant de base, de l'élément d'alliage favorisant la dureté et éventuellement d'additifs présents  
                      étant de 100 % en poids,  
                      et le frittage de cette composition.

20                   2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base présente un rapport en poids fer:nickel  
                      de 1:2,5 à 1:12, de préférence de 1:3 à 1:10, et notamment de 1:3 à 1:9, de manière particulièrement préférée de  
                      1:4 à 1:8, par exemple de 1:4 à 1:7.

                      3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base comprend 66 à 90 % en poids,  
                      de préférence 70 à 90 % en poids de nickel.

25                   4. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base  
                      contient moins de 8 % en poids de cobalt, de préférence moins de 5 % en poids de cobalt.

30                   5. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base  
                      comprend moins de 0,1 % en poids de molybdène, de préférence moins de 0,08 % en poids, notamment moins de  
                      0,02 % en poids de molybdène.

                      6. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'élément d'alliage  
                      favorisant la dureté est choisi dans le groupe constitué par les carbures, les nitrures, les borures et les carbonitrures.

35                   7. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'élément d'alliage  
                      favorisant la dureté comprend un ou plusieurs éléments des groupes de transition 4, 5 et 6 du tableau périodique.

                      8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base se  
                      présente sous la forme d'une poudre d'alliage.

40                   9. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

- a) la préparation d'une dispersion comprenant une composition contenant un élément d'alliage favorisant la  
                      dureté et une poudre d'alliage liant de base dans un solvant,  
45                   b) le broyage de la dispersion,  
                      c) la fabrication d'une poudre par séchage de la dispersion,  
                      d) la fabrication de corps comprimés par compression de la poudre ou par extrusion de la poudre à l'aide  
                      d'agents plastifiants, et  
50                   e) le frittage du corps comprimé ou de l'extrudeuse.

                      10. Matériau composite fritté contenant au moins un élément d'alliage favorisant la dureté et un alliage liant,  
                      l'élément d'alliage favorisant la dureté comprenant au moins 50 % en poids de carbure de tungstène, par rapport  
                      au poids total de l'élément d'alliage favorisant la dureté,  
                      l'alliage liant étant constitué par :

55                   les éléments Fe et Ni et éventuellement Co, et  
                      jusqu'à 30 % en poids d'un ou de plusieurs des éléments choisis dans le groupe constitué par W, Mo, Cr, V,  
                      Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Al, Mn, B, N et C, l'alliage liant pouvant être obtenu à partir d'un alliage liant de base

## EP 2 527 480 B1

comprenant 66 à 93 % en poids de nickel, 7 à 34 % en poids de fer et 0 à 9 % en poids de cobalt, et présentant un rapport en poids fer:nickel de 1:2 à 1:13.

- 5
11. Matériau composite fritté selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base contient moins de 0,5 % en poids de cobalt.
- 10
12. Matériau composite fritté selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'alliage liant de base présente un rapport en poids fer:nickel de 1:2,5 à 1:12, de préférence de 1:3 à 1:10, et notamment de 1:3 à 1:9, de manière particulièrement préférée de 1:4 à 1:8, par exemple de 1:4 à 1:7.
13. Utilisation du matériau composite fritté selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 pour des outils ou des composants.
- 15
14. Utilisation selon la revendication 13, **caractérisée en ce que** les outils sont des outils de déformation ou de broyage.
- 20
15. Utilisation selon la revendication 13 ou 14, **caractérisée en ce que** l'outil est un outil pour l'usinage d'outils métalliques ou pour la déformation de pièces métalliques à des températures élevées, par exemple un outil pour le forgeage, le tréfilage ou le cylindrage.

25

30

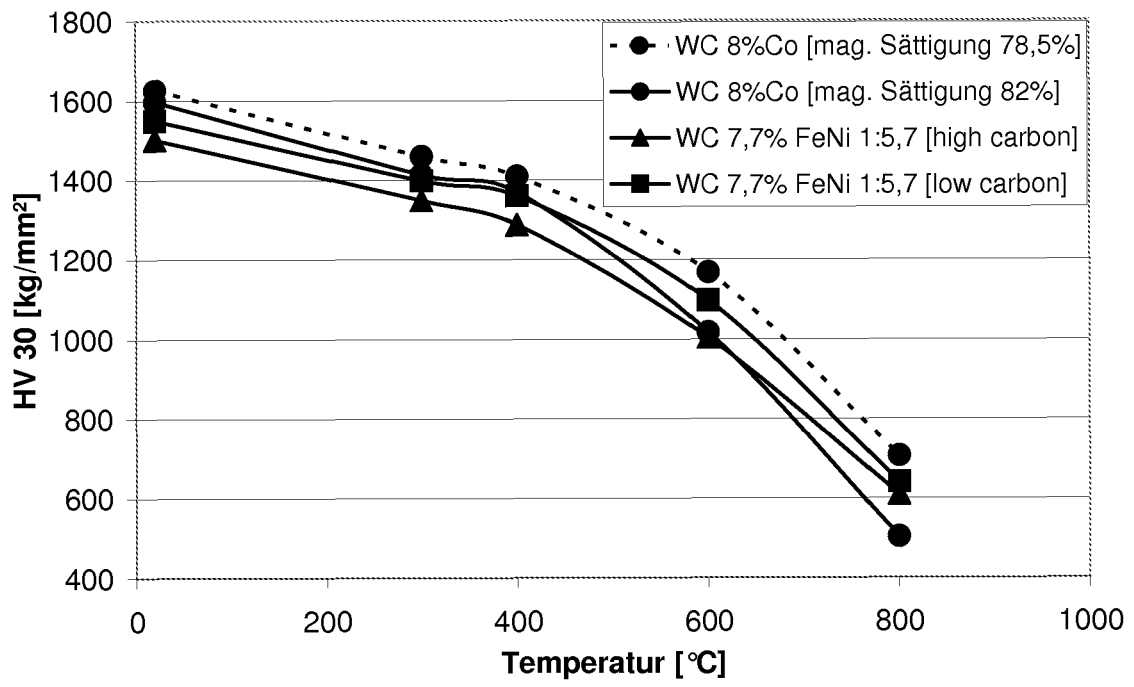
35

40

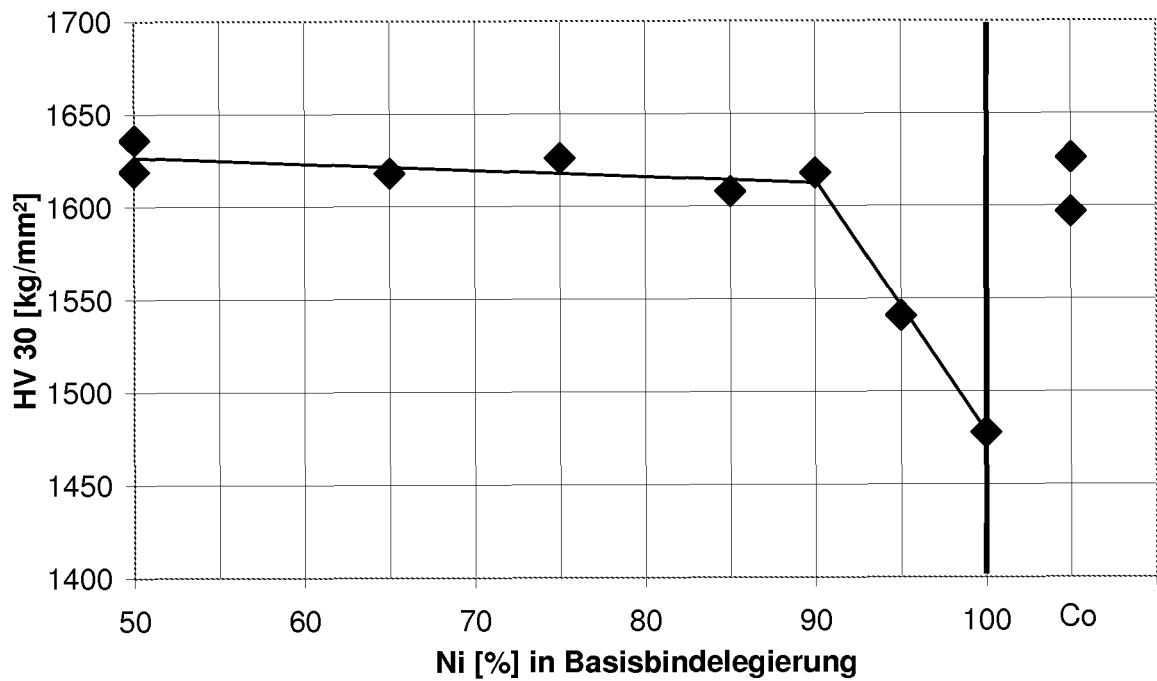
45

50

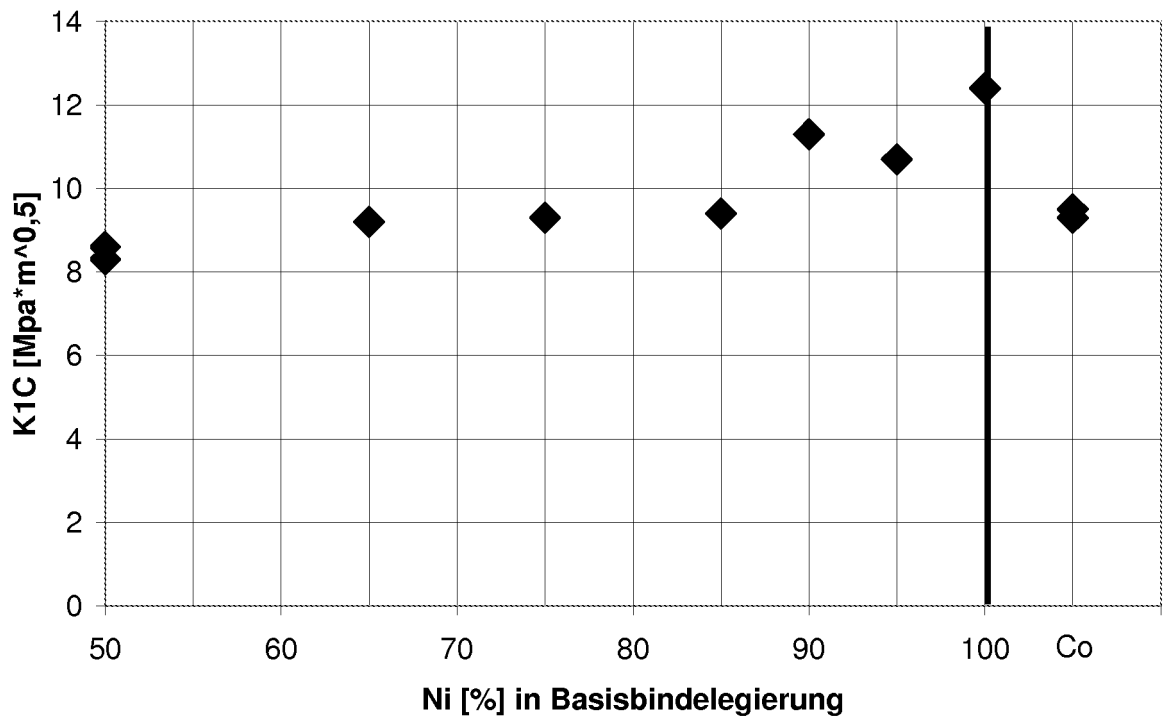
55



Figur 1



Figur 2



Figur 3



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 20020112896 A1 [0008]
- EP 1488020 B1 [0011]
- WO 2010046224 A2 [0012]
- GB 1330218 A [0016]
- DE 1938074 [0016]
- DE 10200704937 [0016]
- WO 02052054 A [0016]
- WO 2010046224 A [0075]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **L.\_PRAKASH ; B.\_GRIES.** *Proceedings 17th Plan-see Seminar*, 2009, vol. 2, HM 5, , 1 [0009]
- **B.\_GRIES.** *Proceedings EUROPM 2009*. 10. Oktober 2009 [0010]