



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 392 929 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 491/89

(51) Int.Cl.⁵ : **B22F 3/14**
B22F 9/08, 1/00

(22) Anmeldetag: 6. 3.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1990

(45) Ausgabetag: 10. 7.1991

(56) Entgegenhaltungen:

DE-DS2732966 US-PS4469514 US-PS4609526

(73) Patentinhaber:

BÖHLER GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1010 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

HRIBERNIK BRUNO DIPL.ING.
BRUCK A.D. MUR, STEIERMARK (AT).
HACKL GERHARD DIPL.ING.
KAPFENBERG, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR PULVERMETALLURGISCHEN HERSTELLUNG VON WERKSTÜCKEN ODER WERKZEUGEN

(57) Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Werkstücken, insbesondere Werkzeugen, mit in einer Matrix aus Eisen-Nickel- oder Kobalt-Basislegierung homogen verteilten hochschmelzenden Karbiden und/oder Karbonitriden, wobei in einer Schmelze ein Gehalt der Elemente der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems von mindestens 3 Gew.-%, eine niedrige Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration eingestellt und primäre Ausscheidungen verhindert werden und ein gewünschter Kohlenstoff- und/oder Stickstoffgehalt bei einer Verdüsung der Schmelze zu Pulver und/oder einer Diffusionsglühung des Pulvers mit einem Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen und/oder Stickstoff oder Stickstoffverbindungen aufweisenden Medium erfolgt und mindestens 10 Vol.-% Karbid und/oder Karbinitridanteil aufweisende Pulver gegebenenfalls nach Zumischen eines weiteren Pulvers in an sich bekannter Weise zu einem PM-Teil verarbeitet wird.

AT 392 929 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Werkstücken oder Werkzeugen mit in der Matrix homogen verteilten, hochschmelzenden Karbiden und/oder Karbonitriden.

Bei der Herstellung von Werkstücken oder Werkzeugen, insbesondere aus Legierungen mit hohem Kohlenstoffgehalt wie beispielsweise Kaltarbeitsstähle, Schnellstähle und dgl. und/oder hoher Stickstoffkonzentration können vorteilhaft pulvermetallurgische Verfahren angewendet werden. Dabei wird eine geschmolzene Legierung zu Pulver verdüst, dieses Pulver in Kapseln gefüllt und durch Sintern, HIP-Verfahren (HI-Pressen) und/oder Warmumformen und dgl. ein PM-Teil hergestellt. Bei einer raschen Abkühlung der beim Verdüsen einer homogenen Schmelze entstehenden Teilchen steht für eine Reaktion des Kohlenstoffes und/oder Stickstoffes mit karbidbildenden und/oder nitridbildenden Elementen der Legierung nur eine kurze Zeitspanne zur Verfügung, sodaß ein Wachsen von groben Karbiden und/oder Karbonitriden während der Erstarrung verhindert und eine gleichmäßige Verteilung von feinen Partikeln dieser Verbindungen in den Pulverkörnern erzielt wird. Die gefertigten PM-Teile weisen dadurch eine homogene Verteilung von Karbiden und/oder Karbonitriden mit geringer Korngröße in einer Matrix auf, wodurch insbesondere die Zähigkeit und die Gebrauchseigenschaften verbessert sind.

Die anwendbaren Gehalte an Kohlenstoff und/oder Stickstoff in Verbindung mit den Gehalten an karbid- und/oder nitridbildenden Elementen der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems der Legierung sind jedoch begrenzt, weil bei höheren Konzentrationen auf Grund einer hohen Affinität dieser Elemente zu Kohlenstoff und/oder Stickstoff schon in der flüssigen Schmelze Karbide und/oder Karbonitride gebildet werden. Diese primär ausgeschiedenen Verbindungen weisen einen hohen Schmelzpunkt auf und wachsen in der Schmelze zu großen, meist blockigen und/oder dendritischen Körnern, welche auch durch einen Verdüsungsvorgang nicht zerkleinert werden können. Dadurch können Inhomogenitäten mit Kerbstellen von groben Karbiden im nachfolgend gefertigten PM-Teil entstehen, die dessen Gebrauchseigenschaften, insbesondere dessen Zähigkeit, negativ beeinflussen.

Es wurde versucht, bei höheren Konzentrationen, insbesondere der Elemente C und Nb, durch legierungstechnische Maßnahmen bzw. durch Beeinflussung des Keimzustandes der Schmelze die Bildung von groben primären Karbidausscheidungen zu vermeiden, jedoch konnten dadurch keine wesentlichen Verbesserungen erreicht werden.

Auch wurde vorgeschlagen, Legierungen mit Konzentrationen an Elementen, die Karbide vom Typ MeC und Me_4C_3 bilden, von über 3,0 Gew.-% weit über die üblichen Schmelzentemperaturen, beispielsweise auf 1750° bis 1800 °C, zu überhitzen, dadurch primäre Ausscheidungen von Karbiden aufzulösen bzw. zu vermeiden und von dieser Temperatur die Legierung rasch abzukühlen. Dies hat den Nachteil, daß es zu einem raschen Verschleiß der feuerfesten Auskleidungen der Schmelz- und Verdüsungsmittelaggregate kommt. Weiters wird bei hohen Temperaturen die Affinität der Elemente, beispielsweise des Niobs und des Titans zu Sauerstoff wesentlich erhöht, sodaß es zu vermehrten Oxidbildungen, zu Verunreinigungen der Schmelze und zu einem unkontrollierbaren Abbrand der Elemente kommt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, obige Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zu schaffen, nach welchem Werkstücke oder Werkzeuge mit in der Matrix homogen verteilten hochschmelzenden Karbiden, Nitriden und/oder Karbonitriden der Elemente der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems mit geringer Korngröße hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das in Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren gelöst. Dabei ist wichtig, daß der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der geschmolzenen Legierung, welche zu Pulver verdüst wird, unter einer von der Gesamtkonzentration der Elemente der IV. und V. Gruppe des periodischen Systems abhängigen Grenze eingestellt werden und zur Einstellung eines gewünschten Kohlenstoff- und/oder Stickstoffgehaltes das Verdüsungsmittel Kohlenstoffverbindungen und/oder Stickstoff enthält und/oder eine Diffusionsglühung des Pulvers bei einer Temperatur von mindestens der Austenitisierungstemperatur, höchstens jedoch 50 °C unterhalb der Erweichungstemperatur der Legierung erfolgt und diese Glühung gegebenenfalls bei bestimmten Gehalten bzw. Partialdrücken von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen und/oder Stickstoff, insbesondere bei Durchströmung des Pulvers, durchgeführt wird. Ein besonderer Vorteil ist gegeben, wenn zwei oder mehrere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pulver mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und/oder verschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten homogen vermischt werden und eine Herstellung eines PM-Teiles aus diesem gemischten Pulver erfolgt, weil dadurch eine optimale Einstellung der Zusammensetzung bzw. der Gebrauchseigenschaften des Teiles bei geringer Lagerhaltung bzw. bei geringen Kosten erreicht wird.

Es hat sich gezeigt, daß auch bei Konzentrationen an, insbesondere mehreren Elementen der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems, von größer als 3 Gew.-% durch eine Erniedrigung des Kohlenstoffgehaltes der Legierung eine Ausscheidung von Karbiden und Karbonitriden aus einer Schmelze verhindert wird. Ab einem Mindestgehalt dieser Elemente ist eine gegenseitige Beeinflussung gegeben, wodurch die oberen Grenzwerte für Kohlenstoff und Stickstoff, ab welchen eine Karbid- und/oder Karbonitridausscheidung erfolgen kann, bestimmt und errechenbar sind. Unerwarteterweise wurde gefunden, daß bei einer Verdüsung der flüssigen Legierung unter Verwendung von flüssigen und/oder gasförmigen Kohlenwasserstoff- und/oder stickstoffhaltigen Verdüsungsmitteln die oberflächennahe Zone der Pulverkörner in entsprechendem Maße Kohlenstoff und Stickstoff aufnehmen kann und daß dieser Effekt bei einer Kornoberfläche von kleiner als

0,9 mm² besonders wirkungsvoll ist. Für den Fachmann war überraschend, daß eine auch durch Glühung des Pulvers in einer z. B. kohlenwasserstoff- und/oder stickstoffhaltigen Atmosphäre herstellbare Anreicherung von Kohlenstoff und/oder Stickstoff in der koroberflächennahen Zone durch eine Diffusionsglühung oder bei einem Sintern, HIP-Verfahren und Warmwalzen ausgeglichen werden kann, wobei die in das Korninnere wandernden Kohlenstoff- und/oder Stickstoffatome hochschmelzende Karbide und/oder Karbonitride bilden. Diese gebildeten Karbide und/oder Karbonitride sind homogen verteilt und weisen eine sehr geringe Korngröße auf. Für diesen Effekt fehlt derzeit noch eine wissenschaftliche Begründung, es ist jedoch vorstellbar, daß eine der Ursachen unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Atome sind.

Bei Überwindung von Vorurteilen der Fachwelt wurde auch gefunden daß ein homogener PM-Teil oder ein Werkzeug mit gleichmäßiger Verteilung von Karbiden und/oder Nitriden mit einer Korngröße von kleiner als 5 µm aus Mischungen von unterschiedlich zusammengesetzten oder verschiedene Kohlenstoffgehalte und/oder Stickstoffgehalte aufweisenden Pulvern erzeugt werden kann, wenn die Oberfläche der Pulverkörner kleiner als 0,9 mm² ist. Bei der Erprobung derartiger PM-Teile wurde weiters gefunden daß besonders gute mechanische Eigenschaften des Werkstoffes bzw. Werkzeuges bei hohen Karbid- und/oder Karbonitridanteilen vorlagen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert:

Beispiel 1:

Eine Legierung mit nachfolgend angegebener Zusammensetzung in Gew.-%

20 C = 0,75
 W = 6,64
 Mo = 4,80
 Cr = 4,76
 V = 1,16
 25 Nb = 3,14

und einer N-Konzentration von 30 ppm, Rest im wesentlichen Fe, wurde erschmolzen.

Eine Untersuchung von Saugproben, die bei einer Temperatur von 145 °C der Schmelze entnommen wurden, zeigte keine primären Karbid- oder Karbonitridausscheidungen.

Die Schmelze wurde mittels eines Mediums aus Helium, Stickstoff und Härteöl zu Pulver verdüst, wobei die Oberfläche der größeren Pulverkörner 0,6 mm² betrug. Nach dem Kompaktieren, Heißisostatikpressen und Verformen des Pulvers wies der zu einem Werkzeug geformte Teil einen Kohlenstoffgehalt von 1,32 Gew.-% und eine Stickstoffkonzentration von 260 ppm auf, wobei die Korngröße der hauptsächlich Vanadin und Niob enthaltenden Karbide und Karbonitride maximal 5 µm bei einem Anteil von 11 Vol.-% betrug. Das Werkzeug wies im wärmebehandelten Zustand im Vergleich mit konventionell hergestelltem Schnellstahl S 6-5-1-3 Nb wesentlich verbesserte Gebrauchseigenschaften bei um ca. 28 % verbesserten Zähigkeitswerten auf.

Beispiel 2:

In einem Induktionsofen wurde eine Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% geschmolzen:

40 C = 0,56
 Si = 0,44
 Mn = 0,52
 P = 0,003
 45 S = 0,0029
 Cr = 4,50
 Mo = 3,70
 W = 2,40
 V = 1,76
 50 Nb = 3,22
 Ti = 1,74
 Rest Eisen

Der Stickstoffgehalt betrug 50 ppm; bei 1440 °C konnten keine primären Karbid-, Karbonitrid- oder Nitridausscheidungen festgestellt werden. Das Verdüsen der Schmelze zu Pulver mit einer maximalen Kornoberfläche von 0,65 mm² erfolgte mit Methan, worauf das Pulver bei einer Temperatur von 910 °C bei Durchströmung eines aus Endogas bestehenden Gasgemisches diffusionsgeglüht wurde. Nach der Weiterverarbeitung dieses in einer evakuierten Kapsel befindlichen Pulvers durch Warmverformung bei einer Temperatur von 1185 °C zu einem PM-Teil wurde dieser nach einer entsprechenden Wärmebehandlung untersucht. Die Materialerprobungen ergaben folgende Werte: Kohlenstoffgehalt 1,48 Gew.-%, Stickstoffgehalt 250 ppm, maximale Korngröße der hauptsächlich Vanadin, Niob und Titan enthaltenden

(mit Röntgenspektralanalyse festgestellt) Karbide, Karbonitride und Nitride 4,5 µm, Karbid-, Karbonitrid- und Nitridanteil 13 Vol.-%.

Beispiel 3:

5 In einem Ofen wurde eine Legierung vorerst unter Vakuum und in der Folge unter Schutzgas mit einer Zusammensetzung in Gew.-% von

10 C = 0,78
Si = 0,52
Mn = 0,34
P = 0,003
S = 0,0025
Cr = 4,6
15 Mo = 3,74
W = 2,86
V = 2,14
Nb = 6,9
Ti = 0,86
20 Rest Eisen

erschmolzen und anschließend mit Stickstoff zu Pulver mit einer Teilchenoberfläche von durchschnittlich 0,18 mm² verdüst. In einer Glüheinrichtung erfolgte an einem Teil des Pulvers eine Glühung bei 1210 °C mit durchstömendem Methan-Stickstoff-Gasgemisch, wonach dessen Kohlenstoffgehalt 2,64 Gew.-% betrug.

25 Aus dem verdüsten Pulver (0,78 %C), aus dem verdüsten und geglühten Pulver (2,65 %C) und aus einem im Verhältnis von ca. 50 : 50 gemischten Pulver (1,70 %C) wurden durch HIP-Verfahren und anschließendes Verformen PM-Teile und Werkzeuge gefertigt. Gefügeuntersuchungen erbrachten, daß in allen Teilen eine gleichmäßige Verteilung von Karbiden und Karbonitriden mit einer maximalen Korngröße von 3,4 µm vorlag. Der Karbid- und Karbonitridanteil des Werkstoffes mit einem Gehalt von 0,78 %C war 6 Vol.-%, jener des Werkstoffes mit 1,70 %C war 14 Vol.-%, wobei der PM-Teil mit 2,64 %C einen Karbid- und Karbonitridanteil von ca. 21 % aufwies. Aus dem Werkstoff mit der Kohlenstoffkonzentration von 0,78 Gew.-% wurde ein besonders hohe Materialzähigkeit aufweisender Fließpreßstempel gefertigt, welcher im praktischen Einsatz eine Leistungssteigerung im Vergleich mit Kaltarbeitsstahl von 285 % erbrachte.

30 Der PM-Teil mit einem C-Gehalt von 1,70 % wurde zu einem Fräswerkzeug weiterverarbeitet wärmebehandelt und mit einer Hartstoffschicht aus TiN mit einer Stärke von 3 µm nach dem PVD-Verfahren versehen. Die Standzeit des Fräasers, auch bei unterbrochenem Schnitt, war wesentlich erhöht, wobei eine besonders gute Haftung der TiN-Beschichtung vorlag.

35 Ein, insbesondere auf Abrieb beanspruchtes, Umformwerkzeug wurde aus dem 2,64 Gew.-% Kohlenstoff aufweisenden PM-Teil gefertigt und mehrlagig mit Ti(CN)-Hartstoff beschichtet. Die gute Haftung der Hartstoffschicht sowie die ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften in der Kombination von hoher Härte und hoher Abriebfestigkeit durch den hohen Karbidanteil bei guter Materialzähigkeit führte im praktischen Gebrauch des Umformwerkzeuges zu überlegenen Standzeiten.

45

PATENTANSPRÜCHE

50

1. Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Werkstücken, insbesondere Werkzeugen, mit in einer Matrix aus Eisen-Nickel- oder Kobalt-Basislegierung homogen verteilten hochschmelzenden Karbiden und/oder
55 Karbonitriden, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Schmelze mit einem Gehalt an Elementen der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems von mindestens 3,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5,0 Gew.-%, eine niedrige Kohlenstoffkonzentration und Stickstoffkonzentration eingestellt und bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der Legierung eine primäre Ausscheidung von Karbiden, Nitriden und Karbonitriden verhindert wird und die Einstellung eines gewünschten Kohlenstoff- und/oder
60 Stickstoffgehaltes bzw. eines Karbid- und/oder Karbonitridanteiles von mindestens 10 Vol.-% bei einer Verdüsung der Schmelze zu Pulver mit einer maximalen Teilchenoberfläche von 0,9 mm², vorzugsweise von

maximal $0,6 \text{ mm}^2$, und/oder einer Diffusionsglühung des Pulvers erfolgt, wobei in beiden Fällen in einer bzw. einem Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen und/oder Stickstoff oder Stickstoffverbindungen aufweisenden Atmosphäre bzw. Medium gearbeitet wird, welches Pulver gegebenenfalls nach Zumischen eines oder mehrerer weiteren (weiterer) Pulver in an sich bekannter Weise durch Kompaktieren, beispielsweise Sintern, HIP-Verfahren und/oder Warmverformen und dgl. zu einem Werkstück (PM-Teil) verarbeitet wird, welches gegebenenfalls mit einer Hartstoffschicht beschichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der für die Verdüsung geschmolzenen Legierung, die mindestens 2 Elemente der IV. und V. Gruppe bzw. Nebengruppe des periodischen Systems mit einem gesamten Gehalt von mindestens 3,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5,0 Gew.-%, aufweist, der Kohlenstoffgehalt K in Gew.-% und der Stickstoffgehalt S in ppm kleiner als die gemäß den Formeln

$$K = 0,6 + \frac{0,2}{\% \text{ Ti}} + \frac{0,12}{\% \text{ Zr}} + \frac{0,06}{\% \text{ Hf}} + \frac{0,19}{\% \text{ V}} + \frac{0,12}{\% \text{ Nb}} + \frac{0,06}{\% \text{ Ta}}$$

$$S = 150 + \frac{190}{\% (\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf})} + \frac{100}{\% (\text{V} + \text{Nb} + \text{Ta})}$$

errechneten Werte eingestellt werden, wobei die für die Berechnung verwendeten Gehalte in Gew.-% mindestens 0,7 Ti, 1 Zr, 1,1 V, 0,8 Nb, 1 Hf und 1 Ta betragen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verdüsumedium Kohlenwasserstoffverbindungen und/oder Stickstoff enthält bzw. aus diesen gebildet ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Diffusionsglühung des Pulvers bei mindestens der Austenitisierungstemperatur, höchstens jedoch bei einer Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der Erweichungstemperatur der Legierung in einem Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff abgebenden festen, flüssigen oder gasförmigen Medium erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Erstellung des Karbidanteiles der Gehalt bzw. der Partialdruck an Kohlenstoffverbindungen und/oder Stickstoff im Verdüsumedium und/oder in der Glühatmosfera eingestellt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß während des Diffusionsglühens das Gas bzw. das Gasgemisch der Atmosphäre durch eine Relativbewegung mit der Oberfläche der Pulverkörner in intensive Berührung gebracht wird, vorzugsweise das Pulver durchströmt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwei oder mehrere Pulver mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und/oder verschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten homogen vermischt werden und die Herstellung eines PM-Teiles aus diesem gemischten Pulver erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der PM-Teil in an sich bekannter Weise durch beispielsweise CVD- oder PVD-Verfahren mit einer Hartstoffschicht, zum Beispiel TiN, beschichtet wird.