

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84116080.7

(51) Int. Cl.⁴: **C 22 C 33/02**
B 22 F 9/08, B 22 F 3/14

(22) Anmeldetag: 21.12.84

(30) Priorität: 21.12.83 DE 3346089

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.85 Patentblatt 85/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Dr. Weusthoff GmbH
Kaiserstrasse 48-50 Postfach 8902
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

(72) Erfinder: Mordike, Barry Lesly, Prof. Dr.
Hüttenweg 1 a
D-3392 Clausthal-Zellerfeld(DE)

(72) Erfinder: Bergmann, Hans Wilhelm, Dr.
Bruchbergweg 22
D-3392 Clausthal-Zellerfeld(DE)

(72) Erfinder: Frommeyer, Georg, Dr.
Carl Zuckmayr-Strasse 38
D-4000 Erkrath 1(DE)

(72) Erfinder: Kainer, Karl-Ulrich
Osterröderstrasse 33
D-3392 Clausthal-Zellerfeld(DE)

(74) Vertreter: Kühnemann, Klaus et al,
Sonderburgstrasse 36
D-4000 Düsseldorf 11(DE)

(54) Verfahren zum Herstellen hochfester, duktiler Körper aus Kohlenstoffreichen Eisenbasislegierungen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen hochfester, duktiler Körper aus kohlenstoffreichen Eisenbasislegierungen, wobei zum einen sehr hohe Festigkeiten und zum anderen günstige duktile Eigenschaften erzielt werden sollen.

Dabei sieht die Erfindung vor, daß in einer ersten Stufe die Eisenbasislegierungen so abgeschreckt und zerstäubt werden, daß die überwiegende Menge der entstehenden Pulverteilchen mit einem Durchmesser kleiner als 30 µm anfällt, und daß in einer zweiten Stufe die so erhaltenen Pulverteilchen einer thermomechanischen verdichtenden Behandlung unterworfen werden.

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Klaus Kühnemann
Dr.-Ing. Karl-Ernst Müller
Sonderburgstraße 36
4000 Düsseldorf 11
Telefon (02 11) 57 55 55
Postgirokonto: Köln 794 14-501

Düsseldorf, den 20. Dezember 1984
KM/sch 6

0149210

5

Dr. Weusthoff GmbH
Kaiserstraße 48 - 50
4000 Düsseldorf 1

10

B e s c h r e i b u n g

15

Verfahren zum Herstellen hochfester,
duktiler Körper aus kohlenstoffreichen
Eisenbasislegierungen

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen hoch-
fester, duktiler Körper aus kohlenstoffreichen Eisen-
basislegierungen.

25

Bei der Herstellung von Werkstücken auf der Basis von
Eisenlegierungen stehen stets zwei grundlegende An-
forderungen im Vordergrund. Der Werkstoff muß in die
gewünschte Form gebracht werden und das fertige Werk-
stück soll bestimmte Eigenschaften aufweisen. Dabei
steht insbesondere die Festigkeit im Vordergrund, deren
wichtige Kennwerte die Streckgrenze, Zähigkeit und
Sprödigkeit nicht nur von der jeweiligen Legierung,
sondern auch vom jeweiligen Herstellungsverfahren ab-
hängig sind.

30

35

In den meisten Anwendungsfällen werden Endprodukte ge-
wünscht, die einerseits eine hohe Festigkeit aufweisen,

andererseits aber auch durch günstige Duktilitätsparameter gekennzeichnet sind.

Zur Festigkeitssteigerung kohlenstoffarmer Eisenbasislegierungen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die meisten Verfahren sind dabei darauf angelegt, das Ferritgefüge zu beeinflussen bzw. eine Erhöhung der Versetzungsdichte im Ferrit zu erreichen.

Im Vordergrund der einzelnen Verfahrensvarianten steht die Warmbehandlung des Stahls oder Eisens bzw. der daraus hergestellten Werkstücke, d. h. die thermische Behandlung des Metalls im festen Zustand. Durch Glühen bei ca. 800 - 950° C und anschließendes Abschrecken wird eine Kornfeinung erzielt, die eine deutliche Festigkeitserhöhung bedingt, gleichzeitig aber auch eine Erhöhung der Sprödigkeit des Werkstückes nach sich zieht. Durch anschließendes Vergüten (beispielsweise durch sogenanntes Anlassen) verliert das Werkstück dann zwar wieder etwas an Festigkeit, es können jedoch günstige Duktilitäts- und Homogenitätseigenschaften erzielt werden.

Darüber hinaus sind in letzter Zeit verstärkt thermomechanische Behandlungsverfahren, insbesondere für mikrolegierte Baustähle in den Vordergrund gerückt. Dabei wird ausgenutzt, daß einige zur Karbonitrid-Bildung neigende Metalle die Eigenschaft haben, im Stahl im unteren Temperaturgebiet des Austenits und im Ferrit-Gebiet Karbonitrid-Ausscheidungen zu bilden, die sich bei einer Wärmebehandlung im oberen Temperaturbereich des Austenits auflösen. Dadurch, daß sich diese Metalle auflösen und sie andererseits wieder gezielt ausgeschieden werden können, können die Auswirkungen sehr feiner Karbonitrid-Teilchen auf die Struktur und

die mechanischen Eigenschaften der Walzerzeugnisse ausgenutzt werden. Wenn sich die Karbonitride im Austenit in relativ feiner Form ausgeschieden haben, wirken sie bei der nachfolgenden Austenitumwandlung als Keime und als Bremsen gegen die Wanderung der Phasen- und Korngrenzen.

Die bisher bekannten thermomechanischen Technologien, wie sie beispielsweise von Kaspar et. al. in "Stahl und Eisen" 101 (1981), 721 "metallkundliche Vorgänge beim Vorwärmen und Vorwalzen von mikrolegierten Baustählen" beschrieben sind, beziehen sich sämtlich auf schweißbare, d. h. kohlenstoffarme Stähle bzw. Eisenlegierungen.

Unlegiertes und legiertes Gußeisen, d. h. Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 1,7 Gew.-%, ist im Gegensatz zu kohlenstoffarmen Eisenlegierungen, z. B. Knetlegierungen, insbesondere durch eine hohe Sprödigkeit gekennzeichnet. Die plastische Verformbarkeit kohlenstoffreicher Gußeisenlegierungen beträgt lediglich 1 - 2 %. Ursächlich ist hierfür insbesondere der relativ hohe Volumenanteil an Karbiden ($V_{\text{Karbid}} \geq 33 \%$) bzw. Menge, Form und Verteilung des als Graphit ausgeschiedenen Kohlenstoffs.

Die für kohlenstoffarme Eisenbasislegierungen bekannten Verfahren zur Verbesserung der Festigkeits- bzw. Duktilitätseigenschaften der herzustellenden Werkstücke sind auf kohlenstoffreiche Eisenbasislegierungen bisher nicht angewandt worden. Die Ursache hierfür liegt wohl insbesondere darin, daß die unterschiedlichen Gefügeparameter und Phasenzusammensetzungen bei hochkohlenstoffartigen Eisenbasislegierungen völlig andere metallchemische Vorgänge bedingen als bei kohlenstoffarmen Eisenbasislegierungen.

Bei Gußeisenlegierungen ist man deshalb einen anderen Weg gegangen und hat versucht, die störende Graphit-
5 bildung derart zu beeinflussen, daß die Kristallisation des Graphites in bestimmter Weise gesteuert wird. Während der Graphit bei normaler Verfahrensführung in Form von Lamellen auskristallisiert, hat ein Werkstoff, bei dem der Hauptteil des Kohlenstoffes im Gußzustand in Form
10 von Kugelgraphit ausgeschieden ist, den besonderen Vorzug, daß er eine höhere Zugfestigkeit und eine bessere Duktilität besitzt. Die Bildung von Kugelgraphit ist jedoch nur in nahezu schwefelfreien Schmelzen möglich. Darüber hinaus erreichen auch so hergestellte Werkstücke nicht die Festig-
15 keits- und Duktilitätswerte von Körpern aus kohlenstoffarmen Eisenlegierungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Weg zur Herstellung von Werkstücken aus kohlenstoffreichen Eisen-
20 basislegierungen aufzuzeigen, die sowohl eine besonders hohe Festigkeit als auch besonders vorteilhafte duktile Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein zweistufiges Verfahren,
25 wobei in einer ersten Stufe die Eisenbasislegierungen abgeschreckt und so zerstäubt werden, daß die überwiegende Menge der entstehenden Pulverteilchen mit einem Durchmesser kleiner als 30 μm anfällt, und in einer zweiten Stufe die so behandelten Pulverteilchen einer thermo-
30 mechanischen verdichtenden Behandlung unterworfen werden.

Je nach Zusammensetzung der Legierung sind in der zweiten Verfahrensstufe entweder Temperaturen unterhalb 720 ° C, vorzugsweise 650 ° C, als besonders vorteilhaft im Sinne
35 der Erfindung anzusehen, oder aber es kann die thermomechanische Behandlung auch bei den normalen Glühtemperaturen von 850 - 1000 ° C erfolgen.

Der erste Verfahrensschritt, das Abschrecken und Zerstäuben der Metallschmelze derart, daß Pulverteilchen mit einem
5 Durchmesser kleiner als 30 μm entstehen, bewirkt, daß die durch normale Erstarrungsbedingungen erhaltenen Gefügestrukturen, wie grobe Dendrite und/oder nadelförmige Karbide zugunsten eines feinkristallinen Gefüges verändert werden. Dieser Verfahrensabschnitt wird vorzugsweise
10 nach der sogenannten "rapid solidification technology" durchgeführt, wobei ein Temperaturgefälle von beispielsweise $10^4 - 10^7$ K/s gewählt wird. Bei einer solchen Abschreckgeschwindigkeit gelingt es, extrem hohe Keimraten zu erzielen, das Keimwachstum jedoch wegen der
15 geringen Kristallisationszeit bis zum Erreichen der festen Phase sehr gering zu halten. Die Abschreckgeschwindigkeit soll dabei in Abhängigkeit von der jeweiligen Legierung und der speziellen Verfahrensführung so gewählt werden, daß für die zweite Verfahrensstufe Teilchen mit einem
20 mittleren Durchmesser, der kleiner als 30 μm ist, zur Verfügung stehen und die Phasen des sich bildenden Gefüges in den Teilchen einen Durchmesser aufweisen, der kleiner als 0,1 μm ist.

25 Im Hinblick auf eine feine Endkorngröße verläuft die Abschreckung nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung besonders vorteilhaft, wenn durch Zusätze wie Tellur, Wismuth, Selen oder Antimon, und zwar in Gehalten von bis zu 1 Gew.-%, eine höhere Unterkühlung der Schmelze
30 erreicht wird.

Die rasche Abkühlung aus der homogenen Schmelzphase hat weiter zur Folge, daß die entstehenden Kristalle nicht in der Gesamtgewichtszusammensetzung ausfallen, da die
35 zur Verfügung stehenden kurzen Diffusionszeiten nicht ausreichen, eine vollständige Entmischung herbeizuführen.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Durchführung der ersten
Verfahrensstufe gemäß der Lehre der Erfindung ist das
5 für kohlenstoffarme Stähle bekannte, sogenannte "melt-
spinning"-Verfahren. Die an Kohlenstoff aufgrund der
hohen Löslichkeit bei hohen Temperaturen gesättigte Schmelze
wird dabei verdüst und gleichzeitig extrem abgeschreckt,
wodurch es aufgrund der kurzen Diffusionszeiten zu einem
10 Einfrieren der gebildeten Kleinstteilchen kommt. Auf
diese Weise kann der in der Schmelze gelöste Kohlenstoff
sich nicht in Form von Graphit ausscheiden, andererseits
ist aber eine Ausscheidung in Karbidform nur feinkörnig
möglich oder bei Zugabe geeigneter weiterer Legierungs-
15 elemente sogar vollständig auszuschließen.

Die Herstellung eines pulverförmigen Materials gemäß
der Verfahrensstufe 1 ermöglicht es dann in der zweiten
Verfahrensstufe, pulvermetallurgische Techniken anzuwenden,
20 um das Metallgefüge noch weiter zu kompaktieren und zu
verdichten, wobei die verschiedenen Werkstücke unmittel-
bar oder als Halbzeuge hergestellt werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor,
25 daß nach Abschluß der ersten Verfahrensstufe und vor
Beginn der thermomechanischen Behandlung die Pulver in
einer Zwischenstufe zu einem Rohling vorverdichtet und/oder
in einen Metallbehälter eingemantelt werden. Dabei kann
auch vorgesehen sein, daß nach der Verdüstung die Pulver
30 auf eine Korngröße von kleiner 30 µm gesichtet werden.
Weiterhin kann vorgesehen sein, daß die Pulver vor ihrer
Verdichtung reduzierend gegläht werden, wobei gegebenen-
falls desoxydierende Zusätze zugegeben werden.

35 Zur Erzielung optimaler Festigkeits- und Duktilitäts-
werte der Werkstücke aus hochkohlenstoffhaltigen Eisen-
legierungen lehrt die Erfindung in einem ersten Ausführungs-

beispiel, in einem Temperaturbereich unterhalb der A_1 -Temperatur zu arbeiten. Auf diese Weise kann je nach dem
5 herzustellenden Werkstück durch isostatisches Heißpressen, Schmieden oder Strangpressen bei Temperaturen zwischen 600 ° C und 720 ° C, vorzugsweise im Bereich um 650 ° C, die metastabile γ -Phase und die Martensit-Phase in feindispersen Zementit mit einer Korngröße unter 0,5 μm und
10 feinkörnigen Ferrit mit einer Teilchengröße unter 2 μm umgewandelt werden. Zudem erfolgt gleichzeitig die Einformung der dendritischen Mikrostruktur in ein feinkristallines äquiaxiales Gefüge aus sphärodisierten, dispers verteilten Karbiden im Ferrit. Der Volumenanteil der Karbidteil-
15 chen beträgt beispielsweise über 50 % und bildet somit die Matrix dieser hochkohlenstoffhaltigen Eisenbasislegierungen.

Bei einer Durchführung der zweiten Verfahrensstufe im
20 erfindungsgemäß vorgeschlagenen Temperaturintervall wird erreicht, daß der zuvor im Eisen gelöste Kohlenstoff sich als Eisenkarbid ausscheidet, wobei die Karbidausscheidungen einen Durchmesser von etwa 0,1 bis 0,01 μm aufweisen. Diese feinen, aber hochfesten Partikel sind
25 dann aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensführung in die Ferritmatrix eingebettet und bilden die Ursache für die ungewöhnlich hohe Festigkeit und Duktilität der so hergestellten Werkstücke. Im Gegensatz zu den üblichen Mechanismen der Festigkeitssteigerung im Eisen hat man
30 es hier im wesentlichen mit einer Dispersionshärtung des Ferrits durch Zementitpartikel zu tun.

Gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung ist jedoch auch vorgesehen, durch Zugabe von bis zu
35 1 Gew.-% Bor zur Eisenbasislegierung diese Eisenbasislegierung so einzustellen, daß die daraus nach dem er-

findungsgemäßen ersten Verfahrensschritt erzeugten Pulver
5 auch bei Temperaturen zwischen 850 ° C - 1000 ° C, also
bei "normalen" Verarbeitungstemperaturen, thermomechanisch
behandelt werden können, da durch die Zugabe von Bor
die Kohlenstofflöslichkeit des Austenits verringert wird.
Bei einer derartigen Verfahrensführung entstehen dann
10 Werkstoffe aus Ferrit und Karbid.

Anstelle der Bor-Zugabe kann die Legierung auch durch
Zugabe von Nickel und/oder Mangan, und zwar in einer
Größenordnung größer 3 Gew.-% so eingestellt werden,
15 daß Eisenbasiswerkstoffe mit einem rein austenitischen
Grundgefüge entstehen. Auch diese Eisenbasiswerkstoffe
lassen sich bei den normalen Verarbeitungstemperaturen
thermomechanisch behandeln.

20 Als ein weiteres Beispiel für eine derartige Einstellung
der Eisenbasislegierung ist zu nennen, daß Silizium in
einer Größenordnung von 2 - 4 Gew.-% zur Schmelze gegeben
wird, so daß ein Werkstoff mit bainitischer Matrix und
Karbiden erzeugt wird, welcher sich ebenfalls bei den
25 zuvor genannten Temperaturen behandeln läßt.

Diese drei Beispiele für die Einstellung der Eisenbasis-
legierung im Hinblick auf höhere Verarbeitungstemperaturen
der erfindungsgemäß hergestellten Pulver stehen jedes
30 für sich, sie dürfen nicht miteinander kombiniert werden.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird erstmals ein Ver-
fahren vorgeschlagen, mit dem auch hochkohlenstoffhaltige
Gußeisenlegierungen mit günstigen Duktilitätseigenschaften
35 hergestellt werden können. Die in der Fachwelt bisher
vorherrschende Meinung, daß kohlenstoffreiche Legierungen

spröde sein müssen, kann insoweit nicht weiter aufrecht-
erhalten werden. Vielmehr ist es mit der erfindungsge-
mässen Lehre möglich, durch die feine Verteilung der Karbid-
phase hochfeste, sehr duktile Werkstoffe zu erhalten,
die bei geringen Legierungsgehalten an Metallen Eigen-
schaften aufweisen, die den hochlegierten Eisenbasis-
legierungen entsprechen.

Erfindungsgemäß kann im Temperaturbereich zwischen 600 ° C
und 720 ° C Superplastizität erreichen werden mit Ver-
formungswerten bis 1.300 % bei gleichzeitig hoher Festig-
keit.

Die Erfindung ergibt sich einschließlich vorteilhafter
Ausgestaltungen und Weiterbildungen aus den Merkmalen
der Patentansprüche, welche dieser Beschreibung nachgestellt
sind.

Fig. 1 eine Gegenüberstellung einer unverformten
5 und zweier superplastisch bis zum Bruch
gedehnten Proben, die nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren hergestellt worden sind,

Fig. 2 eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Gefügeaufnahme einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Eiesenlegierung,

15 Es wurden Eisenbasislegierungen des Typs Fe-C-X
(X = Cr, Mn, Co, Ni) untersucht, wobei der Kohlenstoff-
gehalt zwischen 2 und 4 Gew.-% und der Anteil der
metallischen Zusätze zwischen 0 und 15 Gew.-% variierte.
In den erhaltenen Bändern wurde das Gefüge, die Struktur,
die Härte und die Duktilität geprüft.

25 Die Proben wurden nach dem sogenannten "melt-spinning"-
Verfahren hergestellt.

Bei den schnellabgeschreckten Gefügen sind deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt festzustellen. So bilden sich in Fe-, Cr-, C-Legierungen bei geringen Chromgehalten ausgehend von einer Schreckschicht Dendrite. Bei höheren Chromgehalten geht das Gefüge über in äquiaxiale Kristallite. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt werden die ehemaligen Dendrite durch größere Karbidkörner ersetzt. Die Zugabe von Nickel, Silizium oder Mangan fördert die Ausbildung äquiaxialer Partikelchen, wobei auf den Korngrenzen Seigerungen von Karbid feststellbar sind.

Durch kurzzeitiges Glühen der Proben ist es möglich, feine Karbidausscheidungen in einer austenitischen oder ferritischen Matrix - je nach Zusammensetzung der Probe - zu erzielen. Die Korngröße liegt dann im Bereich von 0,1 μm und darunter.

Das Bruchaussehen bei angelassenen Proben ist unterschiedlich von ^{dem} der as-quenched Probe. Die Proben mit einem Gehalt von 6 Gew.-% Chrom und 3 Gew.-% Kohlenstoff weisen nach einer Glühbehandlung insofern andere Eigenschaften auf, als der Bruch nicht mehr entlang der ehemaligen Dendritenkorngrenzen verläuft.

Die Proben wurden nach dem Verfahren der Pulveratomisierung hergestellt, das es erlaubt, größere Mengen schnell abgeschreckten Materials zu erzeugen, so daß eine Weiterverarbeitung mittels pulvermetallurgischer Techniken möglich ist.

Zwei geringfügig untereutektische, hoch kohlenstoffhaltige Eisenbasislegierungen der Zusammensetzung Fe 3,5 Gew.-% C und Fe 3,5 Gew.-% C + 1,5 Gew.-% Cr wurden durch diesen Prozeß mittels Abschreckung in

Heliumdampf zu Pulvern verarbeitet. Bei dieser Technologie werden Abkühlgeschwindigkeiten von mehr als 10^5 K/s erzielt. Die chemische Analyse der Legierungen ist nachstehend angegeben:

5		C	Mn	Cr	Si	P	S
	Fe 3,5 Gew.-% C	3,53	0,65	0,005	0,09	0,005	0,009
	Fe 3,5 Gew.-% C + 1,5 Gew.-% Cr	3,56	0,61	1,51	0,08	0,006	0,004

Der Silizium- und Nickelgehalt ist niedrig gehalten, um etwaige Graphitisierung bei anschließender Warmverformung zu vermeiden. Die Verwendung von Chrom als Legierungselement dient zur Karbidstabilisierung, zur Unterdrückung des Ferritkorn- bzw. Karbidwachstums und damit zur Stabilisierung eines feinkristallinen Mikrogefüges.

Das Gefüge der rasch abgeschreckten Pulver besteht aus Ledeburit mit sehr fein verteilter Karbidphase, Restaustenit und geringen Volumenanteilen Martensit.

In einem zweiten Verfahrensschritt gemäß der Erfindung wurden die Metallpulver anschließend durch heißisostatisches Pressen bei einem Druck von 130 Mpa und einer Temperatur von 600 ° C und nachfolgendes Walzen bei 650 ° C kompaktiert und bis zur theoretischen Dichte verdichtet.

Das hierbei gebildete Gefüge besteht aus äquiaxialen, feinkristallinen Phasen, und zwar im wesentlichen aus sphärodisierten Karbiden mit einer Korngröße von etwa 0,5 µm, die feindispers verteilt in einer Ferrit-

matrix mit einer Korngröße zwischen 1 μm und 2 μm verteilt vorliegen.

Aus den so kompaktierten, hochkohlenstoffhaltigen Eisenbasislegierungen wurden Zugproben durch
5 Schneiden und Sägen herausgearbeitet. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften erfolgte bei Raumtemperatur und dicht unterhalb der A_1 -Temperatur, in den Versuchen bei 650 ° C im Zug- und Druckversuch, im Dehnungsgeschwindigkeitsbereich von
10 $1,5 \cdot 10^{-3} > \dot{\epsilon} > 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

An schnell abgeschreckten Bändern von Fe-Cr-C-Legierungen wurden die Kriecheigenschaften im Temperaturbereich zwischen 500 und 720 ° C untersucht. Dabei kommt es zu Veränderungen während der Erwärmung
15 in Form von Längenänderungen, die auf die Restaustenitumwandlung, Ausscheidungen usw. (1. - 3. Anlaßstufe) zurückzuführen sind. Derartige meßverfälschende Effekte können durch einmaliges Aufheizen mit 10 K/min ausgeschaltet werden. Die Längenänderung in Abhängigkeit
20 von der Temperatur im Temperaturbereich von 500 - 600 ° C deutet auf ein übliches Versetzungskriechen hin. Im Temperaturbereich von 600 - 650 ° C sinkt jedoch die Kriechgeschwindigkeit. Dies ist zurückzuführen auf die Koagulation des Zementits. Oberhalb von 650 ° C,
25 bis etwa in den Bereich von 720 ° C, erhält man Effekte, die auf Superplastizität hindeuten.

Die in geringen Volumenanteilen der rasch abgeschreckten Pulverpartikel auftretenden martensitischen Gefügebestandteile sind überwiegend auf verformungsinduzierte Ms-Umwandlungen während der Teilchenkollisionen
30 beim Abschreckvorgang zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, daß nicht alle Pulverpartikel mit einem

mittleren Durchmesser unterhalb von 30 μm die aus der chemischen Analyse des Austenits berechneten Ms-Temperaturen der untersuchten Legierungen:

- 5 Fe - 3,5 Gew.-% C, $T_{\text{Ms}} = 85 \text{ K}$ und für Fe 3,5 Gew.-% C + 1,5 Gew.-% Cr, $T_{\text{Ms}} = 140 \text{ K}$, im kühlenden Heliumdampf erreichen. Offensichtlich ist jedoch, daß die chromreichen Pulverpartikel für die Ms-Transformation begünstigt sind.

- 10 Das Kompaktieren und Verdichten der extrem rasch abgeschreckten Fe-C-Cr-Pulver durch eine Kombination pulvermetallurgischer und thermomechanischer Prozeßtechniken, nämlich heißisostatisches Pressen und Walzen dicht unterhalb der A_1 -Transformationstemperatur bewirkt tiefgreifende strukturelle Gefügeänderungen.
- 15 Diese bestehen in der Umwandlung der metastabil vorliegenden γ -Phase und des Martensits in feindispersen Zementit mit einer Korngröße von unterhalb 0,5 μm und feinkörnigen Ferrit mit einer Korngröße unterhalb von 2 μm . Zudem erfolgt die Einformung der
- 20 dendritischen Mikrostruktur in ein feinkristallines, äquiaxiales Gefüge aus sphärodisierten, dispers verteilten Karbiden im Ferrit. In Figur 2 ist eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Gefügaufnahme der äquiaxialen Mikrostruktur der kompaktierten und thermo-
- 25 mechanisch behandelten hochkarbidhaltigen Eisenlegierungen dargestellt. Der Volumenanteil der Karbidteilchen beträgt etwa 56 Vol.-% und repräsentiert damit die Matrixphase dieser hochkohlenstoffhaltigen Eisenbasislegierung.

- 30 Texturuntersuchungen vom walzverformten Zustand lassen keine bevorzugte kristallografische Orientierungsverteilung dieser zweiphasigen Legierungen erkennen. Dies wird mit der texturinhibierenden Wirkung der

Karbidteilchen in großen Volumenbruchteilen erklärt.

In Figur 3 sind die Festigkeitseigenschaften, die Verformungsfähigkeit und der Legierungseinfluß des
5 eine Karbidstabilisierung bewirkenden Elementes Chrom anhand des wahren Spannungs-Dehnungs-Diagramms dargestellt. Die Werte sind in Druckversuchen bei Raumtemperatur ermittelt worden und ermöglichen Vergleiche zu den mechanischen Eigenschaften von weißem Guß-
10 eisen gleicher chemischer Zusammensetzung mit verschiedenen Mikrostrukturen.

Die logarithmischen "Bruchdehnungen" der erfindungsgemäß hergestellten Legierungen mit feinkörnigem Gefüge variieren zwischen $0,21 \leq \epsilon_D \leq 0,26$. Im Zugversuch werden Bruchdehnungen von $0,13 \leq \epsilon_z \leq 0,19$ bei
15 Raumtemperatur erreicht.

Demgegenüber zeigen die vergleichsweise aufgetragenen Legierungen mit dendritischem Gefüge, wie sie bisher ausschließlich bekannt gewesen sind, im Gußzustand
20 wahre Dehnungswerte von $\leq 0,03$.

Wie Figur 3 zu entnehmen ist, sind die Fließspannungen und Druckfestigkeiten der beiden erfindungsgemäß hergestellten Legierungen voneinander verschieden. Die höheren Festigkeitswerte der chromreichen Legierung
25 sind durch das nach der thermomechanischen Behandlung strukturstabilere, feinkristalline Gefüge bedingt. Der überwiegende Gehalt des Chroms ist im Zementit gelöst, stabilisiert die Karbide und verhindert ein unerwünschtes Karbidwachstum. Zudem ist ein festigkeitssteigernder Beitrag infolge der Mischkristall-
30

härtung des Ferrites durch das im α -Eisen gelöste Chrom anzunehmen.

Mit zunehmender Testtemperatur treten beachtliche Änderungen der Verformungs- und Verfestigungseigen-
5 schaften der erfindungsgemäß hergestellten Legierungen auf. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 600 ° C werden diese feinkristallinen, hoch karbidhaltigen Eisenwerkstoffe superplastisch. Die optimale superplastische Verformungstemperatur beträgt erfindungsgemäß etwa
10 650 ° C. Bei dieser, für Eisenlegierungen relativ niedrigen Verformungstemperatur, sind die die diffusionsgesteuerten Akkomodationsmechanismen des Korngrenzengleitens hinreichend thermisch aktiviert, zudem ist bei dieser Temperatur das Mikrogefüge
15 gegenüber einem spannungs- bzw. dehnungsinduzierten Kornwachstum der Zementit- und Ferritphase stabil. Das gilt insbesondere für die chromhaltige Legierung.

Figur 1 stellt die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Legierungen im Zugver-
20 such bei einer Versuchstemperatur von 650 ° C dar. Dabei sind mit A die unverformte und mit B, C die superplastisch bis zum Bruch gedehnten Proben Fe 3,5 Gew.-% C bzw. Fe 3,5 Gew.-% C + 1,5 Gew.-% Cr bezeichnet.

25 Überraschenderweise zeigen diese hochkohlenstoffhaltigen Eisenlegierungen beachtliche superplastische Dehnungen von maximal 910 % für die Fe 3,5 Gew.-% C-Legierung und 1350 % für die chromhaltige Legierung.

Auf der dehnungsgeschwindigkeitsabhängigen Fließspannung
30 wurde nach der Beziehung $m = \left(\frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{KG, T}$ (σ_0 = Ausgangsspannung, $\dot{\epsilon}$ = Dehnung, KG = Korngröße, T = Temperatur) der "strain rate sensitivity parameter" ermittelt.

Dieser varriert zwischen $0,38 \leq m \leq 0,43$ und weist die gleiche Tendenz wie die erreichten maximalen Dehnungen auf. Die Fließspannungsparameter der untersuchten Legierungen liegen über dem für die Superplastizität kritischen Wert $m = 0,3$.

Superplastische Werkstoffe zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Beträge der Gleichmaßdehnung aus. In der Bruchzone sind aber vielfach lokale Einschnürungen vorzufinden, die aufgrund der plastomechanischen Instabilitäten infolge lokaler Verfestigungsvorgänge hervorgerufen werden.

Bei den vorliegenden Legierungen unter dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren treten diese Vorgänge offensichtlich nicht auf.

Verfestigungsvorgänge laufen bei beiden Legierungen gemäß Figur 3 während der superplastischen Verformung bei 650°C ab. Die beobachtete Verfestigung ist durch ein geringes Kornwachstum des Ferrites (die Korngröße liegt zwischen etwa $1,5 \mu\text{m}$ und $2,5 \mu\text{m}$) und der Karbide (die Korngröße liegt etwa zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $1,0 \mu\text{m}$) verursacht und tritt bei dem strukturstabileren, chromreichen Gefüge nicht so ausgeprägt in Erscheinung wie bei der anderen Legierung.

Die nahezu frei von lokalen Einschnürungen auftretenden Bruchvorgänge sind wahrscheinlich auf Mikrokavitationsbildungen dieser zweiphasigen, hochkarbidhaltigen Werkstoffe zurückzuführen.

Nach der erfindungsgemäßen Lehre sind unterschiedliche Konsolidierungsverfahren möglich, solange sie mit einer ausreichend hohen Verformung verbunden sind,

so daß das vorgepreßte Pulver zu einem Massivkörper mit geringer Porigkeit umgeformt wird und die Umformtemperatur im Bereich zwischen 600 und 720 ° C liegt.

5 Die in Beschreibung, den Patentansprüchen, der Zusammenfassung und der Zeichnung offenbarten Merkmale des Gegenstandes dieser Unterlagen können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

P a t e n t a n s p r ü c h e

0

1. Verfahren zum Herstellen hochfester-duktiler Körper
aus kohlenstoffreichen Eisenbasislegierungen, wobei

5

a) in einer ersten Stufe die Eisenbasislegierungen
abgeschreckt und so zerstäubt werden, daß
die überwiegende Menge der entstehenden Pulver-
teilchen mit einem Durchmesser kleiner als
30 µm anfällt und

0

b) in einer zweiten Stufe die so erhaltenen Pulver-
teilchen einer thermomechanischen ver-
dichtenden Behandlung unterworfen werden.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Eisenbasislegierungen mehr als 1,7 Gew.-%
Kohlenstoff aufweisen.

0

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Eisenbasislegierungen extrem niedrige Gehalte
an Silizium und Mangan aufweisen, vorzugsweise weniger
als 0,02 % Silizium oder 0,02 % Mangan oder weniger
als 0,02 % an Silizium und Mangan.

5

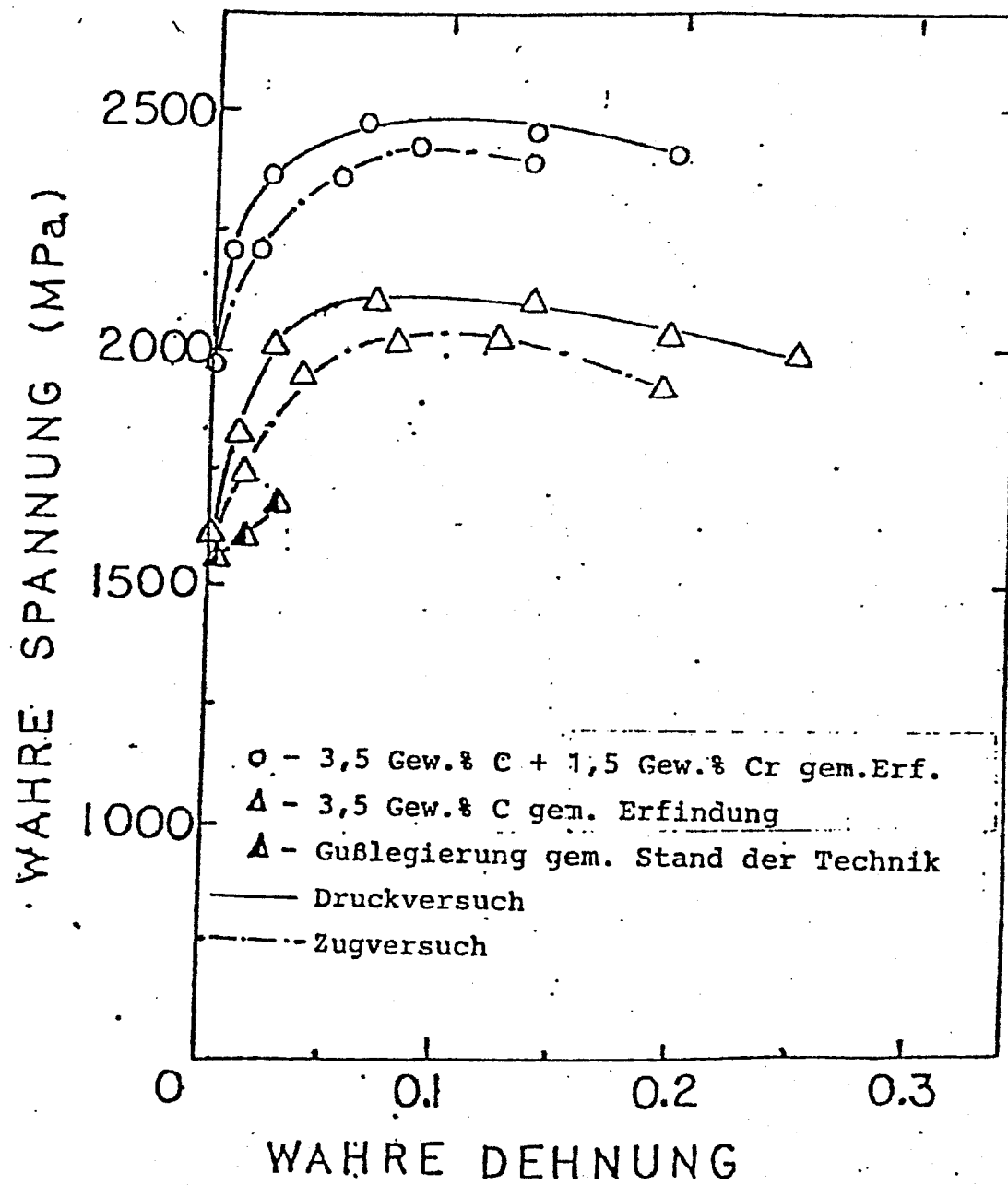
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch
gekennzeichnet, daß in der ersten Verfahrensstufe
die Abschreckgeschwindigkeit 10^4 bis 10^7 K/s beträgt.

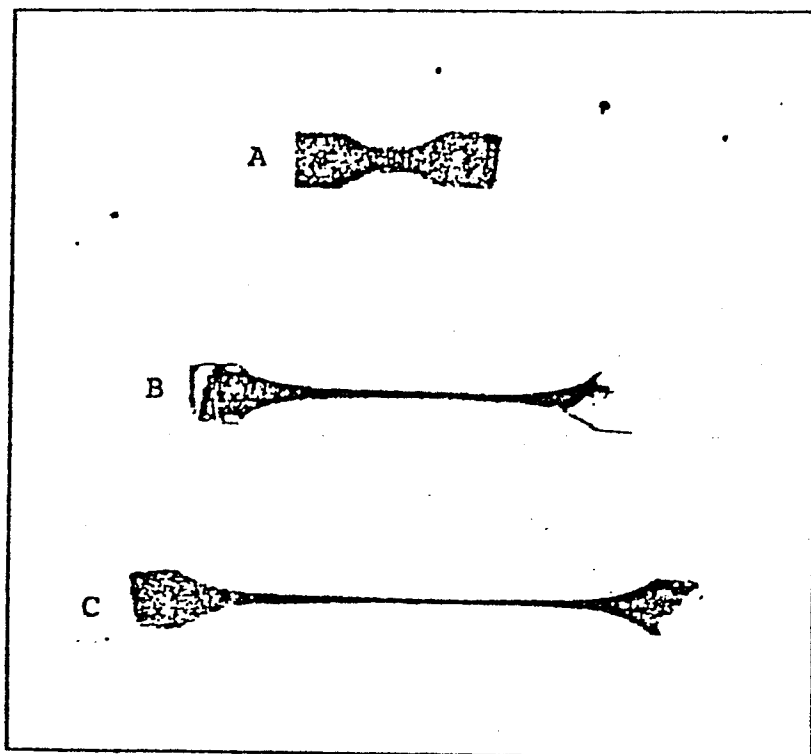
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Eisenbasislegierungen eine
Unterkühlung der Schmelze erhöhende Zusätze von
maximal 1 Gew.-% an Tellur, Wismuth, Selen oder Antimon
beinhalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch
gekennzeichnet, daß das Abschrecken in der ersten
Verfahrensstufe mit einem solchen Temperaturgradienten
erfolgt, daß die Phasen des sich bildenden Gefüges
in den Teilchen einen Durchmesser kleiner als 0,1 μm
aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch
gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen in der ersten
Verfahrensstufe nach dem Verfahren der Pulveratomi-
sierung gebildet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch
gekennzeichnet, daß den Eisenbasislegierungen Additive
zur Stabilisierung der Karbide zugegeben werden,
um ein Kornwachstum der Karbide und/oder des Matrix-
gefüges zu verhindern.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch
gekennzeichnet, daß den Eisenbasislegierungen Elemente
zugegeben werden, die den Restkohlenstoff im Ferrit
binden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
daß den Eisenbasislegierungen Titan, Nb, Mg, P einzeln
oder in beliebiger Kombination in einer Gesamtmenge
bis zu 1,0 Gew.-% zugegeben werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein zweiphasiges Gefüge aus ausschließlich Karbid und Ferrit erzeugt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische verdichtende Behandlung in der zweiten Verfahrensstufe zwischen 600 und 720 ° C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische verdichtende Behandlung bei etwa 650 ° C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische Behandlung bei einer mechanischen Belastung von 1.500 Mpa bis 2.000 Mpa erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenbasislegierungen eine Zugabe von bis zu 1 Gew.-% Bor erhalten.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenlegierungen eine Zugabe an Nickel und Mangan erhalten, und zwar einzeln oder in Kombination in einer Gesamtmenge von mehr als 3 Gew.-%.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenlegierungen eine Zugabe von 2 bis 4 Gew.-% Silizium erhalten.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 - 17, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische verdichtende Behandlung bei einer Temperatur von 850 bis 1000 ° C erfolgt.

- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 - 14 oder
18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische
Behandlung durch isostatisches Heißpressen erfolgt.
- 10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 - 14 oder
18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische
Behandlung durch Strangpressen erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 - 14 oder
18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische
Behandlung durch Schmieden erfolgt.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 21, dadurch
gekennzeichnet, daß die in der ersten Verfahrensstufe
erzeugten Pulver vor der zweiten Verfahrensstufe
in einer Zwischenstufe zu einem Rohling vorverdichtet
und/oder in einen Metallbehälter eingemantelt werden.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet,
daß die Pulver nach der Verdüsung auf eine Korngröße
von kleiner als 30 µm gesichtet werden.
- 25 24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Pulver vor ihrer Verdichtung redu-
zierend geglüht und/oder ihnen gegebenenfalls des-
oxydierende Zusätze zugegeben werden.
- 30

Figur 1: ..



Figur 3:Figur 2: