

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 149 210 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **29.04.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 33/02**, B22F 9/08,
B22F 3/14

(21) Anmeldenummer: **84116080.7**

(22) Anmeldetag: **21.12.84**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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

(30) Priorität: **21.12.83 DE 3346089**

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

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.04.92 Patentblatt 92/18

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 918 176
DE-A- 2 650 766
DE-A- 3 300 582
GB-A- 2 116 207
US-A- 4 331 478

(73) Patentinhaber: **Robert Zapp Werkstofftechnik GmbH & Co KG**
Goltsteinstrasse 28
W-4000 Düsseldorf1(DE)

(72) Erfinder: **Mordike, Barry Leslie, Prof. Dr. Edelhof 3**
W-3360 Osterode/Dorste(DE)
Erfinder: **Bergmann, Hans Wilhelm, Dr.-Ing. Irisstrasse 9**
W-8501 Eckenthal(DE)
Erfinder: **Frommeyer, Georg, Prof. Dr. Carl-Zuckmayer-Strasse 38**
W-4005 Erkrath 1(DE)
Erfinder: **Kainer, Karl-Ulrich, Dr. Osterröderstrasse 33**
W-3392 Clausthal-Zellerfeld(DE)

(74) Vertreter: **König, Reimar, Dr.-Ing. et al**
Patentanwälte Dr.-Ing. Reimar König
Dipl.-Ing. Klaus Bergen Wilhelm-Tell-Strasse 14 Postfach 260162
W-4000 Düsseldorf 1(DE)

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

EP 0 149 210 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen hochfester, duktiler Körper aus kohlenstoffreichen Eisenbasis-Legierungen, bei dem eine schmelzflüssige Eisenbasis-Legierung abgeschreckt, zerstäubt und thermomechanisch verdichtet wird.

Bei der Herstellung von Werkstücken auf der Basis von Eisenlegierungen stehen stets zwei grundlegende Anforderungen im Vordergrund. Der Werkstoff muß in die gewünschte Form gebracht werden und das fertige Werkstück 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 abhängig sind.

In den meisten Anwendungsfällen werden Endprodukte gewünscht, die einerseits eine hohe Festigkeit aufweisen, andererseits aber auch durch günstige Duktilitätsparameter gekennzeichnet sind.

Zur Festigkeitssteigerung kohlenstoffarmer Eisenbasis-Legierungen 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 ($V_{\text{Karbonid}} \geq 33\%$) bzw. Menge, Form und Verteilung des als Graphit ausgeschiedenen Kohlenstoffs.

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

Bei Gußeisenlegierungen ist man deshalb einen anderen Weg gegangen und hat versucht, die störende Graphitbildung 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 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 Festigkeits- und Duktilitätswerte von Körpern aus kohlenstoffarmen Eisenlegierungen.

Aus der britischen Offenlegungsschrift 2 116 207 ist auch bereits ein zweistufiges pulvermetallurgisches Verfahren bekannt, bei dem eine Schmelze mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit zerstäubt und das Pulver alsdann thermomecha-

nisch behandelt, d.h. heißkonsolidiert wird. Dabei kommt eine Schmelze bzw. ein Pulver mit

0,2 bis 1,8% Kohlenstoff
bis 20 % Chrom
bis 20 % Vanadium
bis 20 % Molybden
bis 30 % Wolfram
bis 20 % Kobalt
Rest Eisen

zur Verwendung, das zwingend 0,1 bis 1,5% Bor enthält. Bor verbessert die Unterkühlung und fördert das Entstehen eines homogenen und metastabil kristallisierten Gefüges beim Zerstäuben der Schmelze mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit. Hingegen enthält die Schmelze bzw. Legierung prinzipiell weder Mangan noch Silizium und Nickel, die allenfalls als Verunreinigungen in Frage kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das vorerwähnte Verfahren bei einem anderen Legierungspulver anzuwenden und dabei einen Weg zur Herstellung von Werkstücken aus kohlenstoffreichen Eisenbasis-Legierungen aufzuzeigen, die sowohl eine besonders hohe Festigkeit als auch besonders vorteilhafte duktile Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs erwähnten Art, bei dem erfindungsgemäß eine Legierung mit über 1,7% Kohlenstoff, über 3,0% Nickel und/oder Mangan, bis 15% Chrom und/oder Kobalt sowie einzeln oder nebeneinander bis 1% Bor, Tellur, Wismuth, Selen, Antimon, Titan, Niob, Magnesium und Phosphor sowie fakultativ 2 bis 4% Silizium, Rest Eisen auf einem mittleren Teilchendurchmesser unter 30 µm zerstäubt und anschließend thermomechanisch verdichtet wird.

Bevorzugte Lösungen sind im den abhängigen Ansprüchen 2 bis 17 im finden. Je nach Zusammensetzung der Legierung sind in der zweiten Verfahrensstufe (thermomechanisches Verdichten) entweder Temperaturen unterhalb 720 °C, vorzugsweise 650 °C, als besonders vorteilhaft im Sinne der Erfindung anzusehen, oder aber es kann die thermomechanische Behandlung auch bei den normalen Glühtemperaturen von 850 bis 1000 °C erfolgen.

Die erste Verfahrensstufe, das Abschrecken und Zerstäuben der Metallschmelze derart, daß Pulverteilchen mit einem 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 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 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 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.

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 erreicht wird.

Die rasche Abkühlung aus der homogenen Schmelzphase hat weiter zur Folge, daß die entstehenden Kristalle nicht in der Gesamtgewichtszusammensetzung ausfallen, da die 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 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 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 Legierungselemente sogar vollständig auszuschließen.

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

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß nach Abschluß der ersten Verfahrensstufe und vor Beginn der thermomechanischen

schen 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 Verdüsung die Pulver auf eine Korngröße von kleiner 30 μm gesichtet werden. Weiterhin kann vorgesehen sein, daß die Pulver vor ihrer Verdichtung reduzierend geglüht werden, wobei gegebenenfalls desoxydierende Zusätze zugegeben werden.

Zur Erzielung optimaler Festigkeits- und Duktilitätswerte der Werkstücke aus hochkohlenstoffhaltigen Eisenlegierungen lehrt die Erfindung in einem ersten Ausführungsbeispiel, in einem Temperaturbereich unterhalb der A_1 -Temperatur zu arbeiten. Auf diese Weise kann je nach dem 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 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 Karbidteilchen beträgt beispielsweise über 50% und bildet somit die Matrix dieser hochkohlenstoffhaltigen Eisenbasis-Legierungen.

Bei einer Durchführung der zweiten Verfahrensstufe im 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 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 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 1 Gew.-% Bor zur Eisenbasis-Legierung diese Eisenbasis-Legierung so einzustellen, daß die daraus nach dem erfindungsgemäßen ersten Verfahrensschritt erzeugten Pulver 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 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, daß Eisenbasiswerkstoffe mit einem rein austenitischen Grundgefüge entstehen. Auch diese Eisenbasiswerkstoffe lassen sich bei den normalen Verarbeitungstemperaturen thermomechanisch behandeln.

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 zuvor genannten Temperaturen behandeln läßt.

Diese drei Beispiele für die Einstellung der Eisenbasis-Legierung im Hinblick auf hohe Verarbeitungstemperaturen der erfindungsgemäß hergestellten Pulver stehen jedes für sich, sie dürften nicht miteinander kombiniert werden.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird ein Verfahren vorgeschlagen, mit dem auch hochkohlenstoffhaltige Gußeisenlegierungen mit günstigen Duktilitätseigenschaften hergestellt werden können. Die in der Fachwelt bisher vorherrschende Meinung, daß kohlenstoffreiche Legierungen spröde sein müssen, kann insoweit nicht weiter aufrechterhalten werden. Vielmehr ist es mit der erfindungsgemäßen Lehre möglich, durch die feine Verteilung der Karbidphase hochfeste, sehr duktile Werkstoffe zu erhalten, die bei geringen Legierungsgehalten an Metallen Eigenschaften aufweisen, die den hochlegierten Eisenbasis-Legierungen entsprechen.

Erfindungsgemäß kann im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 720 °C Superplastizität erreicht werden mit Verformungswerten bis 1.300% bei gleichzeitig hoher Festigkeit.

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

Anhand der Zeichnung und der nachfolgenden Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Gegenüberstellung einer unverformten und zweier superplastisch bis zum Bruch gedehnten Proben, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind,
- Fig. 2 eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Gefügaufnahme einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Eisenlegierung.

Es wurden Eisenbasis-Legierungen des Typs Fe-C-X (X = Cr., Mn, Co, Ni) untersucht, wobei der Kohlenstoffgehalt zwischen 2 und 4 Gew.-% und der Anteil der metallischen Zusätze zwischen 0

und 15 Gew.-% variierte. In den erhaltenen Bändern wurden das Gefüge, die Struktur, die Härte und die Duktilität geprüft.

Mit Hilfe kalorimetrischer und dilatometrischer Verfahren wurde das Umwandlungsverhalten untersucht.

Darüber hinaus wurde mit einem thermomechanischen Prüfsystem das Kriechverhalten der Legierungen studiert.

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.

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 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 von der Temperatur im Temperaturbereich von 500 - 600°C deutet auf ein übliches Versetzungskriechen hin. Im Temperaturbereich von 600 bis 650°C sinkt jedoch die Kriechgeschwindigkeit. Dies ist zurückzuführen auf die Koagulation des

Zementits. Oberhalb von 650°C, 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 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: 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.

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. 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 Einförmigkeit der dendritischen Mikrostruktur in ein feinkristallines, äquiaxiales Gefüge aus sphärodisierten, dispers verteilten Karbiden im Ferrit. In Fig. 2 ist eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Gefügeaufnahme der äquiaxialen Mikrostruktur der kompaktierten und thermomechanisch behandelten hochkarbidhaltigen Eisenlegierungen dargestellt. Der Volumenanteil der Karbidteilchen beträgt etwa 56 Vol.-% und repräsentiert damit die Matrixphase dieser hochkohlenstoffhaltigen Eisenbasis-Legierung.

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.

Wie Fig. 1 zu entnehmen ist, sind die Fließspannungen und Druckfestigkeiten der beiden erfindungsgemäß hergestellten Legierungen voneinander verschieden. Die höheren Festigkeitswerte der chromreichen Legierung 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 festig-

keitssteigender Beitrag infolge der Mischkristallhärtung des Ferrites durch das im γ -Eisen gelöste Chrom anzunehmen.

Mit zunehmender Testtemperatur treten beachtliche Änderungen der Verformungs- und Verfestigungseigenschaften 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 650 °C. Bei dieser, für Eisenlegierungen relativ niedrigen Verformungstemperatur, sind die diffusionsgesteuerten Akkomodationsmechanismen des Korngrenzgleitens hinreichend thermisch aktiviert, zudem ist bei dieser Temperatur das Mikrogefüge gegenüber einem spannungs- bzw. dehnungsinduzierten Kornwachstum der Zementit- und Ferritphase stabil. Das gilt insbesondere für die chromhaltige Legierung.

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.

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.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen hochfester-duktiler Körper aus kohlenstoffreichen Eisen-Basis-Legierungen, bei dem eine schmelzflüssige Eisen-Basis-Legierung abgeschreckt, zerstäubt und thermomechanisch verdichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Legierung mit über 1,7% Kohlenstoff, über 3,0% Nickel und/oder Mangan, bis 15% Chrom und/oder Kobalt sowie einzeln oder nebeneinander bis 1% Bor, Tellur, Wismuth, Selen, Antimon, Titan, Niob, Magnesium und Phosphor sowie fakultativ 2 bis 4% Silizium, Rest Eisen auf einem mittleren Teilchendurchmesser unter 30 μm zerstäubt und anschließend thermomechanisch verdichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenbasis-Legierung extrem niedrige Gehalte an Silizium und Mangan auf-

weist, vorzugsweise weniger als 0,02% Silizium oder 0,02% Mangan oder weniger als 0,02% an Silizium und Mangan.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Verfahrensstufe die Abschreckgeschwindigkeit 10^4 bis 10^7 K/s beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 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.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen in der ersten Verfahrensstufe nach dem Verfahren der Pulveratomisierung gebildet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß den Eisenbasis-Legierungen Additive zur Stabilisierung der Karbide zugegeben werden, um ein Kornwachstum der Karbide und/oder des Matrixgefüges zu verhindern.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß den Eisenbasis-Legierungen Elemente zugegeben werden, die den Restkohlenstoff im Ferrit binden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein zweiphasiges Gefüge aus ausschließlich Karbid und Ferrit erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische verdichtende Behandlung in der zweiten Verfahrensstufe zwischen 600 und 720 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische verdichtende Behandlung bei etwa 650 °C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische Behandlung bei einer mechanischen Belastung von 1.500 Mpa bis 2.000 Mpa erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische Behandlung durch isostatisches Heißpressen erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische Behandlung durch Strangpressen erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermomechanische Behandlung durch Schmieden erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, 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.
16. Verfahren nach anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulver nach der Verdüsung auf eine Korngröße von kleiner als 30 µm gesichtet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulver vor ihrer Verdichtung reduzierend geglüht und/oder ihnen gegebenenfalls desoxydierende Zusätze zugegeben werden.

Claims

1. Method of making ductile, high-strength bodies of carbon-rich iron-base alloys, wherein an molten iron-base alloy is quenched, pulverised and thermomechanically consolidated, characterised in that an alloy containing more than 1,7% carbon, more than 3,0% nickel and/or manganese, up to 15% chromium and/or cobalt and, singly or in combination, up to 1% of boron, tellurium, bismuth, selenium, antimony, titanium, niobium, magnesium and phosphorus, and optionally 2 to 4% silicon, balance iron, is pulverised to an average particle diameter of less than 30µm and then thermomechanically consolidated.
2. Method according to claim 1, characterised in that the iron-base alloy has an extremely low content of silicon and manganese, preferably less than 0.02% silicon or less than 0.02% manganese or less than 0.02% silicon and manganese.

3. Method according to one of claim 1 and claim 2, characterised in that in the first process step the rate of quenching is from 10^4 to 10^7 K/s.

4. Method according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the quenching in the first process step is performed using a temperature gradient such that the phases of the structure formed in the particles have a diameter less than 0.1µm.

5. Method according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the powder particles in the first process step are formed by the powder atomisation process.

6. Method according to any one of claims 1 to 5, characterized in that carbide stabilizing additives are added to the iron-base alloy in order to inhibit grain growth of the carbide and/or of the matrix structure.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, characterised in that elements that bind the residual carbon in the ferrite are added to the iron-base alloy.

8. Method according to any one of claims 1 to 7, characterised in that a two-phase structure consisting exclusively of carbide and ferrite is produced.

9. Method according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment in the second process step is performed between 600 and 720 °C.

10. Method according to claim 9, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment is performed at about 650 °C.

11. Method according to claim 9 or claim 10, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment is performed under a mechanical load of 1500 to 2000 MPa.

12. Method according to any one of claims 9 to 11, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment is performed by hot isostatic pressing.

13. Method according to any one of claims 9 to 11, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment is performed by extrusion.

14. Method according to any one of claims 9 to 11, characterised in that the thermomechanical consolidation treatment is performed by forging.

15. Method according to any one of claims 1 to 15, characterised in that the powder produced in the first process step is preconsolidated to a green compact and/or clad in a metal container before the second process step.

16. Method according to claim 15, characterised in that the powder is sieved to a particle size of less than 30µm after atomising.

17. Method according to claim 15 or claim 16, characterised in that before consolidation the powder is subjected to a reducing anneal and/or deoxidising additives are optionally added to it.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'ébauches résistantes ductiles à partir d'alliages à base de fer riches en carbone, dans lequel un alliage à base de fer complètement fusible est soumis à un refroidissement brusque, à une pulvérisation et à une compactation thermomécanique, caractérisé en ce qu'un alliage contenant plus de 1,7% de carbone, plus de 3,0% de nickel et/ou de manganèse, jusqu'à 15% de chrome et/ou de cobalt ainsi que, séparément ou côte à côte, jusqu'à 1% de bore, de tellure, de bismuth, de sélénium, d'antimoine, de titane, de niobium, de magnésium et de phosphore ainsi que, facultativement, de 2 à 4% de silicium, le reste étant du fer, est soumis à une pulvérisation donnant un diamètre de particules moyen inférieur à 30 µm, puis à une compactation thermomécanique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage à base de fer présente des teneurs en silicium et en manganèse extrêmement faibles, de préférence de moins de 0,02% de silicium ou de 0,02% de manganèse ou de moins de 0,02% de silicium et de manganèse.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans le premier stade du procédé, la vitesse de refroidissement est de 10⁴ à 10⁷ K/s.

4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le refroidissement brusque pendant le premier stade du procédé s'ef-

fectue suivant un gradient de température tel que les phases de la structure formée dans les particules présentent un diamètre inférieur à 0,1 µm.

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans le premier stade du procédé, les particules de poudre sont obtenues par le procédé de l'atomisation des poudres.

6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte l'addition aux alliages à base de fer d'éléments d'addition assurant la stabilisation des carbures pour empêcher la croissance du grain des carbures et/ou de la structure constituant la matrice.

7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte l'addition aux alliages à base de fer d'éléments qui fixent le carbone résiduel dans la ferrite.

8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte la formation d'une structure à deux phases exclusivement constituée de carbure et de ferrite.

9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le traitement de compactation thermomécanique s'effectue dans le deuxième stade du procédé à une température comprise entre 600 et 720 °C.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le traitement de compactation thermomécanique s'effectue à 650 °C environ.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique s'effectue sous une charge mécanique de 1,500 Mpa à 2000 Mpa.

12. Procédé selon une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique s'effectue par compression isostatique à chaud.

13. Procédé selon une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique s'effectue par extrusion.

14. Procédé selon une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le traitement thermomécanique s'effectue par forgeage.

15. Procédé selon une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la poudre obtenue dans le premier stade du du procédé est soumise, dans un stade intermédiaire, avant le deuxième stade du procédé, à une compactation préalable donnant une ébauche et/ou est enveloppée dans un récipient métallique. 5
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'après l'atomisation la poudre est tamisée à une grosseur de grain inférieur à 30 um. 10
17. Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'avant sa compactation la poudre est soumise à un recuit assurant une réduction et/ou complétée, le cas échéant, par des additions désoxydantes. 15

20

25

30

35

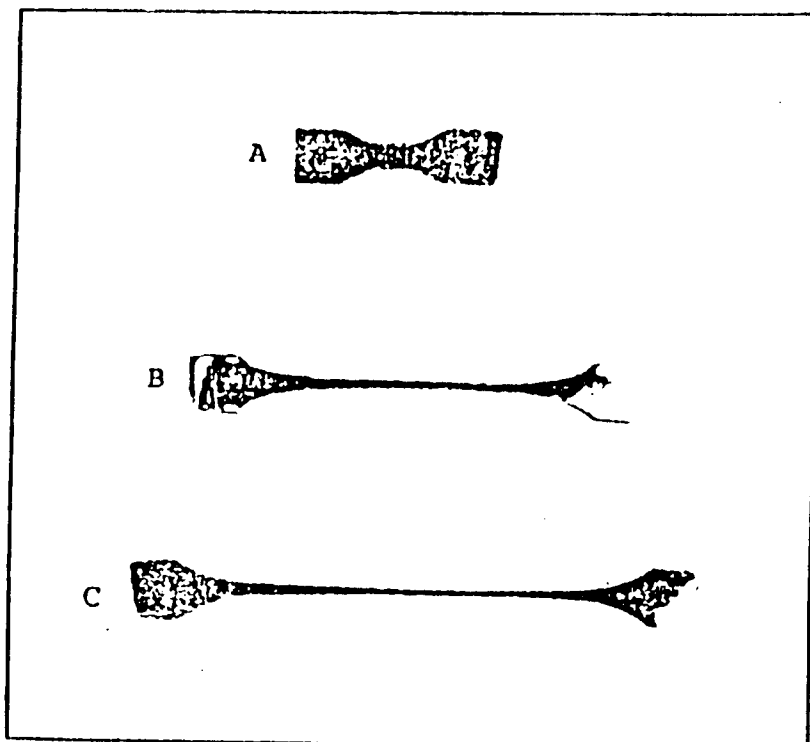
40

45

50

55

Figur 1:



Figur 2:

