

(19)



(11)

EP 1 249 510 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
29.10.2014 Patentblatt 2014/44

(51) Int Cl.:
C22C 33/02 (2006.01) B22F 3/15 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
07.05.2008 Patentblatt 2008/19

(21) Anmeldenummer: **01890158.7**

(22) Anmeldetag: **25.05.2001**

(54) **Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Gegenständen aus Werkzeugstahl**

Process for preparing tool steel articles by powder metallurgy

Procédé de préparation d'articles en acier à outils par métallurgie des poudres

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: **11.04.2001 AT 5852001**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.2002 Patentblatt 2002/42

(73) Patentinhaber: **BÖHLER Edelstahl GmbH
A-8605 Kapfenberg (AT)**

(72) Erfinder: **Tornberg, Claes, Dipl.-Ing.
8605 Karpfenberg (AT)**

(74) Vertreter: **Wildhack & Jellinek
Patentanwälte
Landstraßer Hauptstraße 50
1030 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 875 588 EP-A- 1 022 078
EP-A- 1 075 886**

- "SOEDERFORS POWDER AB NEW GENERATION HIGH SPEED STEEL POWDERS" POWDER METALLURGY, METALS SOCIETY. LONDON, GB, Bd. 39, Nr. 3, 1996, Seiten 176-178, XP000641580 ISSN: 0032-5899
- TORNBERG, C, AND BENGTTSSON, B-O: "ESH: a tundish metallurgical process improving the properties of PM tool steels" SCANDINAVIAN JOURNAL OF METALLURGY, Bd. 25, Nr. 1, Februar 1996 (1996-02), Seiten 36-40, XP008024959 Copenhagen
- T.A. TINGSKOG: 'Advances in Powder Metallurgy and PARTICULATE MATERIALS', Bd. 3, 1998 Seiten 10-57 - 10-68

EP 1 249 510 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von Gegenständen aus Werkzeugstahl mit verbesserter Homogenität, höherer Reinheit und verbesserten Eigenschaften.

[0002] Werkzeugstähle mit hohen Kohlenstoffkonzentrationen und hohen Gehalten an karbidbildenden Elementen werden für Schneidteile und Komponenten mit hoher Verschleißfestigkeit eingesetzt. Weil nun bei einer Erstarrung derartiger Legierungen in Gießformen Inhomogenitäten sowie grobe primäre und eutektische Karbide gebildet werden, die Fertigungsprobleme und schlechte mechanische Eigenschaften der daraus erstellten Werkzeuge oder Komponenten bewirken, ist eine pulvermetallurgische Herstellung derartiger Teile vorteilhaft.

[0003] Eine pulvermetallurgische Herstellung beinhaltet im wesentlichen ein Verdüsen einer Werkzeugstahlschmelze zu Metallpulver, ein Einbringen und Verdichten des Metallpulvers in einen Behälter bzw. eine Kapsel, ein Verschließen der Kapsel und ein Erwärmen und heißisostatisches Pressen des Pulvers in der Kapsel zu einem dichten homogenen Material.

[0004] Bei einem Verdüsen der Schmelze, welches nach dem Stand der Technik vorteilhaft mit Stickstoff erfolgt, werden kleine Metalltröpfchen mit einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Gasstrom gebildet, was eine große Abkühl- und Erstarrungsgeschwindigkeit des Flüssigmetalles und dadurch kleine Karbidteilchen in den Pulverkörnern bewirkt. Wie vorher erwähnt, wird in der Folge das zumeist durch Klopfen in der Kapsel verdichtete Pulver in dieser durch heißisostatisches Pressen bei Temperaturen von zumeist über 1080°C mit einem Druck von größer als 85 MPa zu einem vollkommen dichten Metallkörper ausgeformt. Dieser as-HIPed Metallkörper, der noch einer Warmumformung unterworfen werden kann, weist bei hohem Karbidgehalt eine vorteilhaft geringe Karbidgröße von durchschnittlich 1-3 µm und gute mechanische Materialeigenschaften im Vergleich mit einer schmelzmetallurgischen Herstellung auf.

[0005] Pulvermetallurgisch hergestellte Gegenstände aus Werkzeugstahl besitzen zwar eine durchaus vorteilhafte Struktur mit feinverteilten Karbidphasen; einer unvollständigen Materialisotropie und eines schlechten Reinheitsgrades wegen kann jedoch das erreichbare hohe Gütepotential von PM-Werkstoffen nicht realisiert werden.

[0006] Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen und setzt sich zum Ziel, den Gütemangel der nach dem Stand der Technik hergestellten Gegenständen aus PM-Werkzeugstahl zu beseitigen und ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem ein isostatisch gepreßter Metallkörper mit höchster Werkstoffisotropie und geringstem Gehalt an oxidischen Einschlüssen herstellbar ist.

[0007] Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält von einer Werkzeugstahl-Gegenstand mit verbesserten Bearbeitungs- und Gebrauchseigenschaften bei erhöhter Einsatzstandzeit.

[0008] Dieses Ziel wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 erreicht.

[0009] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin begründet, daß synergetisch vorerst durch metallurgische Arbeit an einer in ein metallurgisches Gefäß eingebrachten Schmelze deren oxidischer Reinheitsgrad entscheidend verbessert und deren Temperatur homogen auf einen vorteilhaften Überhitzungswert eingestellt werden, wonach eine Verdüsung des Flüssigmetalles derart erfolgt, daß der mittlere Korndurchmesser 50 bis 70 µm beträgt. Dadurch wird erreicht, daß einerseits im Pulver der Sauerstoffgehalt überraschend niedrig anfällt und andererseits auch der Feinkornanteil wesentlich im Hinblick auf ein Erreichen einer hohen Klopf- und Rütteldichte in der Kapsel erhöht ist. Wenn nun, wie erfindungsgemäß vorgesehen, das Metallpulver unter Aufrechterhaltung der Stickstoffatmosphäre klassiert, gesammelt, in einen Behälter eingebracht, in diesem verdichtet und der Behälter verschlossen wird, kann keine Oxidation oder Physisorption von Sauerstoff an der Pulverkornoberfläche entstehen.

[0010] Eine erfindungsgemäße Verteilung der Korndurchmesser mit einem Mittelwert im Bereich von 50 bis 70 µm ermöglicht ein Erreichen einer unerwartet hohen Pulverdichte in der Kapsel, so daß einerseits deren Schwindmaß beim heißisostatischen Pressen gering ist und andererseits eine weitgehend vollständige Isotropie des gepreßten dichten Metallkörpers vorliegt. Diese Vorteile werden auch bei Behältergrößen mit einem Durchmesser oder einer Dicke von mehr als 300 mm und einer Länge von größer als 1000 mm erreicht.

[0011] Die Parameter für den heißisostatischen Preßzyklus beinhalten ein Aufwärmen des Pulvers im Behälter bei im wesentlichen gleichen Anstieg von Temperatur und Druck, wodurch schon in dieser Phase, wie sich gezeigt hat, eine Erhöhung der Materialdichte und Homogenität erreicht werden. Der anschließende Preßvorgang erfolgt im Temperaturbereich von 1100°C bis 1180°C bei einem Druck von 90 MPa und größer mit einer Zeitdauer von mindestens drei Stunden, gefolgt von einer langsamen Abkühlung des Preßkörpers. Niedrigere Preßtemperaturen als 1100°C und Drücke unter 90 MPa sowie geringere Preßzeiten als drei Stunden können Ungängen im Werkstoff bewirken

[0012] Der Preßkörper weist nach dem HIPen eine vollständig dichte Materialstruktur auf, kann also in diesem Zustand oder nach einer Warmumformung zu einem Werkzeug verarbeitet werden.

[0013] Für die hohe Güte des nach dem Verfahren gemäß der Erfindung pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstahl- Gegenstandes ist dessen niedriger Gehalt an Einschlüssen sowie die geringe Einschlußgröße kennzeichnend. Der hohe oxidische Reinheitsgrad, der mit einem K0-Wert nach DIN 50 602 von im wesentlichen höchstens 3 dokumentiert ist, führt nicht nur zu stark verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei erhöhten Einsatztemperaturen, des Werkstoffes in allen Beanspruchungsrichtungen, sondern verbessert auch dessen Gebrauchseigenschaften, vor-

zugsweise die Schneidhaltigkeit von Feinschnitt-Werkzeugen, in hohem Maße.

[0014] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die konditionierte Schmelze durch einen Düsenkörper im metallurgischen Gefäß mit einem Schmelzenstromdurchmesser von 4,0 bis 10,0 mm in eine Verdüsungskammer eingebracht und in dieser mit mindestens drei aufeinander folgenden aus Stickstoff, mit einem Reinheitsgrad von mind. 99,999% Stickstoff, gebildeten Gasstrahlen mit der Maßgabe beaufschlagt wird, daß die letzte Beaufschlagung des Schmelzenstromes durch einen Gasstrahl erfolgt., der zumindest stellenweise eine Geschwindigkeit aufweist, die größer als die Schallgeschwindigkeit ist. Eine Einhaltung des Schmelzenstromdurchmessers und die hohe kinetische Energie der Gasbeaufschlagung des Metallstromes bewirken eine günstige Kornverteilung und eine gewünschte Feinheit des erstellten Metallpulvers. Die Konditionierung und die Einstellung der Temperatur des Flüssigmetalles im metallurgischen Gefäß sowie der hohe Reinheitsgrad des Zerstäubungsgases Stickstoff sind weiters die Ursachen für einen überraschend hohen Reinheitsgrad bzw. einen geringen Sauerstoffanteil des Pulvers und in der Folge des heißisostatisch gerpeßten Blockes.

[0015] Eine besonders markante Gütesteigerung des Gegenstandes wird bei dessen Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, wenn die Schmelze aus einer Eisenbasislegierung enthaltend in Gew.-%

Kohlenstoff (C)	0,52	bis	3,74
Mangan (Mn)		bis	2,9
Chrom (Cr)		bis	21,0
Molybdän (Mo)		bis	10,0
Nickel (Ni) gegebenenfalls		bis	1,0
Kobalt (Co)		bis	20,8
Vanadin (V)		bis	14,9
Niob(Nb) Tantal (Ta) einzeln oder in Summe		bis	2,0
Wolfram (W)		bis	20,0
Schwefel (S)		bis	0,5

sowie Begleitelemente bis zu einer Summenkonzentration von 4,8 und Verunreinigungen und Eisen als Rest, gebildet ist. Obige chemische Zusammensetzung des Werkzeugstahles beinhaltet besonders karbidreiche Werkzeugstähle mit hoher Abriebfestigkeit und hoher Schneidhaltigkeit der daraus gefertigten Werkzeuge. Da hohe Karbidanteile in der Regel die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes verschlechtern, ist deren grundsätzliche Verbesserung durch das erfindungsgemäße Verfahren von besonderer Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß diese hohen mechanischen Kennwerte, insbesondere die der Schlagbiege Zähigkeit des Materials, synergetisch durch den kleinen mittleren Korndurchmesser des Pulvers, eine homogene dichte Schüttung desselben in der Kapsel und durch den hohen oxidischen Reinheitsgrad bei isotroper Struktur des heißisostatisch gepreßten Gegenstandes begründet sind.

[0016] Der oxidische Reinheitsgrad des Flüssigmetalles kann durch eine metallurgische Arbeit wirkungsvoll verbessert werden, wenn eine Konditionierung der Schmelze im metallurgischen Gefäß bei einer induzierten turbulenten Strömung derselben und bei einer vollständigen Abdeckung des Metallbades durch flüssige Schlacke, welche insbesondere mittels direkten Stromdurchganges beheizt wird, während einer Zeit von mindestens 15 Minuten erfolgt. Dabei wird eine Abgabe von Sauerstoffverbindungen bzw. Oxiden aus der Schmelze und eine Aufnahme derselben in die heiße Schlacke gefördert, wobei die induzierte Strömung des Metallbades die Effizienz steigert. Per se ist bekannt, eine Strömung von Flüssigmetall in einem metallurgischen Gefäß mittels Einleitens von Argon-Spülgas durch mindestens einen bodenseitig angeordneten gasdurchlässigen Spülstein zu erreichen. Es ist jedoch wichtig, um eine Reoxidation der Schmelze zu verhindern, daß deren Abdeckung durch flüssige Schlacke auch bei Schmelzenbewegungen vollständig erhalten bleibt. Um Probleme beim Einsatz eines Spülsteines im Hinblick auf die Zuverlässigkeit einer Ausbildung einer kontrollierten und effizienten Metallströmung sowie um Schwierigkeiten bei der Spül- bzw. Rührgaszufuhr, wobei kleine Gasmengen wenig metallurgische Wirkung zeigen, jedoch hohe Gasmengen Oberflächenteile der Schmelze schlackenfrei erstellen und oxidieren sowie Schlackenpartikel in den Stahl einmischen können, zu vermeiden, ist es bevorzugt, elektromagnetische Mittel, zum Beispiel elektromagnetische Rührspulen, für eine Induzieren einer turbulenten Strömung im Flüssigmetall einzusetzen. Höchst vorteilhaft kann dabei auch eine Einstellung und gleichmäßige Verteilung der Temperatur des Metallbades mittels einer Einbringung von Wärmeenergie in die Schlacke durch elektrischen Stromdurchgang erfolgen.

[0017] Weil auch geringe Anteile an Grobkorn im Metallpulver, insbesondere beim Befüllen der Kapsel und beim Verdichten des Pulvers in dieser, Entmischungen bewirken können, ist von Vorteil, wenn der Durchmesser der Pulverkörner verdüsungstechnisch auf einen Maximalwert von 500 µm eingestellt oder klassiert wird.

[0018] Allenfalls kann zur Sicherstellung einer homogenen Schüttung und zur Gütesteigerung des Erzeugnisses nach der Erfindung vorgesehen sein, daß das in einem Bereitstellungsraum gesammelte Pulver durch Stickstoff fluidisiert

EP 1 249 510 B2

und gemischt und bei Aufrechterhaltung der Stickstoffatmosphäre in einen Behälter bzw. eine Kapsel mit einem Gesamtgewicht von größer als 0,5 t eingebracht, durch mechanische Stöße verdichtet und gasdicht eingeschlossen wird.

[0019] Derart kann sichergestellt werden, daß, wenn in wirtschaftlich günstiger Weise das homogenisierte Pulver in einen Behälter bzw. in eine Kapsel mit einem Durchmesser bzw. einer Dicke von gleich oder größer 400 mm und einer Länge von mindestens 1000 mm eingebracht wird, bei Anwendung der vorhin genannten Parameter für den heißisostatischen Preßzyklus der hergestellte Block Homogenität und vollkommene Materialdichte erlangt.

[0020] Wenn die pulvergefüllte Kapsel im kalten Zustand in eine HIP-Einrichtung eingebracht wird und eine darauffolgende Erwärmung der Pulverkapsel unter allseitigem Umgebungsdruck erfolgt, kann einerseits die Durchwärmungszeit auf Grund einer angehobenen Wärmeleitung verkürzt und die Pulvermasse im Hinblick auf eine weitgehend vollständige Isotropie des Blockes vorverdichtet werden.

[0021] Es kann, wie sich gezeigt hat, in bestimmten Fällen zur Unterstützung der Konsolidierung günstig sein, wenn die Anwärmung und/oder der Preßvorgang des Pulvers bei konstanter, gegebenenfalls sich gleichmäßig ändernder, um einen Mittelwert pendelnder Temperaturbeaufschlagung durchgeführt wird und der Preßvorgang bei einer Temperatur von mindestens 1140°C, höchstens jedoch von 1170°C, erfolgt.

[0022] Auf Grund der verbesserten Materialeigenschaften ist es möglich und es kann insbesondere zur Kostenminimierung vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäß pulvermetallurgisch hergestellte Block im Zustand as-HIPed oder bei geringster, aus wirtschaftlichen Gründen durchzuführender Verformung als Vormaterial für Werkzeuge oder Werkzeugteile eingesetzt wird.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren schafft einen Werkzeugstahlgegenstand mit verbesserten Bearbeitungs- und Gebrauchseigenschaften bei erhöhter Einsatzzeit. Diese Vorteile werden bei einem pulvermetallurgisch hergestellten Gegenstand aus Werkzeugstahl mit verbesserten Werkstoffeigenschaften bestehend aus einer Eisenbasislegierung enthaltend in Gew.-%

Kohlenstoff (C)	0,52	bis	3,74
Mangan (Mn)		bis	2,9
Chrom (Cr)		bis	21,0
Molybdän (Mo)		bis	10,0
Nickel (Ni) gegebenenfalls		bis	1,0
Kobalt (Co)		bis	20,8
Vanadin (V)		bis	14,9
Niob (Nb) Tantal (Ta) einzeln oder in Summe		bis	2,0
Wolfram (W)		bis	20,0
Schwefel (S)		bis	0,5

sowie Begleitelemente bis zu einer Summenkonzentration von 4,8 und Verunreinigungen und Eisen als Rest, welcher Werkstoff nach DIN 50 602 einen K0-W von höchstens 3 aufweist, erreicht.

[0024] Werkzeugstähle haben ein breites Spektrum der Konzentration der jeweiligen Legierungselemente, wobei diese immer in Wechselwirkung stehen und im Hinblick auf den Kohlenstoffgehalt zu sehen sind. Geringere Kohlenstoffgehalte als 0,52 Gew.-% führen zu einem niedrigen Karbidanteil und/oder zu einer geringen Matrixhärte im thermisch vergüteten Zustand des Stahles, wohingegen höhere Gehalte als 3,74 Gew.-% Kohlenstoff, auch bei einer pulvermetallurgischen Herstellung, den Werkstoff für eine Verwendung als Werkzeug auf Grund des mechanischen Eigenschaftsprofils weitgehend ausschließen.

[0025] Von besonderer Bedeutung für eine gute Härbarkeit und die erreichbaren mechanischen und chemischen Eigenschaften der Gegenstände sind die Elemente Mn und Cr, wobei Gehalte über 2 Gew.-% Mn und über 21 Gew.-% Cr zu einem Abfall der für die Werkzeuge erforderlichen Materialwerte führen.

[0026] Die hohe Affinität zu Kohlenstoff der Elemente Mo, V, Nb/Ta und W bewirkt in entsprechenden Anteilen eine gewünschte Karbid- und Mischkarbidausbildung in einer legierten Matrix. In der obigen Reihenfolge der Elemente sollen jedoch die Konzentrationswerte in Gew.-% 10,0; 14,9; 2,0; 20,0 nicht überschritten werden, weil dadurch einerseits ein gewünschtes Vergütungsverhalten und andererseits die Herstellbarkeit und die vorgesehenen mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe nicht erreicht werden können.

Ni kann gegebenenfalls ohne nachteilige Wirkung bis zu einem Gehalt von 1,0 Gew.-% in der Legierung vorliegen. Co steigert die Warmhärte und Schneidhaltigkeit der Werkzeuge, wirkt jedoch ab einem Gehalt von 20,8 Gew.-% eigenschaftsverschlechternd. Schwefelgehalte bis 0,5 Gew.-% verbessern die Zerspanbarkeit des Werkzeugstahles, ohne jedoch den Reinheitsgrad desselben derartig nachteilig zu beeinflussen, daß die mechanischen Materialwerte erniedrigt sind.

[0027] Der Werkzeugstahl weist einen nach DIN 50 602 definierten K0-Wert von im wesentlichen höchstens 3 auf.

Dieser hohe Reinheitsgrad des Werkstoffes bewirkt nicht nur eine große Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im vergüteten Zustand, beispielsweise eine wesentlich gesteigerte Zähigkeit des Materials, sondern es sind auch die Gebrauchseigenschaften, insbesondere die Schneidhaltigkeit von Feinschnitt- Werkzeugen für harte Gegenstände sprunghaft angehoben. Diese Gütesteigerung der erfindungsgemäßen pulvermetallurgisch hergestellten Gegenstände aus Werkzeugstahl ist, wie gefunden wurde, insbesondere darin begründet, daß der geringe Anteil an kleineren und das Fehlen von größeren nichtmetallischen Einschlüssen eine von diesen bewirkte Rißinitiation minimiert.

[0028] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Untersuchungsergebnissen näher erläutert:

Von Kaltarbeitsstählen und Schnellarbeitsstählen mit Kohlenstoffgehalten C von größer als 2,2 Gew.-%, ca 12,5 Gew.-% Cr und über 4,0 Gew.-% V bzw. 1,1 bis 1,4 Gew.-% C, ca 4,3 Gew.-% Cr, ca 5 Gew.-% Mo, 3 bis 5 Gew.-% V, 5,8 bis 6,5 Gew.-% W, gegebenenfalls bis 9 Gew.-% Co Rest jeweils Eisen und Verunreinigungen wurden zur Erprobung 50 Stück 8 t Chargen geschmolzen, in ein mit einer Verdüsungskammer verbundenes metallurgisches Gefäß eingebracht, mit reaktiver Schlacke abgedeckt und diese mittels Elektroden bei direktem Stromdurchgang beheizt. In einem Zeitraum von 15 bis 45 Minuten erfolgte ein Konditionieren der Schmelze bei einem induktiven turbulenten Rühren derselben, wobei der Schmelzenspiegel immer mit heißer Schlacke abgedeckt war. Danach wurde eine Bohrung in einem Düsenkörper des metallurgischen Gefäßes freigesetzt und ein in die Verdüsungskammer eintretender Schmelzenstrom mit einem Durchmesser von 4,0 bis 10,0 mm mittels aufeinanderfolgenden Stickstoff-Gasstrahlen beaufschlagt, wobei der letzte Gasstrahl mit Überschallgeschwindigkeit aus der Düse austrat, auf das Flüssigmetall gerichtet war und dieses in Tröpfchen zerteilte. In der Verdüsungskammer erfolgte eine Erstarrung der Tröpfchen zu Pulverkörnern in Stickstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,999 %. Die Stickstoffatmosphäre über dem Pulver wurde auch bei einem Klassieren und Sammeln desselben aufrechterhalten, wobei aus dem Sammelbehälter jeweils Proben zur Klassierung der Pulverpartikel gezogen wurden.

[0029] Vom Sammelbehälter erfolgte ein Einbringen des Pulvers in einen Behälter bzw. eine Kapsel aus unlegiertem Stahl, wobei durch ein Rütteln bzw. Beklopfen desselben bzw. derselben eine Verdichtung der Pulverfüllung und nachfolgend ein Verschließen der Kapsel vorgenommen wurden. Die mit verdichtetem Legierungspulver gefüllte Kapsel mit einem Durchmesser von 420 mm \varnothing und einer Länge von 2000 mm wurde im kalten Zustand in die HIP-Anlage eingebracht, wonach der Druck und die Temperatur gleichzeitig erhöht wurden. Ein heißisostatisches Pressen erfolgte bei einer Temperatur von 1155°C mit einem Druck von 105 MPa in einer Zeitspanne von 3,85 Stunden, wonach der Preßkörper langsam abgekühlt wurde. Nach einer Warmumformung mit 0,2-fachen bis 8,1-fachem Verformungsgrad erfolgte aus den Schmiedestücken eine Entnahme von Proben.

[0030] Die bei Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem Sammelbehälter entnommenen 50 Pulverproben wurden einer Siebanalyse unterworfen. Die Ergebnisse und zwar der jeweilig durchschnittliche Pulveranteil in den einzelnen Partikelklassen ist in der Tabelle 1 (Kornverteilung der Metallpulver) in Gegenüberstellung mit 92 Ergebnissen bei Verwendung von Verfahren nach dem Stand der Technik wiedergegeben.

Tab. 1 :Kornverteilung der Metallpulver, Anteil der Partikelklassen im Metallpulver, mittlere Partikelgröße

Partikelklasse Mikron	Verfahren gemäß der Erfindung Anteil in %	Vergleichsverfahren Stand der Technik Anteil in %
0-45	31,5	12,7
46-63	20,5	9,0
64-75	8,7	5,3
76-100	11,0	9,2
101-125	7,6	9,8
126-180	9,5	14,0
181-250	6,0	13,2
251-355	3,7	12,8
355-500	1,5	14,0
Mittlere Partikelgröße	61 μ m	141 μ m

[0031] Pulver, welche mit einem Verfahren nach der Erfindung erstellt waren, besaßen bis zu einem Korndurchmesser von 63 μ m einen Anteil an der Gesamtmenge von 52% und einen Anteil von ca 72% bis zu einer Korngröße bis 100 μ m. Pulver, hergestellt nach dem Stand der Technik, weisen hingegen für die gleichen Klassen Anteile von 21,7 % und 36,2 % auf. Vergleicht man die ermittelte mittlere Partikelgröße, so ist diese bei erfindungsgemäßer Pulverherstellung 61 μ m, wohingegen bei einer Pulverfertigung nach dem Stand der Technik eine mehr als doppelt so große mittlere Partikel-

größe von 141 µm ermittelt wurde.

[0032] In Fig. 1 (erfindungsgemäßes Herstellverfahren) und Fig. 2 (Herstellverfahren nach dem Stand der Technik) sind Pulver in loser Schüttung dargestellt. Bei einer derartigen Schüttung treten, wie Fig. 2 zeigt, im Vergleichspulver (Stand der Technik) Entmischungsbereiche mit einer Häufung von groben Pulverkörnern 1 und feinen Fraktionen 2 auf. Hingegen ist beim erfindungsgemäß gefertigten Pulver weitgehend Homogenität gegeben. Gleiches gilt für Fig. 3 (Pulvererstellung nach der Erfindung) und Fig. 4 (Vergleichspulver) nach dem Stand der Technik.

[0033] Von den 50 Rohlingen mit jeweils unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden nach einer Warmverformung Proben entnommen und deren Reinheitsgrad bzw. Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen nach DIN 50 602 und ASTM E 45 /85 Meth.D untersucht. Diese Ergebnisse wurden wiederum mit Ergebnissen von 92 Proben aus artgleichen Werkstoffen, jedoch hergestellt nach dem Stand der Technik, verglichen und sind in Tabelle 2 (Einschlußgehalt von PM-Werkzeugstählen K0) und Tabelle 4 (Einschlußgehalt von PM-Werkzeugstählen nach ASTM-Wert) wiedergegeben.

Tab.2: Einschlußgehalt von PM-Werkzeugstählen K0 (DIN 50 602)

K0	Werkzeugstahl gem.Erfindung		Werkzeugstahl gem.Stand der Technik	
	Anzahl der Proben	Anteil %	Anzahl der Proben	Anteil %
0	28	56,0	15	16,3
1	18	36,0	28	30,4
2	3	6,0	19	20,7
3	1	2,0	12	13,0
4			7	7,6
5			2	2,2
6			3	3,3
7			1	1,1
8				
9				
10				
11				
12			1	1,1
13			1	1,1
14			1	1,1
15			1	1,1
16				
17				
18			1	1,1
19				
20				
Summe	50	100	92	100

[0034] Bei einer Auswertung des Einschlußgehaltes im Werkstoff nach DIN 50 602 Verfahren K0 wurden bei Werkzeugstählen gemäß der Erfindung Gesamt-Summenkennwerte bis höchstens 3 mit einem Anteil bei diesem Wert von 2% ermittelt. Hingegen zeigten, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, Werkzeugstähle, erstellt nach dem Stand der Technik, einen wesentlich höheren Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen mit vergleichsweise großem Durchmesser. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse dieser Auswertung ist in Fig. 5 gezeigt, wobei auf der Abszisse die Summenkennwerte und auf der Ordinate deren Anteil in % aufgetragen sind. Daher zeigt die Kurve A den erfindungsgemäßen Werkstoff und die Kurve B einen Stahl hergestellt gemäß dem Stand der Technik.

[0035] Eine weitere Untersuchung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen in pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen erfolgte nach ASTM E 45/85 Meth.D.

[0036] Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, wurde an 50 Mustern von erfindungsgemäß gefertigtem Material (Kurve A) bei einer Probenanzahl 3 und einem Anteil von 6,0 % ein höchster ASTM-Wert von 1,5 ermittelt. Mit einem ASTM-Wert 0,5 lag der Anteil bei 68 %. Das Vergleichsmaterial, gefertigt nach dem Stand der Technik wies einen höheren Gehalt und gröbere Einschlüsse (Kurve B) auf, was graphisch auch in Fig. 6 dargestellt ist, wobei auf der Abszisse wiederum der ASTM-Wert und auf der Ordinate der prozentuale Anteil aufgetragen wird.

Tabelle 3: Einschlußgehalt von PM-Werkzeugstählen (ASTM E 45 /85 Meth. D)

	Werkzeugstahl gem. Erfindung		Werkzeugstahl gem. Stand der Technik	
ASTM-Werte	Anzahl Proben	Anteil %	Anzahl Proben	Anteil %
0,5	34	68,0	24	26,1
1,0	13	26,0	35	38,0
1,5	3	6,0	22	23,9
2,0			6	6,5
2,5			4	4,4
3,0			1	1,1
Summe	50	100	92	100

[0037] Werkzeugstähle der bezeichneten Art können, wie aus den Ermittlungen überraschend gefunden wurde, erfindungsgemäß bis zu einem Gehalt von 0,5 Gew.-% mit Schwefel legiert sein, ohne daß der Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen wesentlich erhöht ist und sich ein DIN-K0-Wert von größer als 3 einstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von dichten, verformten oder unverformten Gegenständen aus hochreinem Werkzeugstahl mit einem gemäß DIN 50 602- K0-Wert von im Wesentlichen höchstens 3, wobei eine Schmelze in ein metallurgisches Gefäß eingebracht und in diesem konditioniert wird, das ist ein Verbessern des oxidischen Reinheitsgrades derselben und ein Einstellen der Temperatur auf einen Wert über der Bildungstemperatur von Primärausscheidungen in der Legierung, wonach bei im Wesentlichen konstant gehaltener Temperatur aus dieser Schmelze durch Verdüsung mittels mindestens drei aufeinanderfolgenden Gasstrahlen mit Stickstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,999% N in einer Verdüsungskammer ein Pulver mit einem mittleren Korndurchmesser von 50 bis 70 µm hergestellt wird, wobei die konditionierte Schmelze durch einen Düsenkörper im metallurgischen Gefäß mit einem Schmelzenstromdurchmesser von 4,0 bis 10,0 mm in eine Verdüsungskammer eingebracht und in dieser mit mindestens drei aufeinander folgenden aus Stickstoff gebildeten Gasstrahlen mit der Maßgabe beaufschlagt wird, dass die letzte Beaufschlagung des Schmelzenstromes durch einen Gasstrahl erfolgt, der zumindest stellenweise eine Geschwindigkeit aufweist, die größer als die Schallgeschwindigkeit ist und wobei das Pulver, im Stickstoffstrom desintegriert und unter Aufrechterhaltung der Stickstoffatmosphäre das Pulver mit einem maximalen Korndurchmesser von 500 µm klassiert, gesammelt, gemischt, in einen Behälter mit einem Durchmesser oder einer Dicke von größer als 300 mm und einer Länge von größer 1000 mm eingebracht, durch mechanische Stöße in diesem verdichtet und der Behälter gasdicht verschlossen wird, worauf der pulvergefüllte Behälter bzw. die Kapsel im kalten Zustand in die HIP-Einrichtung eingebracht und in einem heißisostatischen Presszyklus für diesen bzw. diese die Parameter derart eingestellt werden, dass im Aufwärmvorgang die Temperatur und der Druck erhöht werden, wobei im Pulverkörper des Behältnisses bzw. der Kapsel ein allseitiger Druck von mindestens 1 bis 40 MPa wirksam ist, und danach ein isostatischer Pressvorgang bei einer Temperatur von mindestens 1100°C, höchstens jedoch 1180°C, bei einem isostatischen Druck von mindestens 90 MPa während einer Zeitdauer von mindestens drei Stunden erfolgt und anschließend der HIP-Presskörper gekühlt und gegebenenfalls dieser Presskörper nachfolgend warm umgeformt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Schmelze aus einer Eisenbasislegierung enthaltend in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	0,52	bis	3,74
Mangan (Mn)		bis	2,9
Chrom (Cr)		bis	21,0
Molybdän (Mo)		bis	10,0
Nickel (Ni) gegebenenfalls		bis	1,0
Kobalt (Co)		bis	20,8
Vanadin (V)		bis	14,9
Niob (Nb) / Tantal (Ta) einzeln oder in Summe		bis	2,0
Wolfram (W)		bis	20,0

EP 1 249 510 B2

(fortgesetzt)

Schwefel (S)

bis 0,5

- 5 sowie Begleitelemente bis zu einer Summenkonzentration von 4,8 und Verunreinigungen und Eisen als Rest, gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem eine Konditionierung der Schmelze im metallurgischen Gefäß bei einer induzierten, turbulenten Strömung derselben, vorzugsweise durch elektromagnetische Mittel, und bei einer
10 vollständigen Abdeckung des Metallbades durch flüssige Schlacke, welche insbesondere mittels direkten Stromdurchganges beheizt wird, während einer Zeit von mindestens 15 Minuten erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem der Durchmesser der Pulverkörner verdüsungstechnisch auf einen Maximalwert von 500 μm eingestellt oder klassiert wird.
15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem das in einem Bereitstellungsraum gesammelte Pulver durch Stickstoff fluidisiert und gemischt und bei Aufrechterhaltung der Stickstoffatmosphäre in einen Behälter bzw. eine Kapsel mit einem Gesamtgewicht von größer 0,5 t eingebracht, durch mechanische Stöße verdichtet und gasdicht eingeschlossen wird.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem das Pulver in einen Behälter bzw. eine Kapsel mit einem Durchmesser bzw. einer Dicke von gleich oder größer 400 mm und einer Länge von mindestens 1500 mm eingebracht wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem die Aufwärmung und/oder der Pressvorgang des Pulvers bei konstanter, gegebenenfalls sich gleichmäßig ändernder, um einem Mittelwert pendelnder Temperaturbeaufschlagung durchgeführt wird und der Pressvorgang bei einer Temperatur von mindestens 1140°C, höchstens jedoch von 1170°C, erfolgt.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei welchem der pulvermetallurgisch hergestellte Block im Zustand AS HIPed oder bei geringster, aus wirtschaftlichen Gründen durchzuführender Verformung als Vormaterial für Werkzeuge oder Werkzeugteile eingesetzt wird.

35 Claims

1. Process for the powder metallurgical production of dense, formed or unformed objects from highly pure tool steel having a K0 value in accordance with DIN 50 602 of substantially at most 3, wherein a melt is introduced into a metallurgical vessel and is conditioned therein, the oxidic purity thereof being improved and the temperature being
40 adjusted to a value above the temperature at which primary deposits are formed in the alloy, after which, at a temperature that is held substantially constant, a powder having an average grain diameter of 50 to 70 μm is produced from this melt by atomisation in an atomising chamber by means of at least three successive gas jets with nitrogen having a purity of 99.999% N, wherein the conditioned melt is introduced into an atomising chamber through a nozzle body in the metallurgical vessel with a melt stream diameter of 4.0 to 10.0 mm and in said chamber it is acted upon by at least three successive gas jets formed from nitrogen, with the proviso that the last gas jet to act upon the melt stream has a speed which at least in places is greater than the speed of sound and wherein said powder is disintegrated in the nitrogen stream and, whilst maintaining the nitrogen atmosphere, the powder is graded with a maximum grain diameter of 500 μm , collected, mixed, introduced into a container having a diameter or a thickness of greater than 300 mm and a length of greater than 1000 mm, compacted therein by mechanical impact and the container is sealed in a gas-tight manner, whereupon the powder-filled container or capsule is introduced in the cold state into the HIP installation and in a hot isostatic pressing cycle the parameters for said container or capsule are adjusted in such a way that in the heating-up process the temperature and pressure are raised, wherein an all-round pressure of at least 1 to 40 MPa acts in the powder body of the container or capsule, and thereafter an isostatic pressing operation is performed at a temperature of at least 1100°C, but at most 1180°C, under an isostatic pressure of at least 90 MPa and for a period of at least three hours, and then the HIP compact is cooled and this compact is optionally subsequently hot formed.
55
2. Process according to claim 1, wherein the melt is formed from an iron-based alloy containing in wt. %:

EP 1 249 510 B2

	carbon (C)	0.52	to	3.74
	manganese (Mn)		to	2.9
5	chromium (Cr)		to	21.0
	molybdenum (Mo)		to	10.0
	nickel (Ni) optionally		to	1.0
	cobalt (Co)		to	20.8
	vanadium (V)		to	14.9
10	niobium (Nb), tantalum (Ta)		to	
	individually or in total		to	2.0
	tungsten (W)		to	20.0
	sulfur (S)		to	0.5

15 and accompanying elements up to a total concentration of 4.8 and impurities and iron as the remainder.

3. Process according to claim 1 or 2, wherein a conditioning of the melt is performed in the metallurgical vessel with an induced, turbulent flow of said melt, preferably by electromagnetic means, and with the metal bath completely covered by liquid slag, said slag being heated in particular by means of the direct passage of current, for a period of at least 15 minutes.
4. Process according to one of claims 1 to 3, wherein the diameter of the powder grains is adjusted or graded to a maximum value of 500 μm by means of atomisation.
- 25 5. Process according to one of claims 1 to 4, wherein the powder collected in a preparation chamber is fluidised with nitrogen and mixed together and whilst maintaining the nitrogen atmosphere is introduced into a container or capsule with a total weight of more than 0.5 t, compacted by mechanical impact and sealed in a gas-tight manner.
- 30 6. Process according to one of claims 1 to 5, wherein the powder is introduced into a container or capsule having a diameter or thickness of greater than or equal to 400 mm and a length of at least 1500 mm.
7. Process according to one of claims 1 to 6, wherein heating and/or pressing of the powder is performed at a constant temperature load, optionally a uniformly varying temperature load oscillating around a mean value, and pressing takes place at a temperature of at least 1140°C but at most 1170°C.
- 35 8. Process according to one of claims 1 to 7, wherein the block produced by powder metallurgy is used in the as-HIP state or with a minimum of forming undertaken for economic reasons as a primary material for tools or tool components.

40

Revendications

1. Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'objets denses, déformés ou non déformés, en acier pour outils de pureté élevée d'une valeur K0 selon la norme DIN 50 602 de sensiblement 3 au maximum, dans lequel on introduit une masse fondue dans un récipient métallurgique et on la conditionne dans celui-ci, de manière à améliorer le degré de pureté d'oxydes de celle-ci et à ajuster la température à une valeur supérieure à la température de formation de précipités primaires dans l'alliage, dans lequel, à une température maintenue sensiblement constante, on fabrique à partir de cette masse fondue une poudre ayant un diamètre granulaire moyen de 50 à 70 μm par atomisation à l'aide d'au moins trois jets de gaz successifs avec de l'azote d'un degré de pureté de 99,999 % dans une chambre d'atomisation, dans lequel la masse fondue conditionnée est introduite à travers un corps de buse dans le récipient métallurgique ayant un diamètre de flux de masse fondue de 4,0 à 10,0 mm dans une chambre d'atomisation et injectée dans celle-ci par au moins trois jets de gaz successifs constitués d'azote à condition que la dernière injection du flux de masse fondue s'effectue par un jet de gaz qui présente, au moins par endroits, une vitesse supérieure à la vitesse du son, et dans lequel on désintègre la poudre dans le flux d'azote et, en maintenant l'atmosphère d'azote, on classe, on collecte, on mélange la poudre ayant un diamètre granulaire moyen maximal de 500 μm , on l'introduit dans un récipient d'un diamètre ou d'une épaisseur supérieure à 300 mm et d'une longueur supérieure à 1000 mm, on la compacte dans celui-ci par des secousses mécaniques et le récipient est fermé de

55

EP 1 249 510 B2

manière étanche aux gaz, après quoi on introduit le récipient rempli de poudre ou la capsule à l'état froid dans le dispositif de compression isostatique à chaud et on ajuste les paramètres dans un cycle de compression isostatique à chaud pour celui-ci ou celle-ci de manière à augmenter la température et la pression dans l'opération de chauffage, dans laquelle une pression de tous côtés d'au moins 1 à 40 MPa est efficace dans le corps pulvérulent du récipient ou de la capsule et on effectue ensuite une opération de compression isostatique à une température d'au moins 1100 °C, mais de 1180 °C au maximum, à une pression isostatique d'au moins 90 MPa sur une période de temps d'au moins trois heures et le comprimé formé isostatiquement à chaud est ensuite refroidi et éventuellement ensuite déformé à chaud.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la masse fondue est constituée d'un alliage à base de fer contenant en % en poids :

Carbone (C)	0,52	à	3,74
Manganèse (Mn)		à	2,9
Chrome (Cr)		à	21,0
Molybdène (Mo)		à	10,0
Nickel (Ni) éventuellement		à	1,0
Cobalt (Co)		à	20,8
Vanadium (V)		à	14,9
Niobium (Nb), tantale (Ta) séparément ou additionnés		à	2,0
Tungstène (W)		à	20,0
Soufre (S)		à	0,5

ainsi que des oligoéléments jusqu'à une concentration totale de 4,8 et des impuretés et du fer pour le reste.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel un conditionnement de la masse fondue dans le récipient métallurgique s'effectue dans un flux turbulent induit de celle-ci, de préférence par des moyens électromagnétiques, et lors d'un recouvrement complet du bain métallique par des scories liquides qui sont chauffées en particulier par un passage direct de courant sur une période d'au moins 15 minutes.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le diamètre des grains de poudre est ajusté ou classifié par une technique d'atomisation à une valeur maximale de 500 µm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la poudre collectée dans un espace de préparation est fluidisée et mélangée par de l'azote et introduite, en maintenant l'atmosphère d'azote, dans un récipient ou une capsule avec un poids total supérieur à 0,51, compactée par des secousses mécaniques et fermée de manière étanche aux gaz.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la poudre est introduite dans un récipient ou une capsule ayant un diamètre ou une épaisseur égale ou supérieure à 400 mm et une longueur d'au moins 1500 mm.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le chauffage et/ou l'opération de compression de la poudre s'effectue par injection de température constante, variant éventuellement de manière régulière, oscillant autour d'une valeur moyenne et l'opération de compression a lieu à une température d'au moins 1140 °C, mais de 1170 °C au maximum.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on utilise le bloc fabriqué par métallurgie des poudres à l'état comprimé isostatiquement à chaud ou, en cas de déformation plus légère à réaliser pour des raisons économiques, comme ébauche pour outils ou pièces d'outils.

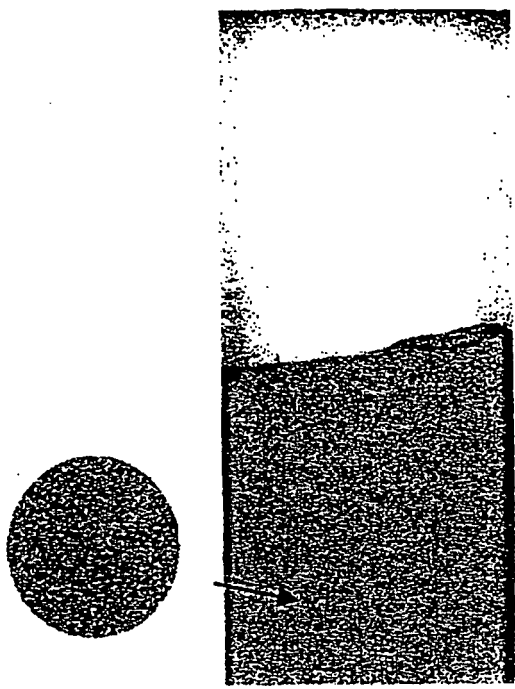


Fig. 1

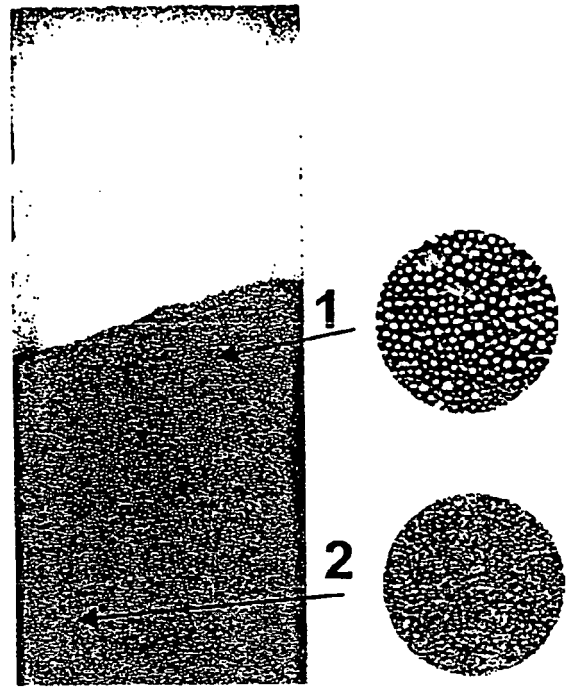


Fig. 2

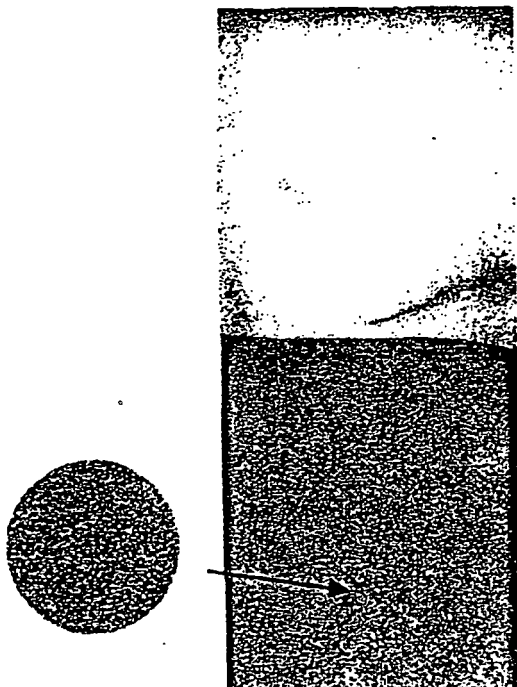


Fig. 3

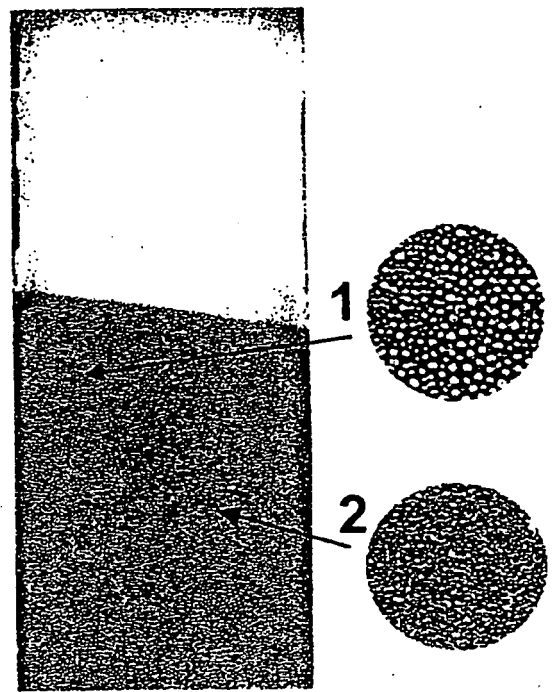


Fig. 4

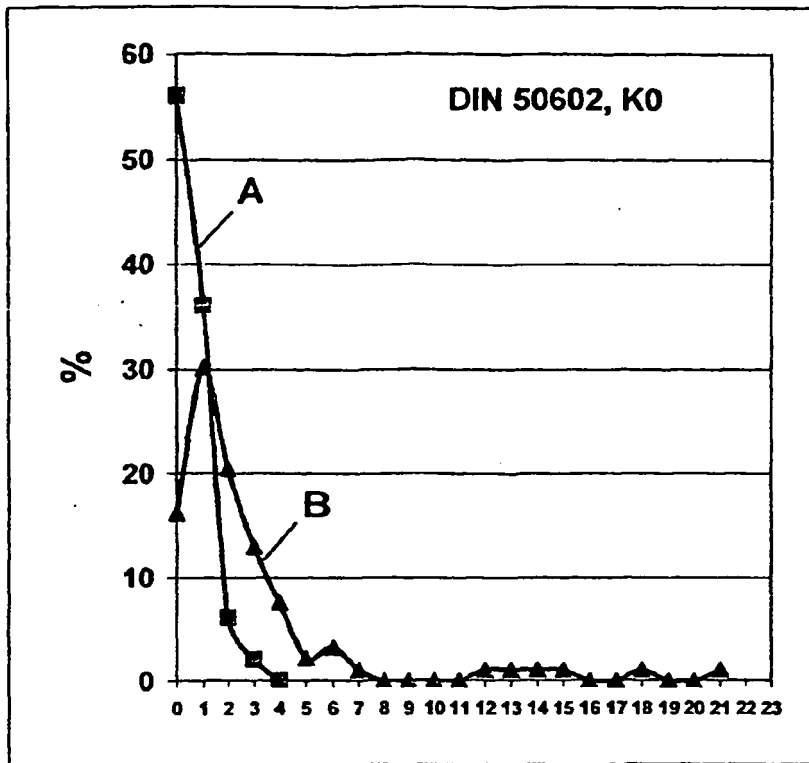


Fig. 5

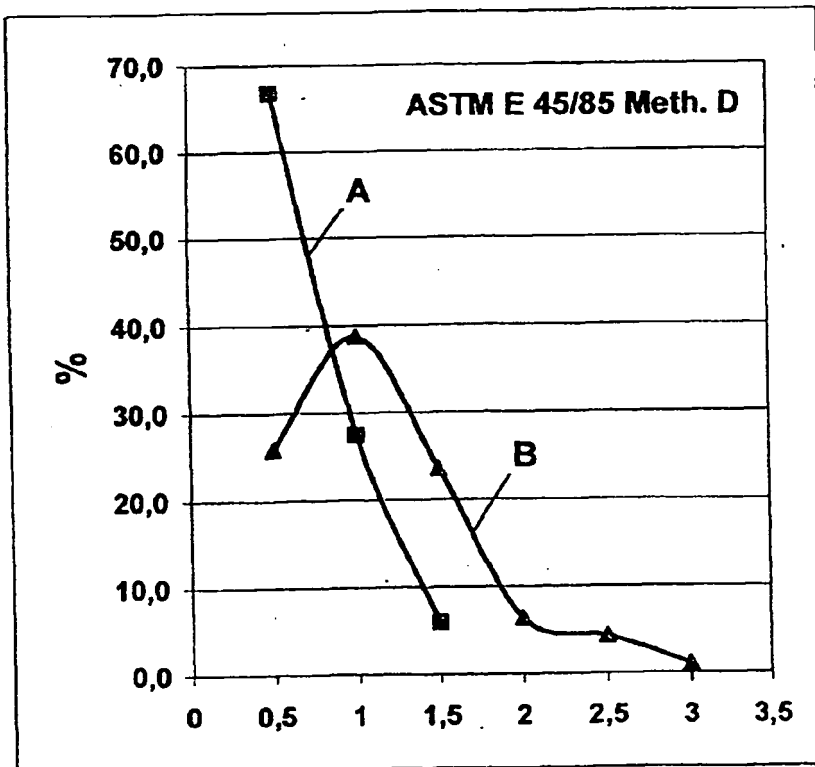


Fig. 6