



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2015 Patentblatt 2015/26

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

(21) Anmeldenummer: **14192704.6**

(22) Anmeldetag: **11.11.2014**

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

(30) Priorität: **12.12.2013 AT 508202013**

(71) Anmelder: **BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG**
8605 Kapfenberg (AT)

(72) Erfinder:
• **Kellezi, Gert**
8700 Leoben (AT)
• **Tanzer, Robert**
8700 Leoben (AT)
• **Turk, Christoph**
8700 Leoben (AT)

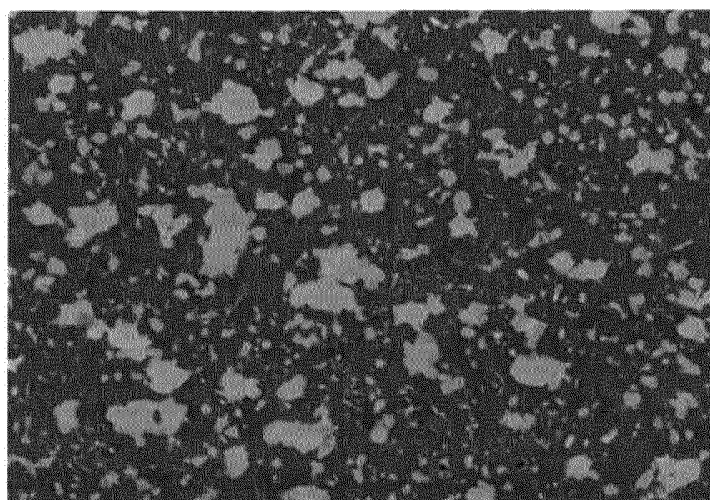
(74) Vertreter: **Wildhack & Jellinek**
Patentanwälte
Landstraßer Hauptstraße 50
1030 Wien (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEGENSTÄNDEN AUS EISEN-COBALT-MOLYBDÄN/WOLFRAM-STICKSTOFF-LEGIERUNGEN**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Herstellung von Halbzeug für eine Fertigung von Gegenständen, insbesondere Werkzeugen, aus einer ausscheidungshärtbaren Legierung mit einer Zusammensetzung in Gew.-% Co = 15.0 bis 30.0, Mo bis 20.0, W bis 25.0, Fe und herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest.

Um eine wirtschaftliche hochpräzise Fertigung mit vermindertem Aufwand von Gegenständen bzw. Werk-

zeugen obiger Legierung zu erreichen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, in der Matrix vom Typ (Fe+(29xCo))+ etwa 1 Gew.-% Mo des Halbzeuges eine Ausformung von Ordnungsstrukturen der Fe- und Co- Atome durch eine thermische Sonderbehandlung zu verhindern und derart eine Bearbeitbarkeit des Werkstoffes zu verbessern.



 **WD=110mm EHT = 15.00 kV Signal A = CZ BSD**
2µm file name = MC90 W302G69.tif

Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf Gegenstände aus Eisen-Cobalt-Molybdän/Wolfram-Stickstoff-Legierungen und auf eine Herstellung derselben.

[0002] Präzisiert dargelegt betrifft die Erfindung ein Halbzeug zur Herstellung von Gegenständen und ein Verfahren zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von ausscheidungshärtbaren Eisen-Cobalt-Molybdän/Wolfram-Stickstoff-Legierungen.

[0003] Werkzeuge oder Gegenstände aus ausscheidungshärtbarem Eisen-Cobalt-Molybdän- und/oder Wolfram-Stickstoff-Legierungen mit einer chemischen Zusammensetzung in Gew.-%

Cobalt (Co)	15.0	bis	30.0
Molybdän (Mo)		bis	20.0
Wolfram (W)		bis	25.0
Molybdän+0.5 Wolfram (Mo+W/2)	10.0	bis	22.0
Stickstoff (N)	0.005	bis	0.12

Eisen (Fe) und herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest sind bekannt und beispielsweise in der AT 505 221 B1 geoffenbart.

[0004] Eine Herstellung des Halbzeuges erfolgt in vorteilhafter Weise über pulvermetallurgische (PM) Verfahren, wodurch eine homogene Werkstoffstruktur erreichbar ist.

[0005] Dem Fachmann ist eine PM-Herstellung, insbesondere eine Fertigung eines heißisostatisch gepressten (HIP)-Blockes aus legiertem, aus einer Schmelze verdüstem Pulver bekannt und erfordert deshalb keine ausführliche Darlegung.

[0006] Das Verfahren für eine Herstellung von Gegenständen beinhaltet im Wesentlichen ein Warm-Verformen des HIP-Blockes mit nachfolgendem Abkühlen, wonach der Fe-Co-Mo/W-N-Werkstoff eine Härte von zumeist 48 bis 53 HRC aufweist, äußerst spröde ist und keine wesentliche Bearbeitung zulässt.

[0007] Zur Vorbereitung für eine Fertigung eines Gegenstandes, insbesondere eines Werkzeuges, erfolgt daher ein Weichglühen des verformten Blockes bzw. des Halbzeuges im Austenitgebiet, also oberhalb der A_{C3} -Temperatur der Legierung, gefolgt von einem langsamen Abkühlen.

[0008] Eine derartige Wärmebehandlung führt zu einer verminderten Härte des Werkstoffes von etwa 41 HRC und höher, einer Zähigkeit bzw. Kerbschlagarbeit K von ca. 14 J und einer Bruchdehnung im Bereich von $A_C = 4\%$ im Zugversuch.

[0009] Allenfalls ist eine abmessungsgenaue Herstellung eines Gegenstandes gegebenenfalls eines Werkzeuges auch aus dem weichgeglühten Halbzeug oder einem weichgeglühten Vormaterial durch eine spanabhebende Bearbeitung aufwändig durchzuführen, wobei ein Richten bzw. Ausrichten der Formstücke vielfach zum Bruch des Rohlings führt.

[0010] Eine thermische Endfertigung des Teiles gefertigt aus dem Halbzeug erfolgt in der Regel durch eine Wärmebehandlung mit einem Lösungsglühen, gefolgt von einem Abschrecken und einem Anlassen, wobei eine Härte des Werkstoffes von gegebenenfalls 68 HRC erreichbar ist.

[0011] Ein Gegenstand, Teil oder Werkzeug aus einer Fe-Co-Mo/W-N-Legierung weist beste Gebrauchseigenschaften für eine Vielzahl von besonderen Anforderungen auf, erfordert jedoch werkstoffbedingt eine aufwändige Herstellung.

[0012] Die Erfindung setzt sich nun zum Ziel, ein Halbzeug aus einer Legierung mit einer eingangs genannten Zusammensetzung anzugeben, aus welchem mit vermindertem Aufwand hochpräzise Gegenstände oder Werkzeuge gefertigt werden können.

[0013] Weiters liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Härte des Halbzeuges zu vermindern, sowie die Zähigkeit und die Bruchdehnung des Werkstoffes zu erhöhen und derart eine Verarbeitbarkeit der Legierung und die Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung derselben zu verbessern.

[0014] Das Ziel wird bei einem gattungsgemäßen Halbzeug erreicht, wenn dieses im Wesentlichen aus intermetallischen Phasen vom Typ $(FeCo)_6(Mo + W/2)_7$ in einer Matrix vom Typ $(Fe + (29xCo)) +$ etwa 1 Gew.-% Mo gebildet ist, wobei in der Matrix im Wesentlichen keine Ordnungsstrukturen der Fe- und Co-Atome vorliegen bzw. eine Ausformung einer Fe-Co-Ordnungsstruktur weitgehend verhindert ist und derart der Werkstoff eine Härte von unter 40 HRC, ein Schlagbiegearbeit K von ungekerbten Proben von größer 16.0 J und eine Brucheinschnürung im Zugversuch von größer 6.5% aufweist.

[0015] Nach einer bevorzugten Form der Erfindung weist der Werkstoff eine Zugfestigkeit R_m von kleiner als 1220 MPa und eine Dehngrenze $R_{p0.2}$ von kleiner als 825 MPa auf. Ein Halbzeug nach der Erfindung hat den Vorteil einer wesentlich verbesserten Bearbeitbarkeit. Einerseits ist die Materialhärte, die üblicherweise im Bereich über 41 HRC liegt, auf wesentlich unter 40 HRC im erfindungsgemäßen Werkstoff abgesenkt, was eine spanabhebende Bearbeitung erleichtert, andererseits ist die Materialsprödigkeit vermindert sowie die Zähigkeit und Verformbarkeit im kalten Zustand

verbessert, was ein Richten des Halbzeuges in Grenzen zulässt.

[0016] Diese Vorteile werden dadurch erreicht, dass, wie gefunden wurde, ein Werkstoff nach der Erfindung eine wesentlich verminderte Ordnungsstruktur der Fe- und Co-Atome in der Matrix aufweist und derart eine geringe Plastizität derselben, trotz hohen Phasenanteils ermöglicht, was durch die erreichten mechanischen Materialwerte offengelegt ist.

[0017] Die weitere Aufgabe der Erfindung wird bei einem Verfahren zur Herstellung eines eingangs genannten Halbzeuges mittels einer thermischen Sonderbehandlung zur Auflösung einer Ordnungsstruktur von Fe-Co-Atomen in der Matrix gelöst, wobei ein Wärmen und ein Glühen des Teiles bzw. Werkstoffes bei einer Temperatur zwischen 600°C und 840°C mit einer Zeitdauer von größer 20 min erfolgt, wonach das Halbzeug einem Abkühlen mit einer Abkühlgeschwindigkeit λ von kleiner 3 unterworfen wird und derart eine Verminderung bzw. Einstellung einer Härte auf unter 40 HRC bei einer verbesserten Materialzähigkeit, gemessen an der Schlagbiegearbeit von ungekerbten Proben K von größer 16.0 J des Werkstoffes erfolgt.

[0018] Es war für den Fachmann vollkommen überraschend, dass eine Auflösung der atomaren Ordnungsstruktur in der Matrix im Temperaturbereich des oberen Ferritgebietes der Legierung zwischen 600 und 840°C nach einer entsprechenden Zeitdauer ohne Erhalt einer Verordnung erreichbar ist und das nachfolgend bei hoher Abkühlgeschwindigkeit eine weitgehend ungeordnete Verteilung der Fe- und Co-Atome in der Matrix erhalten bleibt, bzw. eingefroren werden kann und derart eine Verbesserung der Bearbeitbarkeit des Halbzeuges erstellt wird.

[0019] Nach einer wirtschaftlichen Endfertigung, beispielsweise eines Werkzeuges aus einem erfindungsgemäßen Halbzeug, ist weitgehend verzugsfrei eine thermische Härtung durch Lösungsglühen, gefolgt von einem Abschrecken und einem Anlassen des Gegenstandes durchführbar, wobei eine gewünschte Härte des Werkstoffes von gegebenenfalls 68 HRC erreichbar ist.

[0020] An Ergebnissen aus den Entwicklungsarbeiten soll die Erfindung näher dargelegt werden. Es zeigen:

Fig. 1 die Mikrostruktur einer Fe-Co-(Mo+W/2) N-Legierung

Fig. 2 die Härte in Abhängigkeit von der Glühtemperatur bei der thermischen Sonderbehandlung des Halbzeuges

Fig. 3 die Härte in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit

Fig. 4 Fe-Co-Ordnungsstrukturen aus der Neutronendiffraktometrie

[0021] Mit Proben aus einer Legierung mit einer Zusammensetzung in Gew.-% von

Co	= 25.2
Mo	= 14.9
W	= 0.1
Mo+W/2	= 15.0
N	= 0.02
Fe	= Rest und herstellungsbedingte Verunreinigungen

und einer Härte von 48 bis 53 HRC,

welche aus einem nach den PM-Verfahren gefertigten und heißisostatisch gepressten und verformten Material hergestellt wurden, erfolgten die Untersuchungen.

[0022] Eine Probenserie wurde bei einer Temperatur von 1185°C weichgeglüht und anschließend mit 24°C/h abgekühlt. Die Proben wiesen nach dieser Weichglühbehandlung durchschnittlich folgende Messwerte auf:

Härte von 41.2 ± 0.5 HRC

Schlagbiegearbeit 14.5 ± 0.6 J

Bruchdehnung $4.8 \pm 0.2\% = A_c$

Zugfestigkeit $R_m 1290 \pm 20$ MPa

Dehngrenze $R_{p0.2} 855 \pm 10$ MPa

[0023] Eine Gefügeaufnahme der Probe zeigt Fig. 1, wobei die Matrix als dunkler Bereich zu erkennen ist, in welchem intermetallische Phasen (hell) eingelagert sind.

[0024] An weiteren, gleich behandelten Proben erfolgte eine thermische Sonderbehandlung bei Temperaturen von 500 bis 950°C bei einer Glühzeit bzw. Haltezeit auf Temperatur von 40 min und einer Abkühlungsgeschwindigkeit λ von kleiner 0.4.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit λ ergibt sich aus der Abkühlzeit von 800°C auf 500°C gebrochen durch 100.

$$\lambda = \frac{\text{sec}}{100}$$

[0025] Eine Sonderglühung mit einer Temperatur von 500°C bis 600°C ergibt, wie Fig. 2, Bereich 1 zeigt, Härtewerte des Werkstoffes von 42 HRC. Höhere Glühtemperaturen bis zu 850°C, wie aus Bereich 2 und Bereich 3 von Fig. 2 ersichtlich, erniedrigen die Materialhärte auf Werte bis 38 HRC, wobei ein weiterer Anstieg der Glühtemperatur (Bereich 4) eine signifikante Härtesteigerung auf über 44 HRC bewirkt.

[0026] Werden die Proben nach einer Sonderglühung bei 800°C 30 min gehalten und anschließend mit unterschiedlichen λ -Werten abgekühlt, so werden durchschnittliche Härtewerte von 41.18 HRC bei λ 10 abnehmend bis 38 HRC bei λ 0.4 und kleiner erreicht, wie in Fig. 3 veranschaulicht ist.

[0027] Zur Ermittlung der Ordnungsstruktur von Atomen in kristallinen Festkörpern kann die Beugung von Neutronenstrahlen am periodischen Gitter genutzt werden. Durch eine periodische Anordnung von Atomen im Fe-Co-Gitter kommt es zu sogenannten Überstrukturreflexen. Die Überstruktur ist der (100)-Reflex im geordneten B2-Gitter.

[0028] An weichgeglühten Proben A und an solchen mit einer zusätzlichen thermischen Sonderbehandlung B wurde eine Ordnungsphase der Fe- und Co-Atome in der Matrix mittels Neutronendiffraktometrie mit einem Diffraktometer STRESS-SPEC mit einem Ge 311 Monochromator, Wellenlänge 16nm ermittelt. Fig. 4 zeigt gegenübergestellt ein Neutronendiffraktogramm (100) der Überstruktur/Ordnungsstruktur-Reflexe der Proben A und B im Vergleich.

[0029] Deutlich liegt in einer erfindungsgemäß sonderbehandelten Matrix B eine weitgehend ungeordnete Fe-Co-Struktur vor.

Patentansprüche

1. Halbzeug zur Herstellung von Gegenständen oder Werkzeugen und dergleichen aus einer ausscheidungshärtbaren Legierung mit einer chemischen Zusammensetzung in Gew.-% von

Cobalt (Co)	= 15.0	bis	30.0
Molybdän (Mo)	=	bis	10.0
Wolfram (W)	=	bis	25.0
(Mo+W/2)	= 10.0	bis	22.0
Stickstoff (N)	= 0.005	bis	0.12

Eisen (Fe) und herstellungsbedingte Verunreinigungen = Rest

nach gegebenenfalls einer pulvermetallurgischen (PM-) Herstellung und/oder einer Verformung, wobei das Halbzeug im Wesentlichen aus intermetallischen Phasen vom Typ $(\text{FeCo})_6(\text{Mo} + \text{W}/2)_7$ in einer Matrix vom Typ $(\text{Fe} + (29\text{xCo})) +$ etwa 1 Gew.-% Mo gebildet ist, und in der Matrix im Wesentlichen keine Ordnungsstrukturen der Fe- und Co-Atome vorliegen bzw. eine Ausformung einer Fe-Co-Ordnungsstruktur weitgehend verhindert ist und derart der Werkstoff eine Härte von unter 40 HRC, eine Schlagbiegearbeit von ungekerbten Proben von größer 16.0 J und eine Bruch-

einschnürung im Zugversuch von größer 6.5% aufweist.

Härte < 40 HRC

Schlagbiegearbeit K > 16.0 J

Brucheinschnürung Ac > 6.5%

2. Halbzeug nach Anspruch 1, wobei der Werkstoff eine Zugfestigkeit von kleiner 1220 MPa und eine Dehngrenze von kleiner 825 MPa aufweist.
Zugfestigkeit $R_m < 1220 \text{ MPa}$
Dehngrenze $R_{p0.2} < 825 \text{ MPa}$

3. Verfahren zur Herstellung eines Halbzeuges für Gegenstände oder Werkzeuge und dergleichen aus einer ausscheidungshärtbaren Legierung mit einer chemischen Zusammensetzung in Gew.-% von

Cobalt (Co)	= 15.0	bis	30.0
Molybdän (Mo)	=	bis	20.0
Wolfram (W)	=	bis	25.0
(Mo+W/2)	= 10.0	bis	22.0

EP 2 886 673 A2

(fortgesetzt)

Stickstoff (N) = 0.005 bis 0.12

- 5 Eisen (Fe) und herstellungsbedingte Verunreinigungen = Rest
mit verbesserter Bearbeitbarkeit, wobei der, gegebenenfalls pulvermetallurgisch hergestellte, Werkstoff (PM-Werkstoff), gegebenenfalls nach einer Verformung und einer Weichglühung, einer thermischen Sonderbehandlung zur Auflösung einer Ordnungsstruktur von (Fe-Co)-Atome in der Matrix, bestehend aus einem Wärmen und einem Glühen des Teiles bzw. Werkstoffes, bei einer Temperatur zwischen 600 und 840°C, mit einer Zeitdauer von höher
10 20 min., mit nachfolgend einem Abkühlen mit einer Abkühlgeschwindigkeit von λ kleiner 3.0 ($A < 3.0$) unterworfen wird und derart eine Einstellung der Härte auf unter 40 HRC und eine Zähigkeit, gemessen an der Schlagarbeit von ungekerbten Proben KV von größer 16.0 J des Werkstoffes erfolgt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wonach der Werkstoff des Halbzeuges nach einer thermischen Sonderbehandlung eine Dehngrenze von kleiner 825 [MPa] ($R_{p0.2} < 825$ MPa), eine Zugfestigkeit von kleiner 1220 [MPa] ($R_m < 1220$ MPa) und eine Brucheinschnürung im Zugversuch von größer 6.5% ($A > 6.5\%$) aufweist.

20

25

30

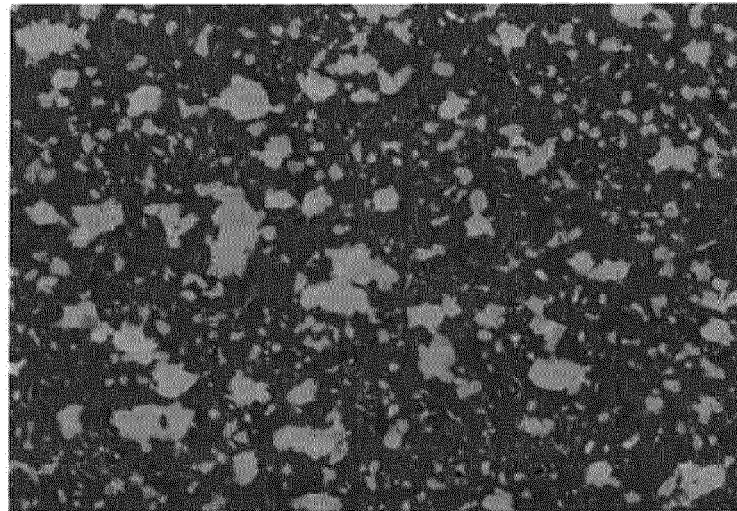
35

40

45

50

55



WD=110mm EHT = 15.00 kV Signal A = CZ BSD
 2µm file name = MC90 W302G69.lif

Fig. 1

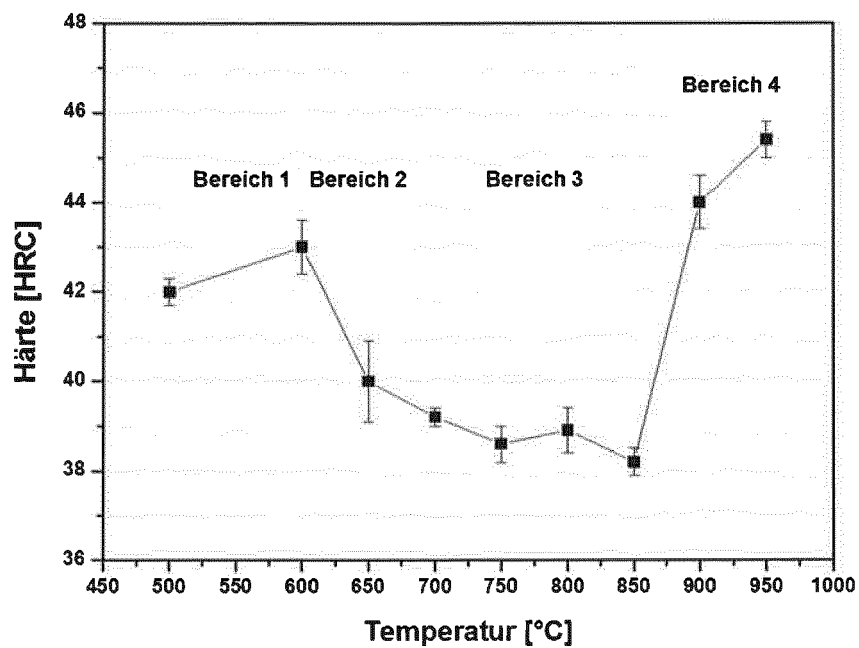


Fig. 2

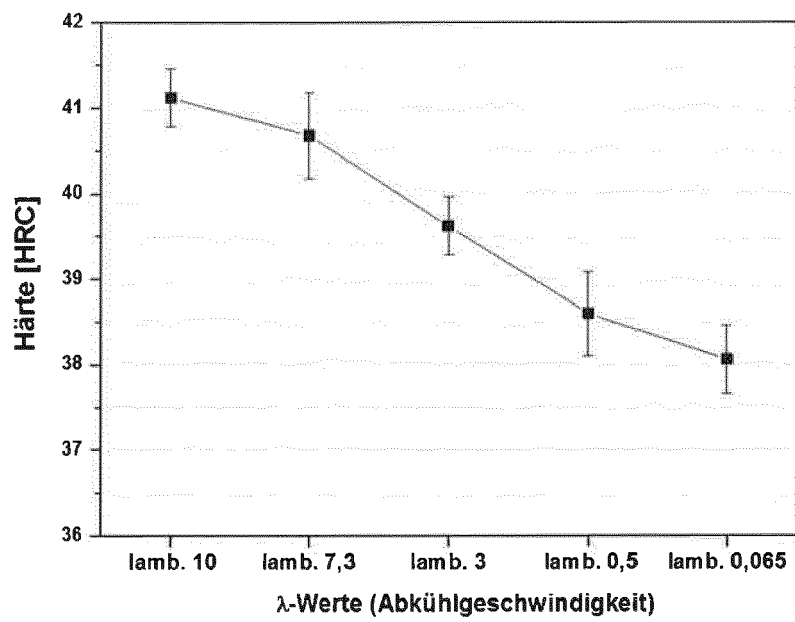


Fig.3

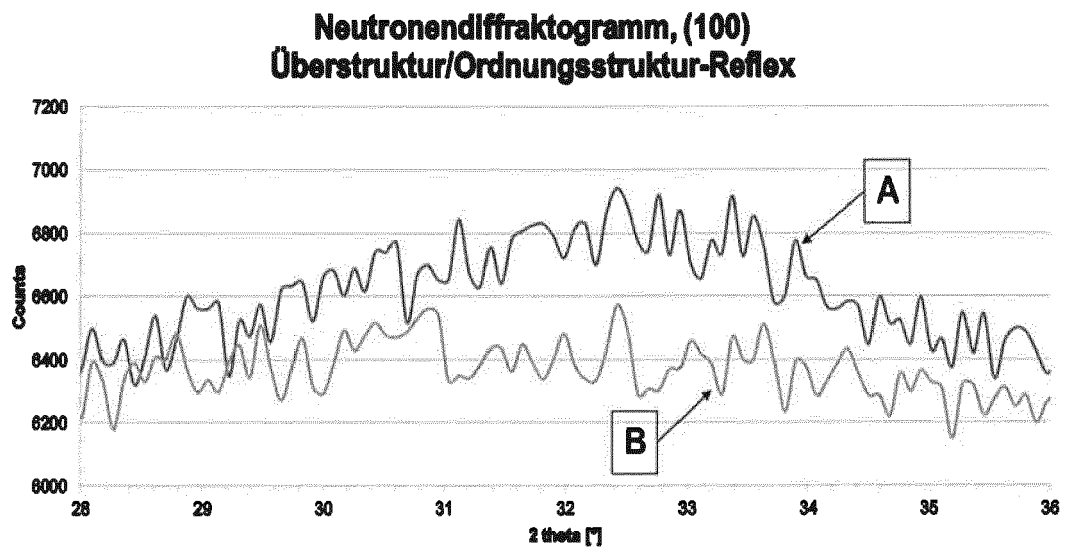


Fig. 4

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- AT 505221 B1 [0003]