



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.06.2019 Patentblatt 2019/24

(51) Int Cl.:
C22C 33/02 ^(2006.01) **B22F 3/24** ^(2006.01)
C21D 6/00 ^(2006.01) **C21D 6/02** ^(2006.01)
B22F 3/15 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14192704.6**

(22) Anmeldetag: **11.11.2014**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus
Eisen-Cobalt-Molybdän/Wolfram-Stickstoff-Legierungen**

Method for the manufacture of objects from iron-cobalt-molybdenum/tungsten-nitrogen alloys

Procédé de fabrication d'objets en alliages de fer- cobalt - molybdène/tungstène - azote inerte

(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**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.2015 Patentblatt 2015/26

(73) Patentinhaber: **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: **HGF Europe LLP
Neumarkter Str. 18
81673 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 990 438

• **H. DANNINGER, F. ROUZBAHANI, CH. HAROLD,
H. PONEMAYR, M. DAXELMÜLLER, F. SIMANÍK,
K. IDINSKY: "POWDER METALLURGY CARBON
FREE TOOL STEELS Fe-Co-Mo WITH VARYING
Co AND Mo CONTENTS", POWDER
METALLURGY PROGRESS, Bd. 13, Nr. 2, Juli
2013 (2013-07), Seiten 47-56, XP002741147,**

• **DANNINGER H ET AL: "Heat treatment and
properties of precipitation hardened carbon-free
PM tool steels", PROGRESS IN POWDER
METALLURGY, METAL POWDER INDUSTRIES
FEDERATION, PRINCETON, US, Bd. 5, Nr. 2,
Januar 2005 (2005-01), Seiten 92-103,
XP009104271, ISSN: 0079-6719**
• **H. DANNINGER, CH. HAROLD, CH. GIERL, H.
PONEMAYR, M. DAXELMUELLER, F. SIMANCIK
AND K. IZDINSKY: "Powder Metallurgy
Manufacturing of Carbon-Free Precipitation
Hardened High Speed Steels", ACTA PHYSICA
POLONICA A, Bd. 117, Nr. 5, 2010, Seiten 825-830,
XP002741148,**
• **TURK C ET AL: "Impact of the B2 ordering
behavior on the mechanical properties of a
FeCoMo alloy", MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING: A, vol. 662, 18 March 2016
(2016-03-18), pages 511-518, XP029501228, ISSN:
0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2016.03.083**
• **EIDENBERGER E ET AL: "Spinodal
decomposition in Fe-25 at%Co-9 at%Mo",
INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE
PUBLISHERS B.V, GB, vol. 18, no. 11, 1 November
2010 (2010-11-01), pages 2128-2135,
XP027298284, ISSN: 0966-9795 [retrieved on
2010-07-27]**
• **EIDENBERGER E ET AL: "Precipitation Behavior
of Fe-25 At. Pct Co-9 At. Pct Mo Investigated by
In-Situ Small-Angle Neutron Scattering and
Complementary Methods", METALLURGICAL
AND MATERIALS TRANSACTIONS A,
SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, vol. 41, no. 5,
23 September 2009 (2009-09-23), pages
1230-1234, XP019796820, ISSN: 1543-1940**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Werkzeuge oder Gegenstände aus ausscheidungshärtbarem Eisen-Cobalt-Molybdän- und/oder Wolfram-Stickstoff-Legierungen mit einer chemischen Zusammensetzung in Gew.-%

5

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

10

[0002] Eisen (Fe) und herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest sind bekannt und beispielsweise in der AT 505 221 B1 geoffenbart.

[0003] Eine Herstellung des Halbzeuges erfolgt in vorteilhafter Weise über pulvermetallurgische (PM) Verfahren, wodurch eine homogene Werkstoffstruktur erreichbar ist.

[0004] 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.

[0005] Das Verfahren für eine Herstellung von Gegenständen beinhaltet 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 Bearbeitung zulässt.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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 hergestellt 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.

[0014] Diese Vorteile werden dadurch erreicht, dass, wie gefunden wurde, ein Werkstoff hergestellt 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.

[0015] Die Aufgabe der Erfindung wird mit einem Verfahren zur Herstellung eines eingangs genannten Halbzeugs 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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

[0019] 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.

[0020] 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 ± 20 MPa

Dehngrenze $R_{p0.2}$ 855 ± 10 MPa

[0021] Eine Gefügeaufnahme der Probe zeigt Fig. 1, wobei die Matrix als dunkler Bereich zu erkennen ist, in welchem intermetallische Phasen (hell) eingelagert sind.

[0022] 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.

[0023] Die Abkühlungsgeschwindigkeit λ ergibt sich aus der Abkühlzeit von 800°C auf 500°C gebrochen durch 100.

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

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] Zur Ermittlung der Ordnungsstruktur von Atomen in kristallinen Festkörpern kann die Beugung von Neutronen-

strahlen 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.

[0027] 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.

[0028] Deutlich liegt in einer erfindungsgemäß sonderbehandelten Matrix B eine weitgehend ungeordnete Fe-Co-Struktur vor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Halbzeuges für Gegenstände oder Werkzeuge und dergleichen aus einer ausscheidungsgehärtbaren 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
Stickstoff (N)	=	0.005	bis 0.12
Eisen (Fe) und herstellungsbedingte Verunreinigungen	=	Rest	

mit verbesserter Bearbeitbarkeit, wobei der, pulvermetallurgisch hergestellte, Werkstoff (PM-Werkstoff), 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 20 min., mit nachfolgend einem Abkühlen mit einer Abkühlgeschwindigkeit von λ kleiner 3.0 ($\lambda < 3.0$) 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.

2. Verfahren nach Anspruch 1, 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 Bruchdehnung im Zugversuch von größer 6.5% ($A > 6.5\%$) aufweist.

Claims

1. Method for producing a semi-finished product for articles or tools and the like from a precipitation-hardenable alloy having a chemical composition in % by weight of

cobalt (Co)	=	15.0	to 30.0
molybdenum (Mo)	=		to 20.0
tungsten (W)	=		to 25.0
(Mo + W/2)	=	10.0	to 22.0
nitrogen (N)	=	0.005	to 0.12
Iron (Fe) and production-related impurities	=	remainder	

with improved machinability, whereby the material, produced by powder metallurgy (PM-material), after a deformation and a soft annealing, is submitted to a special thermal treatment for dissolving an ordered structure of (Fe-Co) atoms in the matrix, consisting of a heating and annealing of the part or material, at a temperature between 600 and 840 °C, within a period of time greater than 20 min., with subsequently a cooling at a cooling rate of λ less than 3.0 ($\lambda < 3.0$) and thus a hardness adjustment below 40 HRC and a toughness, measured on the impact work of not scored KV samples greater than 16.0 J of the material takes place.

2. A method according to claim 1, wherein the material of the semifinished product after a special thermal treatment has a yield strength of less than 825 [MPa] ($R_{P0.2} < 825$ MPa), a tensile strength of less than 1220 [MPa] ($R_m <$

1220 MPa) and a tensile entanglement in the tensile test greater than 6.5% ($A > 6.5\%$).

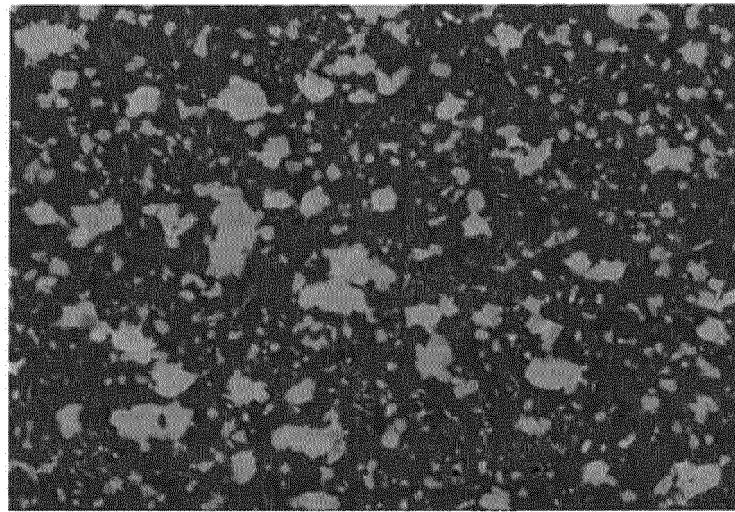
Revendications

1. Procédé pour la production d'un demi-fini destiné à la fabrication d'objets ou d'outils et articles similaires en alliage durcissable par précipitation, de composition chimique en% en poids de :

cobalt (Co)	=	15,0	à 30,0
molybdène (Mo)	=		jusqu'à 20,0
tungstène (W)	=		jusqu'à 25,0
(Mo + W / 2)	=	10,0	à 22,0
Azote (N)	=	0,005	à 0,12
Fer (Fe) et impuretés liées à la production	=		reste

avec maniabilité améliorée, dans lequel le matériau, fabriqué par métallurgie de poudre (matériau de MP), après une déformation et une recuisson, est soumis à un traitement thermique particulier pour la dissolution de la structure d'ordre d'atomes (Fe-Co) dans la matrice, consistant d'un chauffage et d'une recuisson de la pièce ou du matériau, à une température entre 600 et 840 °C avec une durée au-delà de 20 minutes, avec ensuite un refroidissement avec un vitesse de refroidissement λ inférieure à 3,0 ($\lambda < 3,0$) et de cette façon un ajustement de la dureté sur en dessous de 40 HRC et une ductilité, mesurée sur la base du travail de flexion d'échantillons non entaillés KV supérieurs à 16,0 J du matériau.

2. Procédé selon la revendication 1, après lequel le matériau du demi-fini après un traitement thermique particulier a une limite d'élasticité inférieure à 825 [MPa] ($R_{P0,2} < 825$ MPa), une résistance à la traction inférieure à 1220 [MPa] ($R_m < 1220$ MPa) et un allongement à la rupture dans l'essai de traction de 6,5% ($A > 6,5\%$).



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

Fig. 1

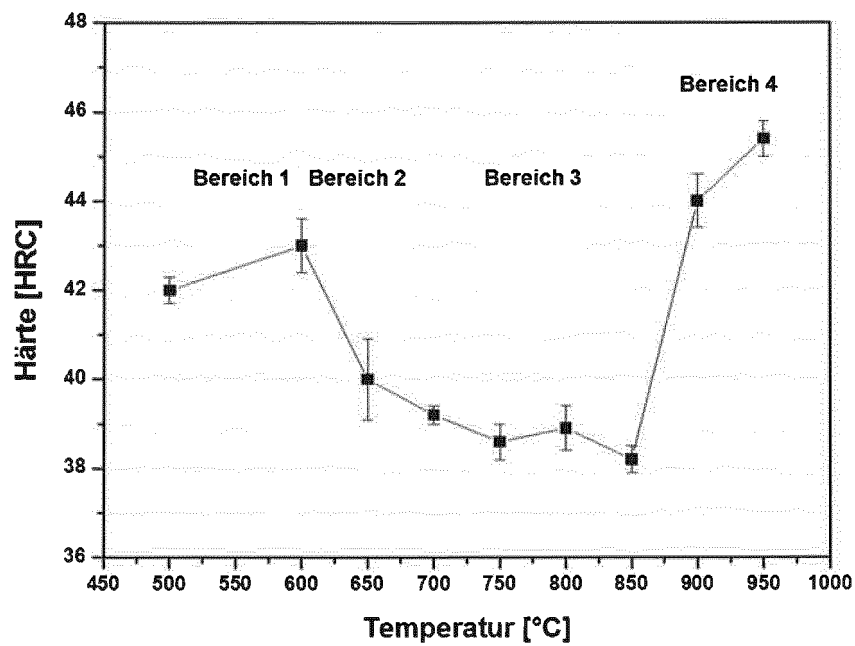


Fig. 2

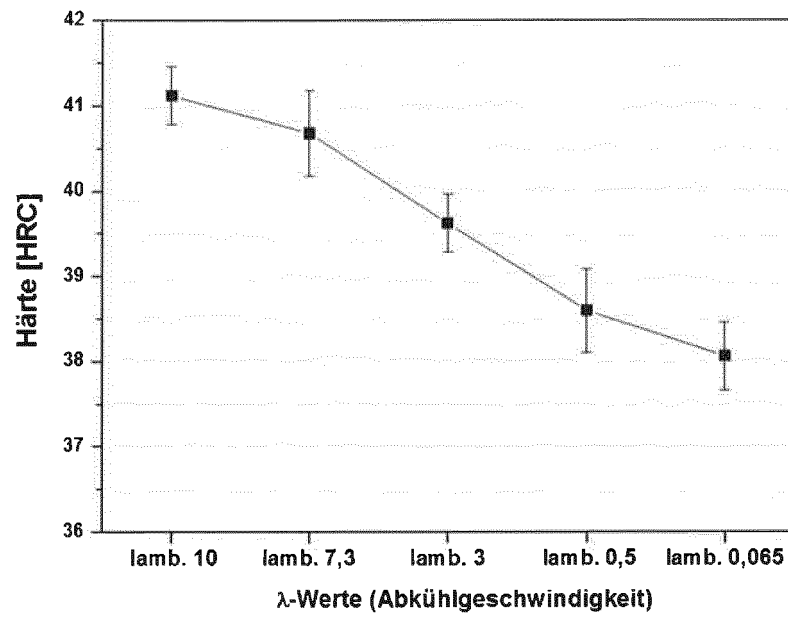


Fig.3

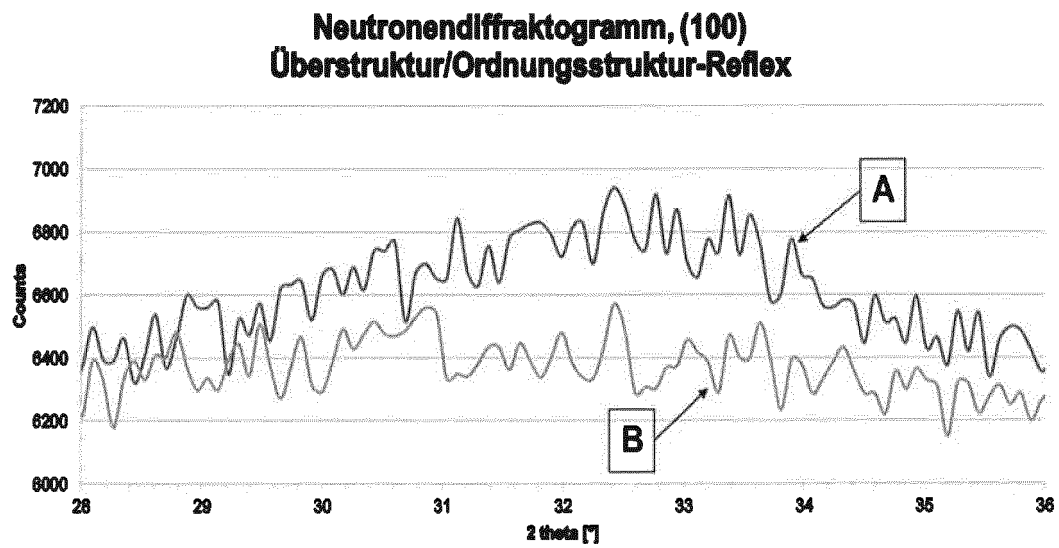


Fig. 4

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 [0002]