

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 136 433**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
14.10.87

(51)

Int. Cl. 4: **C 22 C 38/04**

(21)

Anmeldenummer: **84108536.8**

(22)

Anmeldetag: **19.07.84**

(54)

Austenitischer Manganhartstahl und Verfahren zum Herstellen desselben.

(30)

Priorität: **05.08.83 AT 2850/83**

(73)

Patentinhaber: **Kos, Bernd, Dipl.- Ing., Endresgasse 11, A-8700 Leoben (AT)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.85 Patentblatt 85/15

(72)

Erfinder: **Normann, Klaus D. do Morumbi Ed. Alamo 10 C, Rua Hastimphilo de Moura 338, 05640 Sao Paulo (BR)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

(74)

Vertreter: **Beer, Manfred, Dipl.- Ing., Patentanwälte Dipl.- Ing. Otto Beer, Dipl.- Ing. Manfred Beer Lindengasse 8, Postfach 462, A-1071 Wien (AT)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56)

Entgegenhaltungen:
EP-A-0 091 897
GB-A-1 215 924
SU-A-322 399
SU-A-522 261
SU-A-581 165

E. HOUDREMONT: "Handbuch der Sonderstahlkunde", Band 1, 1956, Seiten 510-515, Springer Verlag, Berlin, DE;
"Stahlschlüssel", 10. Auflage, 1974, Seite 27, Verlag Stahlschlüssel Wegst KG, Marbach/Neckar, DE.

EP 0 136 433 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen austenitischen Manganhartstahl mit folgenden Legierungsgehalten in Gew.-% :

0,8 bis 1,8 C
 6,0 bis 18,0 Mn
 0 bis 3,0 Cr
 0 bis 2,0 Ni
 0 bis 2,5 Mo
 0 bis 1,0 Si,

wobei das Verhältnis des Kohlenstoffgehaltes zum Mangangehalt 1 zu 8 bis 1 zu 14 beträgt und der Rest aus Eisen, Verunreinigungen, Desoxidationszusätzen und Mikrolegierungszusätzen, z. B. Bor, besteht.

Ein solcher Manganhartstahl zeichnet sich durch eine sehr große Härte und vor allem durch seine Verfestigungsfähigkeit bei der Kaltverformung aus; er kann im Einsatz infolge schlagender, stoßender, abrasiver oder Druckbeanspruchung nachhärten. Die Beanspruchung hat eine martensitische Gefügeumwandlung in einer Oberflächenschicht zur Folge, wobei die Härte in dieser Schicht von 200 HB auf über 500 HB ansteigt. Die harte Oberflächenschicht wird zwar durch abrasive Beanspruchung abgetragen, gleichzeitig aber durch dieselbe Beanspruchung ständig neu gebildet. Dabei hat der unterhalb der Oberflächenschicht befindliche Werkstoff eine sehr gute Zähigkeit und Verformungsfähigkeit. Austenitische Manganhartstähle können daher großen Schlagbeanspruchungen standhalten. Das Einsatzgebiet sind demnach Werkzeuge für den Bergbau, die Aufbereitung von Mineralien, beschußssichere Panzerplatten oder Stahlhelme usw.

Notwendig für die günstigen mechanischen Eigenschaften, insbesondere für die Verformungsfähigkeit des unter der harten Oberflächenschicht befindlichen Werkstoffes, ist jedoch eine hohe Feinkörnigkeit. Besonders im Inneren größerer Gußstücke ist diese Feinkörnigkeit nur schwer zu erreichen. Solche Gußstücke haben im Querschnitt sehr verschiedene Korngrößen; an eine feinkörnige Randzone schließt eine sehr grobkörnige stengelkristalline Schicht an, auf welche eine grobe globularkristalline Innenzone folgt. Selbst durch Schmieden des Gußstückes können die Kornunterschiede nicht völlig ausgeglichen werden; bei Formgußstücken ist der Ausgleich besonders schwierig. Die Dehnung und Kerbschlagzähigkeit ist auch bei genauer Einhaltung der Legierungszusammensetzung nicht in allen Fällen ausreichend.

Es ist bekannt, das Blockguß- oder Formgußstück zur Kornfeinung einer Wärmebehandlung zu unterwerfen, die aus einem ersten vielständigen Glühen bei 500 bis 600°C zur Umwandlung von Austenit in Perlit, sowie aus einem zweiten Glühvorgang zur Rückumwandlung in Austenit bei 970 bis 1110°C besteht. Die Wirkung ist trotz der Aufwendigkeit des Verfahrens unsicher.

Es ist ferner bekannt, die Schmelze bei einer sehr niedrigen, nahe am Schmelzpunkt befindlichen Gießtemperatur abzugießen. Durch die niedrige Gießtemperatur werden eine hohe Keimzahl und ein feineres Korn erreicht. Diese Arbeitsweise verursacht große Schwierigkeiten in der Gießpraxis und es sind nur einfache Formen möglich, weil die Schmelze entlegene Stellen oder Kanten der Gießform in flüssigem Zustand nicht völlig ausfüllt.

Es ist schließlich bekannt, Stahl zur Kornfeinung karbid- oder nitridbildende Elemente wie Ti, Zr, Nb, V, B und/oder N zuzusetzen, wobei als Mengen jeweils mindestens zwischen 0,1 und 0,2 Gew.-% gewählt wurden. Diese Mikrolegierungszusätze haben zwar eine Kornfeinung bewirkt, führten aber zu einem Abfall der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit.

Die Erfindung geht aus von einem austenitischen Manganhartstahl, wie er z.B. in der DIN mit der Werkstoff-Nr. 1. 3401 beschrieben ist. Gemäß dieser Norm betragen die Legierungsgehalten in Gew.-%: C ca. 1,25, Mn 11 bis 14, Cr bis 2,5 Ni bis 2 zur Stabilisierung des Austenits, Mo bis 2,5 zum Verhindern grober Karbidausscheidungen. Das Verhältnis des Kohlenstoffgehaltes zum Mangangehalt muß dabei zwischen 1:8 und 1:14 liegen; d.h., das Mangan muß - abgestimmt auf den Kohlenstoffgehalt einerseits für ein austenitisches Gefüge ausreichen und darf andererseits den Austenit nicht so stark stabilisieren, daß die Verfestigungsfähigkeit durch Kaltverformung leidet,

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen durch Kaltverformung verfestigungsfähigen austenitischen Manganhartstahl bereitzustellen, der ohne die Nachteile der bekannten Maßnahmen über den gesamten Querschnitt möglichst gleichmäßig feinkörnig und verformungsfähig ist. Die Bruchdehnung soll mindestens 20 % betragen und die übrigen mechanischen Eigenschaften sollen sich nicht verschlechtern.

Diese Aufgabe wird bei einem Stahl der eingangs genannten Art gelöst durch folgende Gehalte an Mikrolegierungselementen in Gew.-%

0,005 bis 0,05, vorzugsweise bis 0,03 V
 0,008 bis 0,02 B,
 0 bis 0,05 Ti,

wobei die angeführte Obergrenze des Vanadiumgehaltes auch für die Summe von V und B gilt und wobei vorzugsweise ein Aluminiumgehalt von 0,02 bis 0,09 Gew.-% (als nach der Desoxidation im Stahl verbleibender Gehalt) vorgesehen ist.

Erfindungswesentlich sind der Vanadium- und der Borgehalt, wobei letzterer überraschenderweise keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bewirkt.

Das karbidbildende Mikrolegierungselement wie Ti findet nur wahlweise Anwendung und hat auf die Kornfeinung keinen Einfluß. Titan bindet eventuell vorhandenen Stickstoff und verhindert die Bildung

unerwünschter Al-Nitride.

Das Bor wirkt kornfeinend und bremst die Ausscheidung von Korngrenzenkarbiden, wodurch die mechanischen Eigenschaften günstig beeinflußt und - wegen der kürzeren Diffusionswege - die bei Wärmebehandlungen erforderlichen Zeiten verringert werden.

5 Der erwähnte Aluminiumgehalt des Stahls ist zweckmäßig, um die vor der Borzugabe nötige Sicherheit einer vollständigen Desoxidation zu gewährleisten.

10 Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen austenitischen Manganhartstahls, wobei die Mikrolegierungszusätze nach dem Erschmelzen des Einsatzes im Elektroofen bzw. in der Gießpfanne zugegeben werden und das Gußstück nach dem Entformen einer Wärmebehandlung unterworfen wird, wird vorzugsweise das Vanadium in die im Elektroofen befindliche Schmelze am Ende der Feinungsperiode und das Bor der in der Gießpfanne befindlichen Schmelze nach der Desoxidation zugeführt; es ist aber auch möglich, sowohl das Bor als auch das Vanadium erst in der Gießpfanne zuzugeben; die Wärmebehandlung umfaßt vorzugsweise ein Glühen bei einer Temperatur von 1050 bis 1150°C und eine rasche Abkühlung.

15 Vor der Desoxidation und der Einstellung der gewünschten Abstichtemperatur im Bereich zwischen 1450 und 1620°C wird die Schmelze mit einer kalkhaltigen Schlacke abgedeckt, um in der Gießpfanne eine Gießtemperatur zwischen 1420 und 1520°C halten zu können. Die erwähnte Wärmebehandlung der Blockguß- oder Formgußstücke ist für den Ausgleich der mechanischen Eigenschaften über den gesamten Querschnitt des Gußstückes zweckmäßig. Für die erwähnte Kühlung der Gußstücke kommt ein Wasserbad und/oder die Kühlung durch strömende Luft, gegebenenfalls nach einem ersten langsameren Abkühlungsschritt in Frage.

20 Die Erfindung wird an Hand von Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1:

25 In einem Lichtbogenofen wurden 3000 kg Maßganhartstahl mit folgender Zusammensetzung erschmolzen: 1,25 Gew.-% Kohlenstoff, 13 Gew.-% Mangan, 0,5 Gew.-% Chrom, 0,4 Gew.-% Nickel, 0,4 Gew.-% Molybdän. Die Schmelze wurde mit einer Schlacke aus Kalkstein mit einem Zusatz von Kalziumfluorid abgedeckt und nach Einstellung einer Abstichtemperatur von 1580°C eine Desoxidation mit Aluminium vorgenommen. Die Schmelzenmenge wurde beim Abstich zu gleichen Teilen auf drei gleichartige Gießpfannen aufgeteilt. In den drei Gießpfannen, wo identische Verhältnisse herrschten, wurden verschiedene Mikrolegierungszusätze zugegeben.

30 Pfanne A erhielt einen Legierungszusatz von 2 kg einer Zirkon und Vanadium im Verhältnis 1:1 enthaltenden Legierung (Zirkon- und Vanadiumgehalt je 0,1 Gew.-%),

35 Pfanne B einen Zusatz dieser Legierung in der Menge von 4 kg (Zirkon- und Vanadiumgehalt je 0,2 Gew.-%) und

Pfanne C einen Zusatz von 100 g Vanadium (in Form von Ferrovanadium) und von 100 g Bor (in Form von Ferrobore). (Vanadium- und Borgehalt je 0,01 Gew.-%)

40 Aus dem Metall der Pfannen A bis C, in denen gleichermaßen eine Gießtemperatur von 1480°C herrschte, wurden Brechbacken mit einer Wanddicke von 120 mm gegossen, wie sie für Brecher zur Aufbereitung von Erzen benötigt werden. Die abgekühlten Gußstücke wurden entformt und zwei Stunden bei einer Temperatur von 1110°C geglüht. Nach der Entnahme aus dem Ofen wurden die Brechbacken im Wasserbad rasch abgekühlt.

45 Aus den Gußstücken der Pfannen A bis C wurden am Rand und in der Mitte Probestücke genommen und deren Zugfestigkeit und Bruchdehnung bestimmt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

		Bruchdehnung %		Zugfestigkeit N/mm ²	
		Mitte	Rand	Mitte	Rand
50	Probe A 0,08 Gew.-% Zr 0,11 Gew.-% V	10	23	610	690
55	Probe B 0,19 Gew.-% Zr 0,21 Gew.-% V	8	23	550	670
60	Probe C 0,012 Gew.-% V 0,009 Gew.-% B	60	53	820	840

60 Man sieht die Überlegenheit der Proben aus der Pfanne C mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowohl was die absolut höheren Werte der Zugfestigkeit und insbesondere der Bruchdehnung an allen Stellen der Stäbe, besonders jedoch in deren Mitte, als auch die größere Gleichmäßigkeit über den Querschnitt betrifft.

65

Beispiel 2:

In einem Lichtbogenofen wurden 7 t Manganhartstahl mit folgender Zusammensetzung erschmolzen:

1,18 Gew.-% Kohlenstoff, 13,1 Gew.-% Mangan, 0,25 Gew.-% Chrom, 0,1 % Nickel, 0,05 % Molybdän, 0,52 Gew.-% Silizium, 0,033 Gew.-% Phosphor, 0,008 Gew.-% Vanadium und Spuren erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Der Vanadiumgehalt war durch Zusetzen von Ferrovanadium am Ende der Feinungsperiode eingestellt worden. Nach Abdecken der Schmelze mit einer Schlacke ähnlich Beispiel 1 wurde eine Abstichttemperatur von 1540°C eingestellt und eine Desoxidation mit Aluminium durchgeführt. Nach dem darauf folgenden Abstich in die Gießpfanne wurde dort durch Zugabe von Ferrobör ein Borgehalt von 0,015 Gew.-% eingestellt. Bei einer Gießtemperatur von 1470°C wurde darauf in die Schmelze in eine Sandgußform eingegossen. Das Gußstück in Form eines Brechkegels wurde erkalten gelassen, aus dem Sand genommen und geputzt. Hierauf wurde es in einem Glühofen eingebracht, erhitzt und dort 4 Stunden bei einer Temperatur von 1100°C geglüht. Nach dem Glühen folgte eine rasche Abkühlung im Wasser, unterbrochen durch mehrmaliges Herausziehen und kurzes Verweilen in der Umgebungsluft.

Nach dem Abkühlen war das Aussehen des Gußstückes einwandfrei. Es wurden Probestücke aus dem Inneren und aus der Randzone entnommen, die ein nahezu gleichmäßig kleines Korn aufwiesen, unabhängig von der Stelle der Probenahme. Es wurden die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit des Probermaterials festgestellt, die in allen Fällen bei $53 \pm 1 \%$ bzw. bei $810 \pm 10 \text{ N/mm}^2$ lagen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde gleich wie in Beispiel 2 Manganhartstahl, jedoch ohne den Gehalt an Vanadium und Bor, hergestellt und in derselben Weise ein gleiches Gußstück in Form eines Brechkegels gegossen. Nach gleichem Abkühl- und Wärmebehandlungsvorgang wie in Beispiel 2 wurde das erhaltene Gußstück geprüft. Es zeigte Risse, die durch Reparaturschweißen geschlossen werden mußten. Die metallographische Untersuchung ergab eine sehr ungleichmäßige Verteilung von Korngröße und Kornform über den Querschnitt. Auf eine sehr dünne feinkristalline Außenschicht folgte eine sehr breite Zone sehr grober, stengelförmiger Kristalliten und eine ziemlich grobe, globularkristalline Innenzon. Die Bruchdehnung in der Zone stengelförmiger Kristalliten lag - je nach der Richtung der Zugbeanspruchung - zwischen 12 und 19 %. Die Zugfestigkeit betrug in dieser Zone zwischen 578 und 653 N/mm².

Patentansprüche

1. Austenitischer Manganhartstahl mit folgenden Legierungsgehalten in Gew.-%

0,8 bis 1,8 C

6,0 bis 18,0 Mn

0 bis 3,0 Cr

0 bis 2,0 Ni

0 bis 2,5 Mo

0 bis 1,0 Si

wobei das Verhältnis des Kohlenstoffgehaltes zum Mangangehalt 1 zu 8 bis 1 zu 14 beträgt und der Rest aus Eisen, Verunreinigungen, Desoxidationselementen und Mikrolegierungselementen besteht, gekennzeichnet durch folgende Gehalte an Mikrolegierungselementen in Gew.-%:

0,005 bis 0,05, vorzugsweise bis 0,03 V,

0,008 bis 0,02 B,

0 bis 0,05 Ti,

wobei die angeführte Obergrenze des Vanadiumgehaltes auch für die Summe von V und B gilt und wobei vorzugsweise ein Aluminiumgehalt von 0,02 bis 0,09 Gew.-% vorgesehen ist.

2. Verfahren zur Herstellung des austenitischen Manganhartstahles nach Anspruch 1, wobei die Mikrolegierungszusätze nach dem Erschmelzen des Einsatzes im Elektroofen bzw. in der Gießpfanne zugegeben werden und das Gußstück nach dem Entformen einer Wärmebehandlung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Vanadium vorzugsweise in die im Elektroofen befindliche Schmelze am Ende der Feinungsperiode und das Bor der in der Gießpfanne befindlichen Schmelze nach deren Desoxidation zugeführt wird und die Wärmebehandlung ein Glühen bei einer Temperatur von 1050 bis 1150°C und eine rasche Abkühlung umfaßt.

Claims

1. Austenitic manganese hard steel having the following alloy constituents in percent by weight:

0,8 to 1,8 C

6,0 to 18,0 Mn

0 to 3,0 Cr

0 to 2,0 Ni

0 to 2,5 Mo

0 to 1,0 Si

wherein the ratio of the carbon content to the manganese content is from 1 to 8 to 1 to 14 and the balance consists of iron, impurities, deoxidation elements and micro-alloying elements, characterised by the following contents of micro-alloying elements in percent by weight:

0,005 to 0,05, preferably to 0,03 V,

0,008 to 0,02 B and

0 to 0,05 Ti,

wherein the specified upper limit of the vanadium content also applies in respect of the sum of V and B and wherein there is preferably an aluminium content of from 0,02 to 0,09 % by weight.

2. A process for the production of the austenitic manganese hard steel according to claim 1 wherein the microalloying additives are added after melting of the batch in the electric furnace or in the casting ladle and the cast member is subjected to a heat treatment after removal from the mould characterised in that the vanadium is preferably introduced into the molten material in the electric furnace at the end of the refining period and the boron is added to the molten material in the casting leadle after the deoxidation thereof and the heat treatment includes an annealing operation at a temperature of from 1050 to 1150°C and a rapid cooling operation.

Revendications

Acier trempant austénitique au manganèse, présentant les teneurs suivantes en pourcentages pondéraux, d'éléments alliés:

C : 0,8 à 1,8

Mn : 6,0 à 18,0

Cr : 0 à 3,0

Ni : 0 à 2,0

Mo : 0 à 2,5

Si : 0 à 1,0

le rapport de la teneur en carbone à la teneur en manganèse étant compris entre 1 : 8 et 1 : 14, et le complément étant constitué de fer, d'impuretés, d'éléments de désoxydation et d'éléments de microalliage, caractérisé par les teneurs suivantes en éléments de micro-alliage, en pourcentages pondéraux:

V : 0,005 à 0,05, de préférence à 0,03

B : 0,008 à 0,02

Ti : 0 à 0,05

la limite supérieure indiquée pour la teneur en vanadium valant également pour la somme des teneurs en V et B, et une teneur en aluminium de 0,02 à 0,09 % en poids étant de préférence prévue.

2. Procédé pour la fabrication d'un acier trempant austénitique au manganèse, conforme à la revendication 1, dans lequel les éléments de micro-alliage sont ajoutés dans le four électrique ou dans la poche de coulée, après fusion de la charge et la pièce coulée est soumise après démoulage à un traitement thermique, caractérisé en ce que le vanadium est ajouté de préférence à la fin de la période d'affinage à la masse fondue se trouvant dans le four électrique, le bore est ajouté à la masse fondue se trouvant dans la poche de coulée, après désoxydation de cette masse fondue, et le traitement thermique comprend un recuit à une température de 1050 à 1150° C et un refroidissement rapide.