

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87100763.9**

51 Int. Cl.⁴: **C22C 38/06** , C22C 38/14

22 Anmeldetag: **21.01.87**

30 Priorität: **15.02.86 DE 3604789**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

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

71 Anmelder: **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
D-4100 Duisburg 11(DE)**

72 Erfinder: **Lang, Cestmir, Dr.-Ing.
Lützow Strasse 96
D-4200 Oberhausen 13(DE)
Erfinder: Meyer, Lutz, Dr.-Ing.
Südstrasse 11
D-4223 Vörde 2(DE)**

74 Vertreter: **Patentanwaltsbüro Cohausz &
Florack
Postfach 14 01 47
D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

54 **Aluminiumberuhigter Vergütungsstahl.**

57 Die Erfindung betrifft einen aluminiumberuhigten Vergütungsstahl mit
0,32 bis 1,0 % Kohlenstoff,
0,20 bis 3,0 % Mangan,
bis 2,0 % Silizium,
max. 0,05 % Phosphor,
max. 0,05 % Schwefel,
0,002 bis 0,008 % Stickstoff,
0,010 bis 0,10 % Aluminium,
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen,
der einen zusätzlichen Gehalt von 0,015 bis 0,08 % Zirkonium enthält, wobei das Verhältnis von Zirkonium : Stickstoff = 7 : 1 bis 10 : 1 beträgt, und daß die Austenit-Korngröße nach ASTM Nr. 6 oder eine kleinere Kornzahl ist.

EP 0 237 721 A2

Aluminiumberuhigter Vergütungsstahl

Die Erfindung betrifft einen aluminiumberuhigten Vergütungsstahl mit guter Härbarkeit. Für die Härbarkeit von Stählen ist die Einhärtungstiefe ein Maß. Sie wird in der Regel definiert als der Abstand von der Oberfläche, bei der noch 50 % des Gefüges aus Martensit besteht.

Unlegierte und legierte Vergütungsstähle verlangen aus Gründen der Härbarkeit ein grobes Austenitkorn (ASTM-Kornzahl 6 oder kleiner) beim Austenitisieren vor dem Härten. Das grobe Austenitkorn wird bisher durch eine Begrenzung des Aluminium-Gehaltes auf max. 0,005 % bei üblichen und auf max. 0,010 % bei erhöhten Austenitisierungstemperaturen erreicht.

Vergütungsstähle mit guter Härbarkeit können bisher nicht durch Stranggießen hergestellt werden, weil bei der Stranggußherstellung aus Gründen der Vergießbarkeit und der Produkteigenschaften Mindestgehalte an Aluminium in der Größenordnung von mehr als 0,010 % vorgeschrieben sind. Wegen des vermehrten Einsatzes des wirtschaftlichen Stranggießverfahrens in der Stahlindustrie ist dies besonders nachteilig.

Bei Anwendung einer Vollberuhigung solcher Stähle mit Aluminium würden die im Verlauf der Austenitisierung gebildeten oder bereits schon vorhandenen Aluminiumnitride eine Kornfeinung durch Keimbildung oder durch Wachstumsbehinderung des Austenitkorns bewirken. Je nach Aluminium- bzw. Stickstoff-Gehalten würde in diesen Stählen bei üblichen Austenitisierungstemperaturen von ca. 800 bis 860 °C ein feines Austenitkorn gebildet, welches die Härbarkeit stark herabsetzt.

Bei Stählen mit Aluminium-Gehalten von mehr als 0,015 %, wie sie bei einer Aluminium-Vollberuhigung vorliegen, würden zum Erreichen eines grobkörnigen Austenits Austenitisierungstemperaturen in der Größenordnung zwischen 950 und 1050 °C benötigt werden. Sowohl aus Gründen der Energiekosten als auch aufgrund anlagentechnischer Grenzen und wegen stärkerer Verzunderung sind solche Austenitisierungstemperaturen nicht vertretbar.

Der Härbarkeitsverlust von aluminiumberuhigten Vergütungsstählen kann zwar durch Zugabe von Legierungselementen, wie Mangan oder Chrom, ausgeglichen werden. Diese Maßnahmen sind jedoch nur mit Einschränkungen durchführbar. Abgesehen von negativen Effekten der genannten Elemente, insbesondere Verschlechterung der Kaltumformbarkeit, sind die einzelnen Stahlgüten nach bestimmten Analysenvorschriften zu liefern. Abweichungen von diesen Vorschriften werden nicht toleriert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den nachteiligen Einfluß des Aluminiums auf die Härbarkeit von aluminiumberuhigten Vergütungsstählen mit vertretbaren und wirtschaftlichen Mitteln abzubauen und einen aluminiumberuhigten Vergütungsstahl mit verbesserter Härbarkeit vorzuschlagen, der nach dem Stranggießverfahren preiswert hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird bei einem aluminiumberuhigten Vergütungsstahl mit

0,32 bis 1,0 % Kohlenstoff,
0,20 bis 3,0 % Mangan,
bis 2,0 % Silizium,
max. 0,05 % Phosphor,
max. 0,05 % Schwefel,
0,002 bis 0,008 % Stickstoff,
0,010 bis 0,10 % Aluminium,
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen,
erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Stahl zusätzlich 0,015 bis 0,08 % Zirkonium zugesetzt wird, wobei das Verhältnis von Zirkonium : Stickstoff = 7 : 1 bis 10 : 1 beträgt, und daß die Austenit-Korngröße nach ASTM Nr. 6 oder eine kleinere Kornzahl ist. (Die Bestimmung der Austenit-Korngröße nach ASTM (American Society for Testing and Materials) erfolgt nach ASTM-Norm E 112, siehe auch Stahl-Eisen-Prüfblatt 1510)

Durch die Zugabe des stickstoff-affinen Elementes Zirkonium wird die Aluminiumnitrid-Ausscheidung im Stahl verhindert, die zu einem feinen Austenitkorn führen würde. Durch die Zugabe von Zirkonium werden dagegen bereits bei der Erstarrung des Stahles grobe Nitride gebildet. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei dem erfindungsgemäßen Verhältnis Zirkonium : Stickstoff = 7 : 1 bis 10 : 1 bei üblichen Austenitisierungstemperaturen von etwa 800 bis 860 °C und Haltezeiten über 10 Minuten ein grobes Austenitkorn (ASTM: 2 bis 6) erzielt wird, das dem eines siliziumberuhigten Stahls entspricht. Dabei führt ein Zirkonium-Zusatz unabhängig vom Kohlenstoff-Gehalt zu einer hervorragenden Härbarkeit.

Bevorzugt beträgt der Kohlenstoff-Gehalt 0,41 bis 1,0 %, der Mangan-Gehalt 0,20 bis 2,0 %, der Silizium-Gehalt bis 0,5 %, der Stickstoff-Gehalt 0,002 bis 0,0065 %, der Aluminium-Gehalt 0,015 bis 0,08 % und der Zirkonium-Gehalt 0,015 bis 0,065 %. Aber auch bei noch geringeren Mangan-Gehalten von 0,20 bis 1,2 % bzw. 0,40 bis 1,0 % stellt sich eine hervorragende Härbarkeit des Vergütungsstahles ein.

Der erfindungsgemäße Vergütungsstahl kann ferner Zusätze von Chrom, Nickel, Molybdän einzeln oder zu mehreren enthalten, und zwar 0,05 bis 3,5 %, insbesondere 0,05 bis 1,5 % Chrom und/oder Nickel und/oder 0,05 bis 0,5 % Molybdän.

Um die gute Härbarkeit des erfindungsgemäßen Stahles nicht zu beeinträchtigen, darf der Stahl jedoch keine Legierungselemente, wie Niob oder Titan, enthalten, die zu einem Feinkorn im Austenit führen würden und außerdem über Keime im Gefüge die Austenitumwandlung in der Ferrit/Perlit-Stufe bei der Härtung beschleunigen würden.

Es ist bekannt, legierten Baustählen Zirkonium zur Verbesserung des Kaltumformbarkeit zuzusetzen. Der Einfluß eines Zirkoniumzusatzes auf die Nitridbildung und damit der Einfluß auf die Austenitkornvergrößerung ist jedoch nicht erwähnt worden (Molybdän-Dienst, Nr. 70, Januar 1971, Seiten 1 bis 8 und Baustähle der Welt, Bd. II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968, Seiten 220 bis 231).

Bei einer Untersuchung über die Wirkung von Zirkonium auf die mechanischen Eigenschaften unlegierter Baustähle, ähnlich der Stahlsorten St 52-3, wurde nach einer Glühung zwischen 860 bis 900 °C (Normalglühung) bei Anwesenheit von Zirkonium eine Abnahme der Menge an ausgeschiedenem Aluminiumnitrid beobachtet, die sich in einer Zunahme der Kornwachstumsneigung äußerte. Proben, die zwischen 860 und 900 °C geglüht wurden, zeigten dementsprechend mit steigendem Zirkonium-Gehalt Anteile von größerem Feinkorn. Diese Erscheinung ist jedoch wegen der Absenkung der Festigkeitseigenschaften nach dem Normalglühen der Baustähle als negativ angesehen worden. Eine positive Ausnutzung von grobem ZrN im Hinblick auf eine Vergütung konnte im Rahmen dieser Stahlanalyse nicht erfolgen und wurde auch durch die beschriebenen Untersuchungen nicht nahegelegt. (Thyssen Forschung, 2. Jahrgang, 1970, Heft 1, Seiten 35 bis 41)

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Vergütungsstahls ist darin zu sehen, daß die Härbarkeit ohne wesentliche Änderung der Analysenvorschrift und ohne Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften auf das Niveau der siliziumberuhigten Stähle eingestellt und der Einsatz des wirtschaftlichen Stranggießverfahrens ermöglicht wird.

Ein weiterer Vorteil der Aluminiumberuhigung und Zusatz von Zirkonium bei dem erfindungsgemäßen Vergütungsstahl ist die Sicherstellung der Alterungsbeständigkeit. Herkömmliche Vergütungsstähle weisen freien Stickstoff auf und sind deshalb alterungsanfällig.

Bevorzugt wird der Stahl durch Stranggießen hergestellt.

Nachfolgend werden die Herstellung des erfindungsgemäßen Vergütungsstahls sowie die dabei ermittelten Werte der Austenitkorngröße anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Ferner wird der erfindungsgemäße Stahl mit nicht unter die Erfindung fallenden Vergütungsstählen verglichen.

In einem Sauerstoffaufblasverfahren wurden die Stähle A bis M erschmolzen. Die chemische Zusammensetzung und Austenitkorngröße, ermittelt als Abschreckkorngröße nach DIN 50601, der Stähle zeigt Tafel 1. Die Stähle A bis H fallen unter die Erfindung. Die Stähle I und J, die keinen Zirkoniumzusatz aufweisen, und die Stähle K und L, die einen Al-Gehalt unter 0,010 % aufweisen, und der Stahl M, der ein Zr/N-Verhältnis von kleiner als 7 zeigt, fallen nicht unter die Erfindung.

Es wird deutlich, daß von den Al-haltigen, d.h. gut stranggießfähigen Stählen nur diejenigen mit einem Zr-Zusatz und einem Zr/N-Verhältnis zwischen 7 und 10 eine Austenitkorngröße aufweisen, die für eine gute Härbarkeit erforderlich ist.

Tafel 1

Stahl	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Zr	N	Zr:N	Austenitkorngröße ASTM Nr.
A	0,32	0,32	1,50	0,010	0,010	0,020	0,15	0,041	0,0045	9,1	5
B	0,34	0,28	0,92	0,011	0,012	0,016	0,35	0,052	0,0065	8,0	5
C	0,45	0,35	0,85	0,009	0,006	0,019	1,52	0,060	0,0063	9,5	4
D	0,48	0,32	0,75	0,012	0,008	0,021	0,45	0,049	0,0054	8,0	5,5
E	0,55	0,37	0,64	0,011	0,009	0,017	0,03	0,039	0,0048	8,1	5
F	0,56	0,26	0,68	0,010	0,006	0,018	0,02	0,042	0,0045	9,3	4
G	0,65	0,30	0,72	0,009	0,006	0,022	0,04	0,035	0,0042	8,3	5,5
H	0,75	0,31	0,40	0,012	0,005	0,018	0,02	0,050	0,0054	9,3	4,5
I	0,45	0,28	0,85	0,010	0,010	0,040	0,03	0,0046			11
J	0,48	0,35	0,92	0,011	0,008	0,025	0,15	0,0052			10
K	0,35	0,31	0,65	0,011	0,006	0,004	0,02	0,0050			4,5
L	0,46	0,32	0,70	0,010	0,010	0,003	0,03	0,0060			4
M	0,55	0,32	0,89	0,012	0,007	0,045	0,02	0,023	0,0051	4,5	7,5

Ansprüche

- 5
1. Aluminiumberuhigter Vergütungsstahl mit
0,32 bis 1,0 % Kohlenstoff,
0,20 bis 3,0 % Mangan,
bis 2,0 % Silizium,
max. 0,05 % Phosphor,
max. 0,05 % Schwefel,
0,002 bis 0,008 % Stickstoff,
0,010 bis 0,10 % Aluminium,
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen,
dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl
zusätzlich 0,015 bis 0,08 % Zirkonium enthält,
wobei das Verhältnis von Zirkonium : Stickstoff =
7 : 1 bis 10 : 1 beträgt, und daß die Austenit-
Korngröße nach ASTM 6 oder größer ist (kleinere
ASTM-Kornzahl als 6). 10
2. Vergütungsstahl nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß er
0,41 bis 1,0 % Kohlenstoff,
0,20 bis 2,0 % Mangan,
bis 0,5 % Silizium,
0,002 bis 0,0065 % Stickstoff,
0,015 bis 0,08 % Aluminium,
0,015 bis 0,065 % Zirkonium,
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen,
enthält. 15
3. Vergütungsstahl nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß der Mangan-
Gehalt 0,20 bis 1,20 % beträgt. 20
4. Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche
1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der Mangan-
Gehalt 0,40 bis 1,0 % beträgt. 25
5. Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche
1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich
0,05 bis 3,5 % Chrom,
0,05 bis 3,5 % Nickel und
0,05 bis 0,5 % Molybdän
einzeln oder zu mehreren enthält. 30
6. Vergütungsstahl nach Anspruch 5,
gekennzeichnet durch Zusätze von
0,05 bis 1,5 % Chrom und
0,05 bis 1,5 % Nickel. 35
7. Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche
1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß er stranggegossen
ist. 40

55

5