

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 296 439
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88109345.4

(51)

Int. Cl. 4: **C22C 38/58 , C22C 33/02**

(22)

Anmeldetag: 11.06.88

(30)

Priorität: 23.06.87 DE 3720605

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.88 Patentblatt 88/52

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: TRW THOMPSON GMBH

D-3013 Barsinghausen 1(DE)

(72)

Erfinder: Weintz, Richard, Dr., Dipl.-Ing.
Ringstrasse 17
D-7713 Hüfingen(DE)

(74)

Vertreter: Arendt, Helmut, Dipl.-Ing.
Hubertusstrasse 2
D-3000 Hannover 1(DE)

(54)

Austenitischer Stahl für Gaswechselventile von Verbrennungsmotoren.

(57)

Zur Herstellung von Gaswechselventilen für Verbrennungsmotoren wird eine Stahllegierung vorgeschlagen, deren Eigenschaften durch Wärmeeinwirkungen, insbesondere durch die thermischen Beanspruchungen des Motors, kaum veränderbar sind. Ein solcher Stahl zeichnet sich durch folgende Legierungszusätze in Masseprozenten aus:

Kohlenstoff	0,03 - 0,70
Silicium	0,50 max.
Mangan	8,00 - 16,00
Chrom	24,00 - 32,00
Nickel	8,00 - 16,00
Molybdän	2,00 - 5,00
Niob/Tantal	1,5 - 4,00
Vanadium	0,3 max.
Stickstoff	0,30 - 0,70

EP 0 296 439 A2

Austenitischer Stahl für Gaswechselventile von Verbrennungsmotoren

Die Erfindung betrifft einen austenitischen, hochfesten und heißkorrosionsbeständigen Stahl für Gaswechselventile von Verbrennungsmotoren.

Die Verwendung von austenitischen Stählen zur Herstellung von Gaswechselventilen mit Chrom, Nickel und Mangan sowie Gehalten an Wolfram, Molybdän und Vanadium oder mit Anteilen von Niob/Tantal, Titan, Aluminium und Cer sowie entsprechenden Gehalten an Kohlenstoff und Stickstoff ist an sich bekannt und wird durch zahlreiche Schutzrechte belegt. Nur beispielsweise seien folgende Vorveröffentlichungen genannt:

DE-PS	9 34 836
DE-AS	10 44 131
10 AT-PS	2 66 900
US-PS	24 96 245
US-PS	24 95 731
US-PS	26 03 738
US-PS	26 57 130
15 US-PS	26 71 726
US-PS	28 39 391
DE-PS	25 35 516
US-Reissue-PS	24 431

Bekannt ist auch die pulvermetallurgische Herstellung von austenitischen Stählen. Beispielsweise wird auf die Druckschrift "Pulvermetallurgisch hergestellte Produkte in Edelstahl-Rostfrei" der Fa. Avesta Nyby, Torshälla, Schweden hingewiesen.

Es ist ferner bekannt, daß es über die Pulvermetallurgie gelingt, sehr hochlegierte Stähle herzustellen, die wegen ihres Legierungsaufbaues auf konventionellem Wege über Blockguß, Schmieden und Walzen nur schwierig und mit geringem Ausbringen oder gar nicht mehr herstellbar sind.

Die Pulvermetallurgie bietet die Möglichkeit, diese hochlegierten Werkstoffe als verdüstertes Pulver kalt zu kompaktieren und anschließend beim Heiß-Fließpressen zu Stäben mit nahezu Fertigabmessungen zu extrudieren.

Gemeinsam ist den ausscheidungshärtbaren, hochwarmfesten, heißkorrosionsbeständigen Ventilstählen mit Gehalten an Kohlenstoff, Stickstoff, Chrom, Nickel und Mangan sowie möglicherweise an Wolfram, Molybdän und Vanadium oder auch zusätzlich Niob/Tantal, Titan, Aluminium und Cer, daß deren verbesserte mechanische Eigenschaften nur durch eine Wärmebehandlung zum Ausscheidungshärten erreichbar sind, wobei im allgemeinen eine Optimierung der mechanischen Festigkeitswerte dann erzielt wird, wenn vor dem Ausscheidungshärten lösungsgeglüht wird.

Die durch die meist sehr teuren Wärmebehandlungen eingestellten optimierten Eigenschaften, bewegen sich jedoch außerhalb der thermodynamischen Lösungsgleichgewichte der herkömmlichen Stähle, so daß sich deren mechanische Eigenschaften mit der Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht wieder verschlechtern. Die durch Wärmebehandlung erzeugten Eigenschaften besitzen somit eine nur temporäre Lebensdauer, wenn die Temperaturen und Zeiten während des Motorbetriebs zu einem Fortschreiten der Ausscheidungsreaktionen führen, was für die hohen Beanspruchungen der Ventile in den modernen, verbrauchsarmen Verbrennungsmotoren in aller Regel zutrifft.

Auch die korrosionschemischen Eigenschaften der vorerwähnten ausscheidungshärtbaren Ventilstähle werden mit dem Lösungsglühen optimiert, weil erst hierdurch der für den Korrosionsschutz erforderliche hohe Chromgehalt in der Matrix in feste Lösung geht. Beim Ausscheidungshärten von während der Produktion lösungsgeglühten Ventilen, entweder unmittelbar während der Herstellung oder später während des Motorbetriebs, verschlechtern sich die Heißkorrosionseigenschaften, weil dann vorzugsweise Chrom in den Präzipitaten und den schließlich koagulierenden Ausscheidungen fixiert und der Legierung als korrosionsschützendes Element entzogen wird.

Je nach der Höhe der thermischen Belastung im Motor nähern sich also die mit großem Aufwand durch Lösungsglühen und Ausscheidungshärten wärmebehandelten Stähle mehr oder weniger schnell und vollständig und in aller Regel unkontrolliert dem thermodynamischen Lösungsgleichgewicht, das dem Überalterungszustand des jeweiligen Stahls entspricht. In diesem Zustand werden die durch Lösungsglühen und Ausscheidungshärten gebildeten festigkeitssteigernden Ausscheidungen als Präzipitate so weitgehend überaltert, daß die grob koagulierten Ausscheidungen dann nicht mehr zur Festigkeitssteigerung beitragen können und auch die Beständigkeit dieser Stähle gegen Heißkorrosion verschlechtern.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine Stahllegie-

rung der einleitend genannten Art zu schaffen, deren Eigenschaften sich durch Wärmeeinwirkungen, insbesondere durch die thermischen Beanspruchungen des Motors, kaum verändern lassen.

Die Lösung der Erfindungsaufgabe zeichnet sich durch einen Stahl mit folgenden Legierungszusätzen in Masse-Prozenten aus:

5	Kohlenstoff	0,30 - 0,70
	Silicium	0,50 max.
	Mangan	8,00 - 16,00
	Chrom	24,00 - 32,00
	Nickel	8,00 - 16,00
10	Molybdän	2,00 - 5,00
	Niob/Tantal	1,5 - 4,00
	Vanadium	0,3 max.
	Stickstoff	0,30 - 0,70

Wenngleich erwartet werden mußte, daß ein Stahl innerhalb der Grenzen dieses Zusammensetzungsbe-
 15 reiches auf konventionellem Wege über Blockguß, Schmieden und Walzen schwierig herstellbar ist, so war insgesamt nicht davon auszugehen, daß der erfindungsgemäß vorgeschlagene Ventilstahl ganz spezielle Eigenschaften und Vorteile besitzen würde. So wurde festgestellt, daß sich sein Verhalten durch Wärmeeinwirkungen nur sehr wenig verändern läßt; denn weder durch Lösungsglühen und Ausscheidungshärten, noch durch thermische Beanspruchungen im Motor konnten seine Eigenschaften mehr als nur unerheblich
 20 beeinflußt werden. Das bedeutet einen erheblichen praktischen Vorteil. Aus diesem Stahl hergestellte Gaswechselventile können nämlich ohne Wärmebehandlungen, wie Lösungsglühen und/oder Ausscheidungshärten ohne Bedenken verwendet werden.

Weitere, die Erfindung vorteilhaft ergänzende Maßnahmen sind in den Unteransprüchen enthalten.

Der Stahl mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung und pulvermetallurgisch hergestellt, besitzt ohne
 25 Wärmebehandlung praktisch unveränderlich stabile mechanische Eigenschaften bei allen im Motor zu erwartenden thermischen Beanspruchungen. Außerdem wird auch seine überlegene Korrosionsbeständigkeit nicht erst durch die Wärmebehandlung Lösungsglühen erzeugt, sondern ist ohne diese und andere Wärmebehandlungen bereits auf Grund des vorteilhaften Legierungsaufbaues und der homogenen Verteilung der Legierungselemente infolge der äußerst feinkörnigen Struktur durch die pulvermetallurgische
 30 Herstellung vorgegeben. Die gute Korrosionsbeständigkeit wird also durch die thermischen Beanspruchungen im Motor nicht beeinflußt, was bisher nicht als erreichbar galt. Nachteile wirtschaftlicher Art, die die erforderlichen Wärmebehandlungen bei den üblichen Stählen verursachen, werden bei dem erfindungsgemäßen Stahl vermieden.

Darüber hinaus besitzt der nach der Erfindung hergestellte Stahl ohne eine Wärmebehandlung
 35 Warmfestigkeits- und Verschleißigenschaften, die zum Teil auf den hohen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt, aber auch auf die erwähnte legierungstechnische Matrixverfestigung zurückzuführen sind und offenbar durch das Feinkorn und die außerordentlich feine Carbid- und Nitrid-Verteilung unterstützt werden. Der hohe Carbid- und Carbonitridanteil im Feingefüge der in feinsten Verteilung vorliegt, führt trotz einer fehlenden festigkeitssteigernden Wärmebehandlung zu einem so hohen Verschleißwiderstand am abrasiv belasteten
 40 Ventilsitz, daß dieser Stahl besonders dazu geeignet erscheint, für am Ventilsitz ungepanzerter Gaswechselventile für Dieselmotoren, und zwar für Ein- und Auslaßventile, eingesetzt zu werden.

Von besonderer Bedeutung ist, daß gleichzeitig die korrosionschemischen Eigenschaften durch den vorgeschlagenen Legierungsaufbau in Verbindung mit der pulvermetallurgischen Herstellung trotz fehlendem Lösungsglühen optimiert werden konnten. Damit ist es gelungen, bei sehr guten mechanischen Eigen-
 45 schaften einen Stahl mit sehr niedrigen Korrosionsraten sowohl bei oxidativem als auch bei einem Angriff in schwefelhaltiger Atmosphäre zu realisieren. Bei den erwähnten vorbekannten Stählen mit ähnlichem Legierungsaufbau konnten entweder hohe Festigkeitseigenschaften durch Lösungsglühen und Ausscheidungshärten bei nur mäßigen Heißkorrosionseigenschaften realisiert werden oder eine hohe Heißkorrosionsfestigkeit war nur auf Kosten der mechanischen Festigkeit möglich. Das heißt, daß sich bei den
 50 vorbekannten Stählen der erwähnten Legierungsgruppe beide Eigenschaften zur gleichen Zeit bislang weitgehend ausgeschlossen haben.

In den nachstehenden Tabellen sind Festigkeitseigenschaften sowie Korrosionsraten des erfindungsgemäßen Stahls bei oxidativem Angriff den entsprechenden Werten vorbekannter Stähle mit ähnlichem Legierungsaufbau gegenübergestellt. Das gewählte Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Stahls
 55 hatte folgende chemische Zusammensetzung in Masse-Prozenten:

C	0,53
Si	0,40
Mn	9,9

Cr	24,6
Ni	9,6
Mo	3,03
V	0,05
5 Nb	1,97
N	0,50

10

Gewichtsverlust in g/dm ² durch Korrosionsangriff an Luft		
Behandlung	Erfindungsgemäße Legierung	Bekannte Legierung z.B. 1.4785
750 ° C / 500 h	0,12	0,41
850 ° C / 500 h	0,60	2,83
15 950 ° C / 500 h	14,50	totaler Verlust der Proben durch Oxidation

20

Gewichtsverlust in g/dm ² durch Schwefel-Korrosion		
Behandlung	Erfindungsgemäße Legierung	Bekannte Legierung z. B. 1.4785
25 870 ° C / 80 h	2,69	6,80

25

30

35

40

45

50

55

Eigenschaften bei RT	Behandlung	Erfindungsgemäße Legierung	Bekannte Legierung z. B. 1.4785
Kerbschlagzähigkeit [J/cm ²]	Lösungsglühen: 1180 ° C, 30'	50	40
	LG + 2 h 760 ° C	≥ 38	3,5
	LG + 2 h 800 ° C	28	< 3
	LG + 100 h 800 ° C	19	< 2
	ohne Lösungsglühen	48	< 2 *
	2 h 760 ° C	42	< 2 *
	2 h 800 ° C	39	< 2 *
Härte HB 2,5/187,5	100 h 800 ° C	16	< 2 *
	Lösungsglühen: 1180 ° C, 30'	347	310
	LG + 4 h 760 ° C	342	400
	LG + 4 h 800 ° C	340	355
	ohne Lösungsglühen	350	> 400 *
Zugfestigkeit Rm [N/mm ²]	4 h 760 ° C	342	> 400 *
	4 h 800 ° C	335	> 400 *
	Lösungsglühen: 1180 ° C, 30'	1100	1000
	LG + 4 h 760 ° C	1100	1350
	LG + 20 h 760 ° C	1100	1050
	ohne Lösungsglühen	1150	> 1350 *
	4 h 760 ° C	1200	> 1350 *
	20 h 760 ° C	1200	> 1100

* Der bekannte Werkstoff z. B. 1.4785 läßt sich im nicht lösungsgeglühten Zustand nicht verarbeiten.

Ansprüche

1. Austenitischer, hochfester und heißkorrosionsbeständiger Stahl für Gaswechselventile für Verbrennungsmotoren, dadurch gekennzeichnet, daß er auf pulvermetallurgischem Wege mit folgender chemischen Zusammensetzung in Masse-Prozenten hergestellt ist:
- 5 Kohlenstoff 0,30 bis 0,70
 Silicium 0,50 max.
 Mangan 8,00 bis 16,00
 Chrom 24,00 bis 32,00
 10 Nickel 8,00 bis 16,00
 Molybdän 2,00 bis 5,00
 Niob/Tantal 1,50 bis 4,00
 Vanadium 0,30 max.
 Stickstoff 0,30 bis 0,70
- 15 2. Austenitischer Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte in ihrer Summe mindestens 1,10 Masse-Prozent betragen.
3. Austenitischer Stahl nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sein Mindest-Chromgehalt so bemessen ist, daß er aus dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt nach folgender Beziehung zu ermitteln ist:
- 20 $\% \text{ Cr} \geq 15 + \% \text{ C} \times 15 + \% \text{ N} \times 3,5$
4. Austenitischer Stahl nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Siliciumgehalt von maximal 0,50 Masse-Prozent besitzt.
5. Austenitischer Stahl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er zusammen oder einzeln bis 2,5 Masse-Prozent der Legierungselemente Cer, Aluminium und Titan
- 25 enthält.

30

35

40

45

50

55