

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 353 699
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89114150.9

51 Int. Cl.4: **C21D 1/76 , C21D 6/00**

22 Anmeldetag: 01.08.89

30 Priorität: 05.08.88 DE 3826729

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.90 Patentblatt 90/06

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: **Krauss-Maffei Aktiengesellschaft**
Krauss-Maffei-Strasse 2
D-8000 München 50(DE)

72 Erfinder: **Heyer, Hans, Dr.-Ing.**
Nördliche Auffahrtsallee 18
D-8000 München 19(DE)

54 **Verfahren zur Wärmebehandlung eines hochlegierten Chromstahls.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines hochlegierten Chromstahls mit einem Cr-Gehalt von mehr als 12 Gewichts-% und verschwindendem C-Gehalt bei Temperaturen über 950° C. Um eine Anreicherung von Chromoxid an der Oberfläche und die Bildung extrem harter Oberflächenschichten bei der Wärmebehandlung zu vermeiden, soll die Wärmebehandlung in einer wasserstoffhaltigen, im wesentlichen sauerstofffreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

EP 0 353 699 A1

Verfahren zur Wärmebehandlung eines hochlegierten Chromstahls

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines hochlegierten Chromstahls mit einem Cr-Gehalt von mehr als 12 Gewichts-% und verschwindendem C-Gehalt bei Temperaturen über 950 °C.

Hochlegierte Chromstähle, zu denen auch ein Stahl mit der Bezeichnung G-X 5 CrNi 13.4 gehört, werden unter anderem auch für die Herstellung von Wasserturbinen eingesetzt. Sie zeichnen sich durch ein
 5 gutes Verhältnis von Festigkeit zu Zähigkeit so wie außerdem durch gute Schweißbarkeit aus. Der Kohlenstoffgehalt des genannten Stahles liegt bei 0,05 Gewichts-% C. Um die Schweißbarkeit oder die Zähigkeit zu verbessern, bemüht man sich jedoch, deren Kohlenstoffgehalt zu reduzieren. Kohlenstoffgehalte von 0,02 Gewichts-% C und weniger werden angestrebt.

Bei derartigen hochlegierten Chromstählen entsteht nach dem Gießen, Erstarren und Abkühlen eines
 10 Gußstücks oder nach dem Verformen eines Schmiedestücks je nach Wanddicke eine grobkörnige perlitisch-martensitische Gefügestruktur hoher Härte, jedoch niedriger Verformbarkeit. Deswegen werden diese Stähle einem Umwandlungs- und Lösungsglühen im Temperaturbereich des Gamma-Mischkristalls (Austenit) bei Temperaturen über 950 °C unterworfen. Dabei entsteht ein feinkörniges martensitisches Glühgefüge mit guten Verformungseigenschaften. An der Oberfläche entsteht durch sogenannte äußere
 15 Oxidation eine Zunderschicht, die im wesentlichen aus Fe_3O_4 besteht, weil das Chrom aus dieser Zone während der Wärmebehandlung in eine innere Wandschicht wandert. Die Zunderschicht läßt sich verhältnismäßig leicht durch Sandstrahlen entfernen. Gleichzeitig entsteht aber auch durch sogenannte innere Oxidation eine innere Randschicht mit erhöhtem Chromoxidanteil wobei der Chromanteil bei dem eingangs genannten Stahl 25 % und mehr betragen kann.

Aufgrund des hohen Chromoxidanteils in der inneren Randschicht besitzt diese Randschicht eine Härte, die in der Größenordnung von 1000 HV liegen kann, während die Härte des Grundwerkstoffs bei etwa 250 HV. Die Dicke dieser inneren Randschicht beträgt inzwischen 0,5 und 1 mm. Sie muß abgetragen werden. Das ist nur möglich mit Hilfe extrem harter Schleif- oder Bearbeitungswerkzeuge. Beim Schleifen fällt ein Schleifstaub mit hohem Chromoxidgehalt an, dessen Beseitigung erhebliche Probleme bereitet.

Grundsätzlich ist es bekannte Metalle einer Wärmebehandlung unter Schutzgas zu unterziehen. Zum Beispiel werden Drahtcoils in einer Argonatmosphäre normalisiert.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung so zu führen, daß eine Anreicherung von Chromoxid an der Oberfläche und die Bildung extrem harter Oberflächenschichten vermieden wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Wärmebehandlung in einer wasserstoffhaltigen, im wesentlichen sauerstofffreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Bei Sauerstofffreiheit der Schutzgasatmosphäre wirkt mehr Wasserstoff als reduzierendes Element, welches die Oxide des Werkstoffs insbesondere im Oberflächenbereich reduziert, und das trotz der Wanderung von Chrom nach innen. Denn dieses nach innen wandernde Chrom reichert sich im oberflächennahen Bereich als metallisches Chrom an.
 35 Chromoxid wird nicht gebildet. Deswegen besitzt das Werkstück nach der Wärmebehandlung (Lösungsglühen) eine mit üblichen Mitteln zu bearbeitende Oberfläche. Die bei einer Schleifbearbeitung anfallenden Schleifstäube besitzen einen wesentlich geringeren Chromoxidgehalt, so daß ihre Beseitigung unproblematisch ist.

Besonders günstig läßt sich das Verfahren durchführen, wenn die Wärmebehandlung mit einem
 40 Formiergas durchgeführt wird, das bis zu 5 Gewichts-% H_2 sowie im übrigen bis auf Verunreinigungen N_2 enthält. Ein solches Formiergas ist explosionsicher.

Die Wärmebehandlung eines Stahles mit der Bezeichnung G-X5 CrNi 13.4 sollte bei Temperaturen von ca. 1050 °C durchgeführt werden.

Die Abkühlung des Werkstoffs aus der Wärmebehandlung kann in der Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Dabei entsteht keine äußere Zunderschicht, sondern lediglich die Anreicherung der oberflächennahen Schichten mit metallischem Chrom.

Man kann den Stahl nach der Wärmebehandlung aber auch in Luft abkühlen, z. B. im Luftsturz. Dabei entsteht eine äußere Zunderschicht, die im wesentlichen Fe_3O_4 enthält, wobei das Chrom dieser äußeren Zunderschicht wiederum nach innen wandert und sich dort als im wesentlichen metallisches Chrom
 50 anreichert. Wegen der kurzzeitigen Luftabkühlung entsteht zwar etwas Chromoxid, das jedoch für eine anschließende Bearbeitung unschädlich ist.

Im Anschluß an die Abkühlung kann der Stahl wie üblich bei einer Temperatur von ca. 620 °C angelassen werden, ohne daß in den oberflächennahen Bereichen Gefügeänderungen zu erwarten sind.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel

Aus einem Stahl mit der Bezeichnung G-X 5 CrNi 13.4 mit der Richtanalyse

5

10

15

Element	Gewichts-%
C	0,023
Si	0,26
Mn	0,39
P	0,016
S	0,006
Cr	12,1
Mo	0,47
Ni	3,89
Al	0,022
Rest Fe	

20 Es wird ein Gußstück hergestellt, das anschließend einer Wärmebehandlung (Lösungsglühen) unterzogen wird. Die Wärmebehandlung wird bei einer Temperatur von 1050 °C und einer Haltezeit von ca. 15 h in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Schutzgasatmosphäre besteht aus einem Formiergas, welches 5 Gewichts-% H₂ und ca. 95 Gewichts-% N₂ sowie übliche Verunreinigungen enthält. Nach der Wärmebehandlung läßt man das Werkstück in der Schutzgasatmosphäre abkühlen. Die Abkühlung bis auf 25 ca. 600 °C dauert etwa 1,5 h. Nach weiterer Abkühlung des Werkstücks auf ca. 100 °C wird das Werkstück in der Schutzgasatmosphäre auf eine Temperatur von ca. 620 °C angelassen. Die Abkühlung erfolgt wiederum in der Schutzgasatmosphäre. Das abgekühlte Werkstück besitzt in Bereichen, die vorher metallisch blank bearbeitet worden waren, keine äußere Zunderschicht. Unter der Oberfläche beobachtet man eine Anreicherung von metallischem Chrom, die durch Diffusion des metallischen Chroms aus der oberflächennahen Schicht nach innen entstanden ist. Denn die Oberfläche des Werkstücks läßt sich mit 30 Werkzeugen bearbeiten, die den Eigenschaften des Grundwerkstoffs angepaßt sind.

Beispiel 2

35

40

Ein Werkstück aus dem im Beispiel 1 beschriebenen Stahl wird der gleichen Wärmebehandlung in Schutzgasatmosphäre unterzogen. Die Abkühlung erfolgt in Luft, insbesondere im Luftsturz. Das Anlassen auf ca. 620 °C und die nachfolgende Abkühlung erfolgen in einer üblichen Ofenatmosphäre. Während des Luftsturzes bildet sich am Werkstück eine äußere Zunderschicht, die im wesentlichen aus Fe₃O₄ besteht. Das ursprünglich in dieser Zunderschicht enthaltene Chrom ist nach innen gewandert und hat sich dort im wesentlichen als metallisches Chrom angereichert. Beim Luftsturz hat sich eine sehr dünne Chromoxidschicht gebildet, die jedoch die spätere Oberflächenbearbeitung des Werkstücks nur unwesentlich erschwert.

45

Ansprüche

50

55

1. Verfahren zur Wärmebehandlung eines hochlegierten Chromstahls mit einem Cr-Gehalt von mehr als 12 Gewichts-% und verschwindendem C-Gehalt bei Temperaturen über 950 °C dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer wasserstoffhaltigen, im wesentlichen sauerstofffreien Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung mit einem Formiergas durchgeführt wird, das bis zu 5 Gewichts-% H₂ sowie im übrigen bis auf Verunreinigungen N₂ enthält.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung eines Stahles G-X 5 CrNi 13.4 bei Temperaturen von ca. 1050 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl nach der Wärmebehandlung in der Schutzgasatmosphäre abgekühlt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl nach der Wärmebehandlung in Luft abgekühlt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl nach der Abkühlung in der Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 620 ° C angelassen und abgekühlt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	STEEL IN THE USSR Band 13, Nr. 8, August 1983, Seiten 353,354, London, GB; M. BRUNZEL et al.: "Optimization of protective atmospheres for heat treatment of corrosion, resistant steels" * Tabelle 1 * ---	1	C 21 D 1/76 C 21 D 6/00
A	HçRTEREI-TECHNISCHE MITTEILUNGEN Band 40, Nr. 5, September-Oktober 1985, Seiten 223-228, München, D; C. BEGUIN et al.: "Wirkung der Gasatmosphären auf das Gefüge verschiedener Werkzeugstähle" * Tabellen 2,3 * ---	1	
A	DE-A-1 932 382 (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORP.) * Anspruch 1 * ---	1	
A	GB-A-1 577 179 (BOC LTD.) * Anspruch 6 * ---	1	
A	K.ROESCH et al.: "STAHLGUSS" 2. Auflage, Verlag Stahleisen mbH, 1982, Düsseldorf, D * Seiten 112,113 * ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	AT-B- 169 553 (R. HçMMERLE) * Anspruch * -----	1	C 21 D 1/76 C 21 D 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 30-10-1989	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			