

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 307 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 38/44**

(21) Anmeldenummer: **96117637.7**

(22) Anmeldetag: **04.11.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR LI

(72) Erfinder: **Hausch, Gernot, Dr.**
63505 Langenselbold (DE)

(30) Priorität: **09.11.1995 DE 29517799 U**

(74) Vertreter: **Fuchs, Franz-Josef, Dr.-Ing.**
Postfach 22 13 17
80503 München (DE)

(71) Anmelder: **Vacuumschmelze GmbH**
63450 Hanau (DE)

(54) **Hochfeste korrosionsbeständige Maraging-Legierung**

(57) Insbesondere zur Herstellung von Federelementen hoher Korrosionsbeständigkeit und hoher Härte lassen sich FeNiCr-Legierungen nach Aushärtung verwenden, wenn man diesen neben anderen Elementen eine Kombination von Mo + 1/2 W im Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% und Beryllium im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-% zusetzt. Die Legierung enthält auch von 6 bis 9 Gew.-% Ni, von 11 bis 15 Gew.-% Cr, je von 0 bis 6 Gew.-% Co und Cu, je von 0 bis 1 Gew.-% Ti, Nb, Al, Si, Mn, V von 0 bis 0,1 Gew.-% eines oder mehrerer der seltenen Erden bzw. Mischmetall, von 0 bis 0,1% C+N und den Rest Fe.

EP 0 773 307 A1

Beschreibung

Die Neuerung betrifft eine durch Wärmebehandlung aushärtbare korrosionsbeständige Maraging-Legierung, die außer Eisen zur Erzielung hoher Festigkeit, hoher Härte, hoher Biegezugfestigkeit, hoher Wärme- und Relaxationsbeständigkeit Nickel, Chrom und Molybdän und/oder Wolfram enthält und zusätzlich weitere, die Aushärtung verbessernde Elemente enthalten kann.

Derartige korrosionsbeständige Maraging-Legierungen sind beispielsweise in der Zeitschrift DEW Techn. Berichte 1973, S. 157 beschrieben. Es werden hier Legierungen mit 11,4 Gew.-% Chrom, 2,0 Gew.-% Molybdän, 7,9 Gew.-% Nickel, 5,3 Gew.-% Kobalt, 1,07 Gew.-% Titan, 0,007 Gew.-% Kohlenstoff, Rest Eisen verwendet und durch eine Wärmebehandlung gehärtet. Die Gehalte an Nickel, Kobalt, Chrom und Molybdän sind so abgestimmt, daß bei der Abkühlung von hohen Temperaturen eine Martensitumwandlung erfolgt, so daß ein sogenannter korrosionsbeständiger Maraging-Stahl entsteht.

Aufgabe der Neuerung ist es, eine Legierung vorzuschlagen, die gleichzeitig eine hohe Korrosionsbeständigkeit, eine hohe Festigkeit und eine Härte über 550 HV aufweist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Legierung entsprechend dem Kennzeichen des Schutzanspruchs 1 gelöst. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß man nach dem Aushärten eine hohe Härte über 550 HV bei bestehender Korrosionsbeständigkeit erhält, wenn man als Zusätze die Kombination von Molybdän bzw. Wolfram und Beryllium in bestimmten Mengen vorsieht.

Es ist zwar bereits bekannt, daß bei martensitisch aushärtbaren Stählen eine Verbesserung der Härte nach der Aushärtung erzielt werden kann. Dies geht beispielsweise aus der Zeitschrift METALS and MATERIALS, 1971, S. 99-105 hervor. Hier wird bei Stählen, die Chrom und Nickel enthalten, Beryllium allein oder in Kombination mit Titan hinzugesetzt. Diese bekannten Legierungen erreichen jedoch nach Aushärtung nur eine maximale Vickershärte von ca. 510 bzw. 51 HRC nach Rockwell.

Eine höhere Härte läßt sich aber überraschenderweise erreichen, wenn man eine FeNiCr(Mo, W) - Legierung mit gegebenenfalls weiteren Elementen, wie Co, Ti, Nb, Cu, Al, Mn, Si, V sowie Seltenen Erden oder Mischmetall verwendet und zusätzlich zu dem vorhandenen Molybdän bzw. Wolfram, Be mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% zusetzt. Hier wird nach Aushärtung aus dem lösungsgelöhten Zustand eine Vickershärte von größer als 550 HV erreicht.

Beispielsweise wurde die Legierung

Fe-8Ni-12Cr-5Mo-0,25Be-0,25Ti folgendermaßen behandelt: Nach dem Warmwalzen im Bereich 1000 - 1100 °C und Lösungsglühen im Bereich 1000 - 1100 °C, gefolgt von Abschrecken auf Raumtemperatur bzw.

Ofenabkühlung auf Raumtemperatur erreicht sie folgende Eigenschaften:

Härte	350 HV
Festigkeit R_m =	1100 MPa
Bruchgrenze R_{po} =	750 MPa
Bruchdehnung (50 mm Meßlänge) =	9 %.

Nach einer Wärmebehandlung von 4 h bei 470 ° wurden folgende Werte gemessen:

Härte	610 HV
Festigkeit R_m =	1960 MPa
Streckgrenze R_{po} =	1850 MPa
Bruchdehnung =	3 % .

Noch höhere Festigkeiten lassen sich erzielen, wenn man den Werkstoff nach der Lösungsglühung und Abkühlung auf Raumtemperatur kaltverformt. Nach 95 %iger Kaltverformung erhält man folgendes:

Härte =	480 HV
Festigkeit R_m =	1800 MPa
Streckgrenze R_{po} =	1720 MPa
Bruchdehnung =	1 % .

Nach einer daran anschließenden Wärmebehandlung von 4 h bei 470 °C ergibt sich:

Härte =	690 HV
Festigkeit =	2350 MPa
Bruchdehnung =	0.2 %.

Patentansprüche

1. Durch Wärmebehandlung aushärtbare korrosionsbeständige Maraging-Legierung, die außer Eisen zur Erzielung hoher Festigkeit, hoher Härte, hoher Biegezugfestigkeit, hoher Wärme- und Relaxationsbeständigkeit Nickel, Chrom und Molybdän und/oder Wolfram enthält und zusätzlich weitere,

die Aushärtung verbessernde Elemente enthalten kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung neben üblichen schmelzbedingten Verunreinigungen anteilig folgende Elemente enthält:

5
 Fe mit 47,4 - 82,4 Gew.-%,
 Ni mit 6 - 9 Gew.-%
 Cr mit 11 - 15 Gew.-%
 Mo + ½ W mit 0,5 - 6 % Gew.-%
 je 0 - 6 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente Co, Cu 10
 je 0 - 1 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente Ti, Nb, Al, Si, Mn, V
 0 - 0,1 Gew.-% eines oder mehrerer der Seltenen Erden bzw. Mischmetall, 15
 C und N mit 0 - 0.1 %

und daß zusätzlich zur Erzielung einer besonders hohen Härte sowohl Be mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% in der Legierung enthalten ist. 20

2. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung außer Fe anteilig folgende Elemente enthält:

25
 Ni 6 - 9 Gew.-%
 Cr 11 - 15 Gew.-%
 Mo + ½ W 0.5 - 6 Gew.-%
 Co 0 - 5 Gew.-%
 Ti, Nb, Al, Si, V, Mn mit je 0 - 0,5 Gew.-% 30
 Cu mit 0 - 4 Gew.-%
 C und N mit 0 - 0.05 Gew.-%
 sowie eines oder mehrere der Seltenen Erden bzw. Mischmetallen mit 0 bis 0,05 Gew.-% und Be mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% einschließlich üblicher Verunreinigungen. 35

3. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aushärtung durch eine Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 400 bis 550 °C während 0,25 bis 10 h vorgenommen wird. 40

4. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung im Temperaturbereich von 850 bis 1100 °C lösungsgeglüht wird und zur Aushärtung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt bzw. abgeschreckt wird. 45

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung nach der Lösungsglühtung kaltverformt wird. 50

6. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 oder 2 als Federwerkstoff ohne korrosionshemmende Beschichtung in korrosionsanfälliger Umgebung. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7637

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 7537 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-61622 XP002024139 & SU-A-427 089 (SHPITSBERG) , 27.März 1975 * Tabelle * * Zusammenfassung * ---	1-3	C22C38/44
X	EP-A-0 210 035 (DAIDO STEEL CO LTD) 28.Januar 1987 * Seite 1, Z.1-7; Seite 8, Z.18 - Seite 9, Z.19; Anspruch 3 * ---	1-9	
X	DATABASE WPI Week 7510 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-16755 XP002024140 & JP-A-49 119 814 (HITACHI LTD) , 15.November 1974 * Tabelle 1; Abb.1 * * Zusammenfassung * ---	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C
X	DATABASE WPI Week 8614 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-093248 XP002024141 & SU-A-1 180 399 (STRUG ET AL) , 27.März 1984 * Tabelle 1 * * Zusammenfassung * --- -/--	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	30.Januar 1997	Bjoerk, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7637

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	DEW-TECHNISCHE BERICHTE, Bd. 13, Nr. 3, 1973, Seiten 157-163, XP000650448 ENGINEER S. UND VON DEN STEINEN A.: "Technologische Eigenschaften des nichtrostenden martensit-aushärtenden Stahles DEW-Vakumelt-Ultrafort 403" * Zusammenfassung *	1-9	
A,D	--- METALS AND MATERIALS, Bd. 5, Nr. 3, März 1971, Seiten 99-105, XP000650458 KNIGHT R.F. AND CONTRACTOR G.P.: "Properties of a series of beryllium-bearing stainless maraging steels" * Tabellen 1 und 3; Abb.3 *	1-8	
A	DE-A-15 58 508 (INTERNATIONAL NICKEL LTD.) 9. April 1970 * Tabelle 1; Anspruch 1 *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
E	--- DATABASE WPI Week 9621 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-205961 XP002024142 & JP-A-08 074 004 (JAPAN STEEL WORKS) , 19. März 1996 * Beispiele 1-3 * * Zusammenfassung *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 30. Januar 1997	Prüfer Bjoerk, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)