

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 255 873 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.06.2006 Patentblatt 2006/25

(51) Int Cl.:
C22C 38/50 (2006.01) **C22C 38/52** (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) **C21D 6/02** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01901158.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/000498

(22) Anmeldetag: **17.01.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/053556 (26.07.2001 Gazette 2001/30)

(54) **FEDERSTAHL VOM MARAGING-TYP**

MARAGING TYPE SPRING STEEL

ACIER A RESSORTS DE TYPE ACIER VIEILLI THERMIQUEMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **17.01.2000 DE 10001650**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.2002 Patentblatt 2002/46

(73) Patentinhaber: **Vacuumschmelze GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **WEBER, Hartwin**
63450 Hanau (DE)
• **DÖRING, Waldemar**
63594 Hasselroth (DE)
• **HAUSCH, Gernot**
63505 Langenselbold (DE)

(74) Vertreter: **Schmuckermaier, Bernhard**
PAe Westphal, Mussgnug & Partner,
Mozartstrasse 8
80336 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 773 307

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197510**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M,
Page 27, AN 1975-16755W [10] XP002165890 -&
JP 49 119814 A (HITACHI LTD), 15. November
1974 (1974-11-15) in der Anmeldung erwähnt
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no.**
07, 31. Juli 1996 (1996-07-31) -& JP 08 074004 A
(JAPAN STEEL WORKS LTD:THE), 19. März 1996
(1996-03-19)
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 16, 20. April**
1970 (1970-04-20) Columbus, Ohio, US; abstract
no. 81908, CRAWFORD, W. M. ET AL: "Effects of
beryllium and titanium as hardening elements in
a chromium-nickel stainless maraging steel"
XP002165888 & J. IRON STEEL INST., LONDON
(1969), 207(PT. 12), 1642-4 , 1969,
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, no. 14, 5. April**
1971 (1971-04-05) Columbus, Ohio, US; abstract
no. 66783, KNIGHT, RONALD F. ET AL: "Alloy
design of stainless maraging steels"
XP002165889 & METALS MATER. (1970), 4(10),
417-20 , 1970,
- **KNIGHT R F ET AL: "PROPERTIES OF A SERIES**
OF BERYLLIUM-BEARING STAINLESS
MARAGING STEELS" METALS AND MATERIALS,
GB,METALS SOCIETY, LONDON, Bd. 5, Nr. 3, 1.
März 1971 (1971-03-01), Seiten 99-103,105,
XP000650458 ISSN: 0026-0940

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

EP 1 255 873 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen hochfesten, aushärtbaren, korrosionsbeständigen Federstahl vom Maraging-Typ.

[0002] Dabei handelt es sich um im lösungsgeglühten Zustand vollständig martensitische Legierungen, die durch eine Wärmebehandlung aushärtbar sind. Diese Legierungen weisen eine gute isotrope Umformbarkeit vor dem Aushärten aus. Nach dem Aushärten weisen diese Legierungen sehr hohe Festigkeiten, Härten, Biegezugfestigkeiten sowie Relaxationsbeständigkeiten <300°C auf. Solche Legierungen sind beispielsweise aus der EP 0 773 307 A1 und aus der JP-A-49 119 814 bekannt.

[0003] Diese Federstähle vom Maraging-Typ unterscheiden sich prinzipiell von metastabilen austenitischen bzw. von semiaustenitischen Stählen durch ihre Martensit-Temperatur. Bei den metastabilen austenitischen bzw. semiaustenitischen Federstählen liegt die Martensit-Temperatur ungefähr bei/oder unter Raumtemperatur. Solche metastabilen austenitischen bzw. semiaustenitischen Stähle sind beispielsweise aus der EP 0 210 035 A1 bekannt.

[0004] Die eingangs genannten Stähle benötigen eine erhöhte Kaltverformung, um Verformungsmartensit zu bilden. Sie haben den entscheidenden Nachteil, daß bei der Herstellung von Drähten und Bändern die Duktilität durch die erhöhte Kaltverformung vor der eigentlichen Aushärtung sehr stark reduziert ist. Insbesondere bei der Herstellung von Bändern bildet sich eine sogenannte Verformungstextur aus, die eine isotrope Umformbarkeit verhindert. Unter einer isotropen Umformbarkeit wird hier und im folgenden verstanden, daß eine vergleichbare Umformbarkeit sowohl parallel als auch senkrecht zur Walzrichtung gegeben ist.

[0005] Gerade eine solche isotrope Umformbarkeit ist aber bei der Verwendung von Federstählen für Federelemente, die mehrere Funktionen gleichzeitig erfüllen sollen, zwingend erforderlich.

[0006] Aus der eingangs erwähnten JP-A-49 119 814 ist ein hochfester, korrosionsbeständiger Federstahl bekannt, der Nickel und Chrom im Bereich (2,5; 14), (10,2; 14), (7,3; 18) und (2,5; 18) auf dem (Nickel;-Chrom)-Gewichts.-%-Diagramm enthält mit Rest Eisen. Für die Warmverarbeitung empfiehlt die JP-A-49 119 815 wenigstens eines der Elemente Molybdän, Titan, Kupfer, Wolfram und Zirkon in einem Gesamtanteil von weniger als 0,5 Gew.-%. Zur Aushärtung werden Beryllium-Gehalte größer 0,3 Gew.-% empfohlen. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Verwendung von Beryllium-Gehalten größer 0,3 Gew.-% auch unter Verwendung der gelehnten Titanzusätze die Legierung nicht warm verarbeitet werden konnte.

[0007] Aus der eingangs erwähnten EP 773 307 A1 ist ein hochfester, korrosionsbeständiger Federstahl bekannt, der 6 bis 9 Gew.-% Nickel, 11 bis 15 Gew.-% Chrom, 0 bis 6 Gew.-% Kupfer und Kobalt sowie eine Kombination von Molybdän + 1/2 Wolfram im Bereich von 0,5 bis 6 Gew.-% und Beryllium im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthält. Hier hat sich jedoch gezeigt, daß dieser Werkstoff nicht fertigungssicher ist, weil er fallweise zweiphasig ist, d.h., daß er neben Martensit auch hohe Anteile an Ferrit enthält. Dieser Ferritanteil jedoch führt zu unerwünschten mechanischen Eigenschaften. Zum einen kann ein hoher Ferritanteil bei den o.g. Zusammensetzungen bis zu Werten von 60 % ansteigen und dadurch zu reduzierter Gitterverspannung und damit zu Härteeinbußen vor bzw. nach der Aushärtung führen. Zum anderen kann der Ferrit bei Wärmebehandlungen im ungünstigen Temperaturbereich zwischen Aushärtung und Lösungsglühen in eine spröde Theta-Phase und in Austenit zerfallen, der sich dann beim Abkühlen zu Martensit umwandelt. Dieser Zerfall führt zu großen Einbußen in der Duktilität.

[0008] Des weiteren liegt die Martensit-Temperatur bei den o.g. Zusammensetzungen fallweise zu niedrig, z.B. -40° C. Und selbst bei Zusammensetzungen mit Martensit-Temperaturen, die unter normalen Bedingungen bei ca. 100°C lagen, konnte fallweise eine vollständige Umwandlung des Austenit in Martensit nicht erfolgen. Dabei hat sich erwiesen, daß die Glüh Temperatur und -dauer und die Abschreckgeschwindigkeit kritische Verarbeitungsparameter waren. Dies führt zu sehr starken Härteeinbrüchen im ausgehärteten Zustand und deutlichen Qualitätsschwankungen in der Fertigung.

[0009] Aus der CH-PS 320 815 sind des weiteren Federlegierungen bekannt, die bis zu 25 Gew.-% Chrom und bis zu 20 Gew.-% Nickel enthalten können. Die dort beschriebenen Legierungen können sowohl aus austenitisch, als auch ferritisch als auch martensitisch und auch in den Kombinationen von Austenit, Ferrit und Martensit vorliegen. Mit den dort beschriebenen breiten Legierungsfenstern können in der Regel keine mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine gute, reproduzierbare isotrope Umformbarkeit gewährleistet werden.

[0010] Ferner ist aus der CH-PS 265 255 eine austenitische Superlegierung auf Kobalt-Nickel-Basis bekannt. Die dort beschriebene Kobalt-Nickel-Basislegierung ist mit härtenden Zusätzen aus Beryllium und/oder Titan und/oder Kohlenstoff in Mengen von bis zu 5 Gew.-% versehen. Die dortigen Legierungen sind austenitisch, sodass zu ihrer Aushärtung relativ hohe Berylliumkonzentrationen erforderlich sind, da die Löslichkeit von Beryllium in austenitische Gefüge relativ hoch ist.

[0011] Ferner ist aus der DE-AS 1 186 889 ein Verfahren zur Einstellung von Texturen in ferritischen Legierungen bekannt.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen hochfesten, aushärtbaren, korrosionsbeständigen Federstahl vom Maraging-Typ bereitzustellen, der leicht zu fertigen ist, so daß die hergestellten Stähle keine Qualitätsschwankungen aufweisen.

EP 1 255 873 B1

[0013] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen hochfesten, aushärtbaren, korrosionsbeständigen Federstahl vom Maraging-Typ gelöst, der dadurch gekennzeichnet ist,
- daß der Federstahl im wesentlichen aus

6,0 bis 9,0 Gew.-% Ni 0,1 bis 0,3 Gew.-% Ti
11,0 bis 15,0 Gew.-% Cr 0,2 bis 0,3 Gew.-% Be

Rest Fe
besteht,

- daß der Federstahl eine Martensit-Temperatur $M_S > 130^\circ\text{C}$ aufweist und
- daß der Ferritgehalt des Federstahls $c_{\text{Ferrit}} < 3 \%$ beträgt.

[0014] Zur Veranschaulichung dieser erfindungsgemäßen Legierungsauswahl zeigt die Fig. 6 ein sogenanntes "Schaeffler"-Diagramm.

[0015] Typischerweise können bis zu 50 % des Nickelgehaltes durch Kobalt ersetzt werden und bis zu 35 % des Chromgehaltes durch Molybdän und/oder Wolfram.

[0016] In einer Fortbildung der vorliegenden Erfindung kann der Federstahl bis zu 4 Gew.-% Kupfer enthalten, um die Korrosionsbeständigkeit i.b. gegen Lochfraß noch weiter zu steigern.

[0017] Der Federstahl kann wenigstens eines der Elemente Mangan, Silizium, Aluminium oder Niob in individuellen Anteilen von weniger als 0,5 Gew.-% enthalten.

[0018] Um einen qualitativ hochwertigen Federstahl zu erreichen, weist der erfindungsgemäße Federstahl wenigstens eines der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Wasserstoff oder Sauerstoff in individuellen Anteilen von weniger als 0,1 Gew.-% auf. Werden diese Anteile überschritten, so kommt es zu unerwünschten Karbid-, Borid- oder Nitridausscheidungen, die die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs negativ beeinflussen.

[0019] In einer bevorzugten Ausführung enthält der Federstahl bis zu 0,1 Gew.-% Cer oder Cermischmetall als Desoxidationszusatz.

[0020] Um die Komponenten für die Legierungsschmelze korrekt einzustellen, hat sich ergeben, daß die Martensit-Temperatur, die oberhalb 130°C gemäß der vorliegenden Erfindung liegen muß, durch Gleichung (1) angegeben werden muß:

$$M_S = [629,45 - 16,8 (Cr + 1,2 Mo + 0,6 W) - 24,5 (Ni + 0,15 Co) - 13,2 Mn - 11,2 Si - 670 (C + N)]^\circ\text{C} \quad (1)$$

[0021] Der Ferritanteil muß gemäß Gleichung (2) eingestellt werden in Gew.-%:

$$c_{\text{Ferrit}} = [11,8 Si + 7,92 (Cr + Mo + 1/2 W) + 15,84 Ti - 2,91 Mn - 5,83 (Ni + 0,3 Co) - 174,9 (C + N) - 77,08] \quad (2)$$

[0022] Erfindungsgemäß darf der Ferritgehalt 3 % nicht übersteigen, da es sonst zu spröden Theta-Phasen oder zu großen Härteeinbußen führen kann.

[0023] Ein Vergleich der berechneten zu den ermittelten Werten für die Martensit-Temperatur und den Ferritgehalt ist den Figuren 1 und 2 zu entnehmen. Die in den Figuren 1 und 2 gezeigten Legierungen sind in ihren Zusammensetzungen in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Nr.	Elemente										Ms-T (°C)	Ferrit- Anteil (%)	HV n. Aush.
	Fe	Ni	Cr	Mo	Be	Si	Mn	Ti	N	C			
1	Rest	7,75	12,20	5,00	0,25	0,08	0,22	0,27			114	15	640
2	Rest	7,80	12,20	5,00	0,17	0,08	0,20	0,15			117	8	595
3	Rest	7,00	11,60	5,00	0,24	0,08	0,21	0,30			142	5	640
4	Rest	7,75	11,00	4,50	0,25	0,08	0,20	0,29			143	5	640
5	Rest	7,40	11,60	4,60	0,25	0,08	0,19	0,29			143	11	640

Tabelle fortgesetzt

Nr.	Elemente										Ms-T (°C)	Ferrit- Anteil (%)	HV n. Aush.
	Fe	Ni	Cr	Mo	Be	Si	Mn	Ti	N	C			
6	Rest	7,80	12,20	2,00	0,25	0,08	0,20	0,25			170	0	640
7	Rest	7,80	12,20	0,00	0,25	0,08	0,20	0,25			214	0	640
8	Rest	7,80	13,65	1,15	0,19	0,19	0,29	0,19			172	0	640
9	Rest	7,80	13,95	1,35	0,20	0,38	0,47	0,29	0,024	0,020	132	0	640

[0024] Die Vickers-Härten der in den Figuren 1 und 2 gezeigten Legierungszusammensetzungen erreichten alle Vickers-Härten größer 590 nach einer zweistündigen Wärmebehandlung bei 470°C.

[0025] Die vorliegenden Legierungen werden typischerweise durch Gießen einer Schmelze in einem Tiegel oder Ofen unter Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre hergestellt. Die Schmelztemperaturen liegen dabei bei ca. 1500°C. Danach erfolgt ein Abguß in eine Kokille. Die Gußbarren aus den vorliegenden Legierungen werden dann bei einer Temperatur von ungefähr 1000°C bis 1200°C vorgeblockt und dann zu einem Band bei $900^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1150^{\circ}\text{C}$ warmverformt. Die niedrigen Warmwalz-Temperaturen werden gewählt, um die an freiem Be verarmten Randzonen zu minimieren. Danach findet ein erstes Lösungsglühen (Homogenisieren) des Bandes je nach Wahl der Glühdauer bei $850^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 1100^{\circ}\text{C}$ statt. Nach einem Abkühlen des Bandes auf eine Temperatur von $T_3 \leq 300^{\circ}\text{C}$ wird das Band bei einer Temperatur, die ungefähr der Raumtemperatur entspricht, kaltverformt und geschliffen mit dem Ziel, die an freiem Be verarmte Randzone vollständig zu entfernen. Danach findet ein zweites Lösungsglühen bei $850^{\circ}\text{C} \leq T_5 \leq 1100^{\circ}\text{C}$ statt mit dem Ziel, ein feinkörniges Austenit-Gefüge zu erhalten.

[0026] In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet nach dem zweiten Lösungsglühen eine Wärmebehandlung des Bandes bei $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$ statt. Die Wärmebehandlung wird 0,25 h bis 10 h vorgenommen. Das Lösungsglühen kann eine Minute bis 6 h erfolgen, und es kann langsam abgekühlt bzw. schroff abgeschreckt werden; d.h. die Abschreckungsgeschwindigkeit hat einen relativ geringen Einfluß.

[0027] In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet jedoch zur Erzielung einer höheren Härte nach dem zweiten Lösungsglühen eine zweite Kaltverformung bei einer Temperatur, die ungefähr der Raumtemperatur entspricht, statt. Die isotrope Umformbarkeit wird hiervon nicht sehr betroffen wegen der geringen Verfestigung und Texturausbildung dieser hier behandelten Maraging-Legierungen. An die zweite Kaltverformung schließt sich dann erst die Wärmebehandlung bei $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$ an.

[0028] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden Federelemente hergestellt, die Vickers-Härten $\text{HV} > 590$ aufwiesen, sehr hohe Festigkeiten (Festigkeiten größer 1900 N/mm²) aufwiesen.

[0029] Die Korrosionsbeständigkeit wurde im ausgehärteten Zustand durch Feuchtigkeits- und Salznebeltests untersucht. Bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 90% wurde nach 28 Tagen bei 50°C kein Korrosionsangriff festgestellt. Ebenso wurde kein Korrosionsangriff nach einem Tag Salznebel an den Federelementen festgestellt.

[0030] Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Federstahls wird nun anhand des folgenden bevorzugten Ausführungsbeispiels eingehend beschrieben:

Ausführungsbeispiel

[0031] Eine Legierung mit 7,8 Gew.-% Ni, 13,0 Gew.-% Cr, 1,0 Gew.-% Mo, 0,2 Gew.-% Si, 0,3 Gew.-% Mn, 0,25 Gew.-% Be, 0,2 Gew.-% Ti sowie Rest Fe wurde unter Vakuum erschmolzen und bei einer Temperatur von ungefähr 1500°C in eine Rundkokille abgegossen.

[0032] Der Abguß wurde bei einer Temperatur von ungefähr 1200°C vorgeblockt und anschließend bei einer Temperatur von ungefähr 1100°C zu einem Band gewalzt. Die Martensit-Temperatur M_s lag bei der erschmolzenen Legierung bei ungefähr 156°C. Der Ferritgehalt c_{Ferrit} war 0.

[0033] Nach einem Lösungsglühen bei ungefähr 1000°C wurde das Material anschließend bei Raumtemperatur kaltgewalzt und einem zweiten Lösungsglühen bei wiederum 1000°C unterworfen und anschließend wiederum bei Raumtemperatur kaltverformt.

[0034] Die Figuren 3 und 4 zeigen die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kaltverformung der so behandelten Legierung vor und nach der Aushärtung, die durch eine Wärmebehandlung erfolgt. Die Dehnung ist bei diesen schwach verfestigenden Legierungen ein schlechtes Maß für die Duktilität. Aussagekräftiger sind die Biegeadien vor der Aushärtung.

[0035] Die gefundenen Werte sind für die "schwere" Richtung, d.h. für die Biegeachse parallel zur Walzrichtung, in der Figur 5 wiedergegeben und mit den Festigkeiten nach der Aushärtung verknüpft und des weiteren mit zwei Legierungen aus dem Stand der Technik verglichen. Die erfindungsgemäße Legierung ist hier mit dem Bezugszeichen 1

versehen, wohingegen die beiden Stand der Technik-Legierungen mit den Bezugszeichen 2 und 3 versehen sind. Die Legierung 2 aus dem Stand der Technik ist ein rostfreier Federstahl 1.4310 (X12 Cr Ni 17 7) des Typs metastabiler Austenit. Die Legierung 3 ist der austenitische Federwerkstoff Ni2Be, der unter dem Handelsnamen Beryvac 520 von der Vacuumschmelze GmbH vertrieben wird.

[0036] Die Biegeradien in der "leichten" Richtung, d.h. also Biegeachse senkrecht zur Walzrichtung, haben zumindest gleichwertige bzw. auch bessere Werte.

[0037] Aus der Figur 5 wird die Überlegenheit des Federstahls vom Maraging-Typ gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber den eingangs erwähnten metastabil austenitischen bzw. semiaustenitischen Federstählen deutlich.

[0038] Die anschließende Aushärtung erfolgt über eine Wärmebehandlung bei einer Zeitdauer von zwei Stunden bei einer Temperatur von 470°C.

Patentansprüche

1. Hochfester, aushärtbarer, korrosionsbeständiger Federstahl vom Maraging-Typ, mit isotroper Umformbarkeit wobei der Federstahl aus

6,0 bis 9,0 Gew.-% Ni, wobei gegebenenfalls bis zu 50% des Nickelgehaltes durch Co ersetzt sein können, Mo und/oder W ersetzt sein können,

11,0 bis 15,0 Gew.-% Cr, wobei gegebenenfalls bis zu 35% des Chromgehaltes durch Mo und/oder W ersetzt sein können,

0,1 bis 0,3 Gew.-% Ti

0,2 bis 0,3 Gew.-% Be

gegebenenfalls

bis zu 0,1 Gew.-% Cer oder Cermischmetall

bis zu 4 Gew.-% Kupfer

wenigstens eines der Elemente Mangan, Silizium, Aluminium

oder Niob in individuellen Anteilen von weniger als 0,5 Gew.-% wenigstens eines der Elemente C, N, S, P, B,

H oder O in individuellen Anteilen von weniger als 0,1 Gew.-%

Rest Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht,

wobei der Federstahl eine Martensittemperatur $M_s = [629,45 - 16,8 (Cr + 1,2Mo + 0,6W) - 24,5 (Ni + 0,15Co) - 13,2Mn - 11,2Si - 670 (C + N)] \geq 130^\circ C$ aufweist und

der Federstahl einen Ferritgehalt $C_{ferrit} =$

$[11,8Si + 7,92(Cr + Mo + 1/2W) + 15,84Ti - 2,91Mn - 5,83 (Ni + 0,3Co) - 174,9(C + N) - 77,08] \%$ < 3% aufweist.

aufweist.

2. Federstahl nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß bis zu 50 % des Nickelgehaltes durch Kobalt ersetzt ist.

3. Federstahl nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß bis zu 35 % des Chromgehaltes durch Molybdän und/oder Wolfram ersetzt ist.

4. Federstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Federstahl bis zu 0,1 Gew.-% Cer oder Cermischmetall als Desoxidationszusatz enthält.

5. Federstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Federstahl bis zu 4 Gew.-% Kupfer enthält.

6. Federstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Federstahl wenigstens eines der Elemente Mangan oder Silizium in individuellen Anteilen von weniger als 0,5 Gew.-% enthält.

- 5 7. verfahren zum Herstellen eines isotrop biegbaren Federstahlbandes mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

gekennzeichnet durch

folgende verfahreneschritte:

- 10 a) Erschmelzen der Legierung unter Vakuum oder Schutzgas und anschließendes Gießen zu einem Gußblock;
 b) Warmverformen des Gußblockes zu einem Band bei $900^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1150^{\circ}\text{C}$;
 c) erstes Lösungsglühen des Bandes bei $850^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 1100^{\circ}\text{C}$;
 d) Abkühlen des Bandes auf eine Temperatur von $T_3 \leq 300^{\circ}\text{C}$;
 15 e) Kaltverformen und Schleifen des Bandes zum Abtrag der Beryllium-verarmten Randzone;
 f₁) zweites Lösungsglühen bei $850^{\circ}\text{C} \leq T_5 \leq 1100^{\circ}\text{C}$.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

gekennzeichnet durch

folgende weitere Verfahrensschritte:

- 20 g) Wärmebehandlung des Bandes bei $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

gekennzeichnet durch

folgende weitere Verfahrensschritte:

- 25 f₂) zweites Kaltverformen;
 g) Wärmebehandlung bei $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$.

30

Claims

1. High-strength, age-hardenable, corrosion-resistant maraging spring steel having isotropic workability, wherein the spring steel consists of

- 35 6.0 to 9.0 % by weight Ni, where up to 50 % of the nickel content may be replaced by Co,
 11.0 to 15.0 % by weight Cr, where up to 35 % of the chromium content may be replaced by Mo and/or W,
 0.1 to 0.3 % by weight Ti,
 0.2 to 0.3 % by weight Be,
 optionally
 40 up to 0.1 % by weight cerium or cerium misch metal,
 up to 4 % by weight copper,
 at least one of the elements manganese, silicon, aluminium or niobium in individual proportions of less than 0.5 % by weight,
 at least one of the elements C, N, S, P, B, H or O in individual proportions of less than 0.1 % by weight,
 45 with the remainder Fe and unavoidable impurities,
 the spring steel having a martensite temperature

$$M_s = [629.45 - 16.8(\text{Cr} + 1.2 \text{ Mo} + 0.6 \text{ W}) - 24.5(\text{Ni} + 0.15 \text{ Co}) - 13.2 \text{ Mn} -$$

$$50 11.2 \text{ Si} - 670(\text{C} + \text{N})] \geq 130^{\circ}\text{C}$$

and

the spring steel having a ferrite content

55

$$C_{\text{ferrite}} = [11.8 \text{ Si} + 7.92(\text{Cr} + \text{Mo} + \frac{1}{2} \text{ W}) + 15.84 \text{ Ti} - 2.91 \text{ Mn} - 5.83(\text{Ni} + 0.3 \text{ Co}) - 174.9(\text{C} + \text{N}) - 77.08] \% < 3 \%$$

2. Spring steel according to claim 1, **characterised in that** up to 50 % of the nickel content is replaced by cobalt.
3. Spring steel according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** up to 35 % of the chromium content is replaced by molybdenum and/or tungsten.
4. Spring steel according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the spring steel contains up to 0.1 % by weight cerium or cerium misch metal as a deoxidising agent.
5. Spring steel according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the spring steel contains up to 4 % by weight copper.
6. Spring steel according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** the spring steel contains at least one of the elements manganese or silicon in individual proportions of less than 0.5 % by weight.
7. Method of producing an isotropically flexible spring steel strip having a composition according to one of claims 1 to 6, **characterised by** the following steps:
 - a) melting the alloy in vacuo or in an inert gas atmosphere and then casting it into an ingot;
 - b) hot-working the ingot into a strip at $900^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1150^{\circ}\text{C}$;
 - c) first solution annealing of the strip at $850^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 1100^{\circ}\text{C}$;
 - d) cooling the strip to a temperature of $T_3 \leq 300^{\circ}\text{C}$;
 - e) cold-working and grinding the strip in order to remove the beryllium-depleted edge zone, and
 - f₁) second solution annealing at $850^{\circ}\text{C} \leq T_5 \leq 1100^{\circ}\text{C}$.
8. Method according to claim 7, **characterised by** the following further step:
 - g) heat-treating the strip at $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$.
9. Method according to claim 8, **characterised by** the following further steps:
 - f₂) second cold-working step, and
 - g) heat treatment at $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$.

Revendications

1. Acier à ressorts à résistance élevée, durcissable, résistant à la corrosion, du type maraging, avec déformabilité isotrope, dans lequel l'acier à ressorts est constitué de
 - 6,0 à 9,0 % en poids de Ni, jusqu'à 50 % de la teneur en nickel pouvant être remplacés le cas échéant par Co,
 - 11,0 à 15,0 % en poids de Cr, jusqu'à 35 % de la teneur en chrome pouvant être remplacés le cas échéant par Mo et/ou W,
 - 0,1 à 0,3 % en poids de Ti
 - 0,2 à 0,3 % en poids de Be
 - le cas échéant
 - jusqu'à 0,1 % en poids de Cer ou de mischmétal à base de cérium
 - jusqu'à 4 % en poids de cuivre
 - au moins un des éléments manganèse, silicium, aluminium ou niobium en proportions individuelles de moins de 0,5 % en poids, au moins un des éléments C, N, S, P, B, H ou O en proportions individuelles de moins de 0,1 % en poids
 - le reste étant du Fe et des impuretés inévitables,

et l'acier à ressorts présente une température martensitique $M_s = [629,45 - 16,8 (Cr + 1,2 Mo + 0,6 W) - 24,5 (Ni + 0,15 Co) - 13,2 Mn - 11,2 Si - 670 (C+N)] \geq 130^\circ C$

et

l'acier à ressorts présente une teneur en ferrite $C_{ferrite} = [11,8 Si + 7,92 (Cr + Mo + \frac{1}{2} W) + 15,84 Ti - 2,91 Mn - 5,83 (Ni + 0,3 Co) - 174,9 (C+N) - 77,08] \% < 3 \%$.

2. Acier à ressorts selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
jusqu'à 50 % de la teneur en nickel sont remplacés par du cobalt.
3. Acier à ressorts selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que
jusqu'à 35 % de la teneur en chrome sont remplacés par du molybdène et/ou du tungstène.
4. Acier à ressorts selon l'une des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que
l'acier à ressorts contient jusqu'à 0,1 % en poids de cérium ou de mischmétal à base de cérium en tant qu'additif de désoxydation.
5. Acier à ressorts selon l'une des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que
l'acier à ressorts contient jusqu'à 4 % en poids de cuivre.
6. Acier à ressorts selon l'une des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que
l'acier à ressorts contient au moins un des éléments manganèse ou silicium en proportions individuelles de moins de 0,5 % en poids.
7. Procédé de fabrication d'un feuillard en acier à ressorts flexible de façon isotrope ayant une composition selon l'une des revendications 1 à 6,
caractérisé par
les étapes suivantes du procédé :
 - a) Fusion de l'alliage sous vide ou gaz inerte, puis moulage en un lingot ;
 - b) Façonnage à chaud du lingot en un feuillard à $900^\circ C \leq T_1 \leq 1150^\circ C$;
 - c) Premier recuit de mise en solution du feuillard à $850^\circ C \leq T_2 \leq 1100^\circ C$;
 - d) Refroidissement du feuillard à une température de $T_3 \leq 300^\circ C$;
 - e) Façonnage à froid et rectification du feuillard pour éliminer la zone marginale appauvrie en béryllium ;
 - f) Second recuit de mise en solution à $850^\circ C \leq T_5 \leq 1100^\circ C$.
8. Procédé selon la revendication 7,
caractérisé par
l'autre étape suivante du procédé :
 - g) Traitement thermique du feuillard à $400^\circ C \leq T_6 \leq 550^\circ C$.
9. Procédé selon la revendication 8,
caractérisé par
les autres étapes suivantes du procédé :

EP 1 255 873 B1

- f₂) Second façonnage à froid ;
- g) Traitement thermique à $400^{\circ}\text{C} \leq T_6 \leq 550^{\circ}\text{C}$.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG 1

Vergleich Ms-Temperatur an verschiedenen
Zuständen nach Tabelle

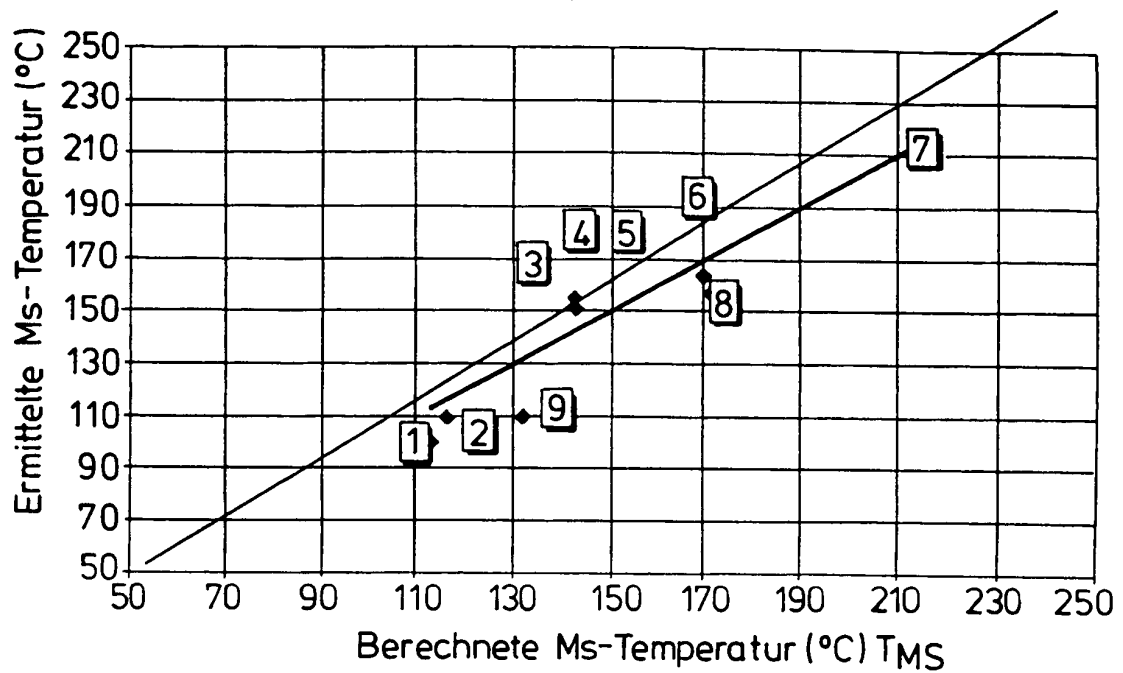


FIG 2

Vergleich Ferritanteile an verschiedenen
Zuständen nach Tabelle

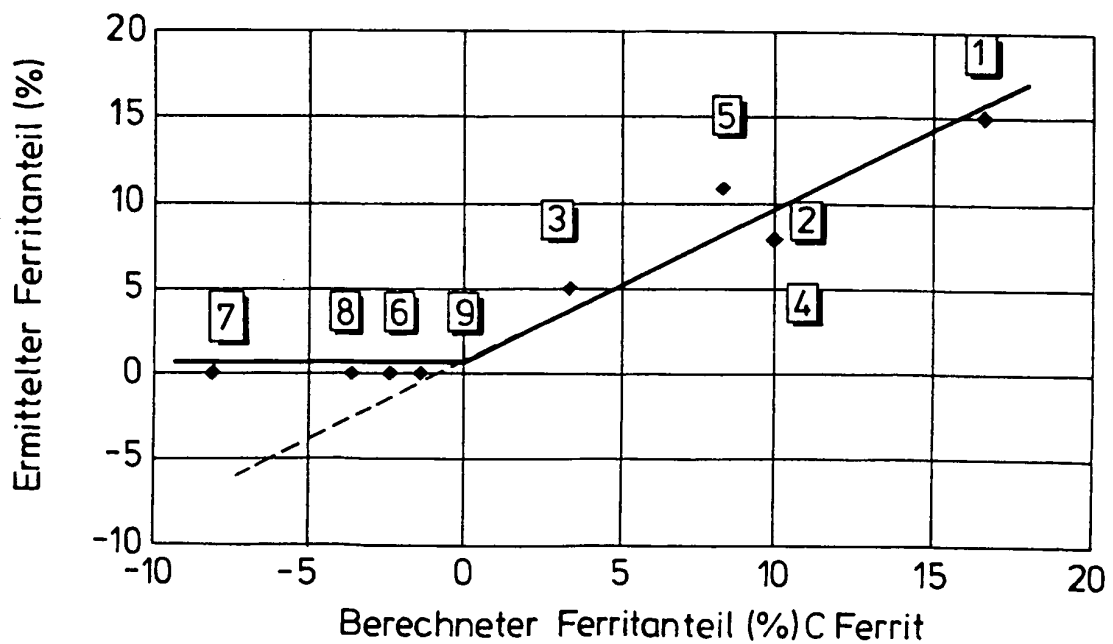


FIG 3

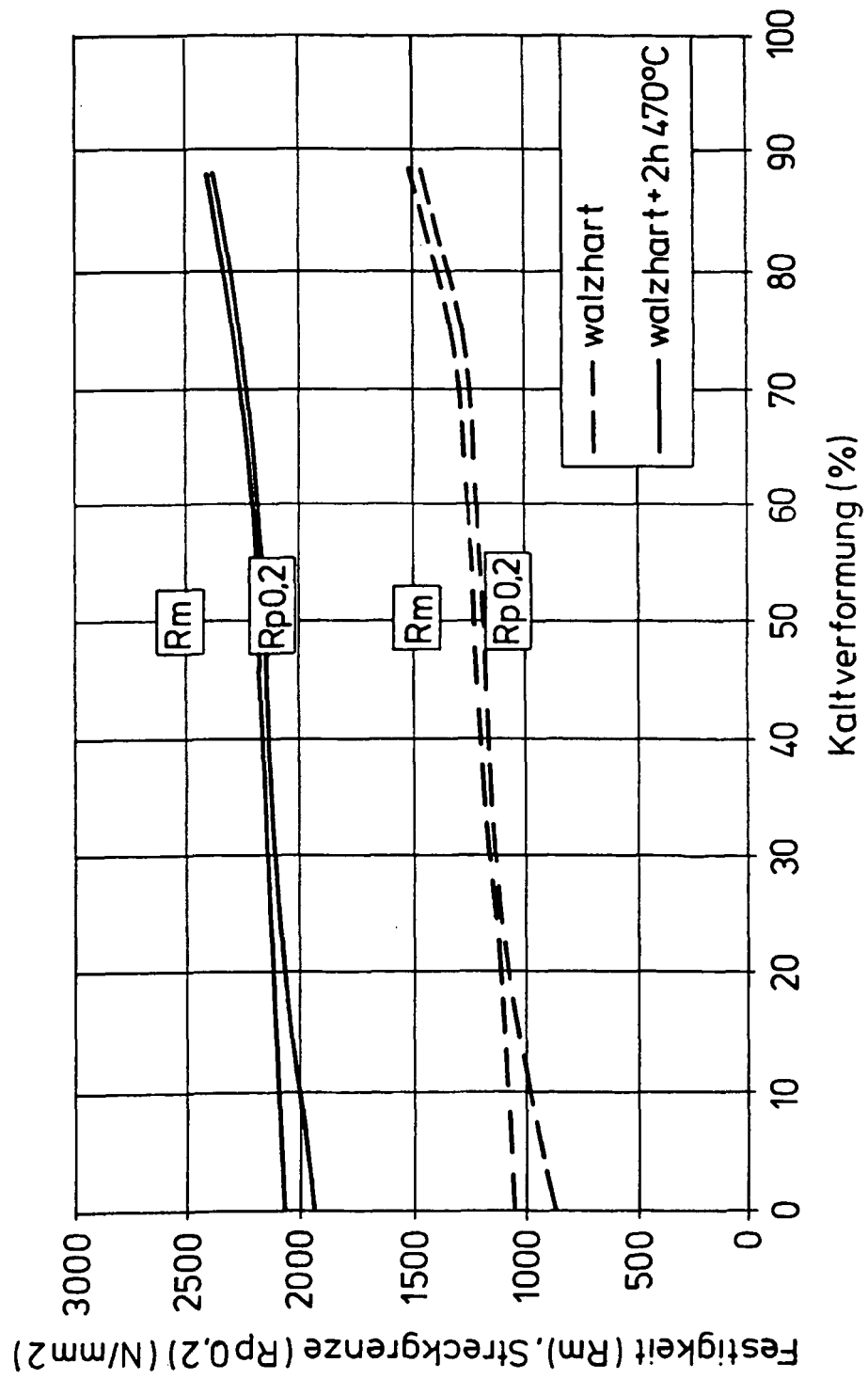


FIG 4

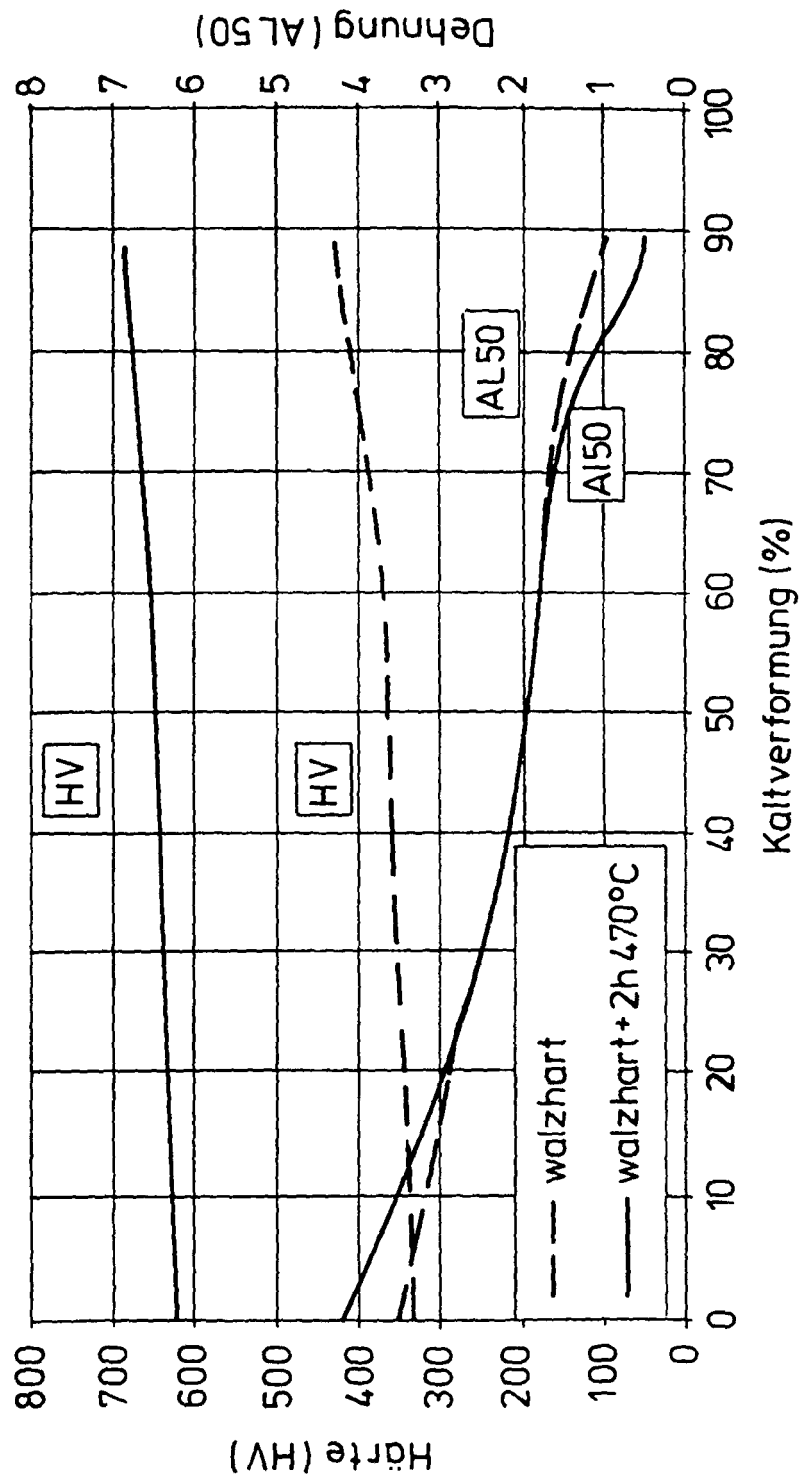


FIG 5

Empfohlene kleinste Biegeradien vor der Aushärtung für verschiedene Legierungen in Abhängigkeit der Festigkeit nach Wärmebehandlung

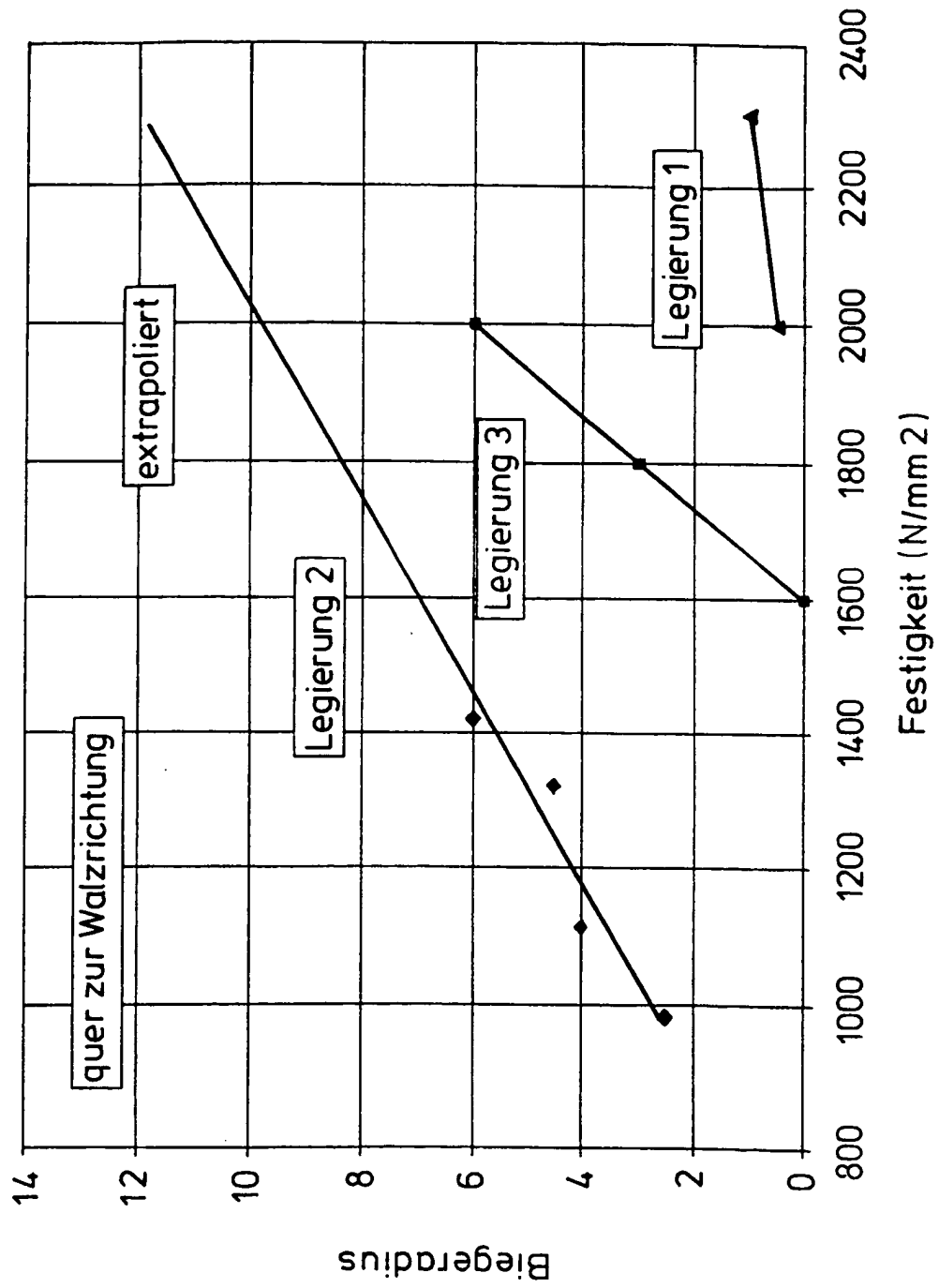
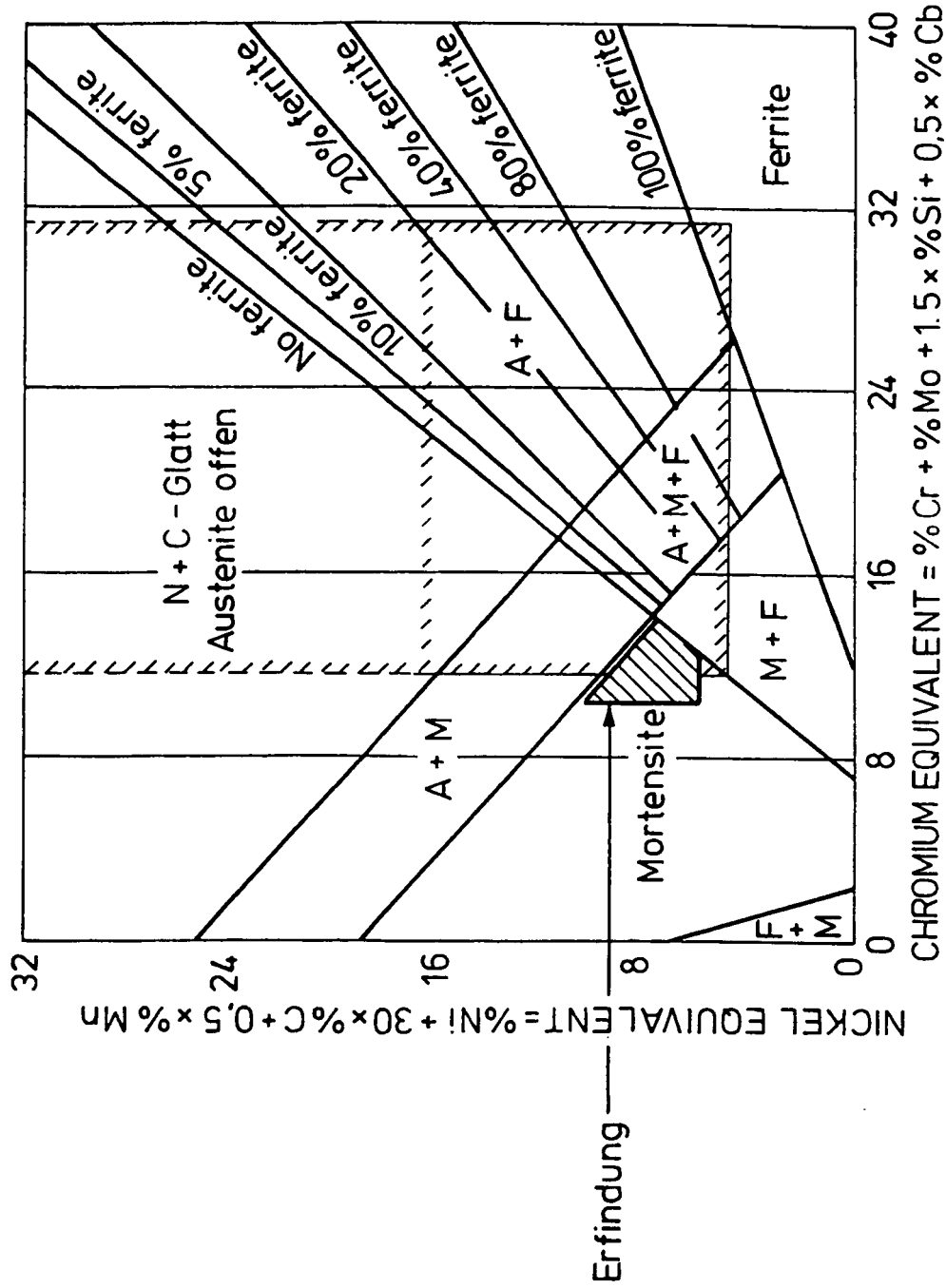


FIG 6



„SCHAEFFLER“-Diagramm (Gefüge von Schweißzusätzen auf Fe-Ni-Cr-Basis)