



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.08.2004 Patentblatt 2004/33

(51) Int Cl.7: **C21D 6/00, C22C 38/52,**
C22C 38/44, C22C 38/46,
C22C 38/06, C22C 38/42

(21) Anmeldenummer: **04450025.4**

(22) Anmeldetag: **10.02.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

• **Fisher, Kay, M.Eng.**
8700 Leoben (AT)
• **Ebner, Reinhold, Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.**
8793 Trofaiach (AT)

(30) Priorität: **10.02.2003 AT 1962003**

(71) Anmelder: **BÖHLER Edelstahl GmbH**
A-8605 Kapfenberg (AT)

(74) Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al**
Patentanwälte
Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Jellinek
Landstrasser Hauptstrasse 50
1030 Wien (AT)

(72) Erfinder:
• **Caliskanoglu, Devrim, Dipl.-Ing. Dr**
8700 Leoben (AT)

(54) **Legierung und Gegenstand mit hoher Warmfestigkeit und hoher thermischer Stabilität**

(57) Die Erfindung betrifft eine Legierung zur Herstellung von Gegenständen mit hoher Warmfestigkeit und Zähigkeit. Weiters bezieht sich die Erfindung auf einen Warmarbeitsstahl-Gegenstand mit hoher Härte, hoher Warmfestigkeit und hoher thermischer Stabilität.

Zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils bei hoher Arbeitstemperatur ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass ein Vormaterial, vorzugsweise mit einer Zusammensetzung in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	0,15 bis 0,44
Silizium (Si)	0,04 bis 0,3
Mangan (Mn)	0,06 bis 0,4
Chrom (Cr)	1,2 bis 5,0
Molybdän (Mo)	0,8 bis 6,5
Nickel (Ni)	3,4 bis 9,8
Vanadin (V)	0,2 bis 0,8
Kobalt (Co)	0,1 bis 9,8
Aluminium (Al)	1,4 bis 3,0
Eisen (Fe)	Rest

durch Warmumformung und Bearbeitung zu einem Gegenstand geformt ist und dieser Gegenstand nach einer Wärmebehandlung im Gefüge sekundär ausgeschiedene Karbide und intermetallische Ausscheidungen aufweist.

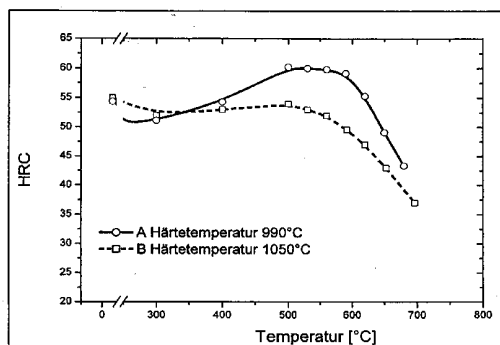


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Legierung zur Herstellung von Gegenständen mit hoher Warmfestigkeit und Zähigkeit.

[0002] Im Speziellen bezieht sich die Erfindung auf einen Warmarbeitsstahl-Gegenstand mit hoher Härte, hoher Warmfestigkeit und hoher thermischer Stabilität.

[0003] Allgemein können Warmarbeitsstähle als thermisch vergütbare Eisenbasislegierungen bezeichnet werden, deren erhöhte mechanische Eigenschaften nach der Wärmebehandlung, insbesondere deren hohe Festigkeit und Härte bis zu Temperaturen von 500°C und darüber erhalten bleiben.

[0004] Den steigenden Anforderungen der technischen Entwicklung entsprechend besteht die allgemeine Forderung an Warmarbeitswerkstoffe deren Güte weiter zu verbessern und insbesondere deren Warmfestigkeit bei hoher thermischer Stabilität zu steigern, sowie die Zähigkeit zu erhöhen.

[0005] Übliche Warmarbeitsstähle sind kohlenstoffhaltige Eisenbasislegierungen mit 0,3 bis 0,4 Gew.-% Kohlenstoff (C), deren Härte mit einer Abschreckhärtung durch Martensitbildung im Gefüge und einem Anlassen anforderungsgemäß erhöht wird. Ein Zusatz von Legierungselementen in der Regel in Gew.-%:

Silizium (Si)	bis 1,5
Chrom (Cr)	2,5 bis 5,5
Molybdän (Mo)	bis 3,0
Vanadin (V)	bis 1,0

zum Eisenbasiswerkstoff und eine Anwendung von besonders gestalteten Wärmebehandlungsverfahren gestattet es, aus diesem einen Gegenstand herzustellen, der hohe Werte für gewünschte mechanische Eigenschaften bei einer Verwendungstemperatur bis zu ca. 500°C besitzt. Durch Zulegieren von Wolfram (W) bis 9 Gew.-% und Kobalt (Co) bis 3,0 Gew.-% kann die Einsatztemperatur etwas erhöht werden.

[0006] Im Wesentlichen ergibt sich die Warmhärte derartiger Stähle durch einen Ausscheidungsmechanismus, der vom Fachmann als Sekundärhärteanstieg bezeichnet wird, wobei feinste Chrom-Molybdän-Wolfram-Vanadin-Karbide im Martensitgitter gebildet werden.

[0007] Eine weitere im Wesen zur Abschreckhärtung unterschiedliche Steigerung der Festigkeit eines Werkstoffes kann durch eine Ausscheidungshärtung erreicht werden. Die Voraussetzung für eine Ausscheidungshärtung ist eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit eines Legierungszusatzes bzw. von Legierungselementen im Grundmetall.

[0008] Bei einer Ausscheidungshärtung wird ein legierter Werkstoff vorerst einer Lösungsglühbehandlung mit einer anschließenden, verstärkten Abkühlung unterworfen, mit welcher ein Legierungszusatz oder eine Phase vollständig oder teilweise in Lösung gebracht und in übersättigter Lösung gehalten wird. Ein anschließendes Erwärmen auf eine Temperatur unterhalb der Lösungsglühtemperatur bewirkt ein Ausscheiden des Übersättigungsanteiles der (des) Elemente(s) oder der Phase(n), was eine Änderung der Werkstoffeigenschaften, in der Regel einen Materialhärteanstieg, bewirkt.

[0009] Ausscheidungshärtbare Eisenbasiswerkstoffe besitzen in der Regel Legierungsgehalte in Gew.-% von:

Kohlenstoff (C)	bis 0,05
Mangan (Mn)	bis 2,0
Chrom (Cr)	bis 16,0
Molybdän (Mo)	bis 6,0
Nickel (Ni)	bis 26,0
Vanadin (V)	bis 0,4
Kobalt (Co)	bis 10,0
Titan (Ti)	bis 3,0
Aluminium (Al)	bis 0,3

[0010] Sowohl die Eisenbasislegierungen mit einer Martensitbildung bei einer Abschreckhärtung, als auch jene, die durch Ausscheidung von Elementen und Phasen eine Änderung ihrer mechanischen Eigenschaften erfahren, haben den Nachteil gemeinsam, dass im jeweiligen Bereich der Legierungszusammensetzung und/oder durch eine Wärmebehandlungstechnologie jeweils nur Einzeleigenschaften, wie zum Beispiel die Härte und Festigkeit oder die Temperaturbeständigkeit, verbessert werden, damit aber ein Abfall von weiteren Eigenschaftswerten, wie zum Beispiel die Materialzähigkeit, die thermische Stabilität und dergleichen, verbunden ist.

[0011] Ziel der Erfindung ist es, eine Legierung anzugeben, die es ermöglicht, das Eigenschaftsprofil insgesamt eines daraus gefertigten Gegenstandes zu verbessern. Gemäß der Aufgabe der Erfindung ist ein Warmarbeitsstahl-Gegenstand mit gleichzeitig hoher Härte und hoher Zähigkeit, hoher Warmfestigkeit und hoher thermischer Stabilität zu schaffen.

[0012] Das Ziel der eingangs genannten Erfindung wird mit einer Legierung, enthaltend in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	0,15 bis 0,44
Silizium (Si)	0,04 bis 0,3
Mangan (Mn)	0,06 bis 0,4
Chrom (Cr)	1,2 bis 5,0
Molybdän (Mo)	0,8 bis 6,5
Nickel (Ni)	3,4 bis 9,8
Vanadin (V)	0,2 bis 0,8
Kobalt (Co)	0,1 bis 9,8
Aluminium (Al)	1,4 bis 3,0
Kupfer (Cu)	unter 1,3
Niob (Nb)	unter 0,35
Eisen (Fe)	Rest

sowie Begleitelemente und herstellungsbedingte Verunreinigungen, erreicht.

[0013] Die sich mit der Erfindung ergebenden Vorteile sind im Wesentlichen darin zu sehen, dass durch legierungstechnische Maßnahmen ein Werkstoff geschaffen wurde, bei welchem der Abschreck- oder Martensithärtung eine Ausscheidungshärtung überlagerbar ist. Dabei sind die Aktivitäten der Legierungselemente dem Kohlenstoff gegenüber und jene hinsichtlich der Verbindungs- bzw. Phasenbildung derart günstig gewählt, dass auch bei vergleichsweise niedrigen Austenitisierungstemperaturen eine Härtung durch feinste, sekundäre Karbidausscheidungen, insbesondere Chrom-Molybdän-Vanadin-Karbide, und eine Härtung durch eine Ausscheidung von intermetallischen Phasen, insbesondere von $AlFe_2Ni$ bei der Vergütung gleichzeitig erfolgen und eine hohe Warmhärte bei hoher Zähigkeit des Werkstoffes erreicht wird.

[0014] Gemäß der Erfindung ist auch eine Durchhärthbarkeit von großen Teilen verbessert möglich, weil legierungstechnisch ein entsprechendes thermisches Umwandlungsverhalten des Werkstoffes eingestellt ist. Desgleichen sind die Anlassbeständigkeit und somit die thermische Stabilität des vergüteten Materials bei hoher Härte wesentlich verbessert.

[0015] In einer Eisenbasislegierung nach der Erfindung ist ein Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,15 Gew.-% vorgesehen, damit eine für einen gewünschten Sekundärhärteanstieg ausreichende Karbidmenge ausscheidbar ist. Höhere Kohlenstoffkonzentrationen als 0,44 Gew.-% können mit den vorgesehenen karbidbildenden Elementen störende, die Zähigkeit mindernde Primärkarbide bilden, so dass der Gehalt an Kohlenstoff zwischen 0,15 und 0,44 Gew.-% betragen soll.

[0016] Der Gehalt an Silizium muss einer vorteilhaften Zusammensetzung eines Desoxidationsproduktes wegen mindestens 0,04 Gew.-% betragen, soll andererseits jedoch nicht höher als 0,3 Gew.-% sein, weil höhere Siliziumwerte die Materialzähigkeit nachteilig beeinflussen.

[0017] Mangan ist mit einer Konzentration zwischen 0,06 und 0,4 Gew.-% erfindungsgemäß im Stahl vorgesehen. Niedrigere Gehalte können eine Brüchigkeit bei einer Warmformgebung und höhere Gehalte Nachteile für die Härtebarkeit des Materials bewirken.

[0018] Die Gehalte an Chrom, Molybdän und Vanadin sind wichtig für eine gewünschte Sekundärhärtebildung des Werkstoffes bei der Vergütung und sollen gemeinsam betrachtet werden. Chromgehalte unter 1,2 Gew.-% wirken sich nachteilig auf die Durchhärthbarkeit des Materials aus, solche von über 5,0 Gew.-% verschlechtern die thermische Stabilität desselben, weil dadurch die Aktivität des Molybdäns zurückgedrängt wird.

[0019] Bei Molybdän-Konzentrationen unter 0,8 Gew.-% wird im Zuge der Wärmebehandlung zuwenig von diesem Element in Lösung gebracht, was zu niedrigen Sekundärhärtewerten führt. Über 6,5 Gew.-% Molybdän im Stahl kann einen zu hohen Karbidanteil bewirken, was Zähigkeitseinbußen des Materials und wirtschaftliche Nachteile erbringen kann.

[0020] Der starke Karbidbildner Vanadin ist erfindungsgemäß mit einem Mindestgehalt von 0,2 Gew.-% vorgesehen, um eine ausreichende, stabile Sekundärhärtung des Stahles sicher zustellen. Höhere Gehalte als 0,8 Gew.-% Vanadin können insbesondere bei Kohlenstoffgehalten im oberen Bereich der vorgesehenen Konzentrationsspanne, zur Ausscheidung von primären Karbiden führen, wodurch die Zähigkeitseigenschaften des Werkstoffes sprunghaft verschlechtert werden.

[0021] Die Wirkung von Niob ist zwar ähnlich derjenigen von Vanadin, zeichnet sich jedoch durch eine Bildung von sehr stabilen Karbiden aus, sodass der Gehalt an Niob vorteilhaft unter 0,35 Gew.-% betragen soll.

[0022] Zur Sicherstellung eines gewünschten Sekundärhärteanstieges bei einem Anlassen des Martensitgefüges der erfindungsgemäßen Legierung weist diese somit bei einer Kohlenstoffkonzentration von 0,15 bis 0,44 Gew.-% Gehalte in Gew.-% an Chrom von 1,2 bis 5,0, Molybdän von 0,8 bis 6,5 und an Vanadin von 0,2 bis 0,8 auf.

[0023] Die Nickelkonzentration des Stahles und dessen Aluminiumgehalt sind im Hinblick auf die Ausscheidungskinetik der Phase von Typ $\text{Al Fe}_2\text{Ni}$ zur Härtesteigerung bei einer vorgesehenen Wärmebehandlungstechnologie zu sehen. Bei Nickelgehalten unter 3,4 Gew.-% und bei einer Aluminium-Konzentration von weniger als 1,4 Gew.-% ist eine Ausscheidungshärtung zurückgedrängt, also der additive Härteanstieg als Werkstoffes beim Anlassen gering.

[0024] Höhere Gehalte als 9,8 Gew.-% Nickel verschieben die δ/α Umwandlung zu tieferen Temperaturen, was zu Problemen bei der Weichglühbehandlung des Stahles, einer hohen Bearbeitungshärte und der Störung der Ausscheidungskinetik führen kann.

[0025] Gehalte über 3,0 Gew.-% Aluminium fördern in nachteiliger Weise einen hohen DELTA-(δ)-Ferrit-Bereich im Umwandlungsverhalten, eine Nitridbildung und senken die Materialzähigkeit der Legierung.

[0026] Erfindungsgemäß liegt daher der Nickelgehalt und der Aluminiumgehalt des Stahles in Gew.-% in den Bereichen 3,4 bis 9,8 Nickel und 1,4 bis 3,0 Aluminium.

[0027] Kupfer kann unerwünschte, intermetallische Phasen bilden und soll von geringer Konzentration von unter 1,3 Gew.-% im Stahl enthalten sein.

[0028] Zur weiteren Verbesserung des Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Legierung kann vorgesehen sein, dass diese ein oder mehrere der Elemente mit folgenden Konzentrationen in Gew.-% aufweist:

Kohlenstoff (C)	0,25 bis 0,4,	vorzugsweise	0,31 bis 0,36
Silizium (Si)	0,1 bis 0,25,	vorzugsweise	0,15 bis 0,19
Mangan (Mn)	0,15 bis 0,3,	vorzugsweise	0,2 bis 0,29
Chrom (Cr)	1,9 bis 2,9,	vorzugsweise	2,2 bis 2,8
Molybdän (Mo)	1,2 bis 4,5,	vorzugsweise	2,1 bis 2,9
Nickel (Ni)	5,0 bis 7,6,	vorzugsweise	5,6 bis 7,1
Vanadin (V)	0,24 bis 0,6,	vorzugsweise	0,25 bis 0,4
Kobalt (Co)	1,4 bis 7,9,	vorzugsweise	1,6 bis 2,9
Aluminium (Al)	1,6 bis 2,9,	vorzugsweise	2,1 bis 2,8

[0029] Durch diese engeren Gehaltsbereiche von Elementen in der chemischen Zusammensetzung des Stahles kann eine weitere Eigenschaftsverbesserung der daraus hergestellten Gegenstände erreicht werden.

[0030] Von besonderer Wichtigkeit für insgesamt hohe mechanische Stahlwerte, insbesondere aber auch für hohe Zähigkeitseigenschaften des Werkstoffes ist ein limitierter Anteil von Beimengungen.

[0031] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist eine Legierung vorgesehen, enthaltend eine oder mehrere der Begleit- und Verunreinigungselemente mit folgenden MAXIMAL-Konzentrationen in Gew.-%:

Phosphor (P)	0,02,	vorzugsweise	0,005
Schwefel (S)	0,008,	vorzugsweise	0,003
Kupfer (Cu)	0,15,	vorzugsweise	0,06
Titan (Ti)	0,01,	vorzugsweise	0,005
Niob (Nb)	0,001,	vorzugsweise	0,0005
Stickstoff (N)	0,025,	vorzugsweise	0,015
Sauerstoff (O)	0,009,	vorzugsweise	0,002
Calcium (Ca)	0,003,	vorzugsweise	0,001
Magnesium (Mg)	0,003,	vorzugsweise	0,001
Zinn (Sn)	0,01,	vorzugsweise	0,005
Tantal (Ta)	0,001,	vorzugsweise	0,0005

[0032] Um eine besonders ausgeprägte, der Sekundärhärtung durch Karbide überlagerte, Ausscheidungshärtbarkeit der Legierung zu erreichen, kann von Vorteil sein, wenn der Wert Nickelgehalt gebrochen durch Aluminiumgehalt jeweils in Gew.-% zwischen 1,8 und 4,2, vorzugsweise zwischen 2,1 und 3,9 beträgt. Dadurch wird ein Überhang eines die Ausscheidung bildenden Elementes vermieden.

[0033] Die gestellte Aufgabe der Erfindung wird gemäß eines verbesserten Eigenschaftsprofils bei einem Warm-

arbeitsstahl-Gegenstand gelöst, wenn ein nach einem schmelzmetallurgischen oder pulvermetallurgischen Verfahren hergestelltes Vormaterial, insbesondere durch Warmumformung und Bearbeitung in Form gebracht wurde, welcher geformte Gegenstand nach einer aushärtenden Wärmbehandlung sekundär ausgeschiedene Karbide, sowie intermetallische Ausscheidungen aufweist.

[0034] Die Gesamthärte des Werkstoffes wird dabei vorteilhaft durch eine Überlagerung des Sekundärhärteanstieges durch Karbidausscheidungen und der Ausscheidungshärtung erreicht. Dadurch können hohe Materialhärtewerte erzielt werden, obwohl die Vergütetechnologie auf einen Erhalt hoher Werkstoffzähigkeit gerichtet ist und im Vergleich mit einem Warmarbeitsstahl nach dem Stand der Technik niedere Härtetemperaturen Verwendung finden. Diese niedrigere Austenitisierungstemperatur kann auch wesentliche Vorteile hinsichtlich eines geringen Verzuges bei einer Vergütungsbehandlung kompliziert geformter Teile haben.

[0035] Werden jedoch die Härtetemperaturen auf einem hohen Niveau eingestellt, so ergeben sich bei sonst üblichen guten Materialzähigkeiten extrem hohe Härtewerte des Stahlgegenstandes.

[0036] Wenn im Gefüge des Warmarbeitsstahl-Gegenstandes ein Verhältnis intermetallische Ausscheidungen gebrochen durch sekundär ausgeschiedene Karbide jeweils in Vol.-% von kleiner 3,0, vorzugsweise von 1,0 und kleiner, jedoch über 0,38, gegeben ist, sind bei hohen Härtewerten die Zähigkeit besonders hoch und die thermische Stabilität um bis zu 50°C und mehr zu höheren Temperaturen verschoben.

[0037] Ein Warmarbeitsstahl-Gegenstand nach der Erfindung, welcher sekundär ausgeschiedene Chrom-Molybdän-Vanadin-Mischkarbide und im Wesentlichen intermetallische Phasen des Types $Al Fe_2 Ni$ im Gefüge aufweist, hat ein besonders bevorzugtes Eigenschaftsprofil und kann in üblichen Härteanlagen bei vergleichsweise niedrigen Härtetemperaturen wirtschaftlich hergestellt sein.

[0038] Eine ausgeprägte thermische Stabilität des Gegenstandes kann erreicht werden, wenn die Legierung einen Verhältniswert von Chrom + Molybdän + Vanadin gebrochen durch Kohlenstoff jeweils in Gew.-% von größer 13, jedoch kleiner 19 besitzt.

[0039] An Hand von einige Untersuchungsergebnissen und Darstellungen soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

[0040] Aus einer erfindungsgemäßen Legierung A, aus einem üblichen Warmarbeitsstahl B und aus einem ausscheidungshärtenden Stahl C (Maraging Stahl) wurden Proben hergestellt, thermisch vergütet und deren Materialeigenschaften untersucht. Die Legierungen weisen die in Tab. 1 angegebenen chemischen Zusammensetzungen auf:

Tab. 1

Element	Legierung A	Legierung B	Legierung C
C	0,32	0,38	0,13
Si	0,18	0,40	<0,05
Mn	0,25	0,33	<0,02
Cr	2,45	4,79	0,11
Mo	2,43	2,78	5,26
Ni	6,46	0,18	18,01
V	0,28	0,62	0,02
Co	1,97	<0,05	8,71
Al	2,46	0,016	0,13
Cu	0,06	0,07	0,08
Nb	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	bal.	bal.	bal.
P	0,008	0,015	<0,005
S	0,001	0,001	0,009
Ti	<0,005	<0,005	0,79
N	0,0048	0,0068	0,0017
O	0,0022	0,0023	0,0007
Ca			

EP 1 445 339 A1

Tab. 1 (fortgesetzt)

Element	Legierung A	Legierung B	Legierung C
Mg			
Sn	<0,005	<0,005	0,009
Ta			

[0041] Am Probematerial erfolgte vorerst eine Messung der thermischen Ausdehnung α [$10^{-6}/K$] in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Ausgangshärte des Werkstoffes von 50 bis 52 HRC. Die aus Tab. 2 entnehmbaren Werte zeigen, dass im Vergleich mit einem konventionellen Warmarbeitsstahl B die erfindungsgemäße Legierung eine geringere Ausdehnung aufweist, was auch auf eine bessere Formstabilität bei einer Wärmebehandlung hinweist.

Tab. 2

Temperatur [°C]	A	B	C
100	10,8	11,2	9
200	11,2	11,61	9,5
300	11,7	12	9,95
400	12,2	12,5	10,44
500	12,7	12,9	10,9

[0042] Nach einer Härtung auf jeweils ca. 55 HRC von Proben aus der erfindungsgemäßer Legierung A und des konventionellen Warmarbeitsstahles B wurde der Härteverlauf der Werkstoffe in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Dabei ist von wesentlicher Bedeutung, dass zur Erreichung dieser Härte die erfindungsgemäße Legierung A eine Austenitisierungstemperatur von 990°C benötigte, beim üblichen Warmarbeitsstahl B jedoch eine solche von 1050°C erforderlich war. In Abhängigkeit der Temperatur, wie aus Tab. 3A und Tab. 3B ersichtlich, stieg im Bereich zwischen 500°C und 600°C die Härte der erfindungsgemäß zusammengesetzten Probe A auf Werte um 60 HRC an, wo hingegen beim konventionellen Warmarbeitsstahl B ein maximaler Härtewert von 56 HRC bei 500°C ermittelt wurde.

Tab. 3A

A Temperatur	Härte In HRC
25	54
100	54
200	50
300	51
400	54
500	60
530	60
560	60
590	59
620	55
650	49
680	43

Tab. 3B

B Temperatur	Härte In HRC
25	55
300	52
400	53

EP 1 445 339 A1

Tab. 3B (fortgesetzt)

B Temperatur	Härte In HRC
500	54
530	53
560	52
590	50
620	47
650	43

[0043] In graphischer Darstellung ist in Fig. 1 der jeweilige Härteverlauf in Abhängigkeit der Temperatur des erfindungsgemäßen Werkstoffes A und der Warmarbeitsstahllegierung B nach dem Stand der Technik vergleichend gezeigt.

[0044] Ausgehend von gleicher Härte, die jedoch mit einer gegebenenfalls vorteilhaften geringeren Austenitisierungstemperatur erreicht wird, erfolgt bei der erfindungsgemäßen Legierung A durch einen überlagerten Ausscheidungsmechanismus, bei welchem Al Fe₂Ni - Ausscheidungen in feinsten Form im Gefüge gebildet werden, ein wesentlich größerer Anstieg der Warmhärte des Gegenstandes, wobei diese auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt.

[0045] Basierend auf einer Härteangabe nach Vickers erfolgte die Untersuchung: des Erweichungsverhaltens der Werkstoffe in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperatur von 650°C.

[0046] Eine Härteermittlung am Probekörper bei der Prüftemperatur wurde nach der Rückprallhärtemethode (Shore hardness) durchgeführt, für welche Rücksprungwerte bislang lediglich eine Umrechnung in Vickers-Härtewerte vorliegt.

[0047] Ausgehend von annähernd gleicher Härte bei Raumtemperatur und zwar von 50 - 52 HRC, welche für die Legierungen A, B und C mit einer Zusammensetzung gemäß Tab. 1 durch unterschiedliche in der Untersuchungsbeilage Ergebnis-Blatt 1 angegebene thermische Vergütungsverfahren erreicht wurden, erfolgte eine Härteprüfung über die Zeit bei 650°C.

[0048] Im Vergleich mit einem konventionellen Warmarbeitsstahl B und einem Maragingstahl C wies die erfindungsgemäße Legierung A bei gleicher Ausgangshärte bei 650°C, während einer Zeit von bis zu 1000 Minuten die höchste Werkstoffhärte auf. Nach dieser Zeit besaß der Maragingstahl C eine höhere Härte bei hoher thermischer Stabilität, wo hingegen der erfindungsgemäße Warmarbeitsstahl A bis zu ca. 2000 Minuten etwa 10 % seiner Härte verlor. Die thermische Stabilität des konventionellen Warmarbeitsstahl B war gering; der Härteunterschied im Vergleich mit der erfindungsgemäßen Legierung A vergrößerte sich bis 1000 Minuten stetig.

Ausgangshärte: 50-52 HRC

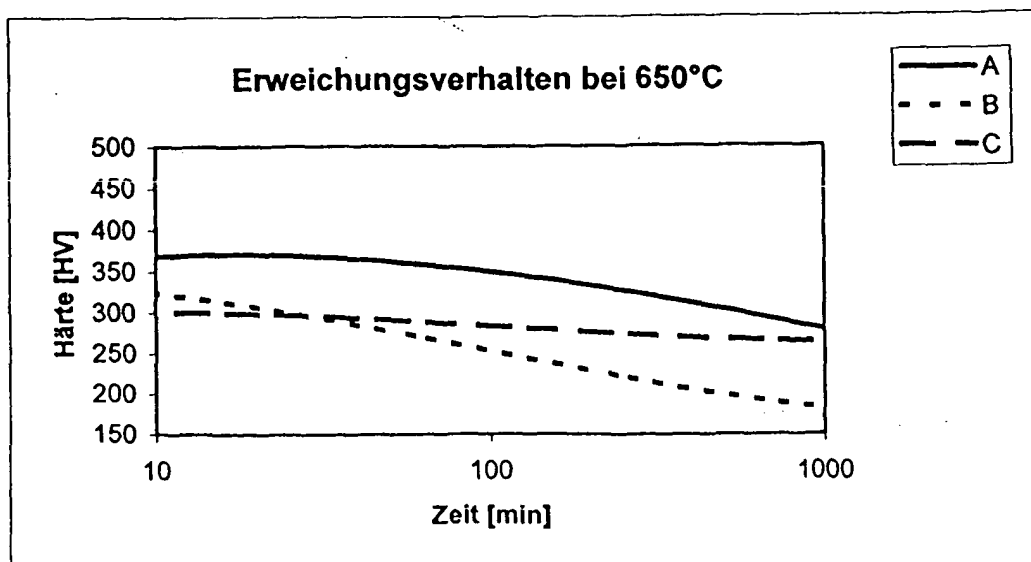
[0049] Wärmebehandlung:

A	Härten Anlassen	990 °C // 30 min // Ölabschreckung 640°C // 3x1 h // Luftabkühlung
B	Härten Anlassen	1050°C // 30 min // Ölabschreckung 550°C // 1h // Luftabkühlung + 610°C // 2 h // Luftabkühlung
C	Härten Anlassen	820°C // 30 min // Ölabschreckung 570°C // 3 h // Luftabkühlung

Erweichungsverhalten					
A (=betrachtete Legierung)		B (konventioneller Warmarbeitsstahl)		C (Maragingstahl)	
Zeit [min]	Härte [HV]	Zeit [min]	Härte [HV]	Zeit [min]	Härte [HV]
2,89034	346,95705	2,89034	336,2518	2,89034	294,89709
4,06581	355,72974	4,08581	335,64438	4,08581	298,33194
5,77573	362,37786	5,77573	332,74216	5,77573	300,39692
8,16463	367,00547	8,16463	327,7911	8,16463	301,23444
11,54158	369,71665	11,54158	321,03717	11,54158	300,98688
16,31528	370,61546	16,31528	312,72632	16,31528	299,79666
23,06342	369,806	23,06342	303,10452	23,06342	297,80617
32,60264	367,39232	32,60264	292,41773	32,60264	295,1578

(fortgesetzt)

Erweichungsverhalten					
A (=betrachtete Legierung)		B (konventioneller Warmabeitsstahl)		C (Maragingstahl)	
Zeit [min]	Härte [HV]	Zeit [min]	Härte [HV]	Zeit [min]	Härte [HV]
46,08737	363,47851	46,08737	280,91191	46,08737	291,99397
65,1495	358,16863	65,1495	268,83304	65,1495	288,45706
92,09588	351,56676	92,09588	256,42706	92,09588	284,68948
130,18751	343,77697	130,18751	243,93995	130,18751	280,83363
184,03416	334,90334	184,03416	231,61767	184,03416	277,0319
260,15225	325,04994	260,15225	219,70618	260,15225	273,4267
367,75342	314,32084	367,75342	208,45144	367,75342	270,16042
519,85933	302,82012	519,85933	198,09942	519,85933	267,37547
734,87754	290,65184	734,87754	188,89607	734,87754	265,21424
1038,8291	277,92009	1038,8291	181,08737	1038,8291	263,81913
1468,49759	264,72894				
2075,8806	251,18246				



Patentansprüche

1. Legierung zur Herstellung von Gegenständen mit hoher Warmfestigkeit und Zähigkeit enthaltend in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	0,15 bis 0,44
Silizium (Si)	0,04 bis 0,3
Mangan (Mn)	0,06 bis 0,4
Chrom (Cr)	1,2 bis 5,0
Molybdän (Mo)	0,8 bis 6,5
Nickel (Ni)	3,4 bis 9,8
Vanadin (V)	0,2 bis 0,8
Kobalt (Co)	0,1 bis 9,8
Aluminium (Al)	1,4 bis 3,0
Kupfer (Cu)	unter 1,3

EP 1 445 339 A1

(fortgesetzt)

Niob (Nb)	unter 0,35
Eisen (Fe)	Rest

sowie Begleitelemente und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Legierung nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere der Elemente mit folgenden Konzentrationen in Gew.-%:

Kohlenstoff(C)	0,25 bis 0,40,	vorzugsweise	0,31 bis 0,36
Silizium (Si)	0,10 bis 0,25,	vorzugsweise	0,15 bis 0,19
Mangan (Mn)	0,15 bis 0,30,	vorzugsweise	0,20 bis 0,29
Chrom (Cr)	1,9 bis 2,9,	vorzugsweise	2,2 bis 2,8
Molybdän (Mo)	1,2 bis 4,5,	vorzugsweise	2,1 bis 2,9
Nickel (Ni)	5,0 bis 7,6,	vorzugsweise	5,6 bis 7,1
Vanadin (V)	0,24 bis 0,6,	vorzugsweise	0,25 bis 0,4
Kobalt (Co)	1,4 bis 7,9,	vorzugsweise	1,6 bis 2,9
Aluminium (Al)	1,6 bis 2,9,	vorzugsweise	2,1 bis 2,8

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein oder mehrere der Begleit- und Verunreinigungselemente mit folgenden MAXIMAL-Konzentrationen in Gew.-%:

Phosphor (P)	0,02,	vorzugsweise	0,005
Schwefel (S)	0,008,	vorzugsweise	0,003
Kupfer (Cu)	0,15,	vorzugsweise	0,06
Titan (Ti)	0,01,	vorzugsweise	0,005
Niob (Nb)	0,001,	vorzugsweise	0,0005
Stickstoff (N)	0,025,	vorzugsweise	0,015
Sauerstoff (O)	0,009,	vorzugsweise	0,002
Calcium (Ca)	0,003,	vorzugsweise	0,001
Magnesium (Mg)	0,003,	vorzugsweise	0,001
Zinn (Sn)	0,01,	vorzugsweise	0,005
Tantal (Ta)	0,001,	vorzugsweise	0,0005

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Wert Nickelgehalt gebrochen durch Aluminiumgehalt jeweils in Gew.-% zwischen 1,8 und 4,2, vorzugsweise zwischen 2,1 und 3,9 beträgt

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Al}} = 1,8 \text{ bis } 4,2, \text{ vorzugsweise } 2,1 \text{ bis } 3,9$$

5. Warmarbeitsstahl-Gegenstand mit hoher Härte, hoher Warmfestigkeit und hoher thermischer Stabilität, wobei ein nach einem schmelzmetallurgischen oder pulvermetallurgischen Verfahren hergestelltes Vormaterial bevorzugt mit einer in den vorgeordneten Ansprüchen gekennzeichneten chemischen Zusammensetzung, insbesondere durch Warmumformung und Bearbeitung in Form gebracht wurde, welcher geformte Gegenstand nach einer aushärten- den Wärmebehandlung im Gefüge sekundär ausgeschiedene Karbide, sowie intermetallische Ausscheidungen aufweist.

6. Warmarbeitsstahlgegenstand nach Anspruch 5, der im Gefüge ein Verhältnis intermetallischer Ausscheidungen gebrochen durch sekundär ausgeschiedene Karbide jeweils in Vol.-% von kleiner 3,0, vorzugsweise von 1,0 und kleiner, jedoch über 0,38, besitzt.

7. Warmarbeitsstahlgegenstand nach Anspruch 5 oder 6, welcher sekundär im Gefüge ausgeschiedene Chrom-Mo- lybdän-Vanadin-Mischkarbide und im Wesentlichen intermetallische Phasen des Types $\text{Al Fe}_2 \text{Ni}$ im Gefüge auf- weist.

EP 1 445 339 A1

8. Warmarbeitsstahl-Gegenstand nach einem der Ansprüche 5 bis 7, welcher in seiner chemischen Zusammensetzung einen Verhältniswert von Chrom + Molybdän + Vanadin gebrochen durch Kohlenstoff jeweils in Gew.-% von größer 12, jedoch kleiner 19 besitzt.

5

$$12 < \frac{\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V}}{\text{C}} < 19$$

10

15

20

25

30

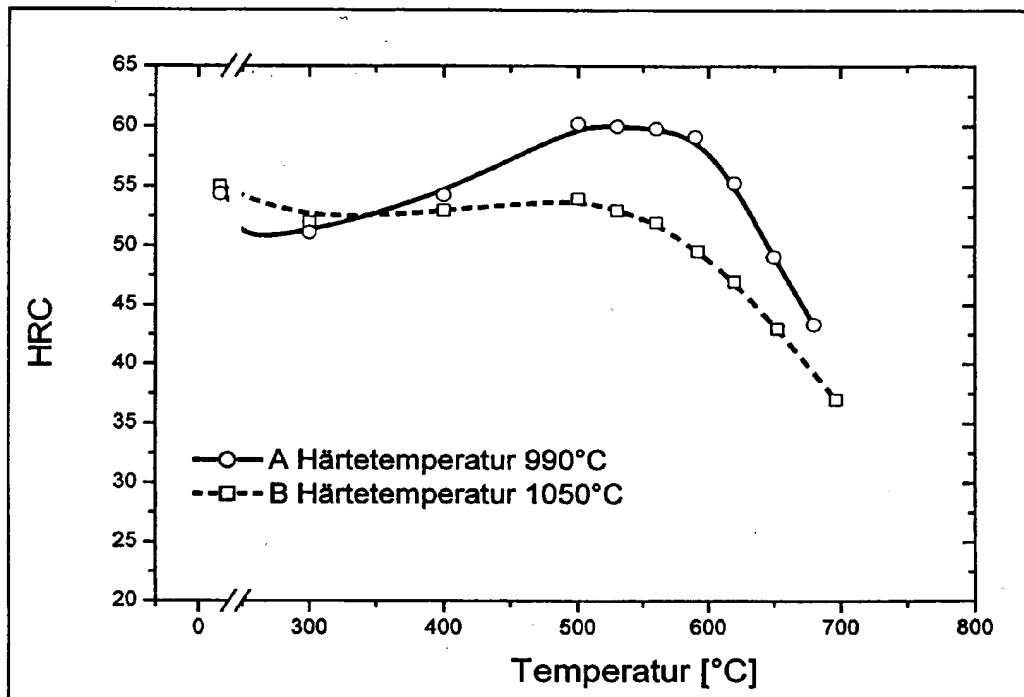
35

40

45

50

55

Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 45 0025

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 453 152 A (HILL MORSE ET AL) 1. Juli 1969 (1969-07-01)	1-5	C21D6/00
A	* Ansprüche 1-10 * * Spalte 6, Zeile 62 - Spalte 23, Zeile 30 *	6-8	C22C38/52 C22C38/44 C22C38/46 C22C38/06 C22C38/42
X	GB 669 396 A (BOEHLER & CO AG GEB) 2. April 1952 (1952-04-02)	1,3-5	
A	* Ansprüche 1-3 * * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 14 *	2,6-8	
X	US 2 715 576 A (PETER PAYSON ET AL) 16. August 1955 (1955-08-16)	1,3-5	
A	* Ansprüche 1-15 * * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 6, Zeile 40 *	2,6-8	
X	US 4 729 872 A (KISHIDA TAMIYA ET AL) 8. März 1988 (1988-03-08)	1,3-5	
A	* Ansprüche 1-9 * * Beispiele 1-6 * * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 6, Zeile 60 *	2,6-8	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29. September 2000 (2000-09-29) -& JP 2000 119799 A (HITACHI METALS LTD), 25. April 2000 (2000-04-25)	1,3-5	C21D C22C
A	* Zusammenfassung *	2,6-8	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) -& JP 07 228945 A (KOBE STEEL LTD), 29. August 1995 (1995-08-29)	1,3-5	
A	* Zusammenfassung *	2,6-8	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Mai 2004	Prüfer Vlassi, E
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 45 0025

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 1 036 852 A (HITACHI METALS LTD) 20. September 2000 (2000-09-20) * Ansprüche 1-8 * * Beispiele 1-5 *	1-8	

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 054068 A (HITACHI METALS LTD), 22. Februar 2000 (2000-02-22) * Zusammenfassung *	1-8	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		24. Mai 2004	Vlassi, E
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 45 0025

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3453152 A	01-07-1969	US 3366471 A	30-01-1968
		BE 655647 A	12-05-1965
		DE 1458470 A1	19-12-1968
		FR 1540905 A	04-10-1968
		LU 47300 A	06-01-1965
		NL 6412990 A	13-05-1965
		US RE28523 E	19-08-1975
GB 669396 A	02-04-1952	KEINE	
US 2715576 A	16-08-1955	KEINE	
US 4729872 A	08-03-1988	JP 7065141 B	12-07-1995
		JP 62067152 A	26-03-1987
JP 2000119799 A	25-04-2000	KEINE	
JP 07228945 9 A		KEINE	
EP 1036852 A	20-09-2000	CN 1263170 A ,B	16-08-2000
		EP 1036852 A1	20-09-2000
		JP 3351766 B2	03-12-2002
		JP 2000297353 A	24-10-2000
		KR 2000057043 A	15-09-2000
		US 2002044880 A1	18-04-2002
JP 2000054068 A	22-02-2000	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82