

(19)



(11)

**EP 2 194 155 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**09.06.2010 Patentblatt 2010/23**

(51) Int Cl.:  
**C22C 38/22 (2006.01) C22C 38/24 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **09450215.0**

(22) Anmeldetag: **16.11.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL BA RS**

- **Schweiger, Herbert**  
**8661 Wartberg (AT)**
- **Caliskanoglu, Ziya Devrim**  
**8600 Bruck/Mur (AT)**
- **Zinner, Silvia**  
**8642 St. Lorenzen (AT)**

(30) Priorität: **20.11.2008 AT 18152008**

(71) Anmelder: **Böhler Edelstahl GmbH & Co KG**  
**8605 Kapfenberg (AT)**

(72) Erfinder:

- **Siller, Ingo**  
**8602 Semriach 433 (AT)**

(74) Vertreter: **Wildhack, Andreas**  
**Wildhack & Jellinek**  
**Patentanwälte OG**  
**Landstrasser Hauptstraße 50**  
**1030 Wien (AT)**

(54) **Warmarbeitsstahl-Legierung**

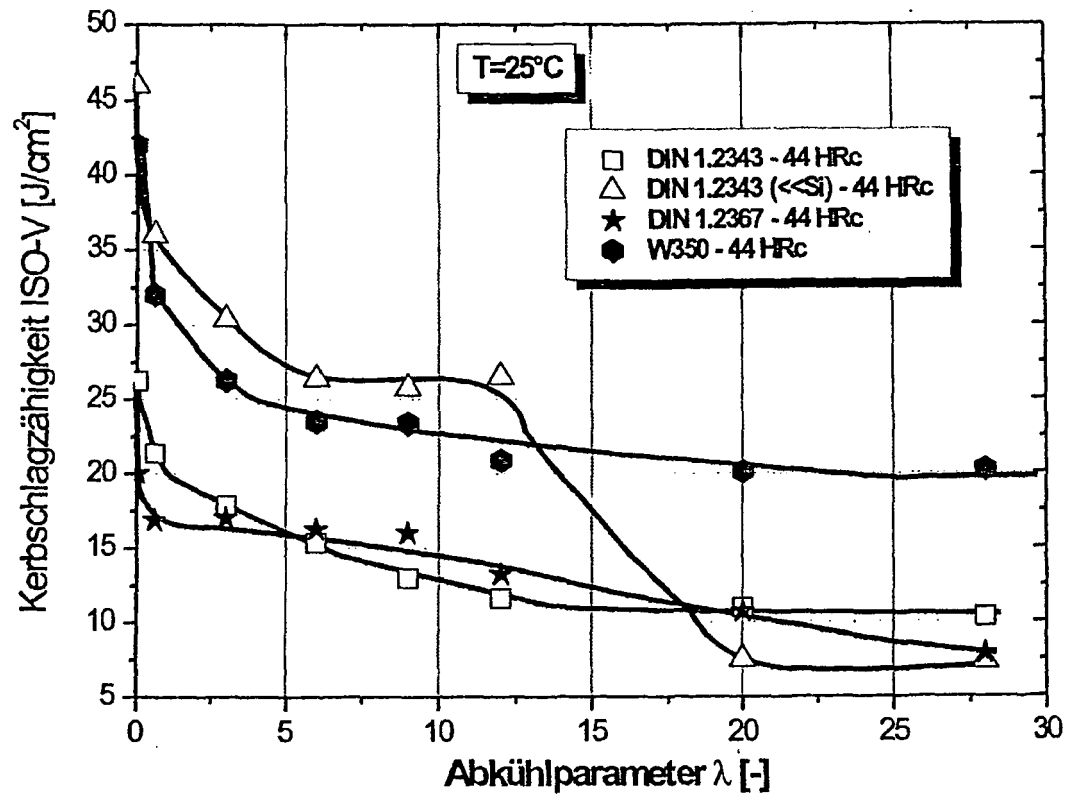
(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Warmarbeitsstahl-Legierung, enthaltend die Elemente Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Mangan (Mn), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Vanadin (V), Stickstoff (N) und Verunreinigungselemente sowie Eisen als Rest.

Um bei einer thermischen Vergütung eine hohe Härte und eine verbesserte Zähigkeit des Werkstoffes auch bei niedrigen Abkühlraten zu erreichen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass die Legierungselemente Gehalte in Gew.-% von

Kohlenstoff (C)	0.35	bis	0.42
Silicium (Si)	0.15	bis	0.29
Mangan (Mn)	0.40	bis	0.70
Chrom (Cr)	4.70	bis	5.45
Molybdän (Mo)	1.55	bis	1.95
Vanadin (V)	0.40	bis	0.75
Stickstoff (N)	0.011	bis	0.016

aufweisen.

**EP 2 194 155 A1**

Fig. 1

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf eine Warmarbeitsstahl-Legierung mit hoher Zähigkeit und gleichzeitig großer Einhärttiefe bzw. verbesserter, martensitischer Durchhärbarkeit bei einem thermischen Vergüten von Erzeugnissen wie beispielsweise Druckgießformen oder Strangpressmatrizen und dgl..

**[0002]** Ein thermisches Vergüten eines Teiles, zB. aus Warmarbeitsstahl, zur Einstellung einer hohen Materialhärte bei Einsatztemperaturen des Teiles bis zu 550°C und höher beinhaltet im Wesentlichen ein Anwärmen des Werkstoffes auf eine Temperatur, bei welcher dieser eine kubisch-flächenzentrierte Atomstruktur bzw. ein austenitisches Gefüge hat, gefolgt von einer forcierten Abkühlung zur Erlangung eines Martensitgefüges und einer nachfolgenden, gegebenenfalls mehrmaligen Anlassbehandlung bei Temperaturen von zumeist über 500°C. Während des Anlassens werden einerseits die bei der Abkühlung und Gefügeumwandlung gebildeten Spannungen im Werkstoff zumindest teilweise abgebaut und andererseits durch Karbidausscheidungen die Materialhärte erhöht bzw. eine sog. sekundäre Härtesteigerung erreicht.

**[0003]** Eine Umwandlung eines austenitischen Gefüges in eine Martensitstruktur erfordert, wie dem Fachmann bekannt ist, eine Mindestabkühlgeschwindigkeit des Werkstoffes, weil diese Umwandlung aufgrund einer ausgeprägt hohen Unterkühlung als diffusionsloser Umklappprozess der Atomstruktur erfolgt. Niedrigere Abkühlraten führen zur Bildung eines Bainit- oder Perlit-Gefüges.

**[0004]** Die Eigenschaften eines Werkstoffes sind von dessen chemischer Zusammensetzung und von dessen durch eine Wärmebehandlung eingestellten Gefügestruktur abhängig und ergeben daraus ein bestimmtes Eigenschaftsprofil eines Teiles.

**[0005]** Mit anderen Worten: Die chemische Zusammensetzung eines Werkstoffes und die Intensität der Abkühlung bzw. der Wärmeabfuhr von der Oberfläche beim Härten des Teiles bestimmen die Gefügestruktur im Bereich der Oberfläche und aufgrund der Rückwärmung aus dem Teilinneren die Gefügeausbildung in Abhängigkeit vom Abstand zur Teiloberfläche. Die jeweilige örtliche Gefügestruktur ist für die örtlich gegebenen Materialeigenschaften des thermisch vergüteten Werkstoffes bestimmend.

**[0006]** Warmarbeitswerkstoffe für Druckgussformen und dgl. unterliegen aus Gründen einer zunehmend wirtschaftlichen Herstellung der Produkte steigenden Beanspruchungen durch verkürzte Pressfolgezeiten und erhöhte Gießdrücke. Weiters werden in steigendem Maße komplexe Geometrien der Formhöhlräume vorgesehen, sodass summarisch wesentlich erhöhte Gesamtbelastungen des Werkstoffes vorliegen. Diese Gesamtbelastungen können Werkzeugausfälle durch Spannungsrisse, Brandrisse, Grobbruch, Korrosion und Erosion verursachen, sodass Werkstoffe mit hoher Härte und Festigkeit sowie gleichzeitig hoher Zähigkeit und Duktilität gefordert sind. Diese geforderten Eigenschaften sind jedoch von der chemischen Zusammensetzung der Legierung und der daraus resultierenden Vergüteeigenschaften derselben abhängig.

**[0007]** Seit langem werden Cr-Mo-V-Stähle für Warmarbeitswerkzeuge verwendet, wobei die Stahlsorten X38 CrMoV 51 und X38 CrMoV 53 entsprechend DIN Stahl-Eisen-Liste Werkstoff Nr. 1.2343 und Werkstoff Nr. 1.2367, wie auch listenmäßig angegeben, "hochanlassbeständig" und für "Werkzeuge mit großen Abmessungen" geeignet sind.

**[0008]** Der Werkstoff Nr. 1.2343 dient für "hochbeanspruchte Werkzeuge, Gesenke und Pressen".

**[0009]** Obige Werkstoffe weisen eine große Einhärttiefe bzw. eine tiefreichende, thermische Vergütbarkeit auf geforderte Härtewerte zwischen 50 und 55 HRC auf. Allerdings sind deren Zähigkeitseigenschaften gering, was nachteilig für die Gebrauchseigenschaften von Druckgussformen sein kann.

**[0010]** Bei einem Werkstoff Nr. 1.2343 kann durch ein Absenken des vorgesehenen Siliciumgehaltes von 0.90 bis 1.20 Gew.-% auf eine Konzentration um 0.2 Gew.-% eine wesentliche Erhöhung der Materialzähigkeit nach einer Vergütebehandlung erreicht werden, allerdings sind dafür hohe Abkühlgeschwindigkeiten beim Härten erforderlich, die oftmals nicht erreicht werden können.

**[0011]** Die Erfindung setzt sich nun zum Ziel, einen Warmarbeitsstahl der eingangs genannten Art zu schaffen, welcher bei einer forcierten Abkühlung aus dem Austenitgebiet auch bei niedrigen Abkühlraten eine weitgehend vollständige, martensitische Gefügestruktur bildet, wonach durch eine gezielte Anlassbehandlung eine hohe Härte- und verbesserte Zähigkeit des Werkstoffes erreicht wird.

**[0012]** Diese Ziel wird bei einer Warmarbeitsstahl-Legierung dadurch erreicht, dass die Legierungselemente Gehalte in Gew.-% von

Kohlenstoff (C)	0.35	bis	0.42
Silicium (Si)	0.15	bis	0.29
Mangan (Mn)	0.40	bis	0.70
Chrom (Cr)	4.70	bis	5.45
Molybdän (Mo)	1.55	bis	1.95
Vanadin (V)	0.40	bis	0.75

## EP 2 194 155 A1

(fortgesetzt)

Stickstoff (N) 0.011 bis 0.016

5 Eisen (Fe) und Verunreinigungselemente als Rest aufweisen.

**[0013]** Der Vorteil der erfindungsgemäßen Legierungszusammensetzung ist im Wesentlichen darin zu sehen, dass die Elemente insgesamt, insbesondere die Elemente Silicium, Molybdän, Vanadin und Stickstoff, in engen Grenzen umwandlungskinetisch aufeinander abgestimmt sind, sodass eine gewünschte Festigkeit und Härte bei hoher Zähigkeit des Werkstoffes bei einer thermischen Vergütung mit verminderter Abkühlrate beim Härten erreicht werden kann.

10 **[0014]** Dadurch ist es möglich, entweder größere Eindringtiefen eines für die mechanischen Eigenschaften des Teiles günstigen, martensitischen Härtegefüges bei einer gegebenen Abkühlgeschwindigkeit zu erreichen oder mit Vorteil eine niedrigere Abkühlrate bei einer Härtung zu verwenden und dadurch die Härtespannungen im vielfach mit einer Gravur bzw. mit einer Negativform des Gussteiles versehenen Druckgießform zu minimieren. Dies ist von besonderer Bedeutung, weil im zunehmendem Maße ein sogenanntes Vakuumhärten von Formteilen verwendet wird, wobei auch aus Gründen der Vermeidung von Oxidationen und Entkohlung der bearbeiteten Oberfläche des Werkstückes bzw. der Form bei einer Austenitisierung eine Anwärmung im Vakuum erfolgt, wonach eine forcierte Abkühlung mit einem Stickstoff-Gasstrom durchgeführt wird. Für diese Art der Härtung eines Teiles hat sich eine erfindungsgemäß chemisch zusammengesetzte Legierung besonders bewährt.

20 **[0015]** Eine weitere wesentliche Steigerung der Zähigkeitseigenschaften des vergüteten Werkstoffes kann erreicht werden, wenn die Warmarbeitsstahl-Legierung maximale Konzentrationen ein oder sämtlicher Elemente in Gew.-% von

	Phosphor (P)	0.005
	Schwefel (S)	0.003
25	Nickel (Ni)	0.10
	Wolfram (W)	0.10
	Kupfer (Cu)	0.10
	Cobalt (Co)	0.10
30	Titan (Ti)	0.008
	Niob (Nb)	0.03
	Sauerstoff (O)	0.003
	Bor (B)	0.001
	Arsen (As)	0.01
35	Zinn (Sn)	0.0025
	Antimon (Sb)	0.01
	Zink (Zn)	0.001
	Calcium (Ca)	0.0002
40	Magnesium (Mg)	0.0002

aufweist.

**[0016]** Obige Elemente können entweder Ausscheidungen oder Verbindungen bilden, welche insbesondere an den Korngrenzen angereichert sind und derart die Zähigkeitseigenschaften des Werkstoffes sprunghaft ab einer Konzentrationsgrenze erniedrigen oder sie bewirken Korngrenzenbelegungen, die gleichartig ungünstig wirken.

45 **[0017]** Durch eine in sehr engen Grenzen eingestellte, chemische Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Werkstoffes nach einer bevorzugten Ausführungsform desselben enthält die Warmarbeitsstahl-Legierung ein oder mehrere der Legierungselemente in Gew.-%

50	Kohlenstoff (C)	0.37	bis	0.40				
	Silicium (Si)	0.16	bis	0.28,	vorzugsweise	0.18	bis	0.25
	Mangan (Mn)	0.45	bis	0.60,	vorzugsweise	0.50	bis	0.58
	Chrom (Cr)	4.80	bis	5.20,	vorzugsweise	4.90	bis	5.10
	Molybdän (Mo)	1.50	bis	1.90,	vorzugsweise	1.65	bis	1.80
55	Vanadin (V)	0.45	bis	0.70,	vorzugsweise	0.52	bis	0.60
	Stickstoff (N)	0.012	bis	0.015				

Eisen (Fe) und Verunreinigungselemente als Rest.

**[0018]** Mittels dieser durch besonders enge Grenzen in der chemischen Zusammensetzung gekennzeichneten, erfindungsgemäßen Legierung, welche besondere Anforderungen an eine Erschmelzungstechnologie stellt, ist es möglich, hohe Zähigkeitswerte des Werkstoffes auch bei niedrigen Abkühlungsraten im thermischen Vergütungsverfahren bei hohen Materialhärten zu erreichen.

**[0019]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Untersuchungsergebnissen näher erläutert werden.

**[0020]** Hilfsweise sind die Untersuchungsergebnisse in Fig. 1 zusammengefasst.

**[0021]** Fig. 1 zeigt: Kerbschlagzähigkeitswerte des Werkstoffes nach einer thermischen Vergütung in Abhängigkeit von den Abkühlparametern bei der Härtebehandlung.

**[0022]** Legierungen mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß der Erfindung und nach DIN Werkstoff Nr. 1.2343 mit normgerechten und mit abgesenkten Si-Gehalten sowie nach DIN Werkstoff Nr. 1.2367, wie in Tab. 1 angegeben, wurden nach einer thermischen Vergütebehandlung auf eine Materialhärte von 44 HRC mit unterschiedlichen Abkühlparametern  $\lambda$  beim Härten untersucht. Dabei wird der Wert, der den Parameter  $\lambda$  kennzeichnet, wie folgt berechnet: Abkühlparameter [ $\lambda$ ] entspricht der Zeit [in sec.] für eine Abkühlung von 800°C auf 500°C gebrochen durch 100.

Nachfolgend sind die in Tab. 1 aufgelisteten Legierungselemente der Werkstoffe genannt, wobei der Rest den Gehalt an Eisen und Begleit- sowie Verunreinigungselementen darstellt.

Legierungszusammensetzung in Gew.-%

**[0023]**

Werkstoff Nr.	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	V
1.2343	0.39	1.11	0.41	0.021	0.023	-	5.28	1.26	0.21	0.38
1.2343 So	0.38	0.21	0.39	0.022	0.019	-	5.34	1.30	0.16	0.40
1.2367	0.38	0.40	0.47	0.029	0.021	-	5.00	2.98	0.20	0.61
W 350	0.39	0.19	0.51	0.004	0.001	0.013	4.91	1.69	0.06	0.53

**[0024]** Fig. 1 zeigt, dass mit einem Abkühlparameter bis ca.  $\lambda = 12$  der Werkstoff Nr. 1.2343 mit Si-Gehalten abgesenkt auf ca. 0.20 Gew.-% im auf eine Materialhärte von 44 HRC thermisch vergüteten Zustand die höchste Zähigkeit gemessen nach Charpy-V hat. Allerdings fallen in der Folge mit steigendem Abkühlparameter  $\lambda$  die Zähigkeitswerte sprunghaft auf niedriges Niveau ab.

**[0025]** Die Werkstoffe Nr. 1.2343 mit normgerechten Si-Gehalten und Nr. 1.2367 weisen bei einer Vergütungshärte von 44 HRC eine geringere Zähigkeit auf, haben jedoch eine beachtliche Durchhärbarkeit, was sich durch nur geringfügig sinkende Zähigkeitswerte in Abhängigkeit vom Abkühlparameter dokumentiert.

**[0026]** Eine erfindungsgemäße Versuchslegierung W 350 zeigt zwar bei hohen Abkühlraten bzw. im Bereich des Abkühlparameters  $\lambda$  bis 13 im Vergleich mit den So-Werkstoff Nr. 1.2343 (Si  $\approx$  0.2 Gew.-%) etwas geringere Zähigkeitswerte bei Raumtemperatur im auf 44 HRC vergüteten Zustand; die Zähigkeit des Werkstoffes bleibt jedoch auch bei sinkenden Abkühlraten bzw. höheren Abkühlparametern im Wesentlichen unverändert auf überlegenen hohen Werten.

## Patentansprüche

1. Warmarbeitsstahl-Legierung, enthaltend die Elemente Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Mangan (Mn), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Vanadin (V), Stickstoff (N) und Verunreinigungselemente sowie Eisen als Rest, mit der Maßgabe, dass die Legierungselemente Gehalte in Gew.-% von

Kohlenstoff (C)	0.35	bis	0.42
Silicium (Si)	0.15	bis	0.29
Mangan (Mn)	0.40	bis	0.70
Chrom (Cr)	4.70	bis	5.45
Molybdän (Mo)	1.55	bis	1.95
Vanadin (V)	0.40	bis	0.75
Stickstoff (N)	0.011	bis	0.016

## EP 2 194 155 A1

(fortgesetzt)

aufweisen.

- 5     **2.** Warmarbeitsstahl-Legierung nach Anspruch 1, enthaltend maximale Konzentrationen ein oder sämtlicher Elemente in Gew.-% von

10	Phosphor (P)	0.005
	Schwefel (S)	0.003
	Nickel (Ni)	0.10
	Wolfram (W)	0.10
	Kupfer (Cu)	0.10
15	Cobalt (Co)	0.10
	Titan (Ti)	0.008
	Niob (Nb)	0.03
	Sauerstoff (O)	0.003
	Bor (B)	0.001
20	Arsen (As)	0.01
	Zinn (Sn)	0.0025
	Antimon (Sb)	0.01
	Zink (Zn)	0.001
25	Calcium (Ca)	0.0002
	Magnesium (Mg)	0.0002

3. Warmarbeitsstahl-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein oder mehrere der Legierungselemente in Gew.-%

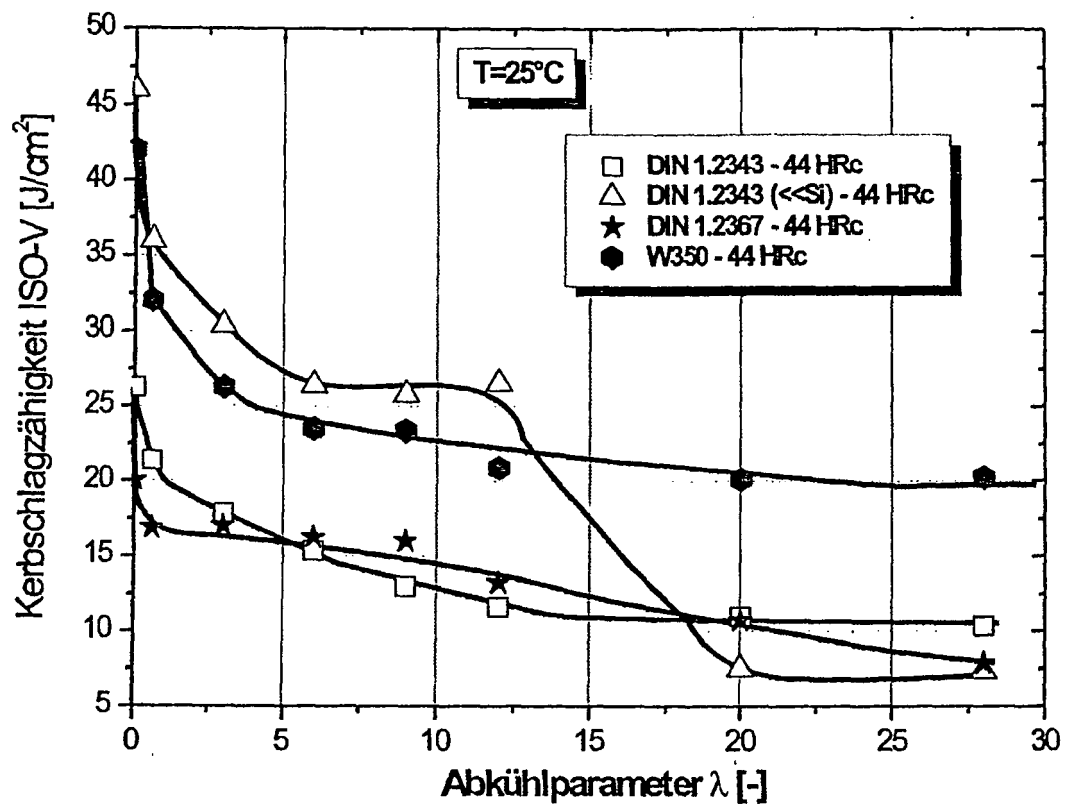
30	Kohlenstoff (C)	0.37	bis	0.40				
	Silicium (Si)	0.16	bis	0.28,	vorzugsweise	0.18	bis	0.25
	Mangan (Mn)	0.45	bis	0.60,	vorzugsweise	0.50	bis	0.58
	Chrom (Cr)	4.80	bis	5.20,	vorzugsweise	4.90	bis	5.10
35	Molybdän (Mo)	1.50	bis	1.90,	vorzugsweise	1.65	bis	1.80
	Vanadin (V)	0.45	bis	0.70,	vorzugsweise	0.52	bis	0.60
	Stickstoff (N)	0.012	bis	0.015				

40     Eisen (Fe) und Verunreinigungselemente als Rest.

45

50

55

Fig. 1



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 09 45 0215

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	SCHNEIDER R. ET AL: "EFFECTS OF DIFFERENT ALLOYING ELEMENTS ON THE HARDNESS PROFILE OF NITRIDED HOT-WORK TOOL STEELS" BHM BERG- UND HÜTTENMÄNNISCHE MONATSFESTE, Bd. 151, Nr. 3, 1. März 2006 (2006-03-01), - 31. März 2006 (2006-03-31) Seiten 105-109, XP002574215 ISSN: 0005-8912 DOI: 10.1007/BF03165181 * Absatz [0004] * -----	1-3	INV. C22C38/22 C22C38/24
A	EP 0 733 719 A1 (BOEHLER EDELSTAHL [AT]) 25. September 1996 (1996-09-25) * Anspruch 3; Tabelle 1 * -----	1-3	
A	EP 1 300 482 A1 (BOEHLER EDELSTAHL [AT]) 9. April 2003 (2003-04-09) * Anspruch 1; Tabelle 1 * -----	1-3	
A	EP 0 939 140 A1 (BOEHLER EDELSTAHL [AT]) BOEHLER EDELSTAHL GMBH & CO KG [AT] 1. September 1999 (1999-09-01) * Anspruch 1; Tabelle 1 * -----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>19. März 2010</b>	Prüfer <b>González Junquera, J</b>
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 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	

 2  
 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



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

EP 09 45 0215

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.

19-03-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0733719	A1	25-09-1996	AT	403058 B	25-11-1997
			AT	177159 T	15-03-1999
			DE	59601353 D1	08-04-1999
			ES	2128828 T3	16-05-1999
-----					
EP 1300482	A1	09-04-2003	AT	313650 T	15-01-2006
			AT	410447 B	25-04-2003
			CA	2405278 A1	03-04-2003
			DK	1300482 T3	18-04-2006
			ES	2254638 T3	16-06-2006
			JP	3867272 B2	10-01-2007
			JP	2003155540 A	30-05-2003
			PT	1300482 E	31-05-2006
US	2003098097 A1	29-05-2003			
-----					
EP 0939140	A1	01-09-1999	AT	217360 T	15-05-2002
			DE	59804046 D1	13-06-2002
			ES	2176944 T3	01-12-2002
			HK	1024512 A1	29-11-2002
-----					

EPO FORM P0461

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