

#### EP 2 253 398 A1 (11)

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

24.11.2010 Patentblatt 2010/47

(21) Anmeldenummer: 09450242.4

(22) Anmeldetag: 28.12.2009

(51) Int Cl.:

B22F 9/08 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/24 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/22 (2006.01) C22C 38/26 (2006.01)

C22C 38/28 (2006.01)

(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** 

(30) Priorität: 14.01.2009 AT 522009

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

(72) Erfinder:

· Theisen, Werner 45527 Hattingen (DE) · Huth, Stephan 44803 Bochum (DE)

Schweiger, Herbert 8661 Wartberg (AT)

· Perko, Jochen 8691 Kapellen (AT)

(74) Vertreter: Wildhack, Andreas Wildhack & Jellinek Patentanwälte OG

Landstrasser Hauptstraße 50

1030 Wien (AT)

#### (54)Verschleißbeständiger Werkstoff

(57)Die Erfindung betrifft einen verschleißfesten Werkstoff und ein Verfahren zur Herstellung desselben. Gemäß der Erfindung enthält dieser Werkstoff in Gew.-%

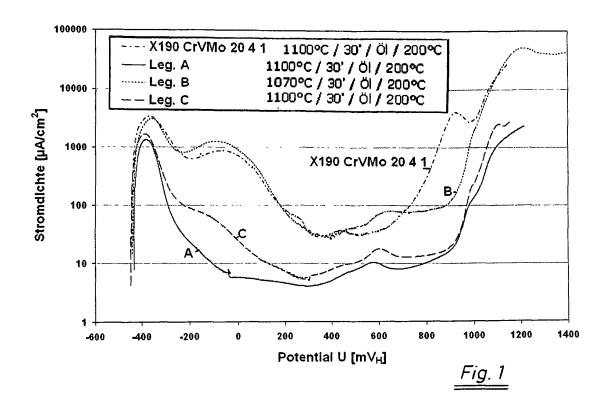
Kohlenstoff (C)	mehr als	0.3	bis	3.5
Stickstoff (N)		0.05	bis	4.0
Sauerstoff (O)	mehr als	0.002	2 bis	0.25
Niob/Tantal (Nb/1	3.0	bis	18.0	

sowie metallische Elemente und Verunreinigungen als Rest,

wobei die Hartphasen einen Durchmesser von höchstens 50μm und mindestens 0.2μm aufweisen.

Das Verfahren ist erfindungsgemäß gekennzeichnet durch ein Verdüsen eines vorlegierten Stahles zu Pulver, einem Erhöhen des Kohlenstoff- und/oder Stickstoff- und/oder Sauerstoffgehaltes des Pulvers und einem Kompaktieren und Weiterverarbeiten desselben.

EP 2 253 398 A1



### Beschreibung

20

30

35

40

45

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen verschleißbeständigen Werkstoff, enthaltend Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Niob und/oder Tantal (Nb/Ta) sowie metallische Elemente und Verunreinigungen als Rest mit einem Gefüge, bestehend aus einer Metallmatrix und in diese eingelagert Hartphasen.

[0002] Gemäß dem technischen Ansatz bestehen verschleißresistente, metallische Werkstoffe aus einer zähfesten oder zähharten Matrix und in dieser verteilt Hartphasen, welche zumeist als interstitielle Verbindungen ausgeformt sind. [0003] Eine verschleißmindernde Wirkung von Hartphaseneinlagerungen ist allgemein bekannt, wobei ein höherer Hartphasenanteil in der Matrix einen abrasiven Abtrag von der Werkstückoberfläche höchstmöglich vermindert, wenn die Stützkraft für die Hartstoffpartikel und die Matrixhärte hoch sind.

**[0004]** Nach dem Stand der Technik bestehen verschleißresistente Eisenbasiswerkstoffe, zB. Kaltarbeitsstähle, aus einer harten, vorzugsweise thermisch vergüteten Metallmatrix mit in dieser verteilten, aus der Restschmelze der Legierung bei der Erstarrung ausgeschiedenen, Karbiden.

**[0005]** Eine Karbidbildung bei einer ledeburitischen Erstarrung einer legierten Schmelze in einem Gussblock kann auch aufgrund einer niedrigen Erstarrungsgeschwindigkeit im Zentrum desselben und durch Seigerung zu groben Hartphasen mit inhomogener Verteilung im Werkstoff führen.

[0006] Um eine höhere Konzentration von Hartphasen im Werkstoff, insbesondere bei gleichmäßiger Verteilung in diesem, zu erreichen, ist es bekannt, pulvermetallurgische Herstellverfahren anzuwenden. Im Wesentlichen wird bei diesen PM-Verfahren eine legierte, flüssige Schmelze nach einem Ausfließen aus einer Düse durch Hochdruck-Gasstrahlen in kleine Tröpfchen zerteilt, welche naturgemäß mit hoher Geschwindigkeit abkühlen und dadurch feine Hartphasenpartikel bei der Erstarrung ausscheiden. Durch ein heißisostatisches Pressen (HIP) oder mittels Verformung des Pulvers in einem Behältnis erfolgt eine Herstellung eines weitgehend dichten Werkstoffes mit hohem Anteil an gleichmäßig verteilten Hartphasen mit geringer Korngröße.

[0007] Eine Steigerung der Verschleißresistenz mittels Erhöhung des Volumenanteils von Hartphasen in der Matrix eines Werkstoffes und in der Folge einer Erhöhung der Konzentration der die Hartphasen bildenden Elemente hat jedoch verfahrenstechnische und reaktionskinetische Grenzen. Primäre Ausscheidungen im Flüssigmetall können während des Verdüsungsablaufes zu einer Verringerung der Ausströmung derselben aus der Düse oder zu einem totalen Zuwachsen der Durchtrittsöffnung führen und derart die Herstellbarkeit nachteilig beeinflussen. Größere Legierungsüberhitzungen im Vorratsgefäß einer Anlage zur Metallpulverherstellung können auch metallurgische und/oder reaktionskinetische Nachteile haben.

**[0008]** Aufgrund des Bedarfs an höchst verschleißresistenten Werkstoffen, welche gegebenenfalls eine überlegene Korrosionsbeständigkeit aufweisen sollen, wurden vielfach Legierungen vorgeschlagen, welche einen hohen Gehalt an Karbidbildnern, insbesondere Monokarbidbildnern, mit entsprechendem Kohlenstoffgehalt und einer Chromkonzentration in der Matrix von über 12.0 Gew.-% haben.

**[0009]** In der DE 42 02 339 B4 wird beispielsweise ein korrosionsbeständiger, hochverschleißfester, härtbarer Stahl mit Niobgehalten von 5.0 bis 8.0% Nb vorgeschlagen, welcher ohne Anwendung eines pulvermetallurgischen Verfahrens herstellbar ist.

**[0010]** Um auch bei langsamer Abkühlung eines Bauteiles eine verschleißfeste Matrix mit harter, martensitischer Struktur und einem hohen Karbidanteil zu erreichen, ist gemäß DE 10 2005 020 081 A1 ein hoher Gehalt der Elemente Chrom, Molybdän, Vanadin, und vor allem auch Nickel vorgesehen, weil diese Elemente im ZTU-Schaubild die Perlitnase nach rechts verschieben.

**[0011]** Legierungen, bei welchen kein teures Chrom durch Karbidbildung verloren gehen soll, offenbart die DE 42 31 695 A1 und schlägt vor, einen PM-Werkzeugstahl mit 1 bis 3.5 Gew.-% Stickstoff zu legieren.

**[0012]** Stickstoff zur Hartphasenbildung wird als vorteilhafte Maßnahme für die Herstellung von verschleißbeständigen Werkstoffen in der WO 2007/024 192 A1 vorgeschlagen.

**[0013]** Ausgehend vom technischen Bedarf und dem technologischen Stand der Technik setzt sich die Erfindung zum Ziel, einen Werkstoff anzugeben, welcher einen hohen Widerstand gegen Abtrag bei Abrasionsbeanspruchung aufweist. Mit Vorteil soll dieser Werkstoff in einer Legierungsvariante auch gegen chemische Korrosion beständig zusammengesetzt sein.

[0014] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung eines Werkstoffes mit stark verringertem Verschleiß und gegebenenfalls gewünschten Korrosionseigenschaften bzw. hoher Korrosionsbeständigkeit.

[0015] Das Ziel der eingangs genannten Erfindung wird im Wesentlichen durch einen Werkstoff, enthaltend in Gew.-%:

55	Kohlenstoff (C)	mehr als	0.3	bis	3.5
	Stickstoff (N)		0.05	bis	4.0
	Sauerstoff (O)	mehr als	0.002	his	0.25

(fortgesetzt)

Niob/Tantal (Nb/Ta) 3.0 bis 18.0

5 sowie metallische Elemente und Verunreinigungen als Rest

mit einem Gefüge, bestehend aus einer Metallmatrix und in diese eingelagert Hartphasen, mit der Maßgabe erreicht, dass die Hartphasen als Karbide und/oder Nitride und/oder Karbonitride und/oder Oxidkarbonitride gebildet sind und einen Durchmesser von höchstens  $50~\mu m$  und mindestens  $0.2~\mu m$  aufweisen.

[0016] Die Vorteile des erfindungsgemäßen, verschleißfesten Werkstoffes bestehen im Wesentlichen darin, dass infolge der Niob/Tantal-Konzentration von 3.0 bis 18.0 Gew.-% und des Kohlenstoffgehaltes von 0.3 bis 3.0 Gew.-% sowie des Stickstoffgehaltes von 0.05 bis 4.0 Gew.-% hochharte Niob und/oder Tantal-Monokarbide, Mononitride oder Monokarbonitride in homogener Verteilung mit geringem Durchmesser vorliegen und derart ein hoher Abrasionswiderstand erreicht wird.

**[0017]** Durch geringere Anteile an Kohlenstoff als 0.3 Gew.-% und Stickstoff als 0.05 Gew.-% kann das Bildungspotential von Verbindungen mit Gehalten von 3.0 bis 18.0 Gew.-% Nb/Ta nicht ausreichend ausgenützt werden, hingegen wirken höhere Gehalte als 3.0 bis 4.0 Gew.-% an Kohlenstoff und Stickstoff gefügeverschlechternd.

**[0018]** Der Sauerstoffgehalt von 0.0020 bis 0.25 im Werkstoff wirkt einerseits als Bildungskeim für die Hartphase im Hinblick auf Hartstoffteilchen mit bestimmter, geringer Größe in homogener Verteilung in der Matrix und andererseits als eigener Hartstoffbildner.

**[0019]** Höhere Sauerstoffgehalte als 0.25 Gew.-% verspröden die Hartphasen, wohingegen geringere Gehalte als 0.0020 Gew.-% keine ausgeprägte Keimwirkung haben.

[0020] Es ist erfindungsgemäß wichtig, dass die Hartstoffteilchen einen Durchmesser von höchstens  $50\mu m$  aufweisen, weil bei größeren Phasen die Gefahr des Ausbrechens derselben aus der Matrix sprunghaft erhöht ist. Geringere Durchmesser als  $0.2\mu m$  der Hartphasen erbringen nur eine geringe, abrasionsvermindernde Wirkung.

[0021] Wenn, wie gemäß der Erfindung, die Matrix der verschleißbeständigen Legierung eine martensitische Gefügestruktur aufweist, so hat der Werkstoff selbst eine erhöhte abrasionsmindernde Härte, wobei höchstmöglich eine Gefahr des Ausbrechens von Hartphasen aus dem Gefüge bei Verschleißbeanspruchung minimiert ist.

**[0022]** Bei einer Weiterbildung der Erfindung hat sich für einen Werkstoff mit hohem Widerstand gegen Abtrag bei Abrasionsbeanspruchung und mit hoher Korrosionsbeständigkeit eine Zusammensetzung von in Gew.-%

Kohlenstoff (C)	0.5	bis	2.5
Stickstoff (N)	0.15	bis	0.6
Silicium (Si)	0.2	bis	1.5
Mangan (Mn)	0.3	bis	2.0
Chrom (Cr)	10.0	bis	20.0
Niob/Tantal (Nb/Ta)	3.0	bis	15.0
Molybdän (Mo)	0.5	bis	3.0
Vanadium (V)	0.1	bis	1.0
Titan (Ti)	0.001	bis	1.0
Eisen (Fe)		Rest	

und herstellungsbedingte Verunreinigungen,

20

30

35

40

45

50

55

mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und die jeweilige Konzentration von Niob/Tantal sowie Vanadin und Titan einen Wert, gebildet aus

erfüllt, und die Zahl U größer als 6, jedoch kleiner als 10 ist, als besonders vorteilhaft herausgestellt.

**[0023]** Die Konzentrationen der Legierungsmetalle sind in diesem Werkstoff bezüglich der Kohlenstoffaktivität und der Karbidbildungskinetik der jeweiligen Elemente aufeinander abgestimmt, wobei die Gehalte der Monokarbidbildner maßgebend für die vorgesehene Kohlenstoffkonzentration sind. Stickstoff ist mit einem Gehalt von 0.6 Gew.-% nach obenhin begrenzt, weil im gegebenen Fall die Hartphasen hauptsächlich als Karbide ausgebildet sein sollen. Unter 0.15 Gew.-% Stickstoff ist die Verfestigungswirkung der Matrix zu gering, sodass die Gehaltsgrenzen in Gew.-% 0.15 bis 0.6

Stickstoff sind.

**[0024]** Silicium wirkt als Desoxidationsmetall und beeinflusst die Gefügeumwandlung der Legierung bei der Wärmebehandlung. Ein Mindestgehalt von 0.2 Gew.-% Si ist im Hinblick auf eine wirksame Oxidbildung wichtig, wo hingegen höhere Gehalte als 1.5 Gew.-% die Zähigkeit nachteilig beeinflussen.

**[0025]** Ein Mangangehalt von 0.3 Gew.-% und mehr ist für eine Abbindung von Schwefel im Metall vorgesehen, wobei über 2.0 Gew.-% Mn eine nachteilig wirkende Austenitstabilität fördert.

**[0026]** Chrom und Molybdän begründen eine Korrosionsbeständigkeit der Legierung bei Mindestkonzentrationen von 10.0 und 0.5 Gew.-%, können jedoch auch als Karbidbildner wirksam sein. Höhere Gehalte als 20 Gew.-% Cr und 3.0 Gew.-% Mo führen in nachteiliger Weise bei einer Wärmebehandlung zu einer Stabilisierung von Ferrit.

**[0027]** Vanadin und Titan sollen Gehalte von jeweils 1.0 Gew.-% nicht übersteigen, weil Karbide dieser Elemente im hohen Maße Cr lösen bzw. in das Kristallgitter einbauen, wodurch im Randbereich der Matrix eine Verarmung an Cr entstehen kann.

**[0028]** Durch diese örtliche Chromverarmung erfolgt eine Störung der Ausbildung einer stabilen Passivschicht an der Oberfläche, wodurch die Korrosionsbeständigkeit der Legierung verschlechtert ist. In Gew.-% 0.1 Vanadin und 0.001 Titan wirken für eine Bildung von Monokarbidkeimen günstig.

[0029] Die Elemente Niob und Tantal sind Elemente, die in der Legierung ab einem Gehalt von 3.0 Gew.-% harte, die Verschleißfestigkeit des Werkstoffes fördernde Monokarbide ausformen. Dabei ist es wichtig, dass diese Elemente Nb/Ta nur eine geringe Neigung zeigen, weitere Elemente, insbesondere Chrom, bei der Karbid- oder Karbonitridbildung in das Kristallgitter einzubauen, sodass im Umfeld dieser Hartphasen keine Verarmung der Matrix an Legierungskomponenten, insbesondere an Chrom und Molybdän, entsteht und somit kein nachteiliger Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes entsteht.

[0030] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden ein geringer Verschleiß und eine hohe Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes erreicht, wenn dieser

25	Kohlenstoff (C)	mehr als	0.3	bis	1.0
	Stickstoff (N)		1.0	bis	4.0
	Silizium (Si)		0.2	bis	1.5
	Mangan (Mn)		0.3	bis	1.5
20	Chrom (Cr)		10.0	bis	20.0
30	Niob/Tantal (Nb/Ta)		3.0	bis	15.0
	Molybdän (Mo)		0.5	bis	3.0
	Vanadin (V)		0.1	bis	1.0
	Titan (Ti)		0.001	bis	1.0
35	Eisen (Fe)			Rest	

und herstellungsbedingte Verunreinigungen,

mit der Maßgabe aufweist, dass der Zusammenhang von Stickstoffgehalt und die jeweilige Konzentration von Niob sowie Vanadin einen Wert, gebildet aus

% N = 
$$0.3 + \frac{\text{% Nb} + 2 \times (\text{% V} + \text{% Ti})}{\text{U1}}$$

erfüllt ist, und die Zahl U1 größer als 4 und kleiner als 8 ist.

**[0031]** Der hohe Stickstoffgehalt von 1.0 bis 4.0 Gew.-% bei Kohlenstoffkonzentrationen von 0.3 bis 1.0 Gew.-% führt zu im Wesentlichen aus Nitriden gebildeten Hartphasen, wobei die durch Chrom und Molybdän bewirkte Passivschichtbildung und die Korrosionsbeständigkeit gefördert werden.

[0032] Unter Berücksichtigung des Chromgehaltes im Hinblick auf eine Korrosionsbeständigkeit und bei Ausrichtung des Verschleißwiderstandes auf im Wesentlichen Karbide kann gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ein Werkstoff günstig und wirtschaftlich bereitstellbar sein, der in Gew.-%

Kohlenstoff (C)	0.5	bis	3.0
Stickstoff (N)	0.15	bis	0.6
Silizium (Si)	0.2	bis	1.5
Mangan (Mn)	0.3	bis	2.0

55

40

45

50

(fortgesetzt)

Chrom (Cr)	10.0	bis	20.0
Niob/Tantal (NblTa)	3.0	bis	15.0
Molybdän (Mo)	0.5	bis	3.0
Vanadin (V)	0.1	bis	1.0
Titan (Ti)	0.001	bis	1.0
Eisen (Fe)		Rest	

mit herstellungsbedingten Verunreinigungen

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

mit der Maßgabe beinhaltet, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und die jeweilige Konzentration von Niob, Vanadin, Titan und Chrom einen Wert, gebildet aus

% C = 
$$0.3 + \frac{\% \text{ Nb} + 2 \text{ x} (\% \text{ V} + \% \text{ Ti})}{\text{U2}} + \frac{\text{Cr}}{\text{U3}}$$

erfüllt, und die Zahl U2 größer als 6 und kleiner als 10 und die Zahl U3 größer als 9 und kleiner als 17 sind.

**[0033]** Werden von einem erfindungsgemäßen Werkstoff neben hoher Verschleißfestigkeit auch eine hohe Warmhärte und dgl. Zähigkeit gefordert, wie dies für spanabhebende Werkzeuge von besonderer, größter Bedeutung ist, so kann die Legierung bei abgesenkten Chromgehalten folgende Zusammensetzung und Relationen der Elemente in Gew-% aufweisen

Kohlenstoff (C)	1.0	bis	3.5
Stickstoff (N)	0.05	bis	0.4
Silizium (Si)	0.2	bis	1.5
Mangan (Mn)	0.3	bis	1.0
Chrom (Cr)	2.5	bis	6.0
Niob/Tantal (Nb/Ta)	3.0	bis	18.0
Molybdän (Mo)	2.0	bis	10.0
Wolfram (W)	0.1	bis	12.0
Vanadin (V)	0.1	bis	3.0
Cobalt (Co)	0.1	bis	12.0
Eisen (Fe)		Rest	

mit herstellungsbedingten Verunreinigungen

mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und die jeweilige Konzentration von Niob/Tantal sowie Vanadin und Titan einen Wert, gebildet aus

$$%C = 0.6 + \frac{\%Nb + 2 \times (\%V + \%Ti)}{U4} + \frac{2 \times \%Mo + \%W}{U5}$$

erfüllt ist, wobei die Zahlenwerte U4 = 6 bis 10 / U5 = 80 bis 100 sind.

**[0034]** Der auf einer Art Schnellstahllegierung basierende, hochverschleißfeste Werkzeugwerkstoff kann auf einfache Weise auf hohe Härtewerte vergütet werden und weist trotz hoher Härte überragende Zähigkeit auf. Besonders ausgeprägt ist die Verschleißfestigkeit der aus dieser Legierung gebildeten Schneidwerkzeuge, welche Werkzeuge dadurch eine besonders hohe Standzeit im groben und unterbrochenen Schnitt haben.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art ist derart bestimmt, dass in einem ersten Schritt eine metallische, flüssige Legierung, enthaltend Niob/Tantal (Nb/Ta) mit einer Konzentration von 3.0 bis 18.0 Gew.-%, sowie einem Gehalt an Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei welcher keine Primärausscheidungen an Karbiden und/oder

Nitriden oberhalb der Verdüsungstemperatur oder Liquidustemperatur gebildet werden, zu Pulvermaterial verdüst wird, wonach das Pulver einem Verfahren zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und/oder des Stickstoffgehaltes und/oder des Sauerstoffgehaltes unterworfen und im Folgenden einem Heißkompaktieren, insbesondere einem Heißisostatischen Pressen unterworfen wird, wobei der Pressling bzw. HIP-Körper alternativ einer Warmverformung und/oder einer Wärmebehandlung unterworfen wird.

[0036] Weil bei hohen Nb/Ta-Gehalten primäre Karbid- und Nitridausscheidungen gebildet werden können, ist es erfindungsgemäß wesentlich, in einer sonst vollständig zusammengesetzten, flüssigen Vorlegierung die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff unter der Grenze für eine Ausscheidungsbildung zu halten und dieses Flüssigmetall, insbesondere mittels Stickstoffs, zu Pulvermaterial zu verdüsen. Ein derart erhaltenes, festes Metallpulver wird in der Folge bei erhöhter Temperatur durch geeignete Mittel gezielt aufgekohlt und/oder dessen Stickstoffgehalt und/oder Sauerstoffgehalt bis auf vorgesehene Gehalte erhöht. Ein derart in der Zusammensetzung nach der Erfindung eingestelltes Pulver wird in Behältnissen gemäß dem Stand der Technik eingeschlossen, kann durch Heißisostatisches Pressen (HIPen) oder Verformen bei hoher Temperatur kompaktiert und auf gewünschte Abmessungen gebracht werden.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass Werkstoffe mit hohem Karbid-Nitrid- oder Karbonitrid-Hartstoffanteil hergestellt werden können, wobei die Hartstoffpartikel geringe Durchmesser und homogene Verteilung in der Matrix haben. Die Matrixelemente können durch eine thermische Vergütung bzw. durch ein Härten und Anlassen des Werkstoffes diesem eine hohe Festigkeit vermitteln und ein Ausschalen oder Ausbrechen der größeren, optimierten Hartstoffteilchen weitestgehend verhindern. Dadurch wird eine besonders ausgeprägte Verschleißbeständigkeit des Werkstoffes erreicht.

[0038] Eine Aufkohlung und/oder einer Erhöhung des Stickstoffgehaltes bei Einstellung des Sauerstoffgehaltes des vorlegierten Metallpulvers kann gemäß der Erfindung durch beigemischten, elementaren Kohlenstoff und/oder durch eine Kohlenstoff und/oder Stickstoff und/oder Sauerstoff abgebende Atmosphäre, insbesondere bei erhöhter Temperatur vor oder bei einer Heißkompaktierung erfolgen.

[0039] In einer Ausgestaltung der Erfindung können dem Pulverwerkstoff auch weitere Hartstoffpartikel mit einer Größe von 2 bis  $50\,\mu$ m in einem Ausmaß bis 25 Vol.-% beigemischt werden, welche in der Folge für den gegebenen Werkstoff verschleißsenkend wirksam sind.

**[0040]** Anhand von lediglich Ausführungswege darstellenden Beispielen sollen im Vergleich mit bekannten Werkstoffen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung näher dargestellt werden.

[0041] Tab. 1 auf Seite 11 zeigt die Zusammensetzung von zwei handelsüblichen, verschleißfesten Legierungen mit den Bezeichnungen X190 CrVMo 20 4 1, X90 CrVMo 18 1 1, von korrosionsfesten, erfindungsgemäßen Legierungen mit den Bezeichnungen A, B, C, und von Schneidwerkstoffen nach der Erfindung mit den Bezeichnungen D, E, F.

**[0042]** Die handelsüblichen Legierungen waren nach dem PM-Verfahren mit einer Verformung des HIP-Blockes (Heiß-Isostatisch-gepresst) von größer 6-fach

35 hergestellt worden.

[0043] Pulver für die Proben mit der Bezeichnung A, B, C wurden aus Legierungen mit folgenden Hauptbestandteilen in Gew.-%:

Bezeichnung	Si	Mn	Cr	Мо	V	W	Nb	Со	Fe
Α	0.43	0.42	11.92	2.21	80.0	0.07	9.02	80.0	Rest
В	0.51	0.44	16.41	2.19	0.09	0.07	9.56	0.05	Rest
С	0.43	0.42	11.92	2.21	0.05	0.06	9.02	0.08	Rest

durch Verdüsen mittels Stickstoffgas hergestellt.

**[0044]** Ein Verdüsen mit Stickstoff erfolgte weiters unter Verwendung von Schmelzen mit der Bezeichnung D, E, F mit den Hauptbestandteilen in Gew.-%:

Bezeichnung	Si	Mn	Cr	Мо	V	W	Nb	Со	Fe
D	0.30	0.40	4.15	2.94	1.52	2.13	3.34	0.12	Rest
E	0.28	0.35	3.95	2.84	1.47	2.23	3.45	8.21	Rest
F	0.37	0.33	3.58	4.10	1.84	5.07	10.73	7.07	Rest

[0045] Als Aufkohlungsmittel wurden versuchsweise für die Werkstoffe mit den Bezeichnungen A bis C verwendet:

7

45

40

20

30

50

CH<sub>4</sub> + O

Graphit (beigemischt) und Stickstoff + O

CH<sub>4</sub> + Stickstoff + O, wobei den Metallpulvern ca. 10% NbC mit einer Korngröße von 28μm beigemischt war.

[0046] Die Metallpulver der weiteren Legierungen D bis F wurden in den Versuchen mit folgenden Aufkohlungs- und Aufstickungsmitteln behandelt:

$$CO + CH_4 + O$$
  
 $CO + N + O$   
 $Graphit + CO + N + O$ 

**[0047]** Ein Auflegieren der Legierungspulver mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff erfolgte bei erhöhter Temperatur.

[0048] Das auflegierte Metallpulver wurde in der Folge unter Stickstoffatmosphäre in Stahlbehälter eingebracht und klopfverdichtet, wonach ein Verschweißen der Behälter und ein Heiß-Isostatisches-Pressen bei einer Temperatur von 1165°C erfolgte.

[0049] Nach einem Warmverformen des HIP-Blockes wurden dem Erzeugnis Proben entnommen, analysiert (Tab. 1) und untersucht, wobei wichtige Ergebnisse in Fig. 1 bis Fig. 3 wiedergegeben sind.

				Tab.	1					
Bezeichnung	С	N	Si	Mn	Cr	Мо	V	W	Nb	Co
X190 CrVMo 20 4 1	1.90	0.20	0.70	0.30	20.00	1.00	4.00	0.60	-	-
X90 CrVMo 18 1 1	0.90	0.01	0.40	0.40	18.00	1.10	1.00	0.06	-	-
А	1.45	0.18	0.42	0.41	11.76	2.18	0.08	0.07	8.90	0.08
В	2.30	0.19	0.50	0.43	16.05	2.14	0.09	0.07	9.35	0.05
С	1.45	0.18	0.42	0.41	11.76	2.18	0.05	0.06	8.90	0.08
D	1.30	0.08	0.30	0.40	4.10	2.90	1.50	2.10	3.30	0.12
E	1.40	0.07	0.28	0.35	3.90	2.80	1.45	2.20	3.40	8.10
F	2.45	0.08	0.36	0.32	3.50	4.00	1.80	4.95	10.48	6.90

[0050] Tab. 1 zeigt die chemische Zusammensetzung von bekannten Werkstoffen (X190 CrVMo 20 4 1 sowie X90

Korrosionsverhalten:

CrMoV 18 1 1) und jene von Stahlproben gemäß der Erfindung

[0051] Das Korrosionsverhalten der Legierungen wurde anhand von Stromdichte-PotentialKurven an den Proben nach ASTM G65 in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C ermittelt, wobei eine Abschreckung derselben von 1100°C bzw. 1070°C und ein Anlassen bei 200°C erfolgten.

**[0052]** Wie aus Fig. 1 hervorgeht, weist im relevanten Potentialbereich von etwa -300mV bis +300mV die Vergleichslegierung X190 CrVMo 20 4 1 im Wesentlichen die höchste Passivstromdichte im Vergleich mit den erfindungsgemäß zusammengesetzten Proben A, B, C auf, was deren verbessertes Korrosionsverhalten offenbart.

[0053] Fig. 2 zeigt die Härte der unterschiedlich zusammengesetzten Legierungen nach einem Härten in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur nach zweimaligem Anlassen.

[0054] Die jeweilige Härtetemperatur ist dem Bezeichnungsfeld für die Legierungen entnehmbar.

**[0055]** Im Vergleich mit X190 CrVMo 20 4 1 weisen die Werkstoffe A und C der erfindungsgemäßen Legierung eine vergleichbar niedrige Anlasshärte auf, weil deren jeweiliger Kohlenstoffgehalt einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit wegen (siehe Fig.1) niedrig gewählt wurde.

**[0056]** Die Werkstoffhärte der Legierungen D, E und F liegen im Bereich von Anlasstemperaturen zwischen 500°C und 600°C entscheidend höher, was eine deutliche Überlegenheit derselben für einen Einsatz von beispielsweise Schneid- und Formelementen offenlegt.

[0057] Fig. 3 zeigt das Verschleißverhalten der aus den Legierungen gefertigten Proben, ermittelt nach dem in VDI Fortschrittberichte "Stickstofflegierte Werkzeugstähle", Reihe 5, Nr. 188 (1990), S. 129 beschriebenen Stift-Scheibe-Test mit Flint 80er Körnung. Die Härten der Proben sind über den jeweiligen Balken in Fig. 3 angegeben. Sowohl die korrosionsbeständige Legierung B als auch die Legierungen E und F gemäß der Erfindung zeigen überragenden Wid-

8

10

20

25

30

40

35

45

50

erstand gegen Verschleiß, was auf eine entsprechend günstige Wahl von Kohlenstoff- und Niobgehalten hinweist.

#### Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

1. Verschleißbeständiger Werkstoff, enthaltend in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	mehr als	0.3	bis	3.5
Stickstoff (N)		0.05	bis	4.0
Sauerstoff (O)	mehr als	0.002	bis	0.25
Niob/Tantal (Nb/Ta)		3.0	bis	18.0

sowie metallische Elemente und Verunreinigungen als Rest

mit einem Gefüge, bestehend aus einer Metallmatrix und in diese eingelagert Hartphasen, mit der Maßgabe, dass die Hartphasen als Karbide und/oder Nitride und/oder Karbonitride und/oder Oxidkarbonitride gebildet sind und einen Durchmesser von höchstens 50 μm und mindestens 0.2 μm aufweisen.

- 2. Verschleißbeständiger Werkstoff nach Anspruch 1, bei welchem die Matrix eine martensitische Gefügestruktur aufweist.
- 3. Verschleißbeständiger Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2 mit hoher Korrosionsbeständigkeit, enthaltend in Gew.-%.

Kohlenstoff (C)	0.5	bis	2.5
Stickstoff (N)	0.15	bis	0.6
Silicium (Si)	0.2	bis	1.5
Mangan (Mn)	0.3	bis	2.0
Chrom (Cr)	10.0	bis	20.0
Niob/Tantal (Nb/Ta)	3.0	bis	15.0
Molybdän (Mo)	0.5	bis	3.0
Vanadium (V)	0.1	bis	1.0
Titan (Ti)	0.001	bis	1.0
Eisen (Fe)		Rest	

35

und herstellungsbedingte Verunreinigungen,

mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und der Konzentration von Niob/Tantal sowie Vanadin und Titan einen Wert, gebildet aus

40

% C = 
$$0.3 + \frac{\% \text{ Nb} + 2 \times (\% \text{ V} + \% \text{ Ti})}{\text{U}}$$

45

erfüllt, wobei die Zahl U größer als 6, jedoch kleiner als 10 ist.

4. Verschleißbeständiger Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2 mit hoher Korrosionsbeständigkeit, enthaltend in Gew.-%:

50	Kohlenstoff (C)	mehr als	0.3	bis	1.0
	Stickstoff (N)		1.0	bis	4.0
	Silizium (Si)		0.2	bis	1.5
	Mangan (Mn)		0.3	bis	1.5
55	Chrom (Cr)		10.0	bis	20.0
33	Niob/Tantal (Nb/Ta)		3.0	bis	15.0
	Molybdän (Mo)		0.5	bis	3.0
	Vanadin (V)		0.1	bis	1.0

(fortgesetzt)

Titan (Ti) 0.001 bis 1.0 Eisen (Fe) Rest

5

und herstellungsbedingte Verunreinigungen, mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Stickstoffgehalt und der Konzentration von Niob sowie Vanadin einen Wert, gebildet aus

10

20

25

% N = 
$$0.3 + \frac{\% \text{ Nb} + 2 \times (\% \text{ V} + \% \text{ Ti})}{\text{U1}}$$

- erfüllt, wobei die Zahl U1 größer als 4, jedoch kleiner als 8 ist.
  - 5. Verschleißfester Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2 mit hoher Korrosionsbeständigkeit, enthaltend in Gew.-%:

Kohlenstoff (C)	0.5	bis	3.0
Stickstoff (N)	0.15	bis	0.6
Silizium (Si)	0.2	bis	1.5
Mangan (Mn)	0.3	bis	2.0
Chrom (Cr)	10.0	bis	20.0
Niob/Tantal (Nb/Ta)	3.0	bis	15.0
Molybdän (Mo)	0.5	bis	3.0
Vanadin (V)	0.1	bis	1.0
Titan (Ti)	0.001	bis	1.0
Eisen (Fe)		Rest	

30

mit herstellungsbedingten Verunreinigungen mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und der Konzentration von Niob, Vanadin, Titan und Chrom einen Wert, gebildet aus

% C = 
$$0.3 + \frac{\% \text{ Nb} + 2 \times (\% \text{ V} + \% \text{ Ti})}{\text{U2}} + \frac{\text{Cr}}{\text{U3}}$$

- erfüllt, wobei die Zahlenwerte U2 größer als 6, jedoch kleiner als 10 und U3 größer als 9, jedoch kleiner als 17 sind.
  - **6.** Verschleißbeständiger Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2 mit hoher Warmhärte und Zähigkeit, insbesondere für spanabhebende Werkzeuge, enthaltend in Gew.-%:

45	Kohlenstoff (C)	1.0	bis	3.5
	Stickstoff (N)	0.05	bis	0.4
	Silizium (Si)	0.2	bis	1.5
	Mangan (Mn)	0.3	bis	1.0
50	Chrom (Cr)	2.5	bis	6.0
	Niob/Tantal (Nb/Ta)	3.0	bis	18.0
	Molybdän (Mo)	2.0	bis	10.0
	Wolfram (W)	0.1	bis	12.0
	Vanadin (V)	0.1	bis	3.0
55	Cobalt (Co)	0.1	bis	12.0
	Eisen (Fe)		Rest	

mit herstellungsbedingten Verunreinigungen mit der Maßgabe, dass der Zusammenhang von Kohlenstoffgehalt und der Konzentration von Niob/Tantal sowie Vanadin und Titan einen Wert, gebildet aus

 $%C = 0.6 + \frac{\%NB + 2 \times (\%V + \%Ti)}{U4} + \frac{2 \times \%Mo + \%W}{U5}$ 

erfüllt, wobei die Zahlenwerte U4 = 6 bis 10 und U5 = 80 bis 100 sind.

5

10

15

20

25

30

35

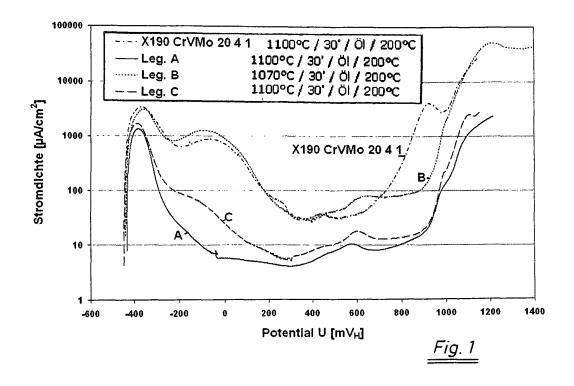
40

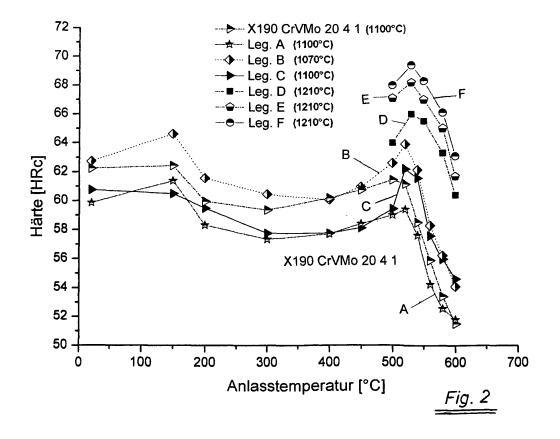
45

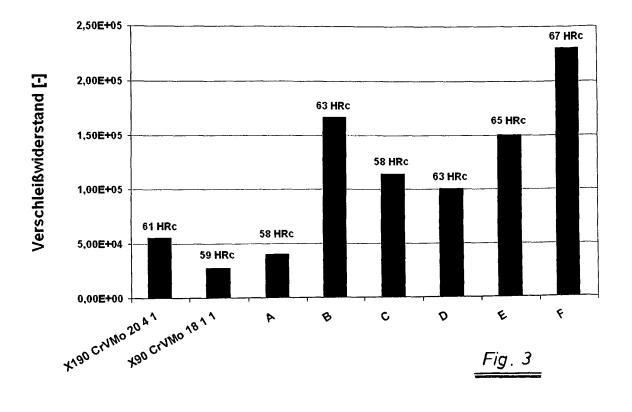
50

55

- 7. Verfahren zur Herstellung eines verschleißbeständigen Werkstoffes, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, wobei in einem ersten Schritt eine metallische, flüssige Legierung, enthaltend Niob/Tantal (Nb/Ta) mit einer Konzentration von 3.0 bis 18.0 Gew.-%, sowie einem Gehalt an Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei welcher keine Primärausscheidungen an Karbiden und/oder Nitriden oberhalb der Verdüsungstemperatur oder Liquidustemperatur gebildet werden, zu Pulvermaterial verdüst wird, wonach das Pulver einem Verfahren zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und/oder des Stickstoffgehaltes und/oder des Sauerstoffgehaltes unterworfen und im Folgenden einem Heißkompaktieren, insbesondere einem Heißisostatischen Pressen unterworfen wird, wobei der Pressling bzw. HIP-Körper alternativ einer Warmverformung und/oder einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7 zur Herstellung von insbesondere verschleißbeständigen Werkstoffen gemäß den Ansprüchen 3 bis 6, wobei das Pulver mit elementarem Kohlenstoff gemischt und/oder in einer Kohlenstoff und Stickstoff abgebenden Atmosphäre gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur behandelt und nachfolgend kompaktiert wird.









## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 09 45 0242

	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE	,	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X A	EP 1 721 999 A1 (CRUCIBLE MATERIALS CORP [US]) 15. November 2006 (2006-11-15) * Absätze [0001], [0003], [0015], [0024], [0025], [0031]; Abbildungen 3,4; Tabelle 1 *	1-6 7,8	INV. B22F9/08 C22C33/02 C22C38/00 C22C38/02
X	W. THEISEN: "Verschleissbeständige Fe-Basislegierungen mit Niobkarbid" MATT-WISS. U. WERKSTOFFTECH, Bd. 35, Nr. 6, 1. Juni 2004 (2004-06-01), Seiten 377-384, XP002601377 Weinheim	1-6	C22C38/04 C22C38/22 C22C38/24 C22C38/26 C22C38/28
Α	* Seiten 380-381; Abbildungen 1,3,6; Tabelle 1 *	7,8	
Χ	EP 0 593 408 A1 (BOEHLER EDELSTAHL [AT]) 20. April 1994 (1994-04-20)	1-6	
А	* Zeile 36 - Spalte 2, Zeile 53 * * Zeile 4 - Spalte 4, Zeile 7 *	7,8	
X A	DE 10 2005 020081 A1 (KOEPPERN ENTWICKLUNGS GMBH [DE]) 9. November 2006 (2006-11-09) * Absätze [0001], [0002], [0007], [0008], [0022], [0032], [0046],	1-6 7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C B22F
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	München 23. September 20	10   Bro	own, Andrew
X : von Y : von ande	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  T : der Erfindung zug E : älteres Patentdol nach dem Anmele besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer reen Veröffentlichung derselben Kategorie D : in der Anmeldung L : aus anderen Grünsledischer Hintergrund	ument, das jedo ledatum veröffen j angeführtes Do	itlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

<sup>&</sup>amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

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

EP 09 45 0242

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.

23-09-2010

	Recherchenbericht hrtes Patentdokument	t	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichur
EP	1721999	A1	15-11-2006	CA CN JP KR US	2544482 1861826 2006322072 20060116169 2006249230	A A A	09-11-20 15-11-20 30-11-20 14-11-20 09-11-20
EP	0593408	A1	20-04-1994	AT	399673	В	26-06-19
DE	102005020081	A1	09-11-2006	EP WO WO	1882050 2006117030 2006117186	A1	30-01-20 09-11-20 09-11-20

**EPO FORM P0461** 

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

#### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

## In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4202339 B4 [0009]
- DE 102005020081 A1 [0010]

- DE 4231695 A1 [0011]
- WO 2007024192 A1 [0012]

## In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

 Stickstofflegierte Werkzeugstähle. VDI Fortschrittberichte, 1990, vol. 5 (188), 129 [0057]