

(19)



(11)

EP 2 470 682 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

24.12.2014 Patentblatt 2014/52

(51) Int Cl.:

C22C 38/04 (2006.01) **C21D 1/26** (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) **C22C 38/48** (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01) **C22C 38/60** (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) **C22C 38/44** (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10771635.9**

(22) Anmeldetag: **23.08.2010**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2010/005150

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2011/023349 (03.03.2011 Gazette 2011/09)

(54) **WEICHMAGNETISCHER FERRITISCHER CHROMSTAHL**

SOFT MAGNETIC FERRITIC CHROMIUM STEEL

ACIER CHROMÉ FERRITIQUE MAGNÉTIQUE DOUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL 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**

- **PACHER, Oskar**
A-8041 Graz (AT)
- **SCHNABEL, Günter**
58099 Hagen (DE)

(30) Priorität: **24.08.2009 DE 102009038386**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

04.07.2012 Patentblatt 2012/27

(73) Patentinhaber: **Zapp Precision Metals GmbH**

58239 Schwerte (DE)

(74) Vertreter: **König, Gregor Sebastian et al**
König-Szynka-Tilmann-von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Mönchenwerther Straße 11
40545 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **KLOSS-ULITZKA, Gisbert**
58809 Neuenrade (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-B1- 1 783 136 **US-A- 3 615 367**
US-A- 5 769 974 **US-A1- 2003 086 810**
US-A1- 2003 121 575 **US-A1- 2007 166 183**

EP 2 470 682 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen weichmagnetischen ferritischen Chromstahl und dessen Verwendung.

[0002] Derartige Stähle sind in großer Zahl bekannt und eignen sich je nach ihrer speziellen Zusammensetzung für eine Vielzahl von Verwendungszwecken je nach der Zusammensetzung im einzelnen.

[0003] So beschreibt die deutsche Patentschrift 695 17 533 T2 einen korrosionsbeständigen ferritischen Automatenstahl mit einer Koerzitivkraft von höchstens 398 A/m, im günstigsten Falle von 239 A/m bei einer Sättigungsinduktion von über 10 kG und einem elektrischen Widerstand von mindestens 80 $\mu\Omega$ -Zentimeter. Dieser Stahl besteht aus höchstens 0,3% Kohlenstoff, höchstens 0,06% Stickstoff, 0,7 bis 1,4% Silizium, 0,1 bis 2,0% Mangan, 0,1 bis 0,5% Schwefel, 15 bis 20% Chrom, bis 0,25% Kupfer, 0,8 bis 3% Molybdän, 0,10 bis 0,60% Niob, bis 0,02% Titan, bis 0,05% Aluminium und bis 0,6% Nickel. Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Der weite Bereich der Koerzitivkraft zeigt, dass sich der Stahl hinsichtlich seiner magnetischen Ausscheidungen nicht im Gleichgewichtszustand befindet, h.h. thermodynamisch instabil ist.

[0004] Seine Eigenschaften sind erheblich von seiner Wärmebehandlung im Anschluß an ein Warmwalzen bei 1065 bis 870 °C abhängig. Diese Wärmebehandlung besteht in einem 1 bis 4 Stunden dauernden Glühen bei 800 bis 1100 °C mit anschließendem langsam Abkühlen zur Vermeidung übermäßiger Restspannungen, jedoch so schnell, dass das Ausscheiden schädlicher Phasen, beispielsweise von Karbiden, im geglühten Zustand auf ein Minimum reduziert wird. Die Reproduzierbarkeit der Koerzitivkraft mit geringer Streuung ist daher äußerst problematisch.

[0005] Des weiteren beschreibt die US-Patentschrift 5 496 515 einen ferritischen rostfreien Stahl mit verbesserter Bearbeitbarkeit. Dieser Stahl besteht aus höchstens 0,17% Kohlenstoff, bis 2,0% Silizium, bis 2,0% Mangan, bis 0,55% Schwefel, 11 bis 20% Chrom, bis 3,0% Molybdän, höchstens 30 x 10⁻⁴% Kalzium, unter 1,0% Nickel und über 70 x 10⁻⁴% Sauerstoff mit Ausscheidungen aus dem Phasendiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃, Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Der verhältnismäßig weite Bereich des Chromgehalts spricht gegen die magnetischen Eigenschaften des Stahls, und dies um so mehr, als Ausscheidungen auf der Basis von CaO, SiO₂ und Al₂O₃ bezüglich der magnetischen Eigenschaften besonders ungünstig sind.

[0006] Des weiteren beschreibt die US-Patentschrift 2007 01 66 183 einen korrosionsbeständigen ferritischen Chromstahl mit höchstens 0,025% Kohlenstoff, höchstens 0,025% Stickstoff, 1,0 bis 2,0% Silizium, höchstens 0,6% Mangan, 0,15 bis 0,40% Schwefel, 12 bis 14% Chrom, bis 0,5% Kupfer, 0,5 bis 1,3% Molybdän, 0,5 bis 1,3% Vanadium, bis 0,02% Aluminium und bis 0,5% Nickel, Rest Eisen, dessen Korrosionsbeständigkeit jedoch angesichts der Anwesenheit von Mangansulfiden im Gefüge beeinträchtigt ist.

[0007] Schließlich beschreibt die deutsche Patentschrift 10 2004 063 161 B4 einen kaltverformbaren korrosionsbeständigen Chromstahl mit 0,005 bis 0,05% Kohlenstoff, bis 0,01% Stickstoff, 0,3 bis 1,0% Mangan, 0,15 bis 0,65% Schwefel, 14 bis 20% Chrom, 0,2 bis 1,0% Kupfer, 0,1 bis 1,0% Molybdän, 0,005 bis 0,08% Niob, Vanadium und Titan, bis 0,8% Nickel sowie einzeln oder nebeneinander 0,01 bis 0,1% Blei, 0,01 bis 0,5% Wismut, 0,01 bis 0,1% Arsen, 0,01 bis 0,1% Antimon, 0,005 bis 0,08% Zirkonium, und jeweils bis 0,20% Selen und Tellur, Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Der Stahl ist wegen seiner guten mechanischen Bearbeitbarkeit, insbesondere seiner guten Zerspanbarkeit, seines homogenen Gefüges sowie seiner gleichmäßigen Verteilung der sulfidischen Ausscheidungsphasen nach einem Kaltverformen und einem anschließenden Glühen mit gesteuerter Abkühlung als Werkstoff zum Herstellen von Druckerdüsen, Schreibminuspitzen, Einspritzdüsen für chemische und elektronische Geräte, Spinddüsen sowie Komponenten mit kleinen Abmessungen und/oder Ausnehmungen, insbesondere Bohrungen geeignet. Dabei erweisen sich die Sulfide des Mangans, des Nickels, des Kobalts und des Vanadiums als günstig. Die betreffenden Ausscheidungsphasen sind für eine weichmagnetische Verwendung jedoch nachteilig, weshalb dieser Stahl zwar eine sehr gute Mikrozerspanbarkeit besitzt, jedoch für magnetische Anwendungsfälle nicht geeignet ist.

[0008] US 2003/0086810 A1 und US 5769974 beschreiben ähnliche ferritische nichtrostende Stähle.

[0009] Die steigenden Anforderungen an die Schalt- und Steuerelemente magnetischer Funktionselemente und die Produktionskosten sowie das Problem der Reproduzierbarkeit mit geringer Streubreite erfordern jedoch neue Werkstoffe, insbesondere solche, die sich rasch ändernden magnetischen Feldern ausgesetzt sind und diese insbesondere im Bereich kleiner magnetischer Feldstärken möglichst unmittelbar, d.h. verzögerungsarm weiterleiten. Das jedoch setzt eine niedrige Koerzitivkraft bzw. einen weichmagnetischen Werkstoff voraus.

[0010] Weichmagnetische ferritische Stähle müssen jedoch hinsichtlich ihrer Koerzitivkraft eine hohe Reproduzierbarkeit besitzen. Demgemäß läßt sich eine durch die Kaltverformung verursachte Beeinträchtigung ihrer Koerzitivkraft durch ein Weichglühen mit dem Ziel beseitigen, die Kaltverfestigung wieder abzubauen und dabei möglichst den Ausgangszustand vor dem Kaltverformen wieder zu erreichen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn das Gefüge thermodynamisch hinreichend stabil ist.

[0011] Des weiteren müssen ferritische Chromstähle nicht nur hinreichend korrosionsbeständig sein, sondern auch günstige weichmagnetische Eigenschaften besitzen sowie gut bearbeitbar, insbesondere gut zerspanbar sein. Dies ist jedoch in vielen Fällen nicht erreichbar, was damit zusammenhängt, dass die ferritischen Stähle sehr weich sind und es demzufolge beim Zerspanen oder auch Verformen zu Anschweißungen und Anklebungen am Werkstoff kommt.

Derartige Anklebungen oder Anschweißungen bewirken einerseits eine geringe Werkzeugstandzeit verbunden mit einer mangelhaften Oberflächengüte, insbesondere -glätte. Der Grund dafür liegt darin, dass die durch ein Kaltverschweißen unter dem Einfluß des Schneiddrucks entstehenden Anklebungen und Anschweißungen abgerissen werden. Die Praxis verlangt jedoch möglichst gratfreie Bohrungen, Nuten oder Sacklöcher. Besonders nachteilig ist dabei eine Gratbildung, wie sie beim Bohren von Löchern mit einem geringen Durchmesser unter 0,8 mm auftritt. Bei derartigen Bohrungen ist die Spandicke nur sehr gering; sie liegt im allgemeinen unter 0,1 mm, so dass der Span sich am Bohrungsrand unter verschiedenen Winkeln ausbildet, sich aber auch einrollt (vgl. Fig. 3), so dass stets ein aufwendiges Nachbearbeiten mit entsprechenden Kosten erforderlich ist.

[0012] Zwar läßt sich die Spanbildung und damit die Zerspanbarkeit verbessern und die Neigung zu Verklebungen durch die Anwesenheit von Ausscheidungen bestimmter Phasen im Gefüge oder ein örtliches Aufhärten verbessern. Das ist jedoch mit einer Beeinträchtigung der magnetischen Eigenschaften und insbesondere einer Erhöhung der Koerzitivkraft verbunden.

[0013] Das Problem der weichmagnetischen ferritischen Chromstähle ist demzufolge nach wie vor, eine gute Zerspanbarkeit in Verbindung mit einer niedrigen Koerzitivkraft und hinreichender Korrosionsbeständigkeit zu erreichen.

[0014] Die Ausscheidungen vermindern zwar beim Zerspanen das Entstehen von Kaltverschweißungen und erhöhen auf diese Weise die Werkzeugstandszeit. Von großem Nachteil ist jedoch, dass manche Ausscheidungen magnetisch nahezu undurchlässig sind. Die Folge davon ist eine Erhöhung der Koerzitivkraft. Der Grund dafür ist, dass der magnetische Fluß bzw. die diesen charakterisierenden magnetischen Flußlinien die erwähnten Ausscheidungen umgehen, was im Hinblick auf einen bestimmten Magnetfluß höhere magnetische Feldstärken und Energien erforderlich macht, wie das in einer erhöhten Koerzitivkraft zum Ausdruck kommt. Hinzu kommt, dass im Vergleich zur ferritischen Matrix das elektrochemische Korrosionspotential der Ausscheidungen in starkem Maße unterschiedlich ist und daher Bereiche erhöhter Korrosionsbeständigkeit bilden. Dem ließe sich zwar durch eine Erhöhung des Chromgehalts entgegenwirken, jedoch ist das Chrom unmagnetisch und verschlechtert damit die ferromagnetischen Eigenschaften des Stahls.

[0015] Wie die Verhältnisse in der Praxis liegen, zeigt Fig. 1 der Zeichnung schematisch. Darin kennzeichnet 1 die ferritische Matrix, 2 magnetische Feldlinien, 3 magnetisch durchlässige Ausscheidungen, 4 magnetisch kaum durchlässige Ausscheidungen und 4 die Korngrenzen.

[0016] Vor diesem Hintergrund besteht das der Erfindung zugrundeliegende Problem darin, einen weichmagnetischen ferritischen Stahl zu schaffen, der sich durch eine gute Zerspanbarkeit mit geringer Neigung zur Gratbildung beim Zerspanen, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und insbesondere eine gute Reproduzierbarkeit seiner Eigenschaften auszeichnet.

[0017] Die Lösung dieses Problems besteht in einer bestimmten Zusammensetzung des Stahls mit bestimmten Sulfidausscheidungen und vermeidet andererseits das Entstehen schädlicher Ausscheidungen.

[0018] Im einzelnen besteht die Lösung des Problems in einem weichmagnetischen ferritischen Chromstahl mit

bis	0,025%	Kohlenstoff
bis	0,02%	Stickstoff
0,5	bis 1,8%	Silizium
0,30	bis 1,5%	Mangan
0,20	bis 0,35%	Schwefel
12,0	bis 18,0%	Chrom
0,05	bis 0,8%	Kupfer
0,5	bis 3,0%	Molybdän
0,02	bis 0,35%	Niob
0,4	bis 1,2%	Vanadium
	bis 0,06%	Titan
0,001	bis 0,02%	Aluminium
	bis 0,02%	Kalzium
0,01	bis 1,0%	Nickel
0,01	bis 0,4%	Kobalt
	bis 0,004%	Bor,

Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

[0019] Der Stahl enthält vorzugsweise

0,001 bis 0,020% Kohlenstoff

EP 2 470 682 B1

(fortgesetzt)

mindestens 0,001%	Stickstoff
0,65 bis 0,70%	Mangan
höchstens 14,0%	Chrom
0,1 bis 0,5%	Kupfer
bis 2,5%	Molybdän
0,1 bis 0,35%	Niob
mindestens 0,005%	Titan

und 0,1 bis 0,5% Nickel einzeln oder nebeneinander.

[0020] Dabei können die Gehalte an Nickel und Kobalt der Bedingung:

$$(\% \text{ Ni}) + 3 (\% \text{ Co}) = 0,3 \text{ bis } 1,0$$

sowie das Verhältnis von Niob und Vanadium der Bedingung

$$(\% \text{ Nb}) / (\% \text{ Nb}) + (\% \text{ V}) = 0,02 \text{ bis } 0,47$$

genügen.

[0021] Das Aluminium ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und verbindet sich mit dem Sauerstoff der Schmelze zu sehr stabilem Tonerdeausscheidungen, die in Magnetstählen aufgrund ihrer geringen magnetischen Durchlässigkeit und Suszeptibilität bzw. ihres Diamagnetismus die Koerzitivkraft erhöhen. Der Stahl enthält daher höchstens 0,025%, vorzugsweise höchstens 0,020% Aluminium.

[0022] Der Kohlenstoff ist nicht unerwünscht, aber er erhöht die Festigkeit und Härtebarkeit. Außerdem bildet er mit den Elementen Chrom, Titan, Vanadium, Niob und Wolfram Karbide, die sowohl die Korrosionsbeständigkeit verringern als auch die Koerzitivkraft nachteilig erhöhen. Da zudem der Kohlenstoff das Entstehen von Austenit fördert, sollte der Stahl möglichst wenig Kohlenstoff enthalten und der Kohlenstoffgehalt 0,025% nicht übersteigen.

[0023] Der Stickstoff bildet mit Aluminium, Chrom, Titan, Vanadium und Niob harte, in weichmagnetischen Stählen magnetisch ungünstige Ausscheidungen und wirkt zudem austenitstabilisierend. Der Stickstoffgehalt beträgt daher höchstens 0,02%.

[0024] Das Chrom erhöht als Karbidbildner die Verschleißfestigkeit und gewährleistet bei einem Gehalt von mindestens 12% eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit, wenngleich Chrom bei einem Gehalt über 18,0% als diamagnetisches Legierungselement die Magnetisierung im Ferrit verringert. Der Chromgehalt beträgt daher 12,0 bis 18,0%.

[0025] Das Molybdän verringert die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit und bildet mit dem Kohlenstoff stabile Karbide. In Kombination mit dem Chrom verbessert es die Korrosionsbeständigkeit, erhöht aber auch als diamagnetisches Element den magnetischen Widerstand. Der Molybdängehalt beträgt daher 0,5 bis 3,0%.

[0026] Das Vanadium ist ein starker Karbid-, Nitrid- und Sulfidbildner; es tritt in mehreren Oxidationsstufen auf und bildet auch Mischsulfide mit hoher magnetischer Durchlässigkeit (Suszeptibilität) insbesondere als Folge von Reaktionen mit dem ferromagnetischen Nickel und Kobalt. Des weiteren sind Vanadiumsulfide für einen guten Spanbruch von Vorteil. Das Vanadium bildet zudem zusammen mit dem Niob wichtige Kristallisationskeime. Ein Vanadiumgehalt von 0,4 bis 1,2% gewährleistet daher sowohl günstige magnetische Eigenschaften als auch eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Vorzugsweise beträgt der Vanadiumgehalt mindestens 0,5%.

[0027] Das Titan ist ein starkes Desoxidationsmittel und bildet stabile Oxide, Karbide, Nitride und Sulfide, jedoch mit ungünstigen magnetischen Eigenschaften. Der Titangehalt beträgt daher nur höchstens 0,06%.

[0028] Auch das Niob zählt zu den starken Karbid-, Nitrid- und Sulfidbildnern; es stabilisiert zudem den Ferrit und bildet als Sulfidbildner Primärkeime, die als Kristallisationszentren wirken. Der Niobgehalt beträgt daher 0,002 bis 0,35%.

[0029] Das Mangan bildet Sulfide mit Leerstellen, die eine sehr hohe magnetische Durchlässigkeit (Suszeptibilität) aufweisen. Mit ferromagnetischen Metallen wie Nickel und Kobalt bildet das Mangan zudem Mischsulfide. Darüber hinaus verbessert das Mangansulfid, insbesondere stabilisiertes Mangansulfid das Spanbruchverhalten. Andererseits stabilisiert das Mangan jedoch auch den Austenit. Der Mangangehalt beträgt daher 0,30 bis 1,5%, vorzugsweise höchstens 0,7%.

[0030] Der Schwefel mit 0,20 bis 0,35% bildet Sulfide, mit deren Hilfe die Zerspanbarkeit verbessert wird. Diese Sulfide wirken als Bruchkeime und verbessern daher das Trennen der Späne. Da der Schwefel jedoch auch unterstöchiometrische Sulfide und Mischsulfide mit Vanadium, Mangan, Kobalt und Nickel bildet, empfiehlt sich eine thermische Nach-

behandlung zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit.

[0031] Nickel und Kobalt gehören neben dem Eisen zu den ferromagnetischen Metallen, erweitern jedoch in Chromstählen das austenitische Gamma-Gebiet auf Kosten des Ferrits. Da beide Elemente mit dem Schwefel magnetisch stabile Sulfide mit hoher magnetischer Suszeptibilität bilden, beträgt der Nickelgehalt 0,01 bis 1,0% und der Kobaltgehalt 0,01 bis 0,4%.

[0032] Da Kobalt sowohl in einer kubischen als auch in einer hexagonalen Modifikation vorliegt und die Umwandlung im Temperaturbereich von 400 bis 450 °C stattfindet, empfiehlt sich ein Glühen unterhalb dieses Temperaturbereichs. Die Glüh Temperatur beträgt vorzugsweise höchstens 380 °C.

[0033] Der erfindungsgemäße Stahl zeichnet sich zudem durch eine geringe Koerzitivkraft aus und eignet sich deswegen beispielsweise zum Herstellen von Magnetventilen, die beim Abschalten des Stroms zur Versorgung einer Spule einen möglichst geringen Restmagnetismus aufweisen sollen, um bleibende magnetische Kraftwirkungen und die damit verbundene Verringerung der Schaltgeschwindigkeit zu vermeiden.

[0034] Der Stahl nach der Erfindung zeichnet sich des weiteren durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus, die eine Beibehaltung des Oberflächenzustandes gewährleistet und gerade bei Funktionskomponenten von großer Bedeutung ist, um den Reibungsbeiwert bzw. die Oberflächenrauigkeit und -glätte für eine möglichst lange Verwendungsdauer konstant zu halten. Dies gilt namentlich für die Korrosionsbeständigkeit an Luft, im Wasser, gegenüber Salzen sowie den Abgasen von Verbrennungsmotoren wie beispielsweise Schwefeldioxid und Biokraftstoffen.

[0035] Unter Funktionskomponenten sind hier metallische Bauteile zu verstehen, die unter der Einwirkung von Kräften und Beschleunigungen eingesetzt werden wie beispielsweise Komponenten einer Vorrichtung zum Einspritzen von Kraftstoff bei einem Motor oder wie die Teile eines Magnetventils. Funktionskomponenten unterliegen im allgemeinen einer starken Beanspruchung auf Verschleiß, Korrosion und magnetische Kräfte.

[0036] Insgesamt basiert die Erfindung auf drei Wirkungsmechanismen.

[0037] Zum einen zielt die Erfindung darauf ab, Legierungsbestandteile und Ausscheidungen mit einem hohen magnetischen Widerstand, die den magnetischen Fluß bzw. die Flußlinien verdrängen, zu vermeiden. Der Chromstahl ist daher so zusammengesetzt, dass er vorrangig nur solche Ausscheidungen enthält, die eine gute magnetische Durchlässigkeit aufweisen, d.h. paramagnetisch sind. Andererseits vermeidet die Erfindung Ausscheidungen mit einem hohen magnetischen Widerstand oder schlechter magnetischer Durchlässigkeit. Andererseits vermeidet die Analyse Ausscheidungen mit einem hohen magnetischen Widerstand oder schlechter magnetischen Durchlässigkeit.

[0038] Der zweite Wirkungsmechanismus ergibt sich daraus, dass die Mikrozerspanbarkeit durch thermisch modifizierte zerspanungsfördernde, insbesondere die Gratbildung beim Bohren vermindern Sulfide verringert wird.

[0039] Der dritte Wirkungsmechanismus ergibt sich schließlich daraus, dass die Korrosionsempfindlichkeit schwefelenthaltender Ausscheidungen durch eine thermodynamische Stabilisierung und Wechselreaktion mit bestimmten Elementen in der Matrix im Wege einer Festkörperreaktion verringert wird.

[0040] Des weiteren haben umfangreiche Untersuchungen gezeigt, dass sich schwefelhaltige Ausscheidungen durch ein Diffusions-Wechselglühen, im folgenden als Pendelglühen bezeichnet, in ihren Eigenschaften, insbesondere den magnetischen Eigenschaften sowie hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit und Mikrozerspanbarkeit vorteilhaft verändern lassen. Versuche haben dabei ergeben, dass die sich bei hohen Temperaturen bildenden Metallsulfide vom Typ MeS und Me₂S₃ sowie Sulfide mit Fehl- oder Gitterleerstellen nicht einheitlich stöchiometrisch zusammengesetzt sind und auch als Mischungen vorliegen. Diese Sulfide bzw. Sulfidgemische lassen sich sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften durch ein solches Pendelglühen in Wechselwirkung mit bestimmten Elementen des Grundgefüges modifizieren.

[0041] Versuche haben in diesem Zusammenhang ergeben, dass die Sulfide von Metallen, die in mehreren Oxidationsstufen und/oder unterstöchiometrischen Verbindungen vorliegen können, wie im Falle von Mangan, Titan, Vanadium und Niob unterschiedlich stabile Sulfide bilden. In der Tabelle 1 sind die im vorliegenden Zusammenhang wichtigsten Sulfide und deren thermodynamischen Bildungswärmen aufgeführt. Sämtliche Bildungswärmen sind negativ, woraus sich ergibt, dass sich die betreffenden Verbindungen bzw. Ausscheidungen ohne Zwang bilden. Dabei ist die Neigung zum Entstehen der Ausscheidungen um so größer, je höher die negativen Bildungswärmen sind.

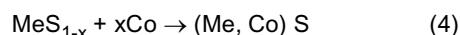
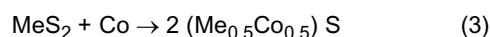
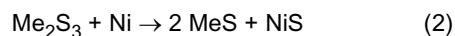
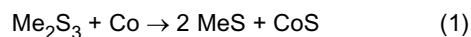
[0042] Durch ein Glühen, vorzugsweise Pendelglühen, lassen sich bei höherer Temperatur unterstöchiometrische, also nicht den tatsächlichen Mengenverhältnissen im Werkstoff entsprechende und Fehlstellen aufweisende Ausscheidungen im Wege von Festkörperreaktionen in stabilere Ausscheidungen umwandeln, die nicht mehr mit Elementen der Stahlmatrix reagieren und daher ihre spezifischen Eigenschaften wie im vorliegenden Fall die magnetische Durchlässigkeit beibehalten. Dafür ist ein bestimmter Temperaturbereich erforderlich, weil bei zu hohen Temperaturen bestimmte Elemente in der Stahlmatrix gelöst bleiben, während bei zu niedrigen Temperaturen die Diffusions- und Austauschreaktionen zu langsam ablaufen. Demgemäß kommt dem Bereich der Glüh Temperatur eine entscheidende Bedeutung zu.

[0043] Die im Grundgefüge eingelagerten Sulfide lassen sich demgemäß beim Pendelglühen vorteilhaft modifizieren. Ein solches Pendelglühen mit beispielsweise 1 bis 3 Zyklen kann bei einer Dauer von 30 bis 160 Minuten bei 600 bis 900 °C und einem mindestens 30 minütigen Schlußglühen bei Temperaturen unter 400 °C stattfinden, wie sich das aus dem Diagramm der Fig. 2 ergibt. Zwischen je zwei Zyklen wird dabei die Temperatur auf unter T₀, d.h. hier beispielsweise

unter 600 °C verringert, wie das in Fig. 2 veranschaulicht ist.

[0044] Bei dem Pendelglühen stabilisieren sich die Sulfidausscheidungen, die danach eine geringere Löslichkeit im Kontakt mit korrodierenden Medien und Wasser mit der Folge einer besseren Korrosionsbeständigkeit zeigen. Überraschenderweise wirkt sich das Pendelglühen auch in einer Verbesserung der magnetischen Eigenschaften aus. Das dürfte sich darauf zurückführen lassen, dass die ferromagnetischen Elemente in der Reihenfolge Nickel, Kobalt eine zunehmende Affinität zum Schwefel besitzen und sich daher beim Pendelglühen auch in dieser Reihenfolge wirksam in die Sulfidausscheidungen einbauen lassen.

[0045] Bei diesem Pendelglühen dürften sich die folgenden Festkörperreaktionen bzw. Sulfidausscheidungen abspielen:



[0046] In den Gleichungen 1 bis 4 kann Me beispielsweise Vanadium, Niob oder Mangan bedeuten, während in den Reaktionsgleichungen 3 und 4 das Kobalt auch durch Nickel ersetzt sein kann. Mangansulfide können trotz hoher Dichte an Leerstellen auch Mischsulfide bilden. Aus den entstehenden Sulfiden können sich demgemäß MeCo- und MeNi-Mischsulfide des Mangans und Vanadiums bilden, deren Nickel- und/oder Kobaltanteil aus dem Grundgefüge stammt. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass sich die Suszeptibilität als Maß der magnetischen Durchlässigkeit (Permeabilität) von Mangan- und Vanadiumsulfid infolge des Einbaus des ferromagnetischen Kobalts und Nickels in diese Sulfide vorteilhaft erhöht. Da das nach den Reaktionsgleichungen 1 oder 3 entstehende Kobaltsulfid oder -mischsulfid eine höhere magnetische Suszeptibilität besitzt als das Nickelsulfid nach Gleichung 2 zeigt sich, warum die Wirkung des Kobalts besser ist als die des Nickels, wenngleich beide Wirkungen vorteilhaft sind. Dabei scheint das teure Kobalt eine stärkere Wirkung zu haben als das ebenfalls mit Schwefel reagierende Nickel. Da es sich jedoch in beiden Fällen um wirksame Austenitbildner handelt, sollte der Nickelgehalt 1 % und der Kobaltgehalt 0,5% nicht übersteigen.

[0047] Die mit dem Pendelglühen erreichbare Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erklärt sich daraus, dass die beim Glühen entstehenden Sulfide thermodynamisch stabiler und damit schwerer löslich sind. Diese Stabilisierung der Sulfidausscheidungen wirkt sich insofern positiv aus, als weitere Glühbehandlungen, beispielsweise nach einem Kaltverformen und bei höheren Temperaturen, etwa bei 800 °C die Koerzitivkraft kaum beeinflussen. Das ist insofern von Vorteil, als damit eine höhere Fertigungssicherheit und Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften verbunden ist.

[0048] Bei Versuchen hat sich zudem gezeigt, dass nur jene Teilmenge der Sulfide einer Modifizierung nach den Reaktionsgleichungen 1 bis 4 zugänglich ist, der außerhalb einer 1:1-Stöchiometrie von Me und Schwefel liegt und von der Keimbildung abhängt. Höhere Kobalt- und/oder Nickelgehalte sind auch von daher nicht förderlich. Der Summengehalt dieser Elemente, d.h. (%Ni) + 3 (%Co) sollte daher bei 0,3 bis 1,0 liegen, da andernfalls auch ein längeres oder mehrmaliges Pendelglühen keine wesentliche Änderung des Gefüges bewirkt. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Eindiffundieren von Kobalt und auch Nickel in die Sulfidausscheidungen nur dann wirksam ist, wenn diese Ausscheidungen gesättigt sind. Daraus folgt, dass hierfür nur geringe Mengen an Kobalt und Nickel erforderlich sind.

[0049] Der erfindungsgemäße Stahl besitzt eine geringe Koerzitivkraft, die auch unter dem Einfluß höherer Temperaturen erhalten bleibt, weil die magnetisierbaren Ausscheidungen durch das erfindungsgemäße Glühen, insbesondere Pendelglühen thermodynamisch stabil bzw. stabilisiert sind. Dieses Glühen dient dem Zweck, keine weitere Reaktionen von Ausscheidungen mehr zu ermöglichen. Damit ergibt sich letztendlich eine hohe Konstanz der magnetischen Eigenschaften.

Tabelle 1

Sulfidausscheidungen	Bildungswärme Kcal/mol
MnS	-52,2
MnS ₂	-53,5
NiS	-19,6
NiS _{0,84}	-19,7
CoS	-19,8

EP 2 470 682 B1

(fortgesetzt)

Sulfidausscheidungen	Bildungswärme Kcal/mol
CoS ₂	-36,6
Co ₃ S ₃	-35,2
NbS	-50,0
NbS ₂	-84,8
VS	-64,0
V ₂ S ₃	-227,0
CuS	-12,7

Tabelle 2

Verbindung	Magnetische Eigenschaften Susceptibility	Bewertung der Ausscheidung
TiC		schlecht
TiN		schlecht
Cr ₃ C ₂		schlecht
Cr ₂₃ C ₆		schlecht
NbC		schlecht
NbN		schlecht
MnS	5630,0	sehr gut
MnS	3850,0	sehr gut
NiS	190,0	sehr gut
CoS	225,0	sehr gut
VS	600,00	sehr gut
V ₂ S ₃	1560,0	sehr gut
CaO		schlecht
CaO.Al ₂ O ₃		schlecht
CaO.2 Al ₂ O ₃		schlecht
SiO ₂		schlecht
Al ₂ O ₃		schlecht
TiO ₂		schlecht
PbS		schlecht
As ₂ S ₃		schlecht
Sb ₂ S ₃		schlecht

[0050] Die Proben mit der Zusammensetzung nach Tabelle 3 wurden in einem Mittelfrequenzofen unter Argon erschmolzen, in eine längliche Form vergossen und 30 Minuten bei 1200 °C geglüht sowie anschließend auf 980 °C abgegüht und bei dieser Temperatur zu Stäben ausgeschmiedet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Stäbe abgedreht und dabei vollständig vom Zunder befreit sowie abschließend zwei Stunden bei 800 °C unter Wasserstoff geglüht. Dabei handelt es sich bei den Proben 1 bis 3 um erfindungsgemäße Proben, während die Proben V1 und V4 Vergleichsproben betreffen.

[0051] Zur Bewertung der Koerzitivkraft, der Korrosionsbeständigkeit, des Spanbruch- und Gratbildungsverhaltens beim Mikrobohren sowie zur Beurteilung der Wirkung des Glühens, insbesondere des Pendelglühens, wurden zylindri-

sche Proben mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 9 mm verwendet. Dabei wurde die Koerzitivkraft mit einem handelsüblichen Koerzimeter ermittelt.

[0052] In der Tabelle 2 ist die Koerzitivkraft der Versuchsstähle in Abhängigkeit von der Zahl der Glühbehandlungen sowie des Pendelglühens verzeichnet. Dabei betreffen die Versuche 1 bis 3 und 8 bis 15 eine bei ferritischen Chromstählen übliche Glühbehandlung bei 800 °C, während die Versuche 4 bis 7 ein Pendelglühen in dem kritischen Temperatur-Zeit-Bereich unterworfen wurden. Während bei den Vergleichsstählen 8 bis 15 die Koerzitivkraft HC höher und demgemäß ungünstiger ist als bei den erfindungsgemäßen Stählen der Versuche 4 bis 7, weisen diese bei jeweils zwei Pendelglühungen einheitlich eine niedrige Koerzitivkraft auf.

[0053] Die Versuche zeigen des weiteren, dass das Pendelglühen zu gleichmäßigen Ergebnissen führt, und zwar auch dann, wenn ein Kaltverformen und ein Zusatzglühen stattfindet. Dies beweist ein Vergleich der Versuche 4 und 5, im Vergleich zu den Versuchen 8, 9 und 14, 15.

[0054] Aus der Tabelle 4 sind die Ergebnisse eines modifizierten Salzsprühtests ersichtlich. Bei diesen Korrosionsversuchen wurden die unter die Erfindung fallenden Proben und die Vergleichsproben in einer ersten Versuchsserie 120 Stunden in einer Testkammer mit einer 3%-tigen NaCl-Lösung besprüht. Bei einer zweiten Versuchsserie enthielt die 3%-tige NaCl-Lösung zusätzlich noch 3% Natriumsulfit (Na_2SO_3) und 3% Ammoniumchlorid (NH_4Cl) sowie 5% Methanol. Diese Versuchsserie ist in Tabelle 4 mit "Z" gekennzeichnet. Die Tabelle gibt auch in Stunden den Zeitraum an, der verging, bis sich erste Rostflecken oder Rostpunkte zeigten. Soweit das nicht der Fall war, wurden die Proben durch den Hinweis "keine" gekennzeichnet.

[0055] Des weiteren wurden die Proben nach 240 Stunden hinsichtlich der Häufigkeit und/oder Menge der aufgetretenen Roststellen mit 1 bis 5 bewertet. Dabei steht 1 für "kein Rost", 2 für zwei bis drei Roststellen, 3 für drei bis vier Roststellen, 4 für vier bis fünf Roststellen und 5 für "Roststellen größer als 2 mm²".

[0056] Schließlich wurden die Proben auch Mikroböhrversuchen mit Fein- und Mikroböhrern aus Hartmetall eines Durchmessers Db von 0,5 mm und einer Drehzahl von 35.000 Upm unterworfen. Die Bohrungstiefe betrug bei allen Versuchen einheitlich 4,0 mm. Dabei wurde die Tendenz zur Gratbildung aus jeweils zwei Werten abgeleitet, und zwar durch die Grathöhe H und die Grathöhe H. Dabei wurde die Grathöhe nach der Formel

$$GB = (D) - (DB) / 2$$

sowie die Grathöhe H entsprechend Fig. 3 ausgemessen. Dazu veranschaulichen die Aufnahmen der Fig. 4 bis 6 und 8 die starke Gratbildung beim Mikroböhren von Proben aus einem herkömmlichen ferritischen Chromstahl im Vergleich zu der nahezu gratfreien Bohrung eines erfindungsgemäßen Stahls (Fig. 7).

[0057] Die Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, dass sich das Pendelglühen vorteilhaft auf die Koerzitivkraft, die Mikrozerspanbarkeit und das Korrosionsverhalten auswirkt, ohne dass sich bei einem etwaigen Kaltverformen mit anschließendem Glühen wesentliche Veränderungen ergeben.

[0058] Da ein Kaltverformen stets die Koerzitivkraft erhöht, müssen ferritische Manganstähle nach dem Kaltverformen stets zum Abbau der erhöhten Koerzitivkraft einem Glühen unterworfen werden, um den Anstieg der Koerzitivkraft wieder abzubauen und nach Möglichkeit deren Ausgangswert wieder zu erreichen. Dabei ergaben sich bislang jedoch Schwierigkeiten, weil die Sulfide nicht stabilisiert waren und daher untereinander reagierten. Das Pendelglühen ist daher darauf gerichtet, die teilweise instabilen Sulfide und damit auch deren magnetische Durchlässigkeit zu stabilisieren. Demgemäß kommt es wesentlich darauf an, dass die Sulfide thermodynamisch stabilisiert sind und sich bei einem Glühen, beispielsweise einem Spannungsfreiglühen nicht mehr verändern.

[0059] Der Stahl nach der Erfindung zeichnet sich durch eine hohe Fertigungssicherheit bzw. Reproduzierbarkeit aus, was die Ergebnisse der Versuche 4 und 5 belegen. Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass ein thermodynamisches Stabilisieren der Sulfidausscheidungen im Wege eines Pendelglühens bei dem Stahl nach der Erfindung auch beim Mikrozerspanen durch niedrigere GB-Werte von Vorteil ist und insbesondere zu einer geringeren Gratbildung führt. Hinzu kommt die bessere Korrosionsbeständigkeit der Stähle, wie die Ergebnisse der Versuche 4 bis 7 im Vergleich zu den Versuchen 8 bis 15 veranschaulichen.

Tabelle 3

Stahl Nr.	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Nb	Ti	V	Ni	Co	Al
1	0,018	0,008	1,33	0,62	0,025	0,27	12,40	0,30	1,50	0,10	0,02	0,82	0,35	0,03	0,006
2	0,010	0,015	1,34	0,71	0,020	0,30	13,20	0,24	1,05	0,25	0,01	1,18	0,28	0,06	0,003
3	0,022	0,008	1,66	0,64	0,028	0,31	13,92	0,35	1,80	0,15	0,01	1,08	0,36	0,10	0,003
V1	0,021	0,015	1,55	0,95	0,022	0,06	14,02	0,32	1,30	n.n.	0,06	0,60	0,55	0,50	0,012
V2	0,020	0,020	1,64	0,55	0,024	0,20	12,90	0,22	0,08	n.n.	n.n.	0,55	0,45	n.n.	0,020
V3	0,015	0,020	1,30	0,25	0,039	0,38	13,50	0,34	1,00	n.n.	n.n.	1,15	0,20	n.n.	0,010
V4	0,010	0,022	1,02	1,20	0,026	0,36	13,55	0,25	2,00	0,05	0,24	0,35	4,35	n.n.	0,015
n.n.: nicht nachweisbar															

EP 2 470 682 B1

Tabelle 4

Vers. Nr.	KORROSIONSTEST 120 h				MIKROZER-SPANUNGSTEST	
	3%NaCl	Bewegung	3%NaCl + Z	Bewertung	GB	H
1	95	2	85	3	0,07	0,06
2	110	3	96	3	0,08	0,05
3	98	3	90	3	0,07	0,06
4	keine	1	keine	1	0,03	0,01
5	keine	1	keine	1	0,03	0,01
6	keine	1	115	2	0,03	0,01
7	keine	1	keine	1	0,03	0,03
8	keine	1	keine	1	0,21	0,14
9	keine	1	keine	1	0,20	0,09
10	88	5	75	5	0,13	0,09
11	90	4	88	5	0,12	0,09
12	96	3	86	5	0,09	0,11
13	110	3	95	4	0,10	0,08
14	keine	1	110	3	0,11	0,07
15	keine	1	115	3	0,10	0,08

Tabelle 5

Stahl Nr.	Vers. Nr.	PENDELGLÜHEN				Verformung	Glühen 2 h in wasserstoff, °C	HC (A/m)
		To(h) Tu(h)	To(h)	Tu(h)	Tu(h)			
1	1	keine	keine	keine	keine	keine	800	156
3	2	keine	keine	keine	keine	keine	800	151
1	3	keine	keine	keine	keine	15%	800	161
1	4	680 (2h)	360 (1h)	680 (2h)	RT	keine	keine	132
1	5	680 (2h)	360 (1h)	680 (2h)	RT	15%	800	132
3	6	680 (2h)	370 (2h)	690 (2h)	RT	keine	keine	142
4	7	680 (2h)	370 (2h)	690 (2h)	RT	keine	keine	146
V1	8	keine	keine	keine	keine	keine	800	182
V1	9	keine	keine	keine	keine	15%	800	175
V2	10	keine	keine	keine	keine	keine	800	215
V2	11	keine	keine	keine	keine	15%	800	209
V3	12	keine	keine	keine	keine	keine	800	220
V3	13	keine	keine	keine	keine	15%	800	180

EP 2 470 682 B1

(fortgesetzt)

Stahl Nr.	Vers. Nr.	PENDELGLÜHEN				Verformung	Glühen 2 h in wasserstoff, °C	HC (A/m)
		To(h)	To(h)	Tu(h)	Tu(h)			
V4	14	keine	keine	keine	keine	keine	800	192
V4	15	keine	keine	keine	keine	15%	800	182

Patentansprüche

1. Weichmagnetischer ferritischer Chromstahl aus

bis 0,025% Kohlenstoff,
 bis 0,02% Stickstoff,
 0,5 bis 1,8% Silizium,
 0,30 bis 1,5% Mangan,
 0,20 bis 0,35% Schwefel,
 12,0 bis 18,0% Chrom,
 0,05 bis 0,8% Kupfer,
 0,5 bis 3,0% Molybdän,
 0,02 bis 0,35% Niob,
 0,4 bis 1,2% Vanadium,
 bis 0,06% Titan,
 0,001 bis 0,02% Aluminium,
 bis 0,02% Kalzium,
 0,01 bis 1,0% Nickel,
 0,01 bis 0,4% Kobalt
 bis 0,004% Bor

Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

2. Chromstahl nach Anspruch 1 mit 0,001 bis 0,020% Kohlenstoff, mindestens 0,001% Stickstoff, 0,65 bis 0,70% Mangan, bis 14,0% Chrom, 0,1 bis 0,5% Kupfer, bis 2,5% Molybdän, mindestens 0,02% Niob, mindestens 0,005% Titan und 0,1 bis 0,5% Nickel einzeln oder nebeneinander.

3. Chromstahl nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gesamtgehalt an Nickel und Kobalt

$$(\%Ni) + 3 (\%Co) = 0,3 \text{ bis } 1$$

beträgt.

4. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Verhältnis von Niob und Vanadium

$$(\%Nb) / (\%Nb) + (\%V) = 0,02 \text{ bis } 0,47$$

beträgt.

5. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl einem Pendelglühen von 30 bis 160 min. bei 600 bis 900 °C und einem mindestens 30-minütigen Schlußglühen bei einer Temperatur unter 400 °C unterworfen worden ist.

6. Verwendung eines Chromstahls nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als korrosionsbeständiger gratarm mikrozer-
spanbarer Werkstoff.
7. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als korrosionsbeständiger Werkstoff mit geringer
Koerzitivkraft für magnetische Funktionselemente.
8. Verwendung eines Stahls und den Ansprüchen 1 bis 5 als Werkstoff zum Herstellen von Magnetventilen, Kraftfahr-
zeug-Einspitzsystemen, Regelventilen, Magnetfeldabschirmungen in Plasmakammern, physikalischen und medi-
zinisch-physikalischen Geräten.

Claims

1. Soft magnetic chromium-ferritic steel from

Up to 0.025% carbon
Up to 0.02% nitrogen
0.5 to 1.8% silicon
0.30 to 1.5% manganese
0.20 to 0.35% sulphur
12.0 to 18.0% chromium
0.05 to 0.8% copper
0.5 to 3.0% molybdenum
0.02 to 0.35% niobium
0.4 to 1.2% vanadium
Up to 0.06% titanium
0.001 to 0.02% aluminium
Up to 0.02% calcium
0.01 to 1.0% nickel
0.01 to 0.4% cobalt
Up to 0.004% boron

With the rest iron, including impurities resulting from the smelting process.

2. Chromium steel according to Claim 1 with 0.001 to 0.020% carbon, at least 0.001% nitrogen, 0.65 to 0.70% man-
ganese, up to 14.0% chromium, 0.1 to 0.5% copper, up to 2.5% molybdenum, at least 0.02% niobium, at least
0.005% titanium and 0.1 to 0.5% nickel either separately or in combination.
3. Chrome steel according to Claim 1 or 2, with a total content of nickel and cobalt such that:

$$(\%Ni) + 3(\%Co) = 0.3 \text{ to } 1.$$

4. Chrome steel according to Claims 1 to 3, with the relationship of niobium and vanadium such that:

$$(\%Nb)/(\%Nb) + (\%V) = 0.02 \text{ to } 0.47.$$

5. Chrome steel according to Claims 1 to 4, **characterised in that** the steel that is subject to cyclic annealing of 30 to
160 minutes at a temperature of 600 to 900 °C and a final annealing stage of at least 30 minutes at a temperature
of under 400 °C.
6. Use of a chrome steel according to any one of Claims 1 to 5 as corrosion-resistant, burr-free, micro-machinable
material.
7. Use of a steel according to any one of Claims 1 to 5 as corrosion-resistant material with low coercivity for magnetic
functional elements.

8. Use of a steel and Claims 1 to 5 as material for the production of magnetic valves, vehicle fuel injection systems, control valves, magnetic field shielding in plasma chambers, physical and medical-physical devices.

5 Revendications

1. Acier chromé ferritique magnétique doux constitué de jusqu'à 0,025 % de carbone,

10 jusqu'à 0,02 % d'azote,
0,5 à 1,8 % de silicium,
0,30 à 1,5 % de manganèse,
0,20 à 0,35 % de soufre,
12,0 à 18,0 % de chrome,
0,05 à 0,8 % de cuivre,
15 0,5 à 3,0 % de molybdène,
0,02 à 0,35 % de niobium,
0,4 à 1,2 % de vanadium,
jusqu'à 0,06 % de titane,
0,001 à 0,02 % d'aluminium,
20 jusqu'à 0,02 % de calcium,
0,01 à 1,0% de nickel,
0,01 à 0,4 % de cobalt,
jusqu'à 0,004 % de bore,

25 le reste de fer y compris des impuretés liées à la fusion.

2. Acier chromé selon la revendication 1 avec 0,001 à 0,020 % de carbone, au moins 0,001 % d'azote, 0,65 à 0,70 % de manganèse, jusqu'à 14,0 % de chrome, 0,1 à 0,5 % de cuivre, jusqu'à 2,5 % de molybdène, au moins 0,02 % de niobium, au moins 0,005 % de titane et 0,1 à 0,5 % de nickel individuellement ou les uns à côté des autres.

30

3. Acier chromé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur totale en nickel et cobalt se monte à

$$(\%Ni) + 3 (\%Co) = 0,3 \text{ à } 1.$$

35

4. Acier chromé selon une des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport entre niobium et vanadium se monte à

$$(\%Nb) / (\% Nb) + (\%V) = 0,02 \text{ à } 0,47.$$

40

5. Acier chromé selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'acier a été soumis à un recuit cyclique de 30 à 160 min. à 600 à 900°C et à un recuit final d'au moins 30 minutes à une température inférieure à 400°C.

45

6. Utilisation d'un acier chromé selon une des revendications 1 à 5 en tant que matériau micro-usinable, à faible bavure, résistant à la corrosion.

7. Utilisation d'un acier selon une des revendications 1 à 5 en tant que matériau résistant à la corrosion avec une faible force coercitive pour des éléments fonctionnels magnétiques.

50

8. Utilisation d'un acier et des revendications 1 à 5 en tant que matériau pour la fabrication d'électrovannes, de systèmes d'injection pour véhicule automobile, de soupapes de réglage, d'écrans contre le champ magnétique dans des chambres plasma, d'appareils physiques et de physique médicale.

55

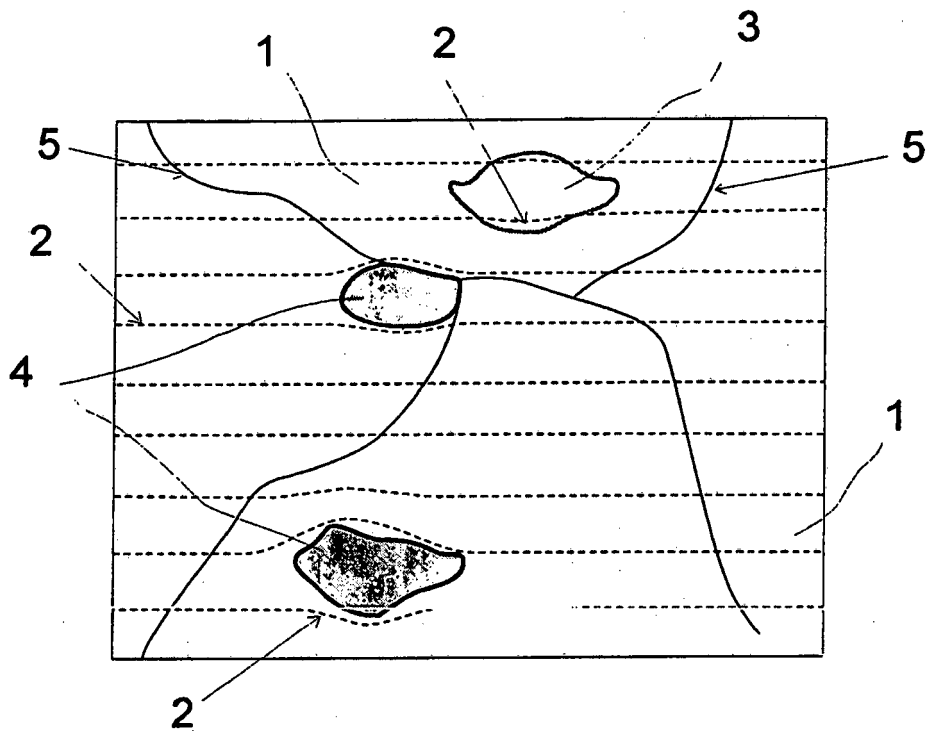


Fig. 1

- 1 ferritische Stahlmatrix
- 2 Magnetische Feldlinie
- 3 magnetisch durchlässige Ausscheidung
- 4 magnetisch schlecht durchlässige Ausscheidung
- 5 Korngrenze

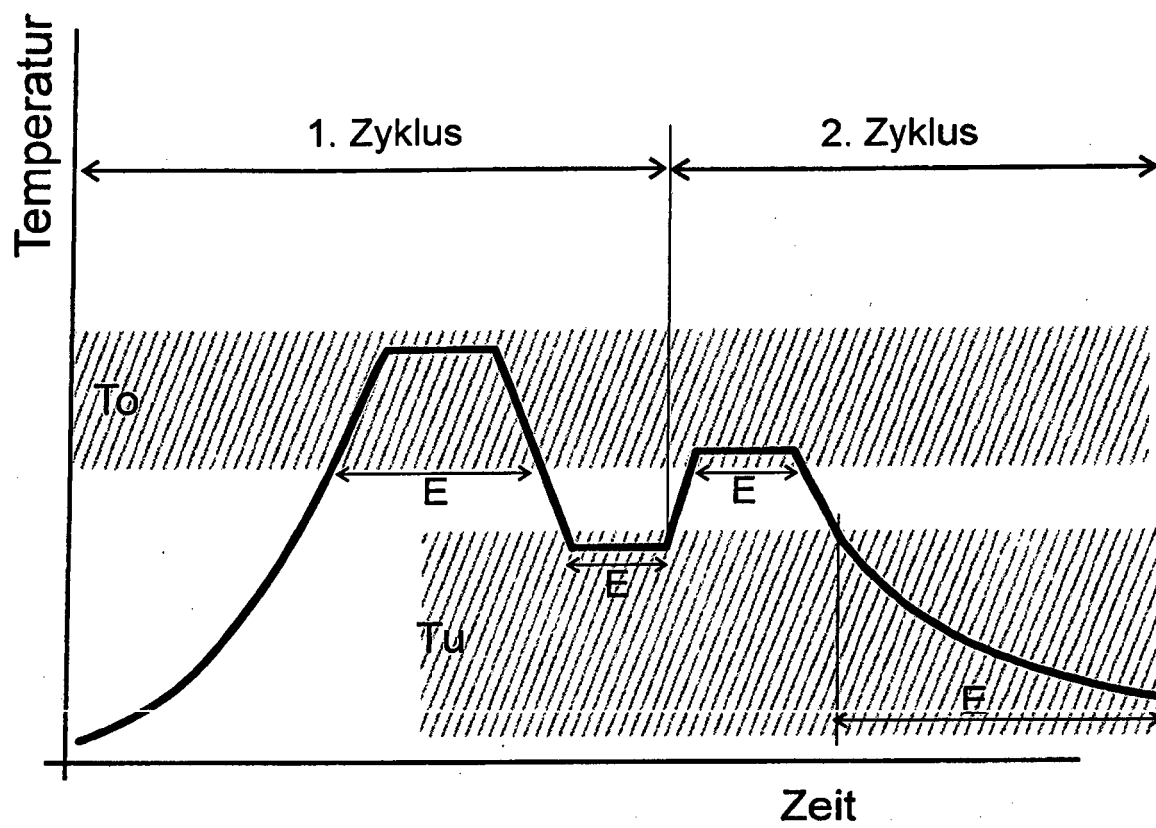


Fig. 2

Pendelglühe mit 2 Zyklen
im Temperaturbereich T_o und T_u
und den Einwirkzeiten E.

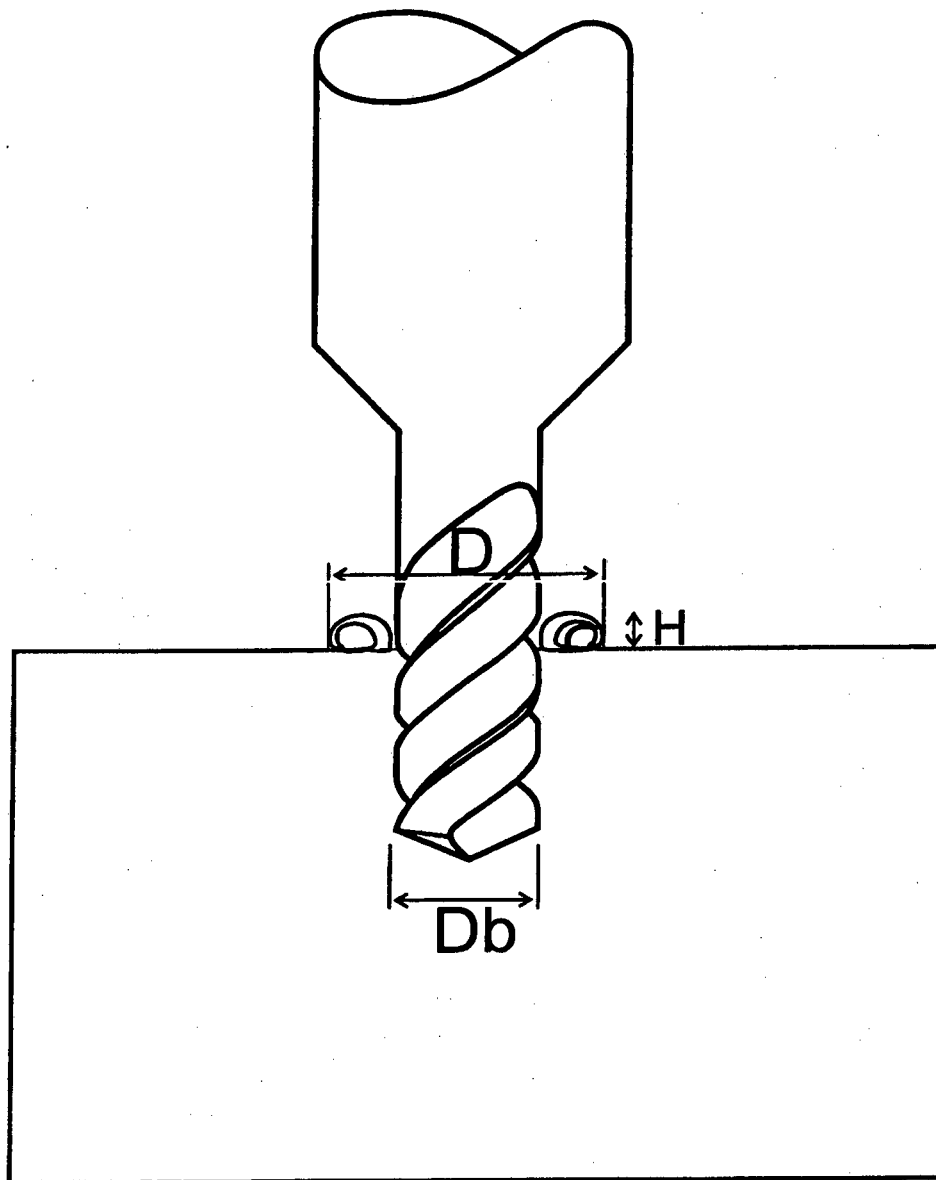


Fig. 3

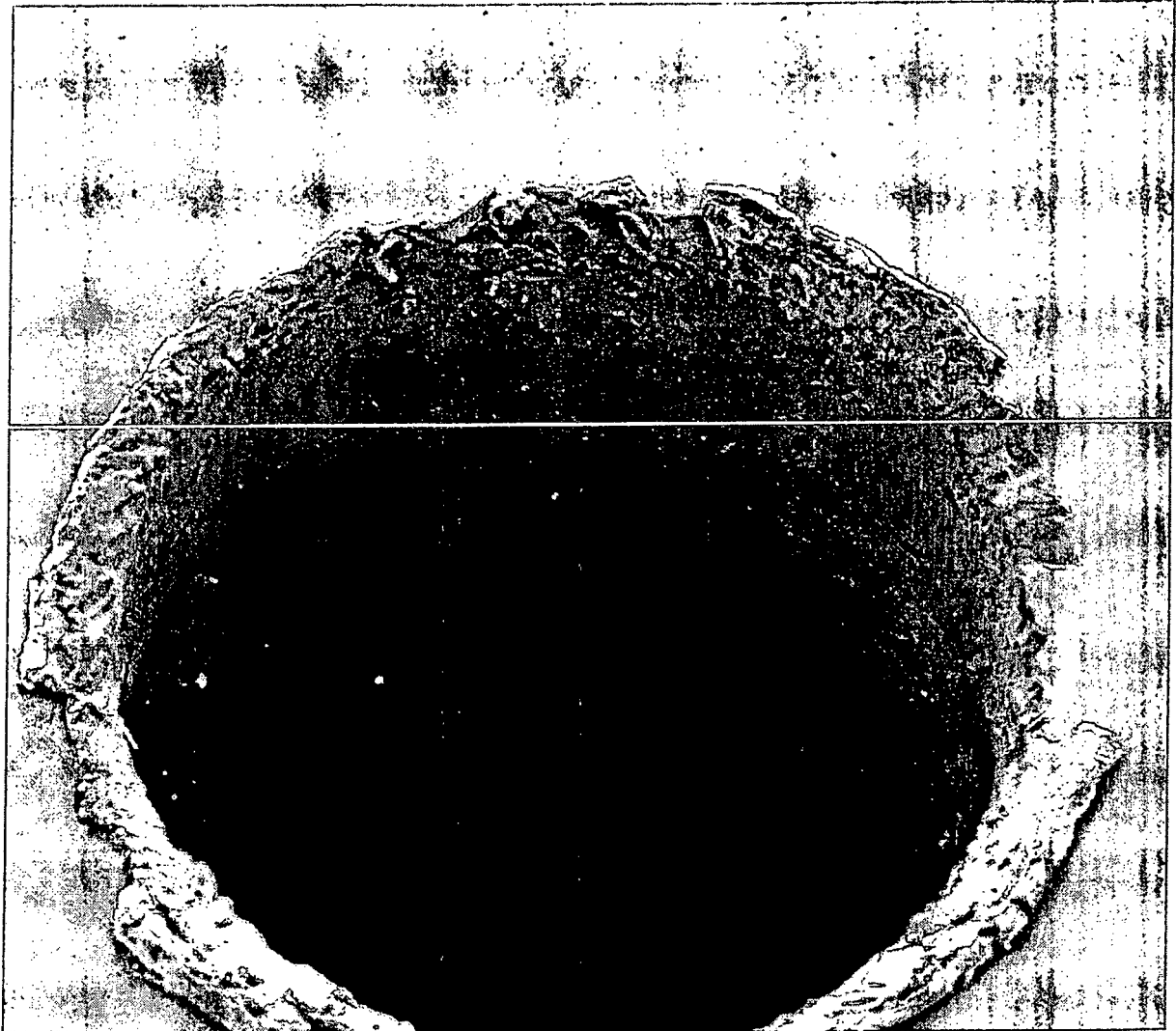


Fig. 4

Eingerollter Grat

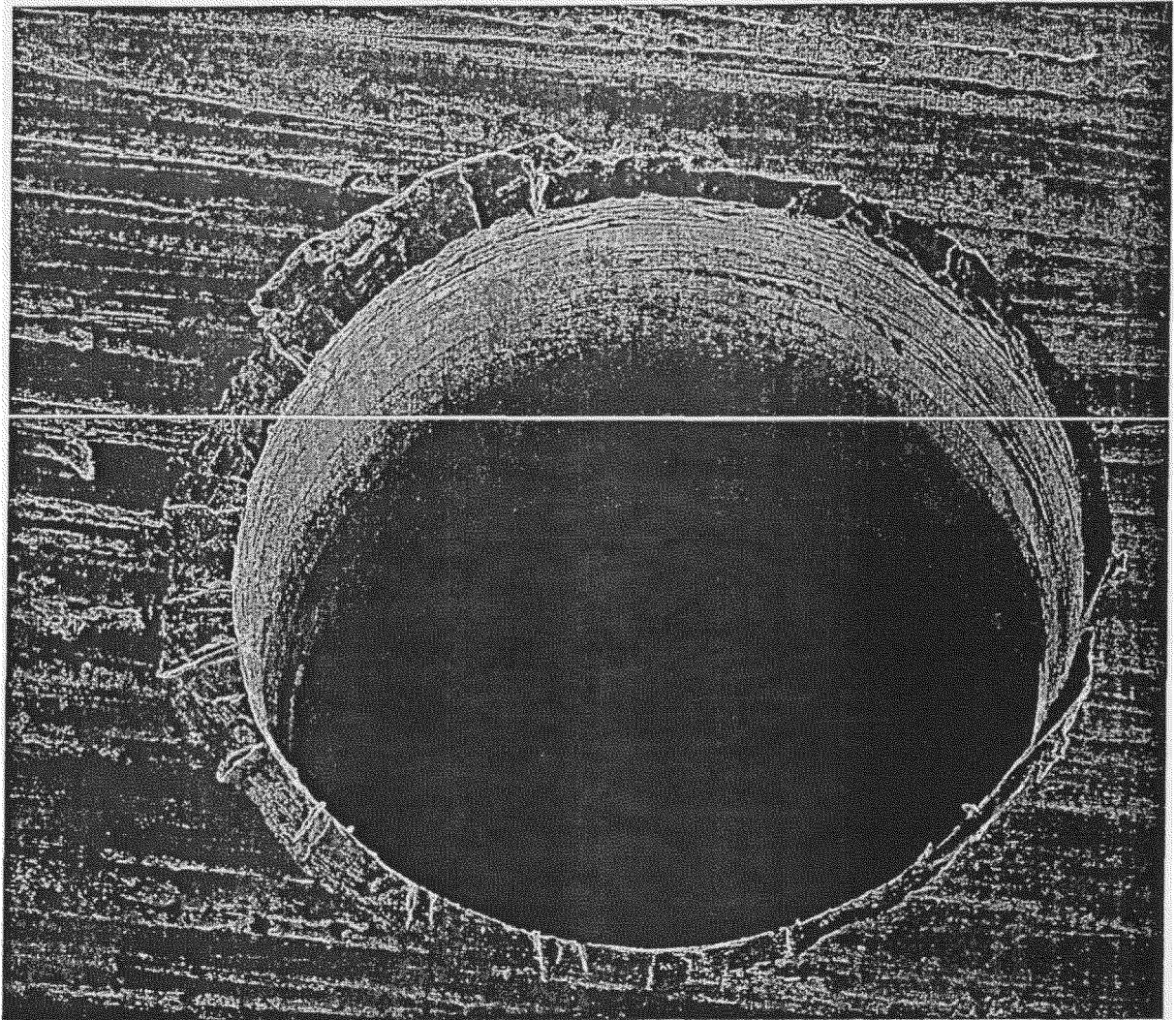


Fig. 5

Übersichtsaufnahme
flacher Grat

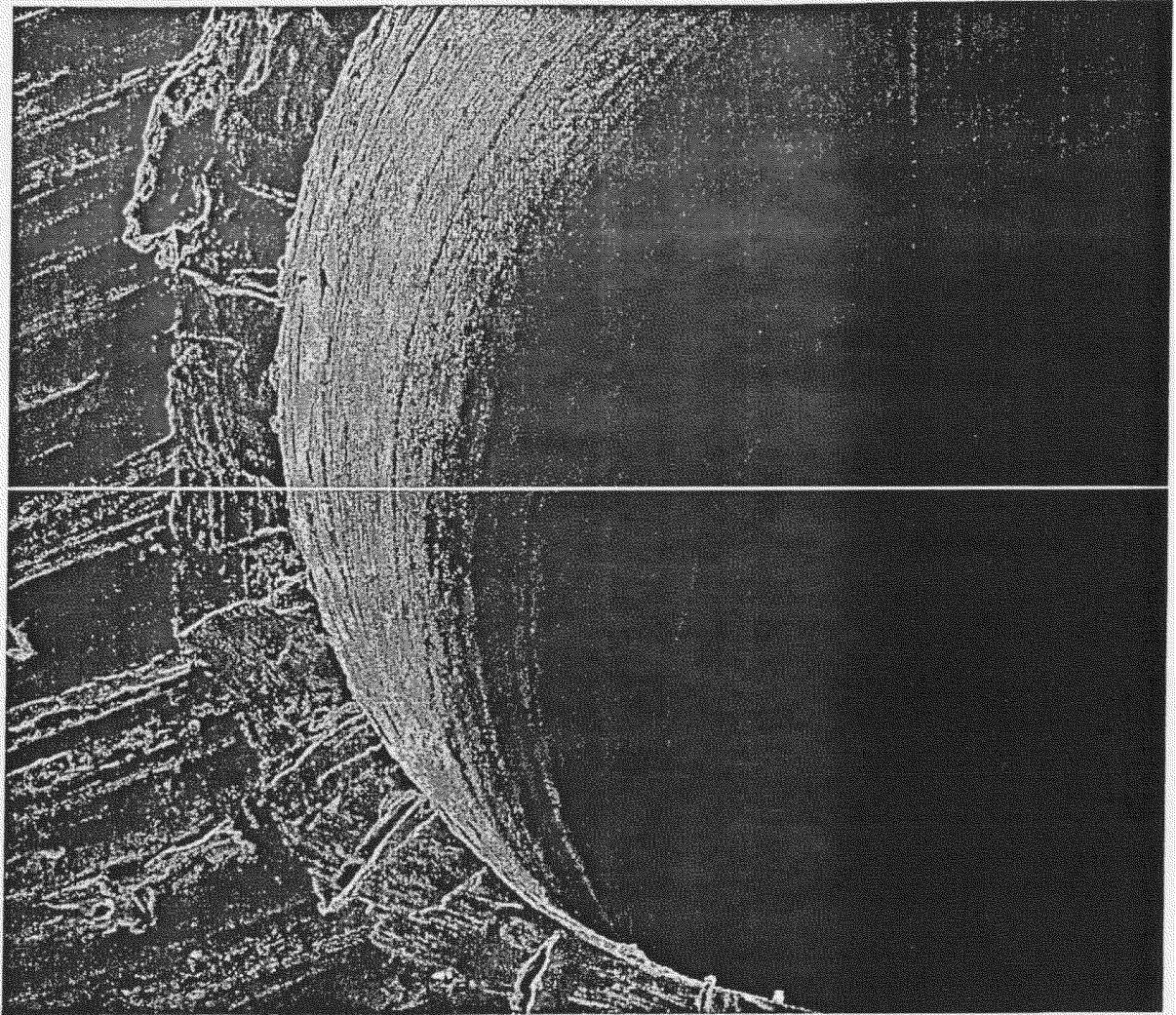


Fig.6

**Detailbild
starker flacher Grat**

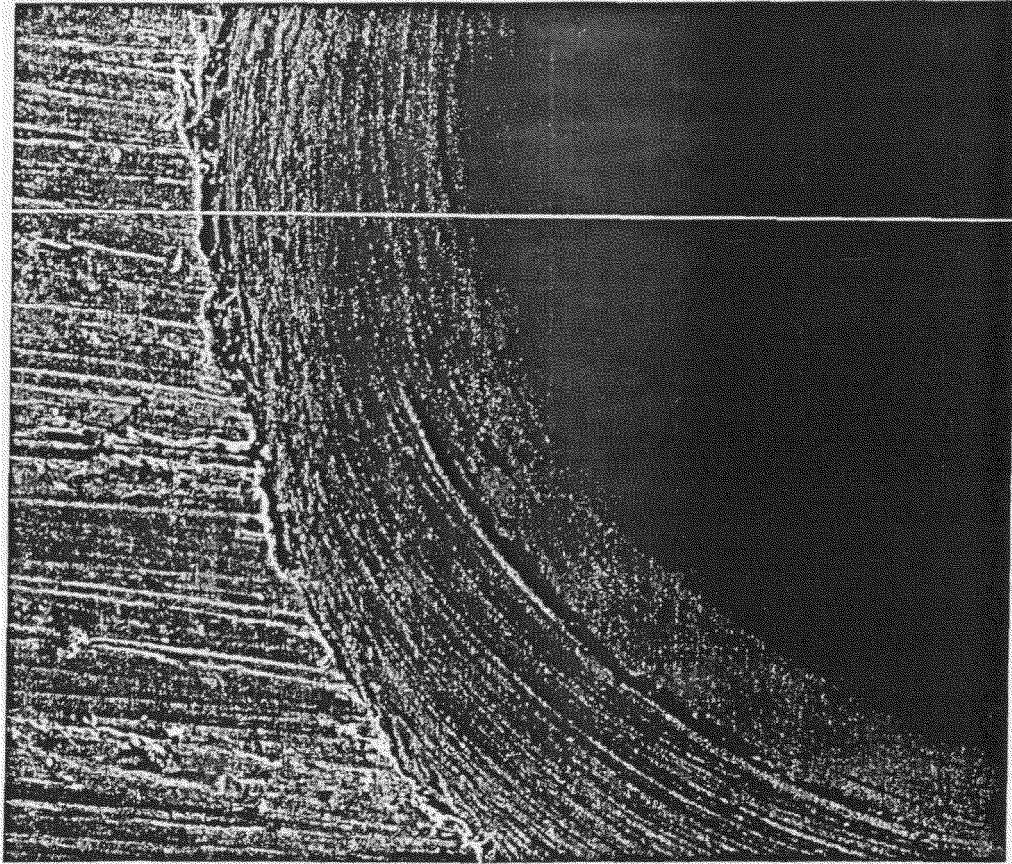


Fig.7

Gratfreie Mikrobohrung



Fig.8

Detail von Fig. 4.
Im Vergleich zu Fig. 7 ist hier viel Nacharbeit notwendig.

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 69517533 T2 [0003]
- US 5496515 A [0005]
- DE 102004063161 B4 [0007]
- US 20030086810 A1 [0008]
- US 5769974 A [0008]