(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 736 563 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2006 Patentblatt 2006/52

(51) Int Cl.:
C22C 38/22 *(2006.01)* ***B22F 9/08*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **05405401.0**

(22) Anmeldetag: **23.06.2005**

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

(71) Anmelder: **Sintec HTM AG**
CH-2503 Biel (CH)

(72) Erfinder: **Hofer, Beat**
4552 Derendingen (CH)

(74) Vertreter: **AMMANN PATENTANWÄLTE AG BERN**
Schwarztorstrasse 31
3001 Bern (CH)

(54) Stahllegierung

(57) Eine korrosions- und verschleissfeste Legierung weist die Bestandteile 1,4 - 1,8 % C, 14 - 18 % Cr, 2 - 7 % W, 0,6 - 4 Mo und mindestens 50 % Eisen auf. Eine bevorzugte Zusammensetzung ist 1,6 % C, 16,3 % Cr, 1,4 % Mo, 0,59 % Si und 0,39 % Mn. Körper aus dem Stahl werden pulvermetallurgisch hergestellt, indem eine Schmelze der entsprechenden Zusammensetzung unter einem Inertgas verdüst wird und das erhaltene Legierungspulver heissisostatisch zu einem soliden Körper verpresst wird. Die Legierung zeichnet sich durch eine verbesserte Verarbeitbarkeit im weichgeglühten Zustand auf.

EP 1 736 563 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Stahllegierung gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Stahls.

[0002] In der Werkzeugindustrie und in der Kunststoffverarbeitung werden Stähle verlangt, die immer höhere oder schärfere Anforderungen bezüglich Verschleiss, Korrosion, Festigkeit und Zähigkeit erfüllen. Die Pulvermetallurgie erlaubt, Stähle aus Legierungselementen zusammenzustellen, ohne dass sich diese entmischen. Dadurch sind auch ungewöhnliche Zusammensetzungen von Legierungen möglich. Ein Verfahren, um Legierungen mit ungewöhnlicher Zusammensetzung, aber in Pulverform herzustellen, besteht darin, die Legierung in der Schmelze zu halten und das Material durch Verdüsen unter Stickstoff in den festen Zustand überzuführen. Bei dieser schockartigen Verfestigung ändert sich die Zusammensetzung der Legierung von der Schmelze zum Feststoff kaum.

[0003] Ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer Stahllegierung wird im Patent US-4,576,642 vorgeschlagen. Darin wird ein Gasstrom hoher Geschwindigkeit eines Edelgases, z.B. Argon, auf einen Strom geschmolzenen Metalls gerichtet, der aus einer Zerstäubungsdüse austritt. Der Metallstrom wird dadurch in feine Tropfen zerfetzt, die in Bruchteilen einer Sekunde auf Umgebungstemperatur abkühlen. Das erhaltene, pulverförmige Material wird durch Schmieden oder Walzen zu massiven Körpern geformt.

[0004] Die Schrift befasst sich insbesondere mit dem genannten Verdüsungsprozess sowie dem Problem, die Karbide in einer möglichst feinen Dispersion zu halten. Die Anforderungen der eingangs genannten besonderen Anwendungsbereiche wurden bei den untersuchten Legierungen nicht beachtet.

[0005] Aus der WO-A-03/069009 sind Stähle bekannt, die insbesondere für Halterungen für Errosionsmaschinen und Formen für das Spritzgiessen geeignet sind. Pulvermetallurgische Verfahren werden dabei jedoch als nachteilig wegen der hohen Kosten angesehen. Es wird daher die Herstellung einer Legierung und daraus hergestellter Körper durch Sprühkompaktieren beschrieben.

[0006] Eine bekannte Gruppe hochlegierter Stähle, von denen Körper durch heissisostatisches Pressen ("hippen"), also pulvermetallurgisch, hergestellt werden können, ist jedoch wegen des hohen Legierungsgrades im weichgeglühten Zustand schlecht bearbeitbar wegen der immer noch hohen Werte der relevanten Eigenschaftsparametern wie Zähigkeit, Festigkeit usw. Namentlich auf Drehbänken können Körper aus diesen Stählen nur schwer bearbeitet werden.

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Legierung mit hoher Korrosions- und Verschleissfestigkeit und mit besserer Bearbeitbarkeit anzugeben.

[0008] Eine derartige Legierung ist im Anspruch 1 angegeben. Die weiteren Ansprüche geben bevorzugte Zusammensetzungen der Legierung und Verfahren zur Herstellung von Körpern aus der Legierung an.

[0009] Allgemein wurden die erfindungsgemässen Legierungen dadurch erhalten, dass der Vanadiumgehalt bewusst tief gewählt ist, dafür aber Wolfram und Molybdän für die Einstellung der Karbide zugefügt wird. Die Legierung besteht damit im Hauptbestandteil aus Eisen und enthält darüber hinaus die folgenden Komponenten:

Kohlenstoff (C)	1,4 - 1,8 %
Chrom (Cr)	14 - 18 %
Wolfram (W)	2 - 7 %
Molybdän (Mo)	0,6 - 4 %

[0010] Bevorzugt enthält die Legierung zusätzlich

Silizium (Si)	0,2 - 0,8 %
Mangan (Mn)	bis 0,6 %
Nickel (Ni)	bis 0,4 %

[0011] Sämtliche Angaben erfolgen dabei wie in der übrigen Beschreibung und in den Ansprüchen in Gewichtsprozent. Grundsätzlich unberücksichtigt bleiben in allen angegebenen Zusammensetzungen auch die technologisch unvermeidbaren Verunreinigungen durch Spuren sonstiger Elemente.

[0012] Die Erfindung soll weiter an einem Ausführungsbeispiel unter Bezugnahme auf die Figuren erläutert werden.

Fig. 1 Korrosionsdiagramm

Fig. 2 Anlassdiagramm

Fig. 3 Härte- und Festigkeitsdiagramm

Fig. 4 Vergleichsdiagramm Verschleissfestigkeit

Herstellung

[0013] Eine Schmelze mit der Zusammensetzung

Kohlenstoff	1,6 %
Chrom	16,3 %
Wolfram	4,25 %
Molybdän	1,4 %
Silizium	0,59 %
Mangan	0,31 %
Eisen	Rest

[0014] wird hergestellt und gasverdüst. Das Pulver der Legierungspartikel wird in eine Kapsel für das heissisostatische Pressen gefüllt. Die Kapsel wird evakuiert und

gasdicht verschlossen. Nach heissisostatischem Pressen (Hippen), beispielsweise bei 1'080° Celsius über drei Stunden bei 1'100 Bar, ergab einen Körper mit einem feinen, seigerungsfreien Gefüge. Es wurde weiter beobachtet, dass die Karbide gleichmässig in der Grundmatrix verteilt sind.

[0015] Eine Wärmebehandlung kann noch in der HIP-Anlage erfolgen. Alternativ kann eine anschliessende Wärmebehandlung bei 900 bis 920° Celsius über zwei Stunden und nachfolgendes gleichmässiges Abkühlen mit 12° Celsius pro Stunde bis auf 600° Celsius erfolgen. Die damit erzielte Weichglühhärte liegt bei ungefähr 28 HRC (Härte Rockwell).

[0016] Das Material wird anschliessend wärmebehandelt und angelassen. Die erreichten Härtewerte sind im Anlassdiagramm (Fig. 2) ersichtlich. Auf der Ordinate 2 ist die Härte HRC aufgetragen, an der Abszisse 3 die Anlasstemperatur in Grad Celsius (°C). Die drei Kurven beziehen sich gemäss folgender Tabelle auf Materialien, die den jeweils angegebenen Härtetemperaturen unterworfen wurden:

Material	Härtetemperatur [°C]
5	1'080
6	1'140
7	1'180

Materialeigenschaften

[0017] In der Fig. 3 sind die Ergebnisse für Messungen der Härte 10, Biegefestigkeit 11 und Druckfestigkeit 12 in einem Balkendiagramm dargestellt. Das Material wurde bei 1'160° Celsius gehärtet und bei 575° Celsius angelassen. An der Ordinate 14 sind Zahlenwerte für die Härte in Härtegraden Rockwell angegeben, für die Biege- und Druckfestigkeit in Einheiten von 10^{-2} MPa.

[0018] Mit den Proben wurden Verschleiss- und Korrosionsversuche zum Vergleich mit anderen korrosionsfesten Werkstoffen durchgeführt.

[0019] Die Vergleichswerkstoffe tragen die Bezeichnungen:

16	X235
17	X260
18	HIP 65S
19	GP27

[0020] Körper aus den Legierungen 16 bis 19 wurden durch heissisostatisches Pressen hergestellt. Die Legierungen 16 bis 19, die zu den hochlegierten Stählen zählen, weisen dabei die bekannten problematischen Verarbeitungseigenschaften im weichgeglühten Zustand auf.

[0021] Die Verschleiss- und Korrosionsversuche wurden gemäss folgenden Vorschriften durchgeführt:

[0022] Die Verschleissversuche wurden nach dem Stift-Band-Versuch durchgeführt. Das zu prüfende Material wurde mit 3 kg Last auf ein laufendes Schleifband gedrückt und 60 m laufen gelassen. Anschliessend wurde der Volumenverlust bestimmt und bezogen auf 1 m Lauflänge aufgezeichnet.

[0023] Die Korrosionsversuche wurden im Wesentlichen gemäss ASTM 5 durchgeführt.

[0024] Fig. 4 zeigt das Ergebnis der Verschleissfestigkeitsmessung der erfindungsgemässen Legierung 20 im Vergleich zu den vorbekannten Legierungen 16, 17 und 18. Auf der Ordinate 22 ist der Verschleiss in Einheiten von mm^3/m angegeben, wobei niedrige Werte hohen Widerstand gegen Verschleiss bedeuten.

[0025] Fig. 1 zeigt die Resultate der Versuche zur Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemässen Legierung 20 im Vergleich zu den bekannten Legierungen 18 und 19. Auf der Ordinate 24 ist der Strom in μA (Mikroampère), auf der Abszisse 25 das angelegte Potential in Volt angegeben. Je niedriger das Stromminimum der Kurven ausfällt, desto höher ist die Beständigkeit gegen Korrosion.

[0026] Die Versuche zeigen, dass die erfindungsgemässe Legierung 20 gegenüber den Vergleichslegierungen 16 bis 19 vergleichbare Eigenschaften bezüglich Korrosionsbeständigkeit und Verschlussfestigkeit aufweist. Im weichgeglühten Zustand zeigten sie jedoch eine wesentlich bessere Bearbeitbarkeit, z.B. auf einer Drehbank.

[0027] Aus der vorangehenden Beschreibung sind dem Fachmann Abwandlungen der Erfindung zugänglich, ohne den Schutzbereich zu verlassen, der allein durch die Patentansprüche definiert ist. Insbesondere sind folgende Abwandlungen denkbar:

- Eine andere Zusammensetzung: Kohlenstoff: 1,6 %; Chrom: 16,0 %; Wolfram: 4,3 %; Molybdän: 1,3 %; Rest Eisen.

- Legierungen mit Zusammensetzungen wie folgt: Kohlenstoff: 1,5 - 1,6 %; Chrom: 15,5 - 16,5 %; Wolfram: 4,0 - 4,5 %; Molybdän: 1,1 - 1,5 %.

- Legierungen mit einem oder mehreren zusätzlichen Legierungsbestandteilen wie folgt:

  0,2 - 0,8 % Si;
  bis 0,6 % Mn;
  bis 0,4 % Ni;

  bevorzugt: 0,59 % Si und 0,31 % Mn.

Patentansprüche

1. Niederlegierter Stahl **dadurch gekennzeichnet, dass** er 1,4 - 1,8 % Kohlenstoff, 14 - 18 % Chrom, 2 - 7 % Wolfram, 0,6 - 4 % Molybdän, und mindestens

50 % Eisen enthält, wobei alle Prozentangaben Gewichtsprozente sind.

2. Niederlegierter Stahl gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er 1,5 - 1,6 % Kohlenstoff, 15,5 - 16,5 % Chrom, 4 - 4,5 % Wolfram, 1,1 - 1,5 % Molybdän enthält.

3. Stahl gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens einen der folgenden Legierungsbestandteile enthält:

0,2 - 0,8 % Silizium,
0 - 0,6 % Mangan,
0 - 0,4 % Nickel.

4. Stahl gemäss Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens einen der folgenden Legierungsbestandteile enthält:

0,59 % Silizium,
0,31 % Mangan.

5. Stahl gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er neben technologisch bedingten Spuren anderer Stoffe aus den angegebenen Legierungsbestandteilen besteht.

6. Verfahren zur Herstellung des Stahls gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte: Zusammenschmelzen der Komponenten;
Verdüsen der Schmelze zur Herstellung von Partikeln der Stahllegierung;
heissisostatisches Pressen der Partikel zu einem Stahlkörper.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verdüsen mit einem Stickstoffstrom durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7 oder Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das heissisostatische Pressen eine Phase enthält, in der im Wesentlichen während drei Stunden bei 1'080° Celsius ein Druck von 1'100 Bar auf das Stahlmaterial ausgeübt wird.

9. Stahlkörper, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 6 bis 8.

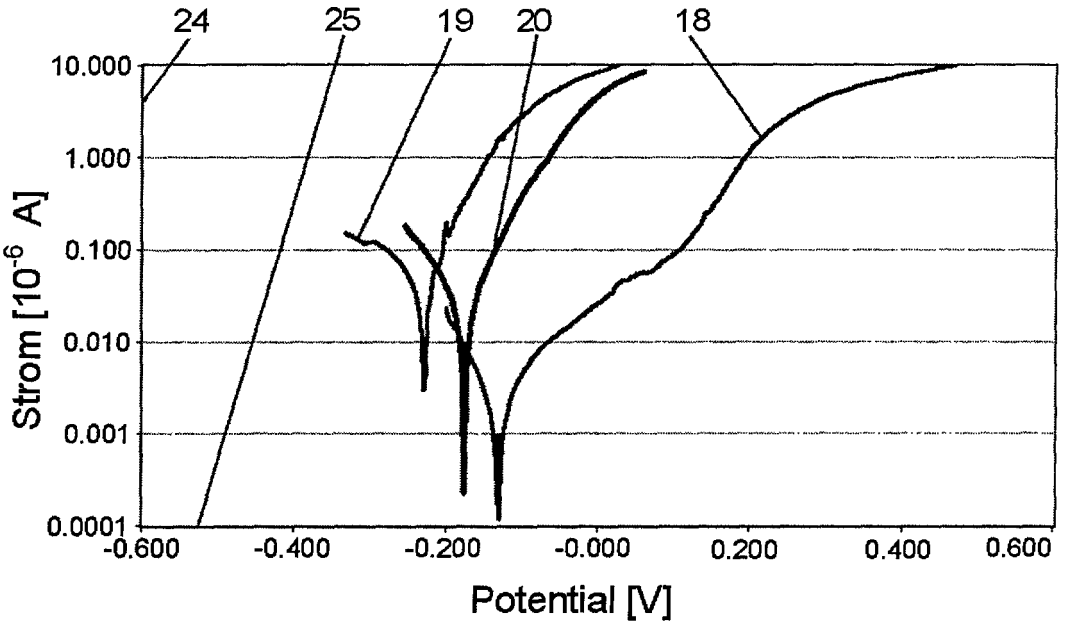

24
25
19
20
18
10.000
1.000
0.100
0.010
0.001
0.0001
Strom [10-6 A]
-0.600
-0.400
-0.200
-0.000
0.200
0.400
0.600
Potential [V]

Fig. 1

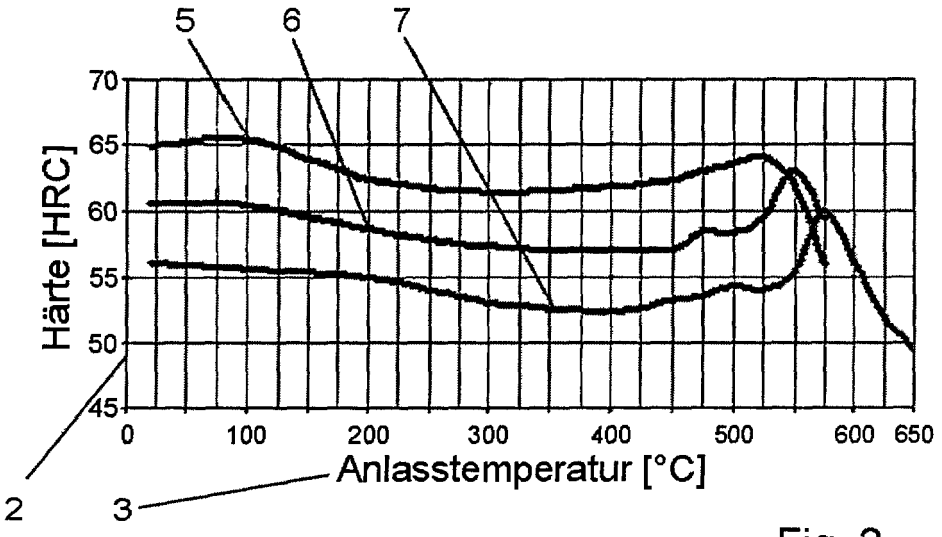

5
6
7
70
65
60
55
50
45
Härte [HRC]
0
100
200
300
400
500
600
650
Anlasstemperatur [°C]
2
3

Fig. 2

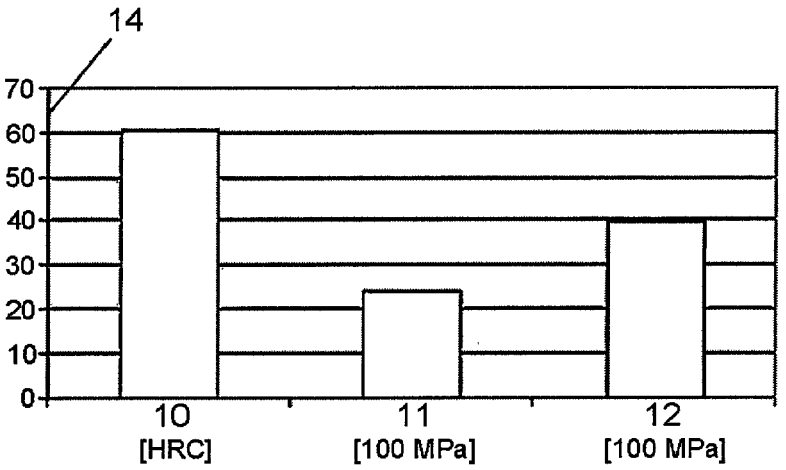

14
70
60
50
40
30
20
10
0
10
[HRC]
11
[100 MPa]
12
[100 MPa]

Fig. 3

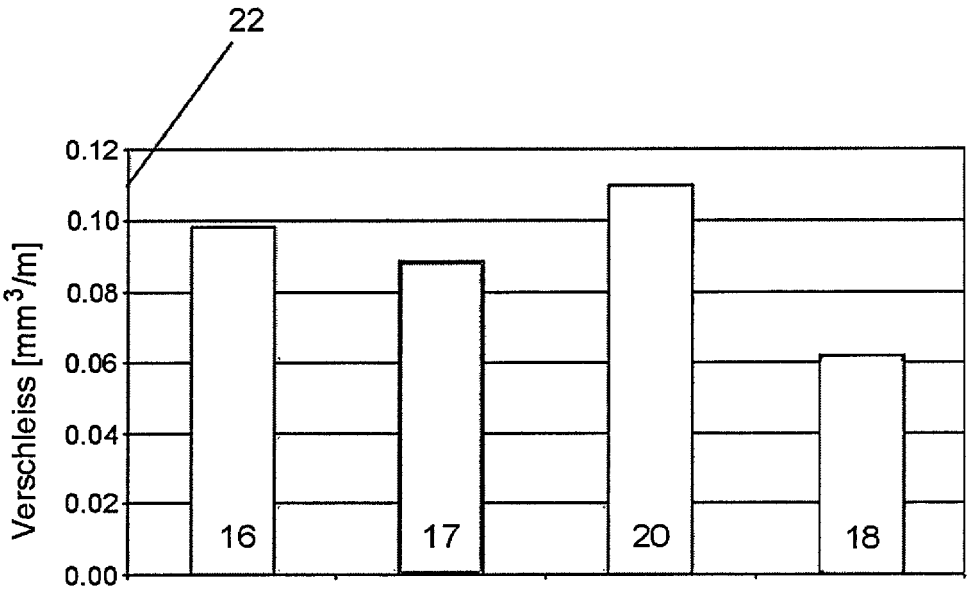

22
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Verschleiss [mm³/m]
16
17
20
18

Fig. 4

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 40 5401

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	WO 03/069009 A (UDDEHOLM TOOLING AKTIEBOLAG; SANDBERG, ODD; ANDERSSON, ROGER) 21. August 2003 (2003-08-21) * das ganze Dokument * -----	1-9	C22C38/22 B22F9/08
A,D	US 4 576 642 A (HOLTZ, JR. ET AL) 18. März 1986 (1986-03-18) * das ganze Dokument * -----	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) -& JP 10 008185 A (KOBE STEEL LTD), 13. Januar 1998 (1998-01-13) * Zusammenfassung * -----	1-9	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

C22C
B22F

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	14. September 2005	Swiatek, R

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 : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 05 40 5401

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.

14-09-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03069009 A	21-08-2003	AU 2003206341 A1	04-09-2003
		SE 521150 C2	07-10-2003
		SE 0200430 A	16-08-2003
US 4576642 A	18-03-1986	KEINE	
JP 10008185 A	13-01-1998	JP 3579184 B2	20-10-2004

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

- US 4576642 A **[0003]**
- WO 03069009 A **[0005]**