

(19)



(11)

EP 1 158 067 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.2007 Patentblatt 2007/42

(51) Int Cl.:
C22C 38/52 (2006.01) **C22C 38/44** (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) **C22C 38/48** (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01) **C21D 6/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01108810.1**

(22) Anmeldetag: **07.04.2001**

(54) **Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl mit verbesserter Warmfestigkeit und Duktilität**

Martensitic hardenable heat treatable steel with improved thermal resistance and ductility

Acier de traitement thermique durcissable martensitique à résistance thermique améliorée et à ductilité améliorée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE GB

(30) Priorität: **24.05.2000 DE 10025808**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.11.2001 Patentblatt 2001/48

(73) Patentinhaber: **Alstom Technology Ltd**
5400 Baden (CH)

(72) Erfinder:
• **Goecmen, Alkan, Dr.**
5405 Baden-Dättwil (CH)
• **Ernst, Peter, Dr.**
8174 Stadel (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 688 883 **EP-A- 0 866 145**
EP-A- 0 931 845 **GB-A- 741 935**
US-A- 5 415 706

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) -& JP 08 225833 A (NIPPON STEEL CORP;FUJITA TOSHIO), 3. September 1996 (1996-09-03)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 018, no. 040 (C-1155), 21. Januar 1994 (1994-01-21) -& JP 05 263196 A (NIPPON STEEL CORP), 12. Oktober 1993 (1993-10-12)

EP 1 158 067 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf martensitisch-härtbare Stähle mit erhöhten Stickstoffgehalten. Sie betrifft sowohl die Wahl und das mengenanteilmässige Abstimmen spezieller Legierungselemente, welche die Einstellung einer aussergewöhnlich guten Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität ermöglichen, als auch ein Verfahren zur Wärmebehandlung der erfindungsgemässen Legierung.

10 **Stand der Technik**

[0002] Martensitisch-härtbare Stähle auf der Basis 9-12 % Chrom sind weitverbreitete Werkstoffe der Kraftwerkstechnik. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Chrom im obengenannten Bereich nicht nur eine gute Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion, sondern auch die vollständige Durchhärbarkeit von dickwandigen Schmiedestücken ermöglicht, so wie sie etwa als Monoblockrotoren oder als Rotorscheiben in Gas- und Dampfturbinen Anwendung finden. Bewährte Legierungen dieser Art enthalten gewöhnlich etwa 0.08 bis 0.2 % Kohlenstoff, welcher in Lösung die Einstellung einer harten martensitischen Struktur ermöglicht. Eine gute Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität martensitischer Stähle wird durch eine Anlassbehandlung ermöglicht, in welcher sich durch die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Karbiden unter gleichzeitiger Erholung der Versetzungssubstruktur eine teilchenstabilisierte Subkornstruktur bildet. Das Anlassverhalten und die hieraus resultierenden Eigenschaften können wirksam durch die Wahl und das mengenanteilmässige Abstimmen spezieller Karbidbildner wie zum Beispiel Mo, W, V, Nb und Ta beeinflusst werden.

20 **[0003]** Festigkeiten über 850 MPa von 9-12 % Chromstählen können eingestellt werden, indem die Anlasstemperatur tief, typischer Weise im Bereich 600 bis 650 °C, gehalten wird. Die Anwendung tiefer Anlasstemperaturen führt jedoch zu hohen Übergangstemperaturen vom spröden in den duktilen Zustand (über 0 °C), womit der Werkstoff bei Raumtemperatur sprödes Bruchverhalten entfaltet. Deutlich verbesserte Duktilitäten können erreicht werden, wenn die vergütete Festigkeit unter 700 MPa abgesenkt wird. Dies wird durch ein Anheben der Anlasstemperatur auf über 700 °C erreicht. Die Anwendung erhöhter Anlasstemperaturen hat dabei den Vorteil, dass die eingestellten Gefügestände bei erhöhten Temperaturen über längere Zeiten stabil sind. Ein typischer Vertreter, welcher in Dampfkraftwerken, insbesondere als Rotorstahl breite Verwendung gefunden hat, ist der unter DIN bekannte deutsche Stahl X20CrMoV12.1.

30 **[0004]** Es ist ferner bekannt, dass die Duktilität auf einem Festigkeitsniveau von 850 MPa durch das Zulegieren von Nickel deutlich verbessert werden kann. So ist etwa bekannt, dass durch das Zulegieren von etwa 2 bis 3 % Nickel selbst nach einer Anlassbehandlung bei Temperaturen von 600 bis 650 °C die Übergangstemperatur vom spröden in den duktilen Zustand noch unter 0 °C liegt, womit sich insgesamt eine deutliche verbesserte Kombination von Festigkeit und Duktilität einstellen lässt. Solche Legierungen finden daher dort eine breite Verwendung, wo deutlich höhere Anforderungen an sowohl Festigkeit wie auch Duktilität gestellt werden, typischer Weise als Scheibenwerkstoffe für Gasturbinenrotoren. Ein typischer Vertreter derartiger Legierungen, welcher in der Gasturbinentechnik, insbesondere als Werkstoff für Rotorscheiben breite Verwendung gefunden hat, ist der unter DIN bekannte deutsche Stahl X12CrNiMo12.

35 **[0005]** In der vergangenen Zeit wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, um spezielle Eigenschaften dieser Stähle zu verbessern. So wird beispielsweise in der Veröffentlichung von Kern et al.: High Temperature Forged Components for Advanced Steam Power Plants, in Materials for Advanced Power Engineering 1998, Proceedings of the 6th Liege Conference, ed. by J. Lecomte-Becker et. al., die Entwicklung neuartiger Rotorstähle für Dampfturbinenanwendungen beschrieben. In derartigen Legierungen wurden die Gehalte an Cr, Mo, W unter Berücksichtigung von etwa 0.03 bis 0.07 % N, 0.03 bis 0.07 % Nb und/oder 50 bis 100 ppm B weiter optimiert, um die Kriech- und Zeitstandfestigkeiten für Anwendungen bei 600 °C zu verbessern.

45 **[0006]** Speziell für Gasturbinenanwendungen wurden auf der anderen Seite Anstrengungen unternommen, um entweder die Zeitstandfestigkeiten im Bereich von 450 bis 500°C auf hohem Duktilitätsniveau zu verbessern oder die Versprödungsneigung bei Temperaturen zwischen 425 und 500 °C zu reduzieren. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 0 931 845 A1 einen in der Konstitution dem deutschen Stahl X12CrNiMo12 ähnlichen, nickelhaltigen 12 % Chromstahl, in welchem das Element Molybdän gegenüber dem bekannten Stahl X12CrNiMo12 reduziert, jedoch ein erhöhter Gehalt an Wolfram zulegiert wurde. In DE 198 32 430 A1 ist eine weitere Optimierung eines dem X12CrNiMo12 artgleichen Stahls mit der Bezeichnung M152 offenbart, bei welchem durch die Zugabe von Seltenerd-Elementen die Versprödungsneigung im Temperaturbereich zwischen 425 und 500° C begrenzt wird.

50 **[0007]** Nachteilig ist, dass in keinem der obengenannten Entwicklungen die Festigkeit, insbesondere die Warmfestigkeit bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C, auf einem dem Stahl X12CrNiMo12 vergleichbar hohen Duktilitätsniveau verbessert werden konnte.

55 **[0008]** Ein möglicher Ansatz zur Verbesserung der Warmfestigkeit bei gleichzeitig hoher Duktilität wurde mit der Entwicklung von Stählen mit erhöhten Stickstoffgehalten vorgeschlagen. In EP 0 866 145 A2 wird eine neue Klasse von martensitischen Chromstählen mit Stickstoffgehalten im Bereich zwischen 0.12 bis 0.25 % beschrieben. Bei dieser

Stahlklasse wird die gesamte Gefügeausbildung durch die Bildung von Sondernitriden, insbesondere von Vanadiumnitriden gesteuert, welche durch die Schmiedebehandlung, durch die Austenitisierung, durch eine kontrollierte Abkühlbehandlung oder durch eine Anlassbehandlung in vielfältiger Weise verteilt werden können. Während die Festigkeit über die Härtungswirkung der Nitride erzielt wird, wird die Einstellung einer hohen Duktilität in dieser Patentanmeldung durch die Verteilung und Morphologie der Nitride, vor allem aber durch die Begrenzung der Kornvergrößerung während des Schmiedens und während der Lösungsglühbehandlung angestrebt. Dies wird in der genannten Druckschrift durch einen sowohl erhöhten Volumenanteil wie auch durch einen hohen Teilchenvergrößerungswiderstand schwerlöslicher Nitride erreicht, so dass eine dichte Dispersion von Nitriden das Kornwachstum selbst bei Austenitisierungstemperaturen von 1150 bis 1200 °C noch wirksam zu begrenzen vermag. Der wesentliche Nutzen der in EP 0 866 145 A2 aufgeführten Legierungen liegt in der Möglichkeit, die Kombination aus Festigkeit und Duktilität allein durch die Ausbildung von Nitriden hinsichtlich Verteilung und Morphologie durch eine geeignete Definition der Wärmebehandlung optimal zu beeinflussen.

[0009] Ein optimierter Ausbildungszustand von Nitriden ist jedoch nur ein Faktor zur Erreichung einer maximalen Duktilität. Ein weiterer Einflussfaktor ist durch die Wirkung von gelösten Substitutionselementen wie Nickel, Kobalt und Mangan zu erwarten. Von Mangan ist von den Kohlenstoffstählen her bekannt, dass dieses Element eher versprödnend als duktilitätsfördernd wirkt. Insbesondere bewirkt es eine Versprödung, wenn die Legierung einer langzeitigen Glühung bei Temperaturen im Bereich 350 bis 500 °C ausgesetzt wird. Es ist ferner bekannt, dass Nickel in Kohlenstoffstählen die Duktilität verbessert, tendenziell aber auch die Warmfestigkeit bei hohen Temperaturen senkt. Dies wird mit einer reduzierten Karbidstabilität in nickelhaltigen Stählen in Beziehung gesetzt. Demgegenüber ist die Wirkung von Kobalt auf die Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität selbst in kohlenstoffhaltigen 9-12 % Chromstählen sehr wenig bekannt.

Darstellung der Erfindung

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen martensitisch-härtbaren Vergütungsstahl mit hoher Duktilität zu schaffen, welcher sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik, insbesondere dem Stahl X12CrNiMo12, durch eine erhöhte Warmfestigkeit bei Temperaturen von 300 bis 600 °C auszeichnet. Es soll einerseits eine geeignete Stahlzusammensetzung und andererseits ein Wärmebehandlungsverfahren für Werkstoffe dieser Zusammensetzung angegeben werden, welches die Ausbildung eines duktilen und gleichzeitig warmfesten martensitischen Anlassgefüges ermöglicht.

[0011] Kern der Erfindung ist ein martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl mit folgender Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 9 bis 13 % Cr, 0.001 bis 0.25 % Mn, 2 bis 7 % Ni, 0.001 bis 8 % Co, mindestens eines aus W und Mo in der Summe zwischen 0.5 und 4 %, 0.5 bis 0.8 % V, mindestens eines aus Nb, Ta, Zr und Hf in der Summe zwischen 0.001 bis 0.1 %, 0.001 bis 0.05 % Ti, 0.001 bis 0.15 % Si, 0.01 bis 0.1 % C, 0.12 bis 0.18 % N, maximal 0.025 % P, maximal 0.015 % S, maximal 0.01 % Al, maximal 0.0012 % Sb, maximal 0.007 % Sn, maximal 0.012 % As, Rest Eisen und übliche Verunreinigungen, und der Massgabe, dass das Gewichtsverhältnis von Vanadium zu Stickstoff V/N im Bereich zwischen 3.5 und 4.2 liegt.

[0012] Bevorzugte Bereiche für die einzelnen Legierungselemente der erfindungsgemässen Zusammensetzung sind in den Unteransprüchen enthalten.

[0013] Das Wärmebehandlungsverfahren für die erfindungsgemässe Legierung ist durch folgende Schritte gekennzeichnet:

- Lösungsglühen bei 1050 bis 1250 °C,
- danach Abkühlung auf eine Temperatur unter 300°C,
- Anlassbehandlung, partielle oder vollständige Reaustenitisierung bei 600 bis 900 °C,
- Abkühlung auf eine Temperatur unter 300°C,
- Glühung bei einer Temperatur von 550 bis 650 °C.

[0014] Der Vorteil der Erfindung besteht darin, dass bei der genannten Legierung ein Anlassgefüge eingestellt wird, das sich durch eine zähe Grundmatrix und durch die Anwesenheit warmfestigkeitsbringender Nitride auszeichnet. Die Zähigkeit der Grundmatrix wird durch die Anwesenheit von Substitutionselementen, vorzugsweise durch Nickel und sekundär durch Kobalt, eingestellt. Die Gehalte dieser Substitutionselemente sind so bestimmt, dass sie eine optimale Entfaltung von sowohl der Martensithärtung wie auch der Teilchenhärtung durch Sondernitride, vorzugsweise Vanadiumnitride, zur Einstellung höchster Warmfestigkeiten ermöglichen.

[0015] Bei den bekannten martensitisch-härtbaren 9-12 % Chromstählen lässt sich eine gute Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität durch eine Vergütungsbehandlung einstellen, welche eine Austenitisierungsbehandlung, eine Abschreckbehandlung und eine Anlassbehandlung beinhaltet. Die erreichbare Festigkeit wird hierbei massgeblich durch die Grundhärte des abgeschreckten Martensits und der potentiellen Teilchenhärtungswirkung von Ausscheidungsphasen, welche bei der Anlassbehandlung gebildet werden, begrenzt. Eine Festigkeitssteigerung über die Grundhärte

des abgeschreckten Martensits hinaus ist durch eine Anlassbehandlung im sogenannten Sekundärhärtungsbereich möglich. Dieser liegt für die in der Kraftwerkstechnik wohlbekannten 12 % Chromstähle im Temperaturbereich zwischen 450 und etwa 530 °C.

[0016] Grundsätzlich senken beide Härtungsmechanismen, sowohl die martensitische Härtung wie auch die Ausscheidungshärtung, die Duktilität. Charakteristischer Weise wird dabei im Bereich der Sekundärhärtung ein Duktilitätsminimum beobachtet. Dieses Duktilitätsminimum braucht nicht ausschliesslich durch den eigentlichen Ausscheidungshärtungsmechanismus hervorgerufen zu sein. Ein gewisser Versprödungsbeitrag kann auch durch Segregation von Verunreinigungen an die Korngrenzen oder möglicherweise auch durch Nahordnungseinstellungen von gelösten Legierungsatomen geliefert werden.

[0017] Eine Erhöhung der Anlasstemperatur über den Sekundärhärtungsbereich führt zur vollständigen Ausscheidung mit deutlichem Wachstum von Karbiden. Dadurch nimmt die Festigkeit ab und die Duktilität zu. Wesentlich ist, dass durch die gleichzeitige Erholung der Versetzungssubstruktur und der Teilchenvergrößerung die Duktilität verstärkt zunimmt, so dass die Kombination aus Festigkeit und Duktilität insgesamt verbessert wird. Diese Verbesserung ist der Bildung einer teilchenstabilisierten Subkornstruktur zuzuschreiben. Duktile Strukturen bilden sich dabei in den nickelarmen 9-13% Chromstählen durch eine Anlassbehandlung oberhalb 700 °C. Dabei ist davon auszugehen, dass sowohl die Duktilität als auch die Festigkeit teilchenstabilisierter Subkornstrukturen durch Ungleichmässigkeiten in der Topologie der Teilchen-Subkornstruktur verringert wird. Ausscheidungen auf Subkorngrenzen sind einer beschleunigten Vergrößerung unterworfen und neigen zur Koagulation mit benachbarten Ausscheidungen. Grobe und koagulierte Phasen erzeugen bruchauslösende Spannungsspitzen, welche die Duktilität senken. Vor allem aber wird durch die ungleichmässige Verteilung der Ausscheidungen auch der bei hohen Temperaturen wirksamste Härtungsmechanismus, nämlich die Teilchenhärtung, stark begrenzt.

[0018] Eine in ihrer Wirkung begrenzte Duktilitätssteigerung ist durch eine Verringerung der Korngrösse möglich. Dies ist jedoch bei den in der Technik bekannten Legierungen in grossen Bauteilen schmiedetechnisch nur schwer umzusetzen und hinterlässt wenig Wirkung. Eine etwas bedeutendere Massnahme zur Duktilitätssteigerung in konventionellen, martensitisch-härtbaren Stählen ist das Zulegieren von Nickel. Die Wirkungsursachen hierzu sind jedoch nicht in allen Punkten bekannt und dürften stark vom Nickelgehalt abhängen. So können kleine Anteile von Nickel schon sehr duktilitätsfördernd sein, wenn dadurch etwa die Bildung von Delta-Ferrit vollständig unterdrückt werden kann. Bei Nickelgehalten über 2 Gew.-% hingegen wird durch Nickel die Ac1-Temperatur (das ist diejenige Temperatur, bei der sich während des Aufheizens Ferrit in Austenit umzuwandeln beginnt) auf Temperaturen unter 700 °C gesenkt. Soll also die Festigkeit durch ein Absenken der Anlasstemperatur unter 700 °C gesteigert werden, dann ist in Anwesenheit erhöhter Nickelgehalte beim Anlassen mit einer partiellen Umwandlung vom Ferrit in den Austenit zu rechnen. Dies ist mit einer gewissen duktilitätsfördernden Kornneubildung verbunden. Hingegen ist jedoch zu beachten, dass die Karbidausscheidung oberhalb der Ac1-Temperatur nur unvollständig abläuft, da die Löslichkeit des austenitstabilisierenden Elements Kohlenstoff im Austenit grösser ist als im Ferrit. Der sich bildende Austenit ist weiter nicht hinreichend stabilisiert, so dass ein grösserer Volumenanteil des rückgebildeten Austenits einer weiteren martensitischen Umwandlung bei der Rückabkühlung nach dem Anlassen unterworfen ist. Neben den beiden vorgenannten Wirkungsbeiträgen von Nickel zur Duktilitätssteigerung kann ein gewisser Duktilitätsbeitrag von Nickel in seiner Wirkung als Substitutionselement in fester Lösung kommen. Dies lässt sich elektronentheoretisch so erklären, dass das Element Nickel zusätzliche, freie Elektronen in das Eisengitter speist und dadurch die Eisenlegierungen noch "metallischer" macht.

[0019] Grundsätzlich weisen konventionelle, martensitisch-härtbare Stähle, welche mit Nickel legiert sind, gegenüber nickelarmen Legierungen keine besonderen Warmfestigkeitsvorteile auf. Dies trifft zumindest für Prüftemperaturen oberhalb 500 °C zu und könnte bei erhöhten Nickelgehalten mit der oben erwähnten Reaustenitisierung beim Anlassen zusammenhängen. Es ist ferner bekannt, dass das Zulegieren von Nickel in derartige Stähle die Gefügestabilität unter langzeitigen Auslagerungsbedingungen bei erhöhten Temperaturen deutlich verschärft. Diese langzeitige Gefügestabilität wird dabei mit einer beschleunigten Vergrößerung der Karbide in Beziehung gesetzt.

[0020] Kobalt ist ein dem Nickel gleiches austenitstabilisierendes Element. In fester Lösung ist daher eine dem Nickel ähnliche Wirkung hinsichtlich der Duktilität zu erwarten. Vom chemischen Standpunkt ist jedoch insofern ein wichtiger Unterschied auszumachen, als dass Kobalt den Ferromagnetismus unterstützt, die Curie-Temperatur erhöht. Da die Selbstdiffusion innerhalb der Eisenmatrix beim Überschreiten der Curie-Temperatur sprunghaft zunimmt, werden beim Überschreiten der Curie-Temperatur alle diffusionskontrollierten Erholungs- und Vergrößerungsprozesse beschleunigt. Durch eine Erhöhung der Curie-Temperatur kann somit auch eine Verbesserung der Anlassbeständigkeit erwartet werden. Kobaltlegierte Strukturen sollten sodann während der Anlassbehandlung verzögert erweichen und damit die Einstellung einer erhöhten Festigkeit ermöglichen. Von Bedeutung ist ferner auch die Tatsache, dass Kobalt die Ac1-Temperatur pro Gewichtsprozent Legierungszusatz deutlich schwächer senkt als Nickel.

[0021] Ungleich dem Nickel und Kobalt liegt Mangan auf der linken Seite neben dem Element Eisen im periodischen System der Elemente. Es ist ein elektronenärmeres Element, womit seine Wirkung in fester Lösung deutlich verschieden sein sollte von Nickel und Kobalt. Nichtsdestoweniger ist es ein austenitstabilisierendes Element, welches die Ac1-Temperatur stark senkt, jedoch keine besonders positive sondern eine eher ungünstige Wirkung auf die Duktilität hin-

terlässt.

[0022] Ausgehend von diesen Feststellungen und Hypothesen wird folgender Legierungsentwurf für eine Verbesserung aus der Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität vorgeschlagen:

1) Die erfindungsgemässe Legierung soll ein wirksames Kornneubildungsverhalten aufweisen, so dass durch Schmieden und Normalisierung (Austenitisierung) verfeinerte Korn- und Blockstrukturen erzeugt werden können. Diese Kornfeinung soll durch eine Dispersion schwerlöslicher Nitride erzeugt werden, welche durch das Zulegieren von Stickstoff zu starken Nitridbildnern wie Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Hafnium und Zirkon erzeugt wird. Die Kornfeinung selbst kann einen Beitrag zur Warmfestigkeit liefern, sofern die eingestellte Korn- und Blockstruktur durch die Nitride gegen Vergröberung gut stabilisiert ist. Entscheidend ist jedoch, dass die günstige Wirkung der Kornfeinung auf die Duktilität gegenüber der negativen Wirkung der gröberen Primärphasen auf die Duktilität überwiegt.

2) Eine verbesserte Warmfestigkeit wird durch eine thermisch stabile Ausscheidungsphase gewährleistet, welche in einem kleinen Volumenanteil, das heisst bei geringer Löslichkeit und damit hohem Widerstand gegen Vergröberung, eine maximale Teilchenhärtungswirkung pro Molvolumen bei erhöhten Prüftemperaturen ermöglicht. Die bevorzugte Ausscheidungsphase soll von demselben Typ sein wie diejenigen Nitride, welche die Korngrössenbegrenzung in Punkt 1 ermöglichen.

3) Die Ausscheidungsreaktionen sollen gleichmässig verlaufen, so dass die Kombination von Duktilität und Warmfestigkeit nicht durch grobe, filmartige Ausscheidungen und deren ungleichmässige Verteilung auf den Korn- und Subkorn Grenzen beeinträchtigt wird.

4) Es soll Nickel zulegiert werden, um seine duktilitätsfördernde Wirkung als Substitutionselement zu nutzen und um die Ac1- und Ac3-Temperatur zu senken. Dieses Absenken der Umwandlungstemperatur ermöglicht die Ausscheidung von Nitriden bei tiefen Austenitisierungstemperaturen, nachdem das Material von Raumtemperatur auf die Aushärtungstemperatur aufgeheizt wird.

5) Die Wirkung von Kobalt soll als komplementäres Substitutionselement zu Nickel zur Duktilitätssteigerung genutzt werden. Ungleich des Nickels soll es ausschliesslich als ein gelöstes Element und nicht zur Phasenumwandlungsbeeinflussung (Ferrit/Austenit) genutzt werden. Als Substitutionselement soll es auch die Anlassbeständigkeit verbessern.

6) Die gewünschte Legierung, insbesondere das Einbringen von Stickstoff, soll unter der Rahmenbedingung hergestellt werden können, dass die Gehalte an versprödungsbringenden Elementen wie Silizium und Mangan den Anforderungen entsprechend gering gehalten werden können.

[0023] Aus EP 0 866 145 A2 ist bekannt, dass durch ein kontrolliertes Zulegieren von Stickstoff, Vanadium und weiteren Sondernitridbildnern wie Niob, Titan, Tantal, Zirkon und Hafnium die ersten drei Punkte sehr wohl erfüllt werden und daher für eine Stahllegierungsentwicklung hinsichtlich verbesserten mechanischen Eigenschaften genutzt werden kann. Eine Schlüsselrolle spielt dabei das Vanadiumnitrid, welches sowohl für die Kornfeinung wie auch für die Ausscheidungshärtung wirksam genutzt werden kann. Entscheidend ist, dass eine Anlassbehandlung derartiger Stähle bei Temperaturen zwischen 600 und 650 °C die Warmfestigkeit gegenüber gleichartig angelassenen, aber konventionellen Legierungen deutlich zu steigern vermag. Dies ist auf die einsetzende Ausscheidungshärtung durch Vanadiumnitride in diesem Temperaturbereich zurückzuführen, welche bei einer Temperatur von 700°C erstmals von Göcmen, A. et al.: Precipitation Behavior and Stability of Nitrides in High Nitrogen Martensitic 9 % and 12 % Chromium Steels, ISIJ Int., 1996, 36, p. 769, beobachtet wurde. Von Bedeutung ist, dass hierbei feine und dichte Ausscheidungszustände mit hoher Kohärenz der Vanadiumnitride zum Eisengitter vorgefunden wurden. Das ist zu schliessen, dass eine Sekundärhärtung über Vanadiumnitride bei 600 bis 650 °C gegenüber der klassischen Sekundärhärtung bei 450 bis 530 °C keine besonderen Duktilitätsvorteile bietet.

[0024] Eine weitere wichtige Rolle der in der Druckschrift EP 0 866 145 A2 aufgeführten erfindungsgemässen Legierungen wird vom Element Mangan gespielt. Dem Element Mangan kommt speziell in hochstickstoffhaltigen Stählen deshalb eine bedeutende Rolle zu, weil es die Löslichkeit für Stickstoff in der Schmelze wie auch in der Austenitmatrix erhöht. Mangan hat ferner die Eigenschaft, dass es die Umwandlungsnase der Austenit-Ferrit-Umwandlung zu längeren Zeiten verschiebt. Aus diesen Eigenschaften des Mangans ergeben sich günstige Voraussetzungen die Vanadiumnitride nach einer Lösungsglühbehandlung noch vor der martensitischen Umwandlung im Bereich des metastabilen Austenits wieder auszuscheiden. Auf der Seite der kohlenstoffhaltigen 12 % Chromstähle hingegen wird Mangan als ein Verunreinigungselement verstanden, welches die Anlassversprödung wesentlich fördert. Daher wird der Gehalt an Mangan,

insbesondere mit Hinblick auf Anwendungen im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C, gewöhnlich auf Kleinstmengen begrenzt.

[0025] Eine Substitution von Mangan durch Nickel in hochstickstoffhaltigen 9-13 % Chromstählen schafft neue Vorteile und Möglichkeiten. Es ist davon auszugehen, dass Nickel als Substitutionselement in fester Lösung die Duktilität der Kristallmatrix verbessert. Durch das Legieren mit Nickel wird ferner die Ac1- und Ac3-Temperatur gesenkt. Dies schafft in N- und V-legierten Systemen den Vorteil, das Vanadiumnitride bei tiefen Austenitisierungstemperaturen, also in einer austenitischen Matrix ausgeschieden werden können. Der entscheidende Vorteil besteht jedoch darin, dass die an sich schwer zu keimenden Vanadiumnitride leicht in der martensitischen, versetzungsreichen Matrix gekeimt werden können, bevor sie in die austenitische Matrix übergeführt werden. Besteht also die Absicht die Vanadiumnitride in der austenitischen Matrix feindispers auszuscheiden, dann ist es nicht mehr notwendig die Auslagerung in direktem Anschluss an die Lösungsglühbehandlung im "metastabilen" Austenit durchzuführen, so wie es in EP 0 866 145 A2 beschrieben wurde. Da die Keime für die Vanadiumnitride nun leicht in der martensitischen Matrix gebildet werden können, kann die Auslagerungszeit für die Reifung der Nitride im Austenit deutlich verkürzt werden. Durch das Legieren mit Nickel ist somit eine neue Möglichkeit geboten, die Vanadiumnitride rasch und wirksam in der umwandlungsfähigen austenitischen Matrix auszuscheiden. Da die Austenithärtung nun wirksam ohne Mangan durchgeführt werden kann, kann auch die Stabilität der martensitischen Matrix gegenüber Anlassversprödung durch eine starke Begrenzung von Mangan weiter verbessert werden.

[0026] Es gilt weiter zu berücksichtigen, dass die Legierung eine ausreichende hohe Löslichkeit für die bevorzugten Gehalte an Stickstoff aufbringen. Es ist bekannt, dass Mangan die Löslichkeit für Stickstoff erhöht und Nickel die Löslichkeit für Stickstoff senkt. Der besondere Vorteil des gewünschten Legierungsentwurfes liegt nun darin, dass die geforderte Löslichkeit für Stickstoff schon durch das Element Vanadium geboten wird, das zur Ausbildung eines optimalen Gefüges in einem nahezu stöchiometrischen Verhältnisses zu Stickstoff zulegiert wird. Die dominierende Wirkung von Vanadium auf die Löslichkeit von Stickstoff macht es möglich, dass die erhöhten und bevorzugten Gehalte an Stickstoff durch Vanadium und nahezu stöchiometrisch zu Vanadium ohne Anwendung von Überdruck eingebracht werden können und daher nur untergeordnet durch die Anwesenheit von Nickel und Kobalt behindert sind.

[0027] Mit dem Element Kobalt bietet sich ferner die Möglichkeit die Überalterung der Nitride und die Erholung der Versetzungen beim Anlassen zu verzögern ohne dass eine verstärkte Austenitversion beim Anlassen provoziert wird.

[0028] Nachfolgend werden die bevorzugten Mengen in Gewichtsprozenten für jedes Element und die Gründe für die gewählten erfindungsgemässen Legierungsbereiche in ihrem Zusammenhang mit den hieraus resultierenden Möglichkeiten der Wärmebehandlungen aufgezeigt.

Chrom:

[0029] Ein Gewichtsanteil von 9-13 % Chrom ermöglicht eine gute Durchhärbarkeit dickwandiger Bauteile und stellt eine hinreichende Oxidationsbeständigkeit bis zu einer Temperatur von 550 °C sicher. Ein Gewichtsanteil unter 9 % beeinträchtigt die Durchvergütbarkeit. Gehalte oberhalb 13 % führen zur beschleunigten Bildung von hexagonalen Chromnitriden während des Anlassvorgangs, welche neben Stickstoff auch Vanadium abbinden, und damit die Wirksamkeit einer Aushärtung durch Vanadiumnitride verringern. Der optimale Chromgehalt liegt bei 10.5 bis 11.5%.

Mangan und Silizium:

[0030] Diese Elemente fördern zusammen mit Silizium die Anlassversprödung und müssen daher auf kleinste Gehalte begrenzt werden. Der zu spezifizierende Bereich sollte unter Berücksichtigung der pfannenmetallurgischen Möglichkeiten im Bereich zwischen 0.001 und 0.25 % für Mangan und zwischen 0.001 und 0.15 % für Silizium liegen.

Nickel:

[0031] Nickel wird als austenitstabilisierendes Element zur Unterdrückung von Delta-Ferrit eingesetzt. Darüber hinaus soll es als ein gelöstes Element in der ferritischen Matrix die Duktilität verbessern. Nickelgehalte bis etwa 3.5 Gew.-% bleiben homogen in der Matrix gelöst, falls die Anlass temperatur, beziehungsweise die Spannungsarmglüh temperatur zum Abschluss der gesamten Vergütungsbehandlung 600 °C nicht übersteigt. Für Legierungen, welche bei tiefen Temperaturen angelassen werden sollen, d.h. bei 600 bis 640 °C, liegt ein bevorzugter Nickelgehalt bei 3 bis 4 Gew.-% vor. Nickelgehalte oberhalb 4 Gew.-% verstärken die Austenitstabilität derart, dass nach dem Lösungsglühen und Anlassen ein erhöhter Anteil von Restaustenit beziehungsweise Anlassaustenit im vergüteten Martensit vorliegen kann. In Gegenwart von stöchiometrischen Stickstoff- und Vanadiumanteilen bietet sich jedoch für die hochnickelhaltigen Stähle eine besondere Wärmebehandlung an. Wird eine solche Legierung bei hohen Temperaturen lösungsgeglüht, etwa bei 1150 bis 1200 °C, so ist ein erhöhter Restaustenitanteil nach dem Anlassen auf die Wirkung der hohen Stickstoff- und Vanadiumkonzentration in Lösung auf die hieraus resultierende Erhöhung der Martensit-Start-Temperatur zurückzuführen.

ren. Eine erneute Reaustenitisierung bei Temperaturen zwischen 700 und 850 °C ermöglicht jedoch eine Neuausscheidung von Vanadiumnitriden, welche die Martensit-Start-Temperatur wieder derart anzuheben vermag, dass eine vollständige Rückumwandlung in den Martensit durch Abschrecken wieder möglich wird. Derart tiefe Reaustenitisierungstemperaturen verhindern eine frühzeitige Überalterung der Vanadiumnitride, so dass sie immer noch einen wesentlichen Teilchenhärtungsbeitrag zu liefern vermögen. Durch diesen Prozess kann ein mit Vanadiumnitriden gut stabilisierter Martensit entstehen, welcher durch den vorangehenden Kornneubildungsprozess die Einstellung einer besonders hohen Duktilität ermöglicht. Eine weitere Anlassbehandlung bei etwa 600 °C führt zur Ausbildung kleiner Austenitinseln, welche gegenüber einer Rückumwandlung in den Martensit hinreichend stabilisiert ist. Der Volumenanteil dieses Austenits liegt unterhalb 5 %, sofern der Nickelgehalt 7 % nicht übersteigt. Noch höhere Volumenanteile erhöhen die Gefahr einer Versprödung bei einer Langzeitauslagerung bei erhöhten Temperaturen. Diese Art der Wärmebehandlung eignet sich für Legierungen mit 2 bis 7 % Nickel. Eine besonders gute Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität wird unter Berücksichtigung dieser speziellen Wärmebehandlungstechnik mit Nickelgehalten im Bereich zwischen 4.5 und 6.5 % erreicht.

Kobalt:

[0032] Dieses Element wird als Substitutionselement für Eisen in fester Lösung für die abschliessende Feinabstimmung von Duktilität und Warmfestigkeit eingesetzt. Ein Gewichtsanteil von bis zu 10 % Kobalt kann zulegiert werden, ohne dass eine Austenitumwandlung bei Anlasstemperaturen im Bereich von 600 bis 650 °C zu erwarten ist. Der optimale Gehalt an Kobalt richtet sich nach dem Mengenanteil von Molybdän und Wolfram. Oberhalb von etwa 8 Gew.-% erweist sich das Legieren von Kobalt als unwirtschaftlich. Ein bevorzugter Legierungsbereich, welcher die hohen Legierungskosten von Kobalt berücksichtigt, liegt bei 3.5 bis 4.5 Gew.-%.

Molybdän und Wolfram:

[0033] Beide Elemente verbessern die Kriechfestigkeit durch Mischkristallhärtung als partiell gelöste Elemente und durch Ausscheidungshärtung während einer Langzeitbeanspruchung. Ein übermässig hoher Anteil dieser Elemente führt jedoch zu Versprödung während einer Langzeitauslagerung, welcher durch die Ausscheidung und Vergröberung von Laves-Phase (W, Mo) und Sigma-Phase (Mo) gegeben ist. Aus diesem Grund muss der Gesamtanteil Mo + W auf 4 % begrenzt werden. Ein idealer Bereich liegt bei W+Mo im Bereich 1 bis 4 %.

[0034] Molybdän wird dabei infolge seiner höheren Löslichkeit gegenüber Wolfram bevorzugt. Ein bevorzugter Bereich ist durch einen Molybdängehalt im Bereich von 1 bis 2 % und einem Wolframgehalt kleiner als 1 % gegeben. Besser ist ein Molybdängehalt von 1 bis 2.5 % und ein Wolframgehalt von weniger als 0.5 %. Ein besonders bevorzugter Bereich ist durch einen vernachlässigbar kleinen Wolframgehalt, jedoch Molybdängehalten von 1 bis 3 % gegeben.

Vanadium und Stickstoff:

[0035] Diese beiden Elemente zusammen kontrollieren massgeblich die Korngrössenausbildung und die Ausscheidungshärtung. Die Gefügeausbildungsformen sind dann optimal, wenn die Elemente Vanadium und Stickstoff in einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis zueinander legiert sind. Das ideale Gewichtsverhältnis V/N liegt dabei bei 3.6. Da die Stickstofflöslichkeit durch Vanadium verbessert wird, ist ein leicht überstöchiometrisches V/N Verhältnis anzustreben. Ein leicht überstöchiometrisches Verhältnis erhöht mitunter auch die Stabilität des Vanadiumnitrids gegenüber des Chromnitrids. Insgesamt bevorzugt wird ein V/N Verhältnis im Bereich zwischen 3.5 bis 4.2. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 3.8 bis 4.2. Der konkrete Gehalt an Stickstoff und Vanadiumnitriden richtet sich nach dem optimalen Volumenanteil der Vanadiumnitride, welche während der Lösungsglühung als unlösliche Primärnitride zurückbleiben sollen. Je grösser der Gesamtanteil von Vanadium und Stickstoff ist, umso grösser derjenige Anteil der Vanadiumnitride, welcher nicht mehr in Lösung geht und umso grösser die Kornfeinungswirkung. Der positive Einfluss der Kornfeinung auf die Duktilität ist jedoch begrenzt, da mit zunehmendem Volumenanteil von Primärnitriden die Primärnitride selbst die Duktilität begrenzen. Der bevorzugte Gehalt an Stickstoff liegt im Bereich 0.13 bis 0.18 Gew.-% und derjenige von Vanadium liegt im Bereich zwischen 0.5 und 0.8 Gew.-%.

Titan:

[0036] Das Titannitrid ist ein schwerlösliches Nitrid, welches die Kornfeinung unterstützt. Im Gegensatz zum Vanadiumnitrid kann es sich jedoch schon in der Schmelz- und insbesondere in der Erstarrungsphase bilden, womit die Erstarrung insgesamt ruhiger und feiner erfolgt. Zu hohe Gewichtsanteile führen jedoch zu sehr grossen Primärnitriden, welche die Duktilität verschlechtern. Deshalb muss der obere Titangehalt auf 0.05 % begrenzt werden.

Niob, Tantal, Zirkon und Hafnium:

[0037] Dies sind alles starke Nitridbildner, welche die Kornfeinungswirkung unterstützen. Um den Volumenanteil der Primärnitride klein zu halten, muss ihr Gesamtanteil auf 0.1 % begrenzt werden. Ein besonders bevorzugter Nitridbildner ist Niob, da sich Niob in kleinen Mengen im Vanadiumnitrid löst und damit die Stabilität des Vanadiumnitrids verbessern kann. Bevorzugterweise wird Niob im Bereich zwischen 0.01 und 0.07% zulegiert.

Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon und Zinn:

[0038] Diese Elemente verstärken zusammen mit Silizium und Mangan die Anlassversprödung bei Langzeitauslagerungen im Bereich zwischen 350 und 500°C. Diese Elemente sollten daher auf minimal tolerierbare Anteile begrenzt werden.

Aluminium:

[0039] Dieses Element ist ein starker Nitridbildner, welcher Stickstoff schon in der Schmelze abbundet und damit die Wirksamkeit des zulegierten Stickstoffs stark beeinträchtigt. Die in der Schmelze gebildeten Aluminiumnitride sind sehr grob und senken die Duktilität. Aluminium muss daher auf einen Gewichtsanteil von 0.01 % begrenzt werden.

Kohlenstoff:

[0040] Kohlenstoff bildet beim Anlassen Chromkarbide, welche für eine verbesserte Kriechfestigkeit förderlich sind. Bei zu hohen Kohlenstoffgehalten führt der hieraus resultierende erhöhte Volumenanteil von Karbiden jedoch zu einer Duktilitätsminderung, welche insbesondere durch die Karbidvergrößerung während einer Langzeitauslagerung zum Tragen kommt. Der Kohlenstoffgehalt sollte daher nach oben auf 0.1 % begrenzt werden. Nachteilig ist auch die Tatsache, dass Kohlenstoff die Aufhärtung beim Schweißen verstärkt. Der besonders bevorzugte Kohlenstoffgehalt liegt im Bereich zwischen 0.02 und 0.07 Gew.-%.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0041] In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung, bei der die Streckgrenze ausgewählter Legierungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Übergangstemperatur des Bruchaussehens (FATT) aufgetragen ist und die Wirkung des Nickels und der Wärmebehandlungstemperaturen auf die Streckgrenze und auf FATT entnehmbar ist;

Fig. 2 eine graphische Darstellung, bei der die Streckgrenze ausgewählter Legierungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Übergangstemperatur des Bruchaussehens (FATT) aufgetragen ist und die Wirkung des Nickels und des Kobalts auf die Streckgrenze und auf FATT entnehmbar ist;

Fig. 3 eine graphische Darstellung, bei der die Streckgrenze ausgewählter Legierungen bei einer Prüftemperatur von 550 °C gegenüber der Übergangstemperatur des Bruchaussehens (FATT) aufgetragen ist und die Wirkung des Nickels und des Kobalts auf die Streckgrenze bei 550 °C und auf FATT entnehmbar ist;

Fig. 4 eine graphische Darstellung, bei der die Streckgrenze der erfindungsgemässen Legierung "alloy D" aus verschiedenen Wärmebehandlungen resultierend zusammen mit den Vergleichslegierungen X12CrNiMo12 (martensitisch-härtbarer Stahl) und IN706 (ausscheidungshärtbare Ni-Fe Legierung) und den dazugehörigen Kerbschlagarbeiten Av gegenüber der Prüftemperatur aufgetragen ist

Fig. 5 eine graphische Darstellung, bei der die Streckgrenze der erfindungsgemässen Legierung "alloy E" aus verschiedenen Wärmebehandlungen resultierend zusammen mit den Vergleichslegierungen X12CrNiMo12 (martensitisch-härtbarer Stahl) und IN706 (ausscheidungshärtbare Ni-Fe Legierung) und den dazugehörigen Kerbschlagarbeiten Av gegenüber der Prüftemperatur aufgetragen ist

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0042] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 bis 5 näher erläutert.

[0043] Tabelle 1 gibt eine Reihe erfindungsgemässer Legierungen wieder.

[0044] Mit Ausnahme der Legierungen AP35 und AP38, welche als 10 kg Schmelzen in einem Induktionsofen erschmolzen wurden, wurden alle andern Legierungen in Form von 60-80kg Elektroden nach dem Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren hergestellt. Ferner wurde mit Ausnahme der Legierungen AP28M bei der Einstellung des spezifizierten Stickstoffgehaltes während der Erschmelzung, beziehungsweise während des Umschmelzprozesses, kein Überdruck angewendet. Diese Legierungen wurden also bei 0.9 bar (Atmosphärendruck) erschmolzen, beziehungsweise umgeschmolzen. Die hieraus resultierenden Stickstoffanalysen (Tabelle 1) belegen, dass die bevorzugten Stickstoffgehalte selbst bei hohen Nickelgehalten (bis 5.5 %) ohne Überdruck während der Produktion eingebracht werden können.

[0045] Die folgenden Wärmebehandlungen geben einen Rahmen hinsichtlich Lösungsglüh- und Anlass- (Reaustenitisierungstemperatur) wieder, innerhalb dessen die Wärmebehandlungen durchgeführt wurden:

W2:

[0046] Lösungsglügen bei 1080 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Anlassbehandlung bei 640 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Spannungsarmglühung bei 600 °C / 1h

W4:

[0047] Lösungsglügen bei 1180 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Anlassbehandlung bei 640 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Spannungsarmglühung bei 600 °C / 1h

T2C:

[0048] Lösungsglügen bei 1180 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Reaustenitisierung bei 750 °C / 2h / Luft-Abkühlung auf Raumtemperatur Spannungsarmglühung bei 600 °C / 1h

[0049] In allen anderen Wärmebehandlungen wurden die Lösungsglüh- und Anlassstemperaturen allenfalls so abgeändert, dass sie noch immer zwischen denen von W2, W4 und T2C lagen. Für die Wärmebehandlung wurden geschmiedete Blöcke verwendet, welche Querschnittsabmessungen von 7x7 cm² hatten.

[0050] Figur 1 zeigt für 3 verschiedene erfindungsgemässe Legierungen AP28M, "alloy D" und "alloy E", welche alle mit 4 Gew.-% Kobalt legiert sind und sich ansonsten hauptsächlich im Nickelgehalt voneinander unterscheiden, die einstellbare Kombination aus Streckgrenze bei Raumtemperatur und Übergangstemperatur des Bruchaussehens (FATT). Die Ergebnisse werden mit denen einer kommerziellen Legierung vom Typ X12 CrNiMo12 verglichen, welche bei 1060 °C lösungsgeglüht, bei 640 °C angelassen und bei 600 °C spannungsarmgeglüht wurde. Grundsätzlich lässt sich erkennen, dass durch die gewählten Legierungen verbesserte Streckgrenzenwerte und/oder Duktilitäten erzielt werden können. Entscheidend ist dabei die Feststellung, dass die erzielbare Kombination aus Streckgrenze und Duktilität in empfindlicher Weise sowohl durch den Gehalt an Nickel wie auch durch die Lösungsglühstemperatur beeinflusst werden kann. Aus Figur 1 geht deutlich hervor, dass durch ein Anheben der Lösungsglühstemperatur die Streckgrenze wirksam, jedoch auf Kosten einer ebenso verringerten Duktilität, verbessert werden kann. Ferner geht aus Figur 1 deutlich hervor, dass durch ein Anheben des Nickelgehaltes die Duktilität wirksam, jedoch auf Kosten der Festigkeit, verbessert werden kann. Aus der Kombination beider Feststellungen ergeben sich neue Möglichkeiten, durch die Optimierung des Nickelgehaltes auf der einen Seite und durch die Optimierung der Wärmebehandlung auf der anderen Seite Legierungen mit verbesserten Festigkeits- und Duktilitätseigenschaften einzustellen. Auf eine einfache Wärmebehandlung bezogen (W2: 1080 °C/640 °C/600 °C) wird eine optimale Kombination von Warmfestigkeit und Duktilität mit Nickelgehalten im Bereich zwischen 3 und 3.5 % erzielt. Eine aussergewöhnliche gute Kombination aus Streckgrenze und Duktilität lässt sich insbesondere mit hoch - nickelhaltigen Legierungen ("alloy E") durch eine zweistufige Austenitisierungsbehandlungen bei 1180 und 750 °C einstellen. Diese günstige Eigenschaftskombination wird durch die tiefe Ac3-Temperatur der hochnickelhaltigen Legierung ermöglicht. So ist etwa davon auszugehen, dass in Legierungen mit Nickelgehalten von 5.5 Gew.-% die Matrix bei 750 °C nahezu vollständig austenitisch ist. Dies bedeutet, dass ein grosser Volumenanteil von Vanadiumnitriden, welcher bei 1180 °C aufgelöst wurde, bei der nachfolgenden Glühbehandlung bei 750 °C im Austenit neuausgeschieden werden kann. Das Legieren mit Nickel lässt sich offenbar gut nutzen um nach einer Lösungsglühbehandlung und Abschreckung auf Raumtemperatur eine Auslagerungsglühung bei tieferen Austenitisierungstemperaturen einzuführen, bevor die Wärmebehandlung mit der klassischen Abschreck- und Anlassbehandlung fortgesetzt wird.

[0051] Figur 2 zeigt anhand verschiedener Legierungen die Wirkung von Kobalt auf die Kombination aus Streckgrenze bei Raumtemperatur und die Übergangstemperatur des Bruchaussehens FATT. In diesem Beispiel wurden verschiedene Wärmebehandlungen mit Lösungsglühstemperaturen zwischen 1080 und 1200 °C, Anlasstemperaturen zwischen 640 und 750 °C und einer abschliessenden Spannungsarmglühbehandlung bei 600 °C geprüft. Deutlich zu erkennen ist, dass alle Legierung mit tiefen Kobaltgehalten im unteren Quadranten bei tiefen Streckgrenzenwerten und hohen FATT-Werten liegen, also ähnlichen Legierungen mit erhöhten Kobaltgehalten hinsichtlich der einstellbaren Kombination aus Streckgrenze und Duktilität deutlich unterlegen sind.

[0052] In Figur 3 sind analog zu den in Figur 2 dargestellten Ergebnissen bei Raumtemperatur die Versuchsergebnisse an denselben Legierungen (gleiche Wärmebehandlung) jedoch unter Berücksichtigung der Warmstreckgrenze bei 550 °C dargestellt. Legierungen mit Kobalt bieten, z. B. AP28M, eine deutlich bessere Kombination aus der Warmstreckgrenze bei 550 °C und der Übergangstemperatur des Bruchaussehens als Legierungen ohne Kobalt, z. B. "alloy A". Beste Eigenschaften werden mit einer zweistufigen Lösungsglühbehandlung (1180 °C, 750 °C) erreicht.

[0053] Die Figuren 4 und 5 zeigen graphische Darstellungen, bei denen die Streckgrenze der erfindungsgemässen Legierungen "alloy D" und "alloy E" in Abhängigkeit der durchgeführten Wärmebehandlung gegenüber der Prüftemperatur aufgetragen ist. Ferner sind die Streckgrenzen der Vergleichslegierungen X12CrNiMo12 (martensitisch-härtbarer Stahl) und IN706 (ausscheidungshärtbare Legierung), sowie deren Kerbschlagarbeiten Av im Vergleich zu den erfindungsgemässen Legierungen eingezeichnet. Man erkennt, dass für die erfindungsgemässen Legierungen "alloy D" und "alloy E" eine Verbesserung der Warmfestigkeit bis zu hohen Prüftemperaturen unabhängig von der Wärmebehandlung und unabhängig des Nickelgehaltes erhalten bleibt. Die neuen erfindungsgemässen Legierungen zeigen im Vergleich mit austenitischen Hochtemperaturlegierungen (IN706), welche auf einer Nickel-Eisen-Basis entworfen sind, eine ausserordentlich gut Kombination aus Kerbschlagarbeit bei Raumtemperatur und Warmfestigkeit bei 550 °C.

[0054] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

Tabelle 1

	X12CrNiMo12	AP28M	AP35	AP38	alloyA	alloyB	alloyC	alloyD	alloyE
Gewicht Produktion	ESU	80 kg DESU	10 kg	10 kg	60 kg ESU	60 kg ESU	60 kg ESU	60 kg ESU	60 kg ESU
In Gew.-%									
Cr	11,5	11,9	10,2	10,1	10,7	10,8	10,4	11,2	11,2
Mn	<0,25	0,04	0,18	0,21	0,1	0,07	0,07	0,05	0,04
Ni	2,3	2,6	4,4	3,4	2,5	1,8	2,4	3,1	5,6
Co		4	3,9	4,1	<0,02	1,0	1,0	4,0	4,0
Mo	1,5	1,49	1,5	1,6	1,5	1,4	1,8	1,8	1,8
V	0,25	0,66	0,65	0,64	0,51	0,53	0,52	0,61	0,58
Nb		0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,028	0,031
Ti		0,03	0,03	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Si	<0,15	0,15	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
C	0,12	0,036	0,042	0,039	0,058	0,065	0,065	0,042	0,035
N	0,035	0,18	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,156	0,159

Patentansprüche

1. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl **gekennzeichnet durch** folgende Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 9 bis 13 % Cr, 0.001 bis 0.25 % Mn, 2 bis 7 % Ni, 0.001 bis 8 % Co, mindestens eines aus W und Mo in der Summe zwischen 0.5 und 4 %, 0.5 bis 0.8 % V, mindestens eines aus Nb, Ta, Zr und Hf in der Summe zwischen 0.001 bis 0.1 %, 0.001 bis 0.05 % Ti, 0.001 bis 0.15 % Si, 0.01 bis 0.1 % C, 0.12 bis 0.18 % N, maximal 0.025 % P, maximal 0.015 % S, maximal 0.01 % Al, maximal 0.0012 % Sb, maximal 0.007 % Sn, maximal 0.012 % As, Rest Eisen und übliche Verunreinigungen, und der Massgabe, dass das Gewichtsverhältnis von Vanadium zu Stickstoff V/N im Bereich zwischen 3.5 und 4.2 liegt.
2. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 2 bis 4,5 % Ni.
3. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 2,7 bis 3,7 % Ni.
4. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 4 bis 7 % Ni.
5. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** 4,5 bis 6,5 % Ni.

EP 1 158 067 B1

6. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** 0,5 bis 6 % Co.
7. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 6, **gekennzeichnet durch** 2 bis 6 % Co.
- 5 8. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 6, **gekennzeichnet durch** 3,5 bis 4,5% Co.
9. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch** 10 bis 12 % Cr.
- 10 10. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** 10,5 bis 11,5 % Cr.
11. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **gekennzeichnet durch** 0,02 bis 0,07 % C.
12. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **gekennzeichnet durch** 0,5 bis 0,7 % V und 0,14 bis 0,17 % N.
- 15 13. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **gekennzeichnet durch** 0,01 bis 0,07 % Nb.
14. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **gekennzeichnet durch** eine Summe von Mo und W im Bereich zwischen 1 und 4 %.
15. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 14, **gekennzeichnet durch** weniger als 1 % W und eine Summe von Mo und W im Bereich zwischen 1 und 2,5 %.
- 25 16. Martensitisch-härtbarer Vergütungsstahl nach Anspruch 15, **gekennzeichnet durch** weniger als 0,5 % W und eine Summe von Mo und W im Bereich zwischen 1 und 2,5 %.
17. Verfahren zur Wärmebehandlung eines Stahles mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 **gekennzeichnet durch** folgende zeitlich aufeinanderfolgende Verfahrensschritte:
- 30 - Lösungsglühen bei 1050 bis 1250 °C,
- Abkühlung auf eine Temperatur unter 300°C,
- Anlassbehandlung, partielle oder vollständige Reaustenitisierung bei 600 bis 900 °C,
35 - Abkühlung auf eine Temperatur unter 300°C,
- Glühung bei einer Temperatur von 550 bis 650 °C.

Claims

- 40 1. Martensitic-hardenable heat-treated steel, **characterized by** the following composition (data in % by weight): 9 to 13% Cr, 0.001 to 0.25% Mn, 2 to 7% Ni, 0.001 to 8% Co, at least one of W and Mo in total between 0.5 and 4%, 0.5 to 0.8% V, at least one of Nb, Ta, Zr and Hf in total between 0.001 and 0.1%, 0.001 to 0.05% Ti, 0.001 to 0.15% Si, 0.01 to 0.1% C, 0.12 to 0.18% N, at most 0.025% P, at most 0.015% S, at most 0.01% Al, at most 0.0012% Sb, at most 0.007% Sn, at most 0.012% As, remainder iron and customary impurities, and the proviso that the ratio by weight of vanadium to nitrogen V/N lies in the range between 3.5 and 4.2.
- 45 2. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 1, **characterized by** 2 to 4.5% Ni.
- 50 3. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 1, **characterized by** 2.7 to 3.7% Ni.
4. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 1, **characterized by** 4 to 7% Ni.
5. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 1, **characterized by** 4.5 to 6.5% Ni.
- 55 6. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 5, **characterized by** 0.5 to 6% Co.
7. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 6, **characterized by** 2 to 6% Co.

EP 1 158 067 B1

8. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 6, **characterized by** 3.5 to 4.5% Co.
9. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 8, **characterized by** 10 to 12% Cr.
- 5 10. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 9, **characterized by** 10.5 to 11.5% Cr.
11. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 10, **characterized by** 0.02 to 0.07% C.
12. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 11, **characterized by** 0.5 to 0.7% V and
10 0.14 to 0.17% N.
13. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 12, **characterized by** 0.01 to 0.07% Nb.
14. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to one of Claims 1 to 13, **characterized by** a total of Mo and
15 W which lies in the range between 1 and 4%.
15. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 14, **characterized by** less than 1% W and a total of Mo and W which lies in the range between 1 and 2.5%.
- 20 16. Martensitic-hardenable heat-treated steel according to Claim 15, **characterized by** less than 0.5% W and a total of Mo and W which lies in the range between 1 and 2.5%.
17. Process for the heat treatment of a steel having a composition according to one of Claims 1 to 16, **characterized by** the following successive process steps:
- 25
- Solution annealing at 1050 to 1250°C,
 - Cooling to a temperature below 300°C,
 - Tempering treatment, partial or complete re-austenitization at 600 to 900°C,
 - Cooling to a temperature below 300°C,

30

 - Annealing at a temperature of from 550 to 650°C.

Revendications

- 35 1. Acier de traitement durcissable par formation de martensite, **caractérisé par** la composition suivante (indications en % en poids) : 9 à 13 % de Cr, 0,001 à 0,25 % de Mn, 2 à 7 % de Ni, 0,001 à 8 % de Co, au moins l'un de W et de Mo dans la somme comprise entre 0,5 et 4 %, 0,5 à 0,8 % de V, au moins l'un de Nb, Ta, Zr et Hf dans la somme comprise entre 0,001 à 0,1 %, 0,001 à 0,05 % de Ti, 0,001 à 0,15 % de Si, 0,01 à 0,1 % de C, 0,12 à 0,18 % de N, au maximum 0,025 % de P, au maximum 0,015 % de S, au maximum 0,01 % de Al, au maximum 0,0012 % de Sb, au maximum 0,007 % de Sn, au maximum 0,012 % de As, le restant étant du fer et des impuretés usuelles, sous réserve que le rapport pondéral du vanadium à l'azote V/N se situe dans la plage comprise entre 3,5 et 4,2.
- 40
2. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 1, **caractérisé par** de 2 à 4,5 % de Ni.
- 45
3. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 1, **caractérisé par** de 2,7 à 3,7 % de Ni.
4. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 1, **caractérisé par** de 4 à 7 % de Ni.
- 50
5. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 1, **caractérisé par** de 4,5 à 6,5 % de Ni.
- 55
6. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé par** de 0,5 à 6 % de Co.
7. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 6, **caractérisé par** de 2 à 6 % de Co.

EP 1 158 067 B1

8. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 6, **caractérisé par** de 3,5 à 4,5 % de Co.

5 9. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé par** de 10 à 12 % de Cr.

10. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 9, **caractérisé par** de 10,5 à 11,5 % de Cr.

10 11. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé par** de 0,02 à 0,07 % de C.

12. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé par** de 0,5 à 0,7 % de V et de 0,14 à 0,17 % de N.

15 13. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé par** de 0,01 à 0,07 % de Nb.

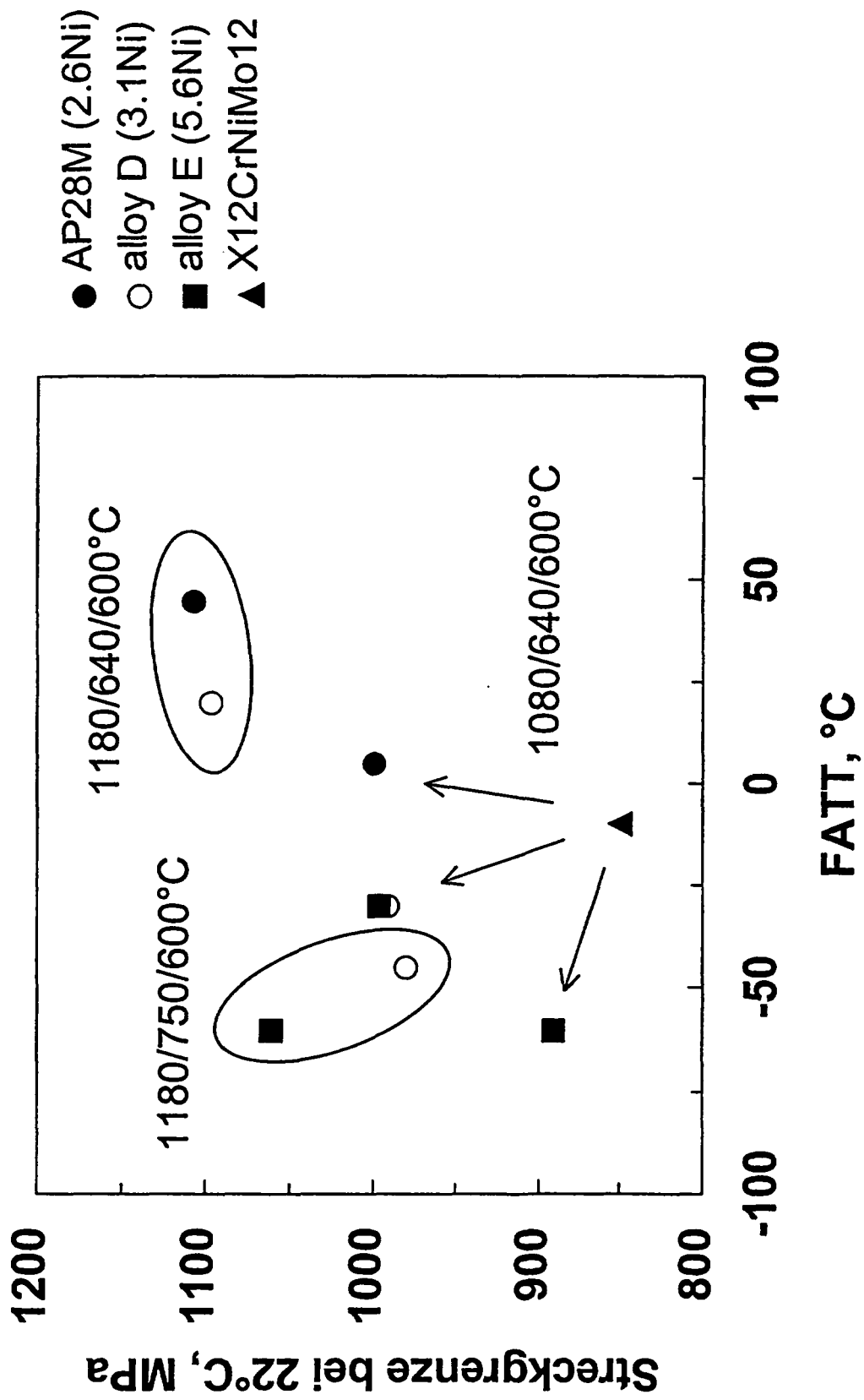
20 14. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé par** une somme de Mo et W dans la plage comprise entre 1 et 4 %.

15. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 14, **caractérisé par** moins de 1 % de W et une somme de Mo et W dans la plage comprise entre 1 et 2,5 %.

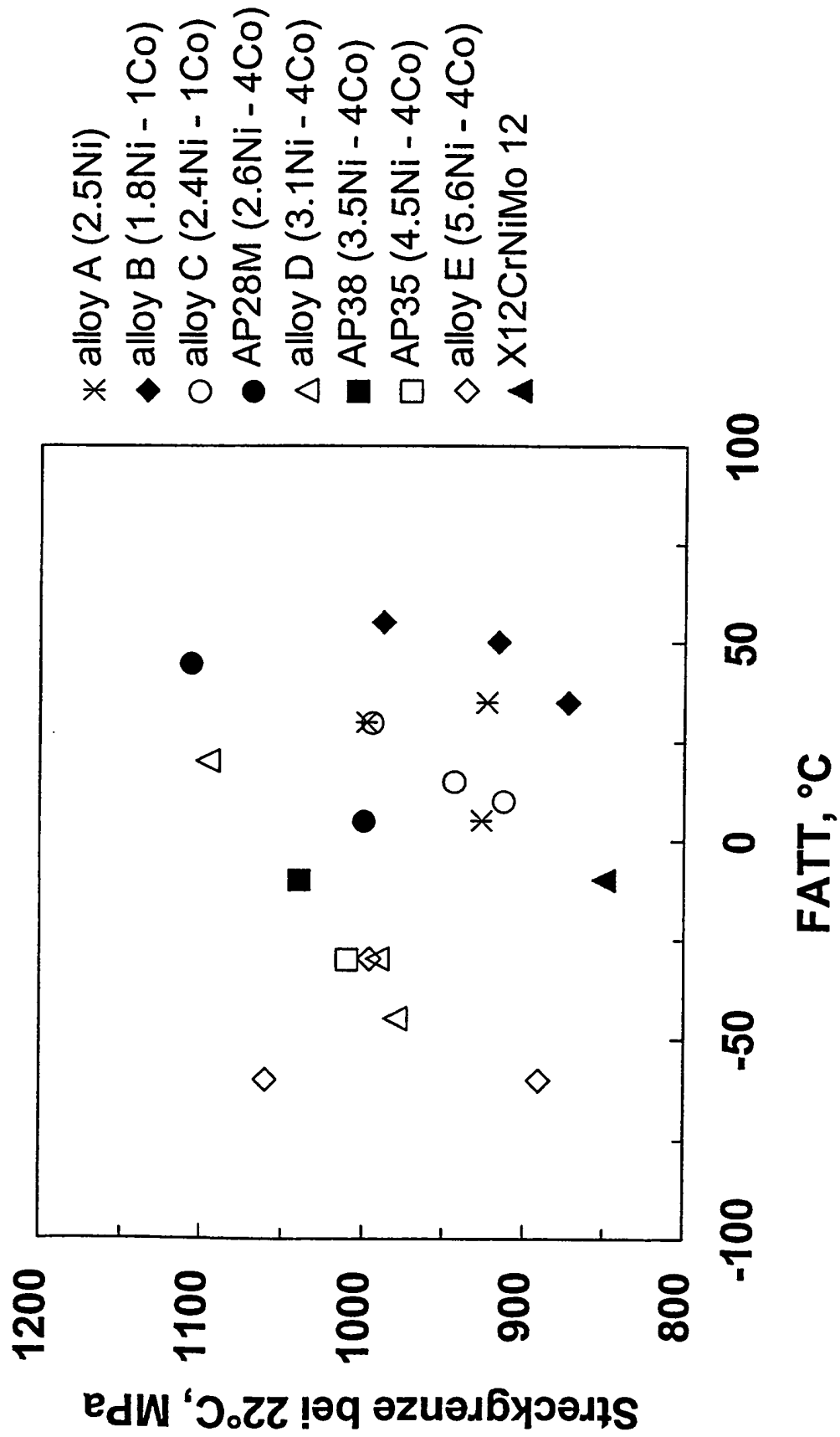
25 16. Acier de traitement durcissable par formation de martensite selon la revendication 15, **caractérisé par** moins de 0,5 % de W et une somme de Mo et W dans la plage comprise entre 1 et 2,5 %.

30 17. Procédé en vue du traitement thermique d'un acier ayant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé par** les étapes de procédé se suivant dans le temps suivantes:

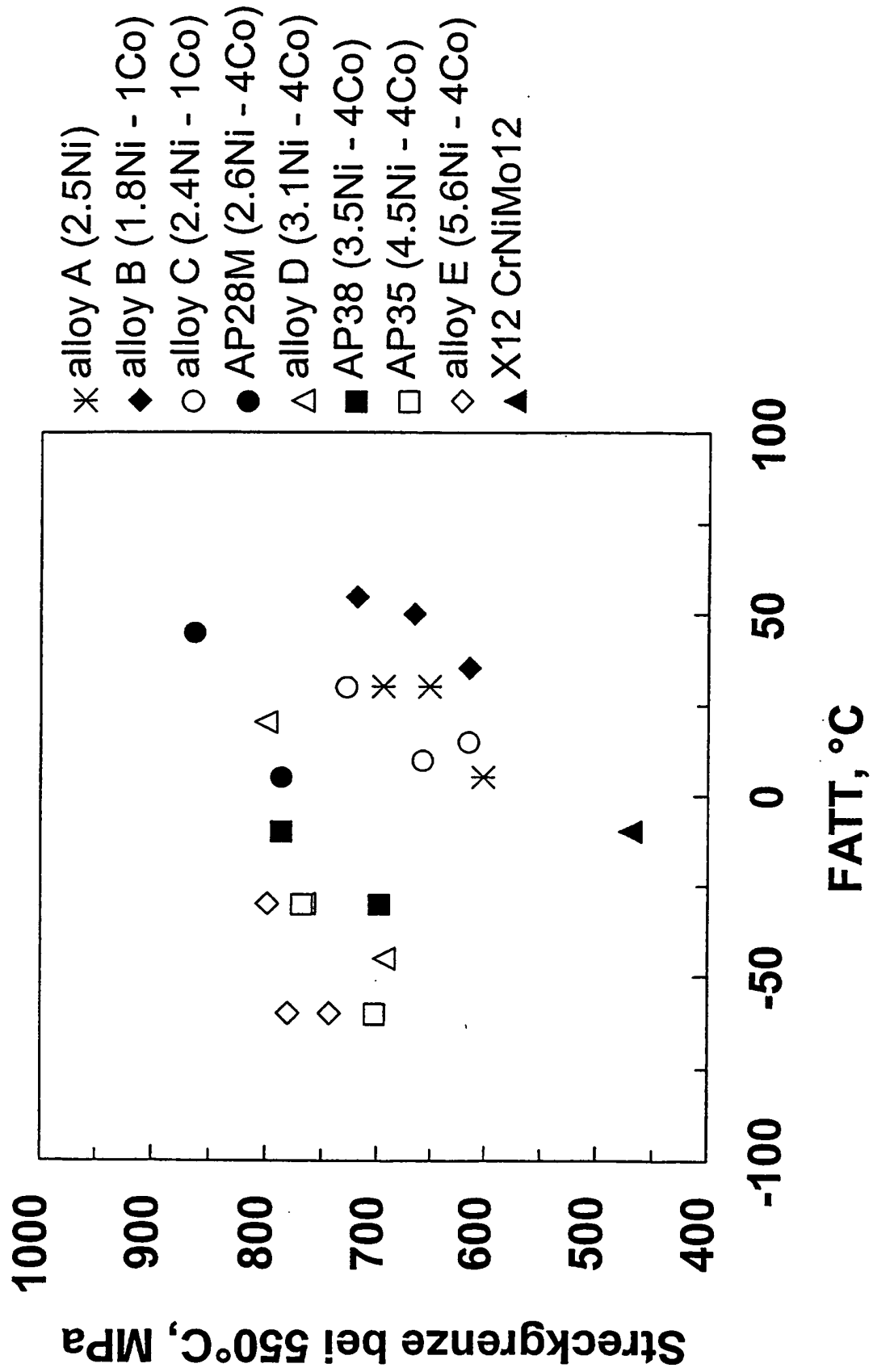
- Recuit de solubilisation à la température de 1050 à 1250 °C,
- Refroidissement à une température inférieure à 300°C,
- Traitement de recuit, ré-austénitisation partielle ou complète à une température de 600 à 900 °C,
- Refroidissement à une température inférieure à 300°C,
- 35 - Recuit à une température de 550 à 650 °C.



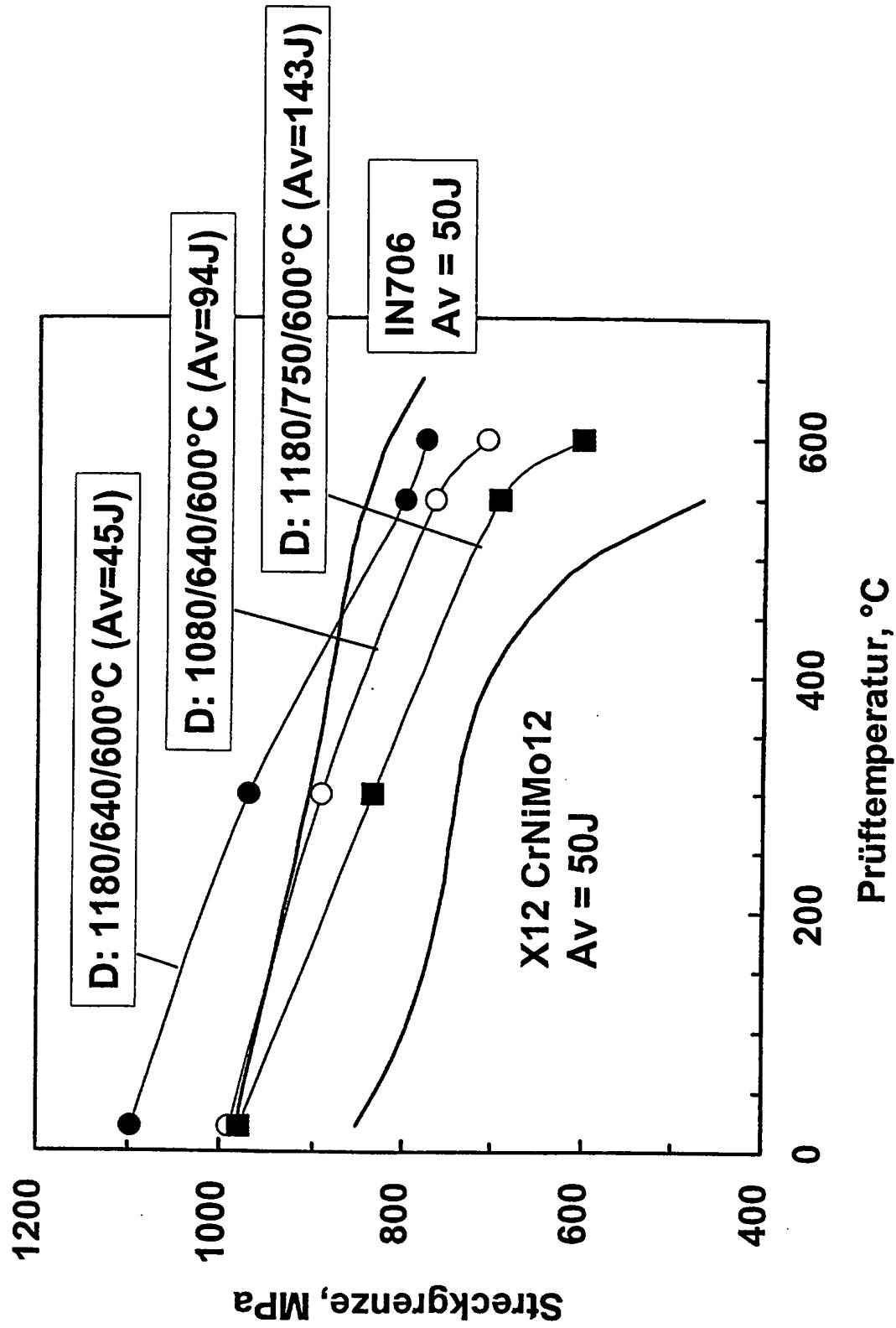
Figur 1



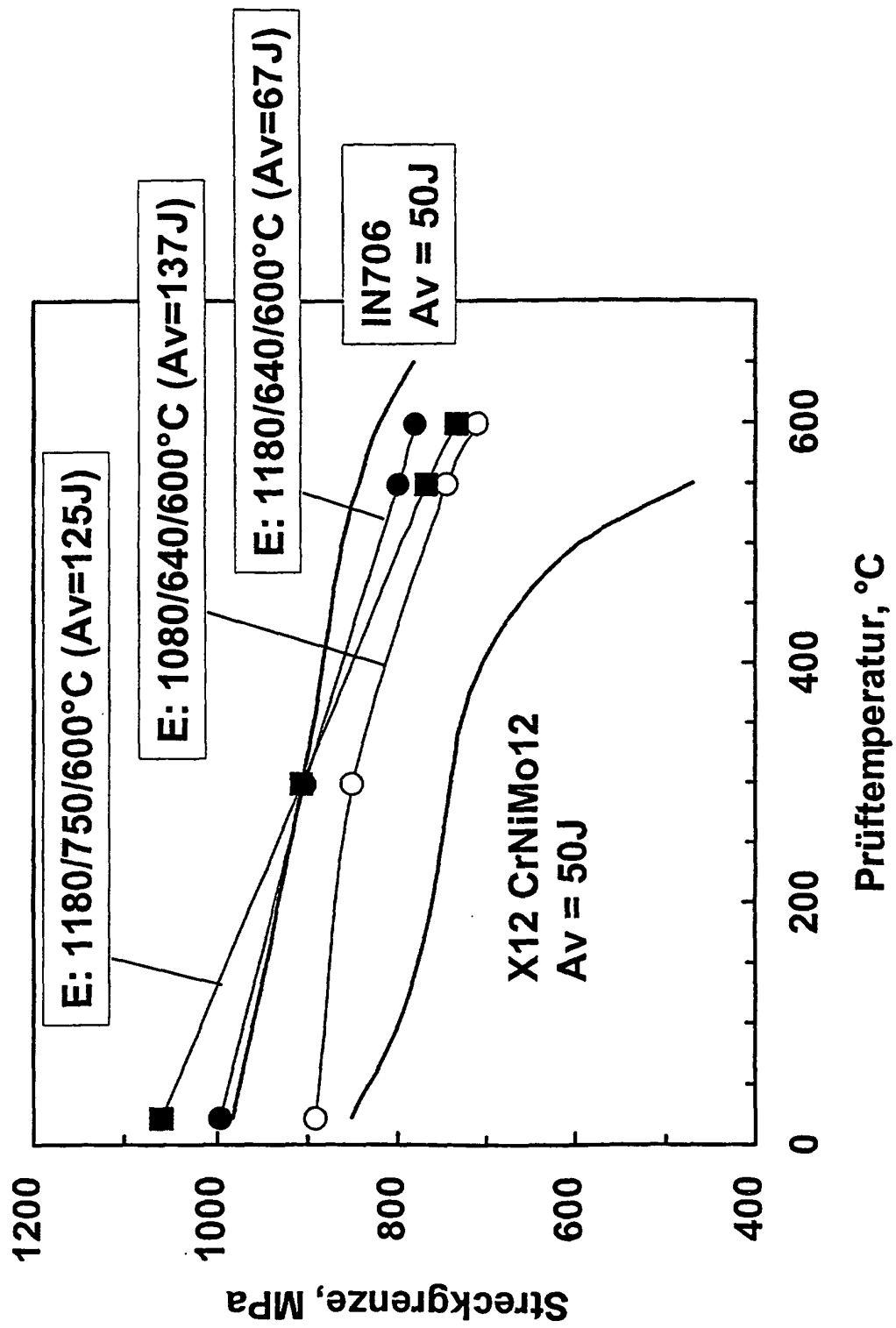
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

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

- EP 0931845 A1 [0006]
- DE 19832430 A1 [0006]
- EP 0866145 A2 [0008] [0008] [0023] [0024] [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- High Temperature Forged Components for Advanced Steam Power Plants. **KERN et al.** Materials for Advanced Power Engineering. Proceedings of the 6th Liege Conference, 1998 [0005]