

(19)



(11)

EP 2 470 681 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.11.2013 Patentblatt 2013/47

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

(21) Anmeldenummer: **10751807.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/005067

(22) Anmeldetag: **18.08.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/023326 (03.03.2011 Gazette 2011/09)

(54) **ROSTFREIER MARTENSITISCHER CHROMSTAHL**

STAINLESS STEEL MARTENSITIC STEEL

ACIER INOXYDABLE MARTENSIQUE

(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)
- **ZEITZ, Vera**
58452 Witten (DE)

(30) Priorität: **24.08.2009 DE 102009038382**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.07.2012 Patentblatt 2012/27

(74) Vertreter: **König, Gregor Sebastian et al**
Mönchenwerther Strasse 11
40545 Düsseldorf (DE)

(73) Patentinhaber: **Stahlwerk Ergste Westig GmbH**
58239 Schwerte (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 694 622 DE-A1- 10 027 049
DE-A1- 19 808 276 DE-A1-102004 051 629
JP-A- 2008 291 307

(72) Erfinder:
• **KLOSS-ULITZKA, Gisbert**
58809 Neuenrade (DE)

EP 2 470 681 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 betrifft einen rostfreien martensitischen Chromstahl und dessen Verwendung.

5 **[0002]** Derartige Stähle sind in großer Zahl bekannt und eignen sich je nach ihrer Zusammensetzung für ein sehr unterschiedliches Verwendungsspektrum.

[0003] So beschreibt beispielsweise die deutsche Patentschrift 100 27 049 B4 einen martensitischen Chromstahl mit 0,4 bis 0,75% Kohlenstoff, bis 0,7% Silizium, bis 0,2% Nickel, 0,4 bis 1,6% Mangan, 0,02 bis 0,15% Schwefel, 12 bis 19% Chrom, 0,5 bis 1,5% Molybdän, bis 1,5% Wolfram, bis 0,1% Stickstoff und 0,05 bis 0,3% Vanadium, Titan und Niob einzeln oder nebeneinander sowie bis 0,008% Bor. Dieser Stahl besitzt eine gute Verarbeitbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und geringe plastische Verformbarkeit sowie eine hohe Verschleiß- und Abriebfestigkeit; er eignet sich daher ohne eine galvanische Beschichtung als Werkstoff für Industrienadeln und erlaubt insbesondere eine hohe Nähgeschwindigkeit.

10 **[0004]** Wenig geeignet ist der Werkstoff jedoch für eine Verwendung, deren kennzeichnendes Merkmal ein reibender bzw. gleitender Kontakt Metall/Metall in Anwesenheit eines Schmiermittelfilms ist. Dies gilt insbesondere für Bauteile, die mit Treibstoffen, insbesondere Biokraftstoffen, bei denen es neben anderen Werkstoffeigenschaften sehr wesentlich auf eine gute Schmierfilmbildung bzw. -haftung ankommt, deren Lebensdauer mithin von dem Werkstoffabrieb bei einem Metall/Metall-Reibkontakt wie im Falle von Ventil- und Dosiernadeln sowie Abstreifringen von Kompressoren sehr wesentlich ankommt.

20 **[0005]** Ein derartiger, den Reibungverschleiß herabsetzender Film erfordert jedoch nicht bei allen Verwendungsfällen ein Schmiermittel wie Öl und Fett, d.h. höhere molekulare Kohlenwasserstoffverbindungen, sondern die Teile können auch wie bei Einspritzsystemen oder Ölabstreifringen von dem Betriebsmittel selbst, beispielsweise Treibstoff, geschmiert werden. Entscheidend ist dabei immer das Entstehen eines verschleißhemmenden Films. Die Praxis verwendet jedenfalls eine Reihe von teils teuren, teils ökologisch bedenklichen Zusatzstoffen wie EP-Additive, Detergenzien, HD-Zusätze, Bleiverbindungen und chlorierte Diphenyle zur Beeinflussung, insbesondere zur Stabilisierung und zum Fixieren der verschleißhemmenden Schicht.

25 **[0006]** Entscheidend dabei ist insbesondere im Falle von Systemen zum Fördern oder Verdichten von Kraftstoffen oder auch bei Kolbenringen und Abstreifdichtungen sowie Dosier- oder Ventildosen auch für chemische oder pharmazeutische Gemische die Stabilität und das Haftvermögen der verschleißmindernden Oberflächenschicht. Eine Stabilisierung ist jedoch in verschiedenen Systemen nicht möglich, so beispielsweise bei neuen, Methanol und Äthanol enthaltenden Kraftstoffen.

30 **[0007]** Hinzu kommt, dass der Gesetzgeber in zahlreichen Fällen die Verwendung von Hilfsstoffen und Zusätzen wie beispielsweise bleihaltige Verbindungen aus ökologischen Gründen untersagt.

35 **[0008]** Bei eingehenden Untersuchungen hat sich nun gezeigt, dass der Abrieb bei martensitischen Chromstählen sehr stark von der Benetzbarkeit der Oberfläche beeinflusst wird. So unterliegt ein derartiger Stahl auch bei hoher Festigkeit einem erhöhten Verschleiß, der sich auf eine unzureichende Benetzung der Stahloberfläche durch das Schmiermittel zurückführen lässt. Unter Krafteinwirkung kann es nämlich zu einem örtlichen Verdrängen des Schmiermittels kommen, diese Gefahr ist insbesondere dort sehr groß, wo mikroskopisch kleine Oberflächenerhebungen unter entsprechend hohem spezifischem Druck stehen. Ursache dafür ist ein Verdrängen der Schmiermittelmoleküle an solchen Erhebungen und Spitzen, die infolge der dynamischen Beanspruchung getrennt und aufgerissen werden. Die Folge eines solchen Adhäsionsverschleißes ist eine erhöhte Rauigkeit der Metalloberfläche und ein dadurch wiederum erhöhter Verschleiß.

40 **[0009]** Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, einen rostfreien martensitischen Chromstahl zu finden, der aufgrund seiner chemischen Affinität und starker Adhäsionskräfte eine bessere Benetzbarkeit besitzt und einen stabilen Schmiermittelfilm bildet, der sich weitaus schwieriger stören bzw. verdrängen lässt als bei herkömmlichen Stählen dieser Art und demzufolge einen geringeren Verschleiß bewirkt.

45 **[0010]** Die Lösung dieses Problems besteht in einem martensitischen Chromstahl mit

	0,40	bis 0,80%	Kohlenstoff
	0,20	bis 1,50%	Silizium
50	0,15	bis 1,00%	Nickel
	0,30	bis 1,00%	Mangan
	0,015	bis 0,035%	Schwefel
	16	bis 18%	Chrom,
55	1,25	bis 1,50%	Molybdän
		bis 0,8%	Wolfram
	0,04	bis 0,08%	Stickstoff

EP 2 470 681 B1

(fortgesetzt)

0,15	bis 0,20%	Vanadium,
	bis 0,05%	Titan
	bis 0,05%	Niob
0,001	bis 0,03%	Aluminium
0,02	bis 0,5%	Kupfer
	bis 0,5%	Kobalt
	bis 0,004%	Bor,

Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

[0011] Vorzugsweise enthält der Stahl jeweils einzeln oder auch nebeneinander

0,55	bis 0,75%	Kohlenstoff,
	bis 0,65%	Silizium,
	bis 0,8%	Mangan
	mindestens 0,001%	Wolfram.

[0012] Die Praxis hat sich bisher an Trockenverschleißversuchen, d.h. an den Ergebnissen von schmiermittelfreien Versuchen orientiert. Es hat sich daher gezeigt, dass der Reibverschleiß bei einem Kontakt auch unter Verwendung eines Schmiermittels erheblich war.

[0013] Der Kohlenstoff ist Austenitbildner und stabilisiert daher das austenitische Kristallgitter. Gleichzeitig trägt der Kohlenstoff aber auch zusammen mit den Karbidbildnern zu karbidischen Ausscheidungen bei, die eine Steigerung der Härte und Abriebfestigkeit des Stahls bewirken. Um ein grobkörniges und zeilenförmiges Ausscheiden von Chromkarbiden zu vermeiden, empfiehlt sich ein Vorabausscheiden anderer Karbide im austenitischen Zustand, die eine bessere Karbidhomogenität bewirken. Der Stahl enthält daher 0,40 bis 0,80%, vorzugsweise 0,55 bis 0,75% Kohlenstoff.

[0014] Silizium dient als Desoxidationsmittel. Höhere Gehalte können jedoch zum Entstehen intermetallischer Phasen führen. Andererseits ist Silizium jedoch auch ein Ferritbildner. Der Stahl enthält daher 0,2 bis 1,5% Silizium, vorzugsweise bis 0,65% Silizium.

[0015] Nickel gehört zu den Austenitbildnern, jedoch bringt der Austenitanteil im Gefüge die Gefahr einer Verschlechterung der Verschleißseigenschaften mit sich. Andererseits ist das Nickel jedoch auch als Bestandteil des Kristallgitters mit seinem Einfluss auf das c/a-Verhältnis des Martensits von Vorteil. Der Stahl enthält daher 0,15 bis 1% Nickel.

[0016] Mangan stabilisiert den Austenit und verschiebt vorteilhafterweise die Martensitbildung zu tieferen Temperaturen. Der Höchstgehalt an Mangan beträgt daher 1%, jedoch sollte ein Mindestgehalt von 0,30% nicht unterschritten werden, weil Mangan gleichzeitig auch das c/a-Verhältnis des frisch entstandenen Martensits verändert und im austenitischen Bereich das Ausscheidungsverhalten der Feinausscheidungen vorteilhaft beeinflusst.

[0017] Der Schwefelgehalt ist auf höchstens 0,035% begrenzt, da bei höheren Schwefelgehalten störende sulfidische Ausscheidungen entstehen können.

[0018] Chrom ist erforderlich, um die Korrosionsbeständigkeit des Stahls in Kombination mit dessen Molybdängehalt von 1,25 bis 1,50% zu gewährleisten, insbesondere eine hinreichende Beständigkeit gegen Lochfraßkorrosion. Der Chromgehalt beträgt daher mindestens 16%. Im Hinblick auf die ferritisierende Wirkung des Chroms ist dessen Gehalt jedoch auf 18% begrenzt. Die synergistische Wirkung von Chrom und Molybdän im Hinblick auf die Lochfraßbeständigkeit ist insbesondere dann gewährleistet, wenn die Gehalte an Chrom, Molybdän und Wolfram der folgenden Gleichung genügen:

$$(\% \text{ Cr}) + 3 (\% \text{ Mo}) + (\% \text{ W}) = 19,7 \text{ bis } 23,3.$$

[0019] Der Stahl enthält 0,001 bis 0,8% Wolfram, vorzugsweise mindestens 0,001% Wolfram, das zusammen mit dem Eisen und Molybdän Mischkarbide bildet, die zur Warmfestigkeit des Stahls erheblich beitragen und bei einem Anlassglühen zum Entstehen von Sekundärausscheidungen in Form höherer Karbide führen.

[0020] Der Stickstoff bildet zusammen mit dem Kohlenstoff Karbonitride, verschlechtert jedoch auch die Benetzbarkeit des Stahls für Kohlenwasserstoff-Schmiermittel; die obere Gehaltsgrenze für Stickstoff beträgt daher 0,08%.

[0021] Der Stahl enthält Vanadium, Niob und Titan als Karbidbildner mit dem Vorteil, dass diese in Anbetracht der hohen Affinität zum Kohlenstoff bereits bei sehr hohen Temperaturen Kristallisationskeime für das Entstehen von Chrom-

EP 2 470 681 B1

karbiden bilden. Der Vanadiumgehalt beträgt daher 0,15 bis 0,20% bei Titan- und Niobgehalten von jeweils bis 0,05%. Besonders vorteilhaft ist dabei die folgende Wirksumme der Karbidbildner:

$$\begin{aligned} K 1 &= (\% \text{ Nb}) + (\% \text{ Ti}) + (\% \text{ V}) \\ &= 0,15 \text{ bis } 0,25. \end{aligned}$$

[0022] Der Stahl enthält des weiteren 0,001 bis 0,03% Aluminium als Desoxidationsmittel, jedoch nicht mehr, weil höhere Aluminiumgehalte versprödet wirken.

[0023] Der Kupfergehalt beträgt maximal 0,5% und führt insbesondere bei einem Anlassglühen zu feinstkörnigen Sekundärausscheidungen, die zusammen mit anderen Ausscheidungen die Benetzbarkeit des Stahls für Öle bzw. Kohlenwasserstoffe verbessern.

[0024] Kobalt schließlich fördert das Entstehen von ϵ -Karbiden und anderen Feinausscheidungen; es verbessert auf diese Weise die Warmfestigkeit des Stahls. Aus Kostengründen sollte jedoch ein Kobaltgehalt von 0,5% nicht überschritten werden.

[0025] Da sich die für die Werkstoffeigenschaften entscheidenden Chromkarbide beim Abkühlen unter dem Einfluss von Kristallisationskeimen zu 90% im Temperaturbereich von 1100 bis 900 °C bilden, sollte die Abkühlungsgeschwindigkeit hier 50 °C/sec nicht übersteigen (Wärmebehandlung A), um die Karbidbildung nicht zu beeinträchtigen und zu verhindern, dass ein Teil der Reaktionspartner beim Entstehen der Karbide metastabil auf Zwischengitterplätzen verbleibt. Bei der weiteren Abkühlung bildet sich unterhalb der MS-Temperatur spontan aus dem kubisch raumzentrierten Kristallgitter Martensit mit der Folge, dass die zuvor entstandenen Karbide im Martensit eingelagert werden, der Spannungszustand der Matrix jedoch umso geringer ist, je feiner verteilt die Karbide vorliegen. Dieser Zustand fördert sehr wesentlich die Schmiermittel- bzw. Ölbenetzung der Oberfläche des Stahls.

[0026] Der Martensit aus der Austenit-Umwandlung besitzt ein tetragonal verzerrtes Kristallgitter mit einem Verhältnis der Kristallachsen a/c über 1. Dabei lässt sich der bei der Umwandlung entstandene Martensit durch eine der Martensitbildung folgende Wärmebehandlung im Temperaturbereich unter 550 °C dahingehend beeinflussen, dass sich das Kristallachsenverhältnis s/c verringert, was sich außerordentlich vorteilhaft auf die Werkstoffeigenschaften auswirkt. Dieser Vorteil ergibt sich insbesondere, wenn der Gesamtgehalt an Niob, Titan und Vanadium folgender Bedingung genügt:

$$\begin{aligned} K_1 &= (\% \text{ Nb}) + (\% \text{ Ti}) + (\% \text{ V}) \\ &= 0,15 \text{ bis } 0,25. \end{aligned}$$

[0027] Unterhalb des Werts von 0,15 ist die Keimbildung weniger günstig, so dass das Chromkarbid einer Kristallisationshemmung unterliegen kann und später auskristallisiert. Damit verbunden ist ein gröberkörniges Chromkarbid mit einer ungünstigen Verteilung in der Matrix. Beim Überschreiten des oberen Grenzwerts können anstelle feiner Primärkarbide grobe MC-Karbide des Niobs, Titans und des Vanadiums entstehen. Damit geht die Wirkung der vorerwähnten Elemente als karbidische Kristallisationskeime für die Chromkarbide verloren.

[0028] Die Wärmebehandlung B besteht dabei in einem Anlaßglühen bei 100 bis 550 °C, vorzugsweise bei mindestens 200 °C statt und führt zum Entstehen von Feinausscheidungen in dem bei der vorausgegangenen Wärmebehandlung A im Temperaturbereich von 1100 bis 900 °C stabilisierten Martensit. In Lösung befindliche Atome wie die des Kupfers und des Kobalts sowie die karbidbildenden Elemente spielen hierbei eine wesentliche Rolle, da sie in die Feinausscheidungen eingehen, die insbesondere mit der gemäß

$$\begin{aligned} K2 &= 100 \times (\% \text{ N} - 0,03) \times (\% \text{ N}) / \text{C} \\ &= 0,053 \text{ bis } 0,730 \end{aligned}$$

abgestimmten Matrix die Schmierstoffbenetzung vorteilhaft beeinflussen.

[0029] Von weiterem Vorteil ist die Einhaltung der Bedingung

$$\begin{aligned} K3 &= \frac{(\% \text{ Ni}) + (\% \text{ Co})}{(\% \text{ Mn})} \\ &= 0,40 \text{ bis } 3,33. \end{aligned}$$

EP 2 470 681 B1

[0030] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und der Zeichnungen des näheren erläutert. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 in schematischer Darstellung einen Öltropfen auf einer Stahloberfläche,

Fig. 2 eine Vorrichtung zum Bestimmen des Abriebverschleißes in schematischer Darstellung und

Fig. 3 die Spurbreite R einer Kugelschleifbahn nach Fig. 2 als Maß für die Verschleißfestigkeit.

[0031] Aus der nachfolgenden Tabelle I sind die Analysen von fünf herkömmlichen Vergleichsstählen V1 bis V5 und dreier unter die Erfindung fallender Stähle E1 bis E3 ersichtlich.

Tabelle I

Leg.	%C	%N	%Ni	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%W	%V	%Cu	%Co
V1	0,80	0,12	0,06	0,54	0,34	14,80	0,75	Spur	0,12	0,25	n.n.
V2	0,58	0,09	0,08	0,71	0,45	15,40	0,45	n.n.	0,10	0,31	n.n.
V3	0,79	0,25	0,95	0,65	0,65	19,25	0,95	0,25	0,08	0,30	n.n.
V4	0,71	0,18	0,25	0,61	0,70	20,20	1,05	0,80	0,05	0,28	n.n.
V5	0,49	0,22	0,30	0,55	1,20	22,40	2,10	0,24	0,30	0,34	n.n.
E1	0,56	0,06	0,25	0,35	0,44	16,50	1,32	0,12	0,17	0,32	0,01
E2	0,60	0,05	0,29	0,47	0,45	17,20	1,35	0,40	0,16	0,25	0,08
E3	0,65	0,07	0,38	0,54	0,37	17,80	1,45	0,72	0,19	0,42	0,12

n.n. nicht nachweisbar

[0032] Die nachfolgende Tabelle II gibt die sich aus den Analysen ergebenden Summenwerte für K1 bis K3 wieder.

Tabelle II

K1	K2	K3
0,12	1,35	0,18
0,10	0,93	0,18
0,18	6,96	1,46
0,13	3,80	0,36
0,36	8,53	0,25
0,19	0,32	0,59
0,17	0,17	0,82
0,19	0,43	1,35

[0033] Acht den Stand der Technik betreffende Proben 1 bis 8 und neun unter die Erfindung fallende Proben 9 bis 17 mit den sich aus Tabelle I ergebenden Zusammensetzungen wurden in einem Mittelfrequenzofen unter Schutzgas erschmolzen und in einer Kokille zu Probestäben vergossen sowie 30 min. bei 1200 °C ausgelagert. Danach wurden die Proben zu Stäben geschmiedet, von ihrer Zunderschicht befreit und mittels Hartmetallschneidplatten zu zylindrischen Probestäben abgedreht. Die Probestäbe besaßen einen Durchmesser von 15 mm und wurden verschiedenen Austenitierungstemperaturen (A) und Anlaßtemperaturen (B) unterworfen, um schließlich die Qualität einer Ölbenetzung und den Abriebverschleiß zu bestimmen.

[0034] Das in der Tabelle III mit A gekennzeichnete Austenitierungsglühen fand bei 1020 °C oder 1050 °C statt, gefolgt von einem Schnellabkühlen mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von mindestens 50 °C/sec auf 800 °C und einem sich anschließenden Abkühlen innerhalb von 5 min. auf 300 °C sowie einem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur.

[0035] Die Proben wurden zudem abschließend entsprechend der Versuchsreihe B auf eine Temperatur von 100 bis 530 °C erwärmt und mit einer Geschwindigkeit von 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0036] Zur Bestimmung der Benetzbarkeit wurden die Proben sodann geschliffen und poliert, in einem wässrigen

EP 2 470 681 B1

Ultraschallbad bei 50 °C gereinigt, mit heißem destillierten Wasser unter Einwirkung von Ultraschall weitere 20 min. von Reinigungsmittelresten befreit und danach getrocknet. Zur Bestimmung der Benetzbarkeitskennzahl B wurden sodann mithilfe einer Mikrodosierung auf jede Probe 10 µl Parafinöl aufgetragen und der sich sodann bildende Öltropfen hinsichtlich seiner Breite B vermessen, wie sich das schematisch aus der Darstellung in Fig. 1 ergibt. Die dabei festgestellten Messergebnisse sind zusammen mit der jeweiligen Austenitisierungstemperatur in der nachfolgenden Tabelle III verzeichnet.

Tabelle III

Vers. Nr.	Leg.	Wärmebehandlung		Benetzung B	Abrieb R	Korrosionstest
		A	B			
1	V1	1050	-	2,10	205	5
2	V2	1050	-	2,30	195	5
3	V3	1050	-	1,98	200	3
4	V3	1020	530	2,00	205	3
5	V4	1050	530	2,12	190	2
6	V5	1050	480	2,00	196	1
7	V5	1050	530	2,21	200	1-2
8	V1	1050	550	2,50	180	5
9	E1	1050	530	3,40	132	1
10	E1	1020	550	3,10	135	1
11	E1	1050	500	3,50	130	0-1
12	E2	1050	480	3,70	125	0-1
13	E2	1050	500	3,40	134	1
14	E2	1050	530	3,35	130	1
15	E3	1050	450	3,60	135	1
16	E3	1050	430	4,00	115	1
17	E3	1050	400	3,70	125	1

[0037] Die Abrieb- bzw. Verschleißfestigkeit wurde mit Hilfe eines modifizierten "Pin on Disk-Versuchs* bestimmt. Dabei wurden die zylindrischen Proben zunächst plangeschliffen, danach gereinigt, in eine Halterung eingespannt und sodann entsprechend Fig. 2 unter einer rotierenden Stahlwelle mit einer exzentrischen Hartmetallkugel unter Druck und Federvorspannung dynamisch belastet. Während des Versuchs wurde die Kontaktzone zwischen der gleitenden Hartmetallkugel und der Probenoberfläche durch Auftropfen von Schmieröl stetig geschmiert. Nach Beendigung der Versuchszeit wurde sodann die mittlere Breite R der Gleit- bzw. Verschleißspur unter einem Mikroskop an jeweils vier um neunzig Grad gegeneinander versetzten Stellen ausgemessen und aus diesen vier Messwerten jeweils der aus der Tabelle IV ersichtliche Mittelwert R (Fig. 3) gebildet. Dabei gibt eine breite Verschleißspur bzw. ein großer R-Wert einen Hinweis darauf, dass sich die Stahlkugel tiefer und demgemäß mit größerer Breite in die Proben eingefressen hat und das Probenmaterial demgemäß eine geringere Verschleißfestigkeit besitzt als bei jenen Proben mit kleiner Verschleißspurbreite R.

[0038] Die Ergebnisse sind eindeutig; die unter die Erfindung fallenden Proben 9 bis 17 besitzen eine deutlich bessere Verschleißfestigkeit als die Proben 1 bis 8 aus herkömmlichen Stählen. Die Bedeutung des K2-Wertes für eine weitere Verbesserung der Verschleißfestigkeit ergibt sich dabei aus einem Vergleich der Daten aus der nachfolgenden **Tabelle IV** mit den entsprechenden Daten der Spalte 6 von Tabelle III.

Tabelle IV

K2
1,35

EP 2 470 681 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

K2
0,93
6,96
6,96
3,80
8,53
8,53
1,35
0,32
0,32
0,32
0,17
0,17
0,17
0,43
0,43
0,43

30

35

40

45

50

55

[0039] Da viele kleine Chromkarbidausscheidungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit wirkungsvoller sind als wenige grobe Ausscheidungen, kann das Ergebnis eines Salzsprühtests als Indikator für die Größe und die Verteilung der Chromkarbidausscheidungen dienen. Die Proben wurden daher 120 Stunden einem Korrosionsversuch im Rahmen eines modifizierten Salzsprühtests mit einer 3%-NaCl-Lösung und 5% Alkohol unterworfen.

[0040] Die Versuchsergebnisse sind in Spalte 7 der Tabelle III zusammengestellt.

[0041] Es ist allgemein bekannt, dass martensitische Chromstähle je nach der Größe und Dichte der Chromkarbidausscheidungen in chloridische Lösungen einer starken Lochfraßkorrosion unterliegen. Die Daten der Spalte 7 der Tabelle III bestätigen das für die herkömmlichen Vergleichsstähle 1 bis 8 im Vergleich mit den unter die Erfindung fallenden Stählen 9 bis 17.

[0042] Je nach Breite der Zone einer Chromverarmung kommt es zum Entstehen von Lochfraßkorrosion, woraus sich die Erkenntnis ergibt, dass eine Vielzahl kleiner Chromkarbidausscheidungen hinsichtlich der Lochfraßkorrosion günstiger ist als eine geringere Anzahl großer Ausscheidungen. Insofern eignen sich die Ergebnisse des Salzsprühtests als Indikator für die Größe und die Verteilung der Chromkarbidausscheidungen.

[0043] Die Ergebnisse der Korrosionsversuche gemäß Tabelle III letzte Spalte wurden nach einer Güteskala von 0 bis 5 bewertet, wobei 0 für keinerlei Roststellen steht und 5 mindestens fünf Roststellen indiziert. Die Ergebnisse des Salzsprühtests sind in Tabelle III, letzte Spalte zusammengestellt.

[0044] Insgesamt zeigen die Versuchsergebnisse, dass sich das Benetzungsverhalten der erfindungsgemäßen martensitischen Chromstähle für Schmiermittel deutlich besser ist als das der Vergleichsstähle. Die gute Benetzbarkeit führt zu einem geringeren Adhäsionsverschleiß in Anwesenheit einer Schmierung. Dabei ist nicht nur die chemische Zusammensetzung des Stahls von entscheidender Bedeutung. Einen wesentlichen Einfluss auf die Benetzbarkeit übt auch eine Wärmebehandlung der Proben aus. Dies zeigt sich an den größeren C-Werten und den kleineren R-Werten der erfindungsgemäßen Proben der Versuche 9 bis 17.

[0045] Maßgebend für die bessere Verschleißbeständigkeit R der erfindungsgemäßen Proben dürfte in erster Linie die Zusammensetzung des Stahls sein, wozu die zweistufige Wärmebehandlung zur Beeinflussung der Ausscheidungen kommt. Insofern bedingt nicht nur die spezielle Zusammensetzung des Stahls, sondern auch dessen Ausscheidungen im Gefüge die Materialeigenschaften. Dabei ist zu beachten, dass sich die Benetzbarkeit des Stahls für ein Schmiermittel besonders durch die Wärmebehandlungen A und B verbessern lässt. Das lässt den Schluss zu, dass die kohlenstoffhaltigen Feinausscheidungen im Martensit für die Schmiermittelbenetzung günstiger sind als stickstoffmodifizierte Karbonitride und eine stickstoffhaltige Matrix. Maßgebend ist somit der niedrige Stickstoffgehalt der Legierung ebenso wie der Faktor K2. Das belegen insbesondere die Vergleichsstähle V3 mit 0,25% Stickstoff und auch V5 mit 0,22% Stickstoff im Gegensatz zu den unter die Erfindung fallenden Stählen E1 bis E3 mit nur 0,05 bis 0,07% Stickstoff.

EP 2 470 681 B1

[0046] Schließlich zeigen auch die Faktoren K1 und K3, dass die günstigen Versuchsergebnisse auf einer günstigeren Ausscheidung der Karbide und anderer Phasen sowie dem Grundgefüge basieren.

5 Patentansprüche

1. Rostfreier martensitischer Chromstahl mit

	0,4	bis 0,8%	Kohlenstoff
10	0,2	bis 1,5%	Silizium
	0,15	bis 1,0%	Nickel
	0,3	bis 1,00%	Mangan
	0,015	bis 0,035%	Schwefel
15	16	bis 18%	Chrom
	1,25	bis 1,50%	Molybdän
		bis 0,8%	Wolfram
	0,04	bis 0,08%	Stickstoff
	0,15	bis 0,20%	Vanadium
20		bis 0,05%	Titan
		bis 0,05%	Niob
	0,001	bis 0,03%	Aluminium
	0,02	bis 0,5%	Kupfer
25		bis 0,5%	Kobalt
		bis 0,040%	Bor,

Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

30 2. Chromstahl nach Anspruch 1, der einzeln oder nebeneinander

	0,55	bis 0,75%	Kohlenstoff
		bis 0,65%	Silizium
		bis 0,8%	Mangan
35	mindestens 0,001 %		Wolfram

enthält.

40 3. Chromstahl nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Gesamtgehalt an Chrom, Molybdän und Wolfram von

$$(\%Cr) + 3 (\%Mo) + (\%W) = 19,7 \text{ bis } 23,3.$$

45 4. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, der der Abstimmungsregel

$$\begin{aligned} K1 &= (\%Nb) + (\%Ti) + (\%V) \\ &= 0,15 \text{ bis } 0,25\% \end{aligned}$$

50

genügt.

55 5. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er der Abstimmungsregel

$$K2 = 100 \times (\%N - 0,03)\% \times (\%N)/(\%C)$$

$$= 0,053 \text{ bis } 0,730$$

5

genügt.

6. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er der Abstimmungsregel

10

$$K3 = [(\%Ni) + (\%Co)] / (\%Mn)$$

$$= 0,40 \text{ bis } 3,33\%$$

genügt.

15

7. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er bei 1020 bis 1050°C austenitisierend gegläht, anschließend mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von mindestens 50 °C/sec. auf 800 °C schnell abgekühlt sowie alsdann einem fünfminütigem Abkühlen auf 300 °C mit anschließendem Luftabkühlen bei Raumtemperatur unterworfen worden ist.

20

8. Chromstahl nach Anspruch 7, der auf 100 bis 530 °C wiedererwärmt sowie anschließend mit einer Geschwindigkeit von 100 °C/h auf Raumtemperatur langsam abgekühlt worden ist.

25

9. Verwendung eines Chromstahls nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als lochfraßbeständiger Werkstoff.

10. Verwendung eines Chromstahls nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als gegen Reibungverschleiß beständiger Werkstoff.

30

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10 mit einem Schmiermittelfilm.

12. Verwendung nach Anspruch 11 in einem Gleitkontakt Metall/Metall mit einer Schmiermittel-Zwischenschicht.

35

13. Verwendung eines Chromstahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Werkstoff zum Herstellen von Ventilstiften, Steuer- und Dosiernadeln, Führungshülsen, Funktionskomponenten von Kraftstoff-Einspritzsystemen, Kolbehringe für Plunger und Motoren sowie Dicht- und Abstreifringe für Kompressoren.

Claims

40

1. Stainless martensitic chromium steel with:

45

0.4	to 0.8%	carbon
0.2	to 1.5%	silicon
0.15	to 1.0%	nickel
0.3	to 1.00%	manganese
0.015	to 0.035%	sulphur
16	to 18%	chromium
1.25	to 1.50%	molybdenum
	up to 0.8%	tungsten
0.04	to 0.08%	nitrogen
0.15	to 0.20%	vanadium
	up to 0.05%	titanium
	up to 0.05%	niobium
0.001	to 0.03%	aluminium
0.02	to 0.5%	copper
	up to 0.5%	cobalt

55

EP 2 470 681 B1

(continued)

up to 0.040% boron,

5 the remainder iron, including melt-induced impurities.

2. Chromium steel according to claim 1, which contains individually or together:

10 0.55 to 0.75% carbon
up to 0.65% silicon
up to 0.8% manganese
at least 0.001 % tungsten

15 3. Chromium steel according to claim 1 or 2 with a total content of chromium, molybdenum and tungsten of

$$(\%Cr) + 3 (\%Mo) + (\%W) = 19.7 \text{ to } 23.3$$

20 4. Chromium steel according to any one of claims 1 to 3 which observes the balancing rule:

$$K1 = (\%Nb) + (\%Ti) + (\%V) \\ = 0.15 \text{ to } 0.25\%$$

25 5. Chromium steel according to any of claims 1 to 4, **characterised in that** it observes the balancing rule:

$$30 K2 = 100 \times (\%N - 0.03)\% \times (\%N)/(\%C) \\ = 0.053 \text{ to } 0.730$$

6. Chromium steel according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** it observes the balancing rule:

$$35 K3 = [(\%Ni) + (\%Co)] / (\%Mn) \\ = 0.40 \text{ to } 3.33\%$$

40 7. Chromium steel according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it is annealed austenitising at 1020 to 1050°C, then cooled rapidly with a cooling rate of at least 50°C/sec to 800°C, and then subjected to a five-minute cooling to 300°C with subsequent air cooling to room temperature.

8. Chromium steel according to claim 7 which is reheated to 100 to 530°C and then cooled slowly to room temperature at a rate of 100°C/h.

45 9. Use of a chromium steel according to any one of claims 1 to 8 as a pitting-resistant material.

10. Use of a chromium steel according to any one of claims 1 to 8 as a material resistant to abrasion.

50 11. Use according to claim 9 or 10 with a lubricant film.

12. Use according to claim 11 in a metal/metal slip contact with a lubricant intermediate layer.

55 13. Use of a chromium steel according to any one of claims 1 to 7 as a material for the production of valve stems, control and metering needles, guide sleeves, function components of fuel injection systems, piston rings for plungers and engines, and sealing and scraping rings for compressors.

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique comprenant :

5			
	de 0,4	à 0,8 %	de carbone,
	de 0,2	à 1,5 %	de silicium,
	de 0,15	à 1,0 %	de nickel,
10	de 0,3	à 1,00 %	de manganèse,
	de 0,015	à 0,035 %	de soufre,
	de 16	à 18 %	de chrome,
	de 1,25	à 1,50 %	de molybdène,
		jusqu'à 0,8 %	de tungstène,
15	de 0,04 %	à 0,08 %	d'azote,
	de 0,15	à 0,20 %	de vanadium,
		jusqu'à 0,05 %	de titane,
		jusqu'à 0,05 %	de niobium,
20	de 0,001	à 0,03 %	d'aluminium,
	de 0,02	à 0,5 %	de cuivre,
		jusqu'à 0,5 %	de cobalt,
		jusqu'à 0,040 %	de bore,
	le reste	étant du fer II avec des impuretés consécutives à la production d'acier.	

25 2. Acier selon la revendication 1, qui comprend à l'état élémentaire ou combiné

30		de 0,55	à 0,75 %	de carbone,
			jusqu'à 0,65 %	de silicium,
			jusqu'à 0,8 %	de manganèse,
		au moins 0,001 %		de tungstène.

35 3. Acier selon la revendication 1 ou 2, comprenant une teneur totale en chrome, molybdène et tungstène de

$$(\%Cr) + 3 (\%Mo) + (\%W) = \text{de } 19,7 \text{ à } 23,3 \%$$

40 4. Acier selon l'une des revendications 1 à 3, qui respecte le réglage

$$K1 = (\%Nb) + (\%Ti) + (\%V)$$

45 = de 0,15 à 0,25 %.

5. Acier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il respecte le réglage

$$50 K2 = 100 \times (\%N - 0,03) \% \times (\%N)/(\%C)$$

= de 0,053 à 0,730 %.

55 6. Acier selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il respecte le réglage

EP 2 470 681 B1

$$K3 = [(\%Ni) + (\%Co)] / (\%Mn)$$

= de 0,40 à 3,33 %.

5

7. Acier selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** subit une calcination en passant de 1 020 à 1 050°C pour passer à la phase austénitique, puis est rapidement refroidi selon une vitesse de refroidissement d'au moins 50 °C/s jusqu'à atteindre une température 800 °C, puis est refroidi en cinq minutes jusqu'à atteindre une température 300 °C à l'aide flux d'air à la température ambiante.

10

8. Acier selon la revendication 7, qui est à nouveau chauffé de 100 à 530 °C puis est refroidi lentement jusqu'à atteindre la température ambiante selon une vitesse de refroidissement de 100 °C/h.

15

9. Utilisation d'un acier selon l'une des revendications 1 à 8, en tant que matière première résistant aux piqûres de corrosion.

10. Utilisation d'un acier selon l'une des revendications 1 à 8, en tant que matière première résistant à l'usure par frottement.

20

11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10 avec un film intermédiaire lubrifiant.

12. Utilisation selon la revendication 11 dans un contact à frottement métal/métal avec une interface intermédiaire lubrifiante.

25

13. Utilisation d'un acier selon l'une des revendications 1 à 7 en tant matière première pour un fabricant de tiges de soupape, d'aiguilles de commande et de dosage, de douilles de guidage, de composants fonctionnels de systèmes d'injection de carburant, de segments de piston pour organes plongeurs et moteurs ainsi que de bagues d'étanchéité et de segments racleurs pour compresseurs.

30

35

40

45

50

55

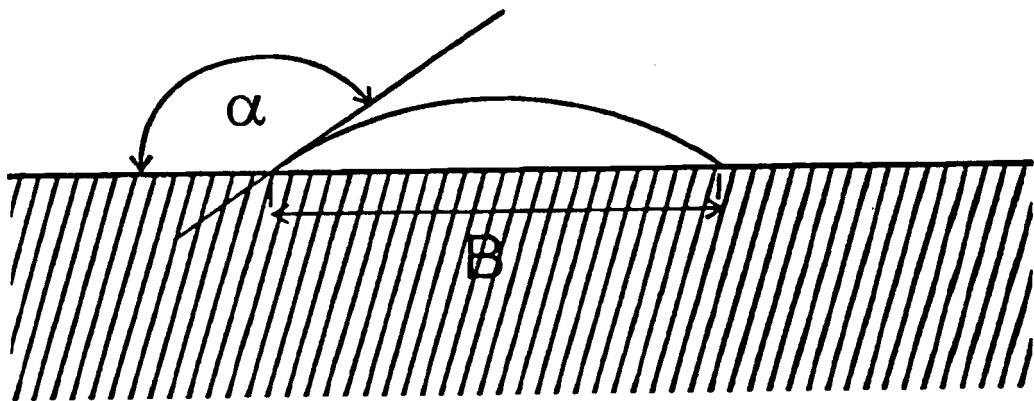


Fig. 1

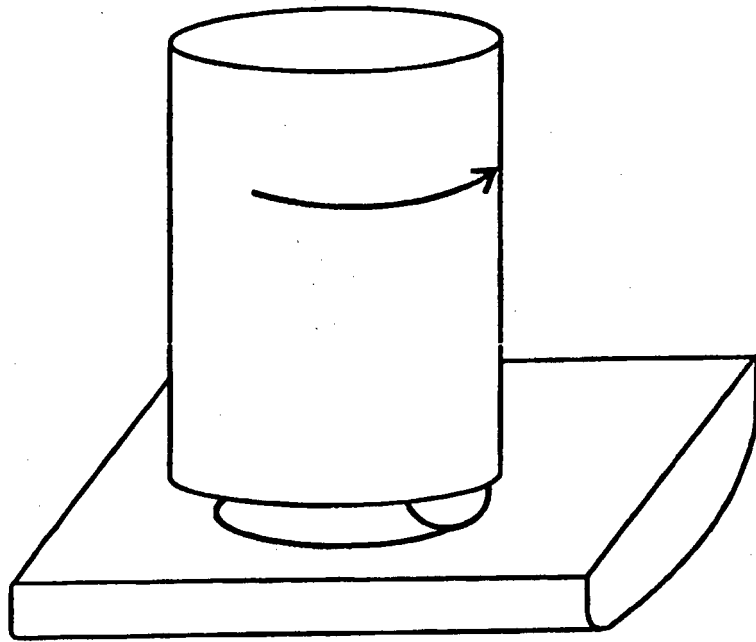


Fig. 2

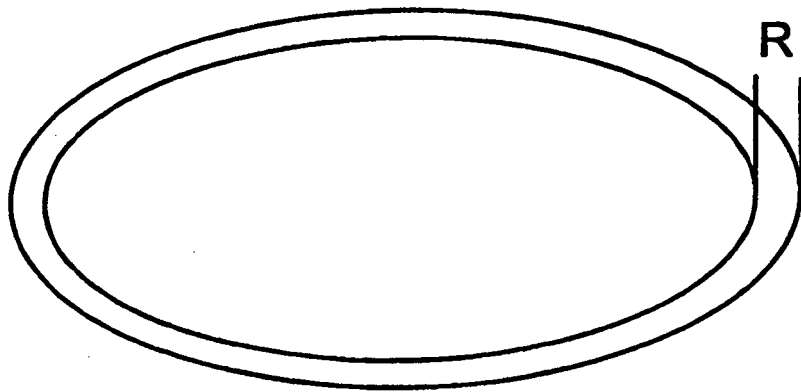


Fig.3

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 10027049 B4 [0003]