(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 26 115 T2** 2006.05.11

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 051 530 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 26 115.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/01731**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 904 334.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/039017**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.01.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **05.08.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **13.07.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C22C 38/10*** (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
72834 P **28.01.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Northwestern University, Evanston, Ill., US

(74) Vertreter:
Hössle Kudlek & Partner, Patentanwälte, 70184 Stuttgart

(72) Erfinder:
KUEHMANN, J., Charles, Deerfield, US; OLSON, B., Gregory, Riverwoods, US; WISE, P., John, Boulder, US; CAMPBELL, Carelyn, Gaithersburg, US

(54) Bezeichnung: **EINSATZGEHÄRTETER STAHL**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft eine neue Klasse von Stahllegierungen, die besonders nützlich sind für die Herstellung von einsatzgehärteten Vorrichtungen bzw. Triebwerken bzw. Getrieben sowie weiteren Produkten, die aus Stahllegierungen mit aufgekohltem Mantel hergestellt sind.

[0002] Gegenwärtig sind mehrere Hochleistungs-Getriebe- und Lagerstähle verfügbar. Bei einigen dieser Werkstoffe werden Primärcarbide genutzt, um eine große Oberflächenhärte zu erreichen und bei anderen werden Anlasszustände der Stufe eins oder drei mit Verfestigung durch Epsilon-Carbid oder Eisencarbid bzw. Zementit verwendet. Primärcarbide werden gebildet, wenn der Kohlenstoffgehalt während der Lösungsbehandlung die Löslichkeitsgrenze übersteigt und große Mengen Legierungscarbid ausfällen bzw. ausgehärtet werden. Das ist insbesondere bei sekundär gehärteten Stählen der Fall, bei denen eine Carbidverfestigung der Legierung für eine größere Wärmestabilität verwendet wird, um Eigenschaften, wie etwa die Kerbschlagbeständigkeit, zu verbessern. Die Forschung scheint jedoch zu zeigen, dass die Bildung von Primärcarbid einen nachteiligen Einfluss sowohl auf den Biegewiderstand als auch auf die Kontaktermüdungsbeständigkeit haben kann. Die Bildung von Primärcarbid kann außerdem die Prozesssteuerung zur Vermeidung von unerwünschten Carbidverteilungen, wie etwa Vernetzungen, erschweren. Außerdem kann die Bildung von Primärcarbid bei gängigem Getriebe- und Lagerstahl zu einer Umkehrung der vorteilhaften Restspannungsbelastungen an der Oberfläche führen. Das geschieht infolge der räumlichen Verteilung der Martensit-Starttemperaturen infolge des Verbrauchs von Austenit-Stabilisierungselementen durch die Primärcarbide. Deswegen ist der Bedarf an einsatzhärtbaren Stahllegierungen entstanden, die nicht auf der Bildung von Primärcarbid basieren, sondern ein Verhalten einer sekundären Härtung für eine ausgezeichnete Wärmestabilität aufweisen. Diese Erfindung schafft eine neue Klasse von Stahl, die diese Anforderung erfüllt, während ein wirksameres Verhalten einer sekundären Härtung ausgenutzt wird, um höhere Pegel der Oberflächenhärte bei noch größeren Verbesserungen der Beständigkeit gegen Ermüdung und Abnutzung zu ermöglichen.

[0003] Bei Anwendungen mit Abnutzung durch Gleitreibung kann die Bildung von Primärcarbiden vorteilhaft sein; bei gängigen Getriebe- und Lagerstählen kann dies jedoch zu einer Umkehrung bei den vorteilhaften Restspannungsbelastungen an der Oberfläche infolge des Verbrauchs von Elementen, die eine Härtungsfähigkeit durch die Primärcarbide unterstützen, führen.

[0004] Dadurch hat sich ein Bedarf an einsatzhärtbaren Stahllegierungen entwickelt, die nicht auf der Bildung von Primärcarbiden basieren bzw. sich auf diese verlassen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung schafft, kurz ausgedrückt, eine einsatzgehärtete Stahllegierung mit 0,05 bis 0,24 Gewichtsprozent Kohlenstoff in Kombination mit 15 bis 28 Gewichtsprozent Kobalt, 1,5 bis 9,5 Gewichtsprozent Nickel und einem oder mehreren Additiven bzw. Zusätzen aus der Gruppe, die besteht aus: 3,5 bis 9,0 Gewichtsprozent Chrom, bis zu 3,5 Gewichtsprozent Molybdän und bis zu 0,2 Gewichtsprozent Vanadium.

[0006] Die mikrostrukturellen Merkmale sind ein Stahl mit einer Ni-Co-Martensit-Gittermatrix, der durch M_2C-Carbide, die typischerweise Cr, Mo und V enthalten, verfestigt ist. Eine typische Verarbeitungstechnik dieser Klasse von Stählen enthält Mantelaufkohlung, Lösungsbehandlung, Abschrecken und Tempern, obwohl infolge des hohen Legierungsanteils ein Abschrecken möglicherweise nicht erforderlich ist. Die Mantelaufkohlung erzeugt einen Gradienten in dem Volumenanteil der M_2C-Carbide und hat einen gleichzeitigen Anstieg der Härte zur Folge und unterstützt eine Oberflächen-Restdruckbelastung. Die Wirksamkeit des M_2C-Verfestigungsverhaltens ermöglicht, dass diese Klasse von Stählen bei einem begrenzten Anteil von löslichem Kohlenstoff eine sehr große Oberflächenhärte erreicht. Dadurch kann bei dieser Klasse von Stählen ohne die Bildung von Primärcarbiden eine sehr große Oberflächenhärte erreicht werden.

[0007] Typische Vorteile dieser Klasse von Legierungen sind u. a. eine äußerst große Einsatzhärte, die zu einem hervorragenden Widerstand gegen Abnutzung und Ermüdung führt, ausgezeichnete Eigenschaften der Kernfestigkeit und Zähigkeit, wahlweise eine Luftaushärtung, die geringere Verzerrung zur Folge hat, und eine höhere Wärmebeständigkeit.

[0008] Diese neue Klasse von Getriebe- und Lagerstählen der sekundären Härtung sind Matrixstähle, die eine wirkungsvolle Verfestigungsdispersion durch M_2C-Aushärtungen bzw. -Ausfällungen ausnutzen. Wegen

der Effektivität dieser Verfestigungsdispersion kann eine ausgezeichnete Kombination von Eigenschaften für eine gegebene Anwendung erreicht werden. In Situationen, bei denen gewünschte Oberflächeneigenschaften ähnlich wie bei gängigen Werkstoffen sind, können z. B. die Kernfestigkeit und die Zähigkeit ausgezeichnet sein. Bei Anwendungen, bei denen ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften erwünscht sind, können die offenbarten Stähle typische Werkstoffe leicht übertreffen, während normale Kerneigenschaften beibehalten werden, und bei Anwendungen, die eine Korrosionsbeständigkeit erfordern, können diese neuen Stähle Eigenschaften der Rostbeständigkeit aufweisen, wobei die mechanischen Oberflächeneigenschaften ähnlich sind wie bei typischen, nicht rostbeständigen Güteklassen.

[0009] Diese sowie weitere Aufgaben, Vorteile und Merkmale der Erfindung werden in der folgenden genauen Beschreibung dargestellt.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0010] In der folgenden genauen Beschreibung erfolgt eine Bezugnahme auf die Zeichnung, die die folgenden Figuren enthält:

[0011] Fig. 1 ist eine Darstellung, die die Härte mit der Aushärtungs- bzw. Ausfällungsantriebskraft für experimentelle und vorhergesagte Ergebnisse korreliert;

[0012] Fig. 2 ist eine Darstellung, die Aushärtungs- bzw. Ausfällungs-Halbwertzeit und die Konstante der Halbwert-Vergröberungsrate für experimentelle und vorhergesagte Ergebnisse korreliert;

[0013] Fig. 3 ist eine Darstellung, die die berechnete Differenz der freien Energie der Entmischung mit dem experimentellen Versprödungspotential korreliert;

[0014] Fig. 4 ist ein Ablauf- bzw. Fluss-Block-Diagramm der Struktur des Gesamtsystems der erfindungsgemäßen Legierungen;

[0015] Fig. 5 ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen dem Kobaltgehalt und dem Nickelgehalt für eine Ms-Temperatur von 200°C für die erfindungsgemäßen Legierungen darstellt;

[0016] Fig. 6 ist eine pseudo-ternäre Darstellung als eine Funktion des Chroms, Molybdäns und Vanadiums bei 0,55 Gewichtprozent Kohlenstoff in Bezug auf erfindungsgemäße Legierungen bei 1000°C;

[0017] Fig. 7 ist eine Darstellung zum Vergleich der Härte der Stahllegierungen der Erfindung mit herkömmlichen aufgekohlten Legierungen;

[0018] Fig. 8 ist eine Darstellung, die Daten zur Falex-Abnutzungsprüfung für Stahllegierungen der Erfindung im Vergleich mit herkömmlichem Stahl 8620 enthält; und

[0019] Fig. 9 ist eine Darstellung von Daten der Kugel-Stab-Rollkontakt-Ermüdung NTN 3 für Legierungen der Erfindung im Vergleich mit herkömmlichem Lagerstahl M50.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0020] Die Stahllegierungen der Erfindung wurden unter Verwendung von verschiedenen Modellierungstechniken mit anschließender experimenteller Bestätigung oder Prüfung entwickelt. Eine wichtige Komponente der Modellierung ist die Verwendung einer thermochemischen Datenbank und eines Softwaresystems. Das verwendete System oder Programm verwendet thermodynamische Bewertungen von binären, ternären und quaternären Systemen, um auf Mehrkomponentensysteme höherer Ordnung zu extrapolieren. Gleichgewichte, erzwungene Gleichgewichte und Antriebskräfte können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, dem chemischen Potential sowie anderen benutzerdefinierten Funktionen berechnet werden. Um diese Informationen auf die Modellierung von stark nichtgleichgewichtigen Prozessen, die bei echten Legierungen von Interesse sind, anzuwenden, wird das dynamische Wesen von Phasenumwandlungen in Form von thermodynamischen Skalierungsfaktoren beschrieben und anschließend durch die thermochemische Software bewertet. Deswegen waren hypothetische Stahlzusammensetzungen Gegenstand eines anfänglichen Berechnungsmodells, das die Aushärtung bzw. Ausfällung von M_2C-Carbiden enthält, was zu einer Reaktion der sekundären Härtung bei Stählen mit äußerst hoher Festigkeit führt. Ein zweiter Versuch verwendete ein veröffentlichtes, auf Thermodynamik basiertes Modell für die nichtlineare Abhängigkeit der Zusammensetzung der Martensit-Starttem-

peratur. Ein dritter Modellierungsversuch beinhaltet die Anwendung von quantenmechanischen Berechnungen auf die Herstellung von hypothetischen Zusammensetzungen mit dem Ziel, eine verbesserte Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Versprödung und interkristalline Brüche zu erreichen. Den Modellierungstechniken folgte die Prüfung der optimierten Legierungen. Das Folgende ist eine Erläuterung von Betrachtungen der Modellierungstechniken.

Sekundäre Härtung

[0021] Sekundär gehärtete Stähle mit extrem hoher Festigkeit (ultra-hochfeste Stähle, UHS) werden durch das Aushärten bzw. Ausfällen von kohärenten M_2C-Carbiden während des Temperns verfestigt. Bei Stählen mit hohem Co-Anteil, bei denen die Versetzungserholung verzögert ist, härten bzw. fällen die M_2C-Carbide kohärent an Versetzungsstellen aus und erzeugen während des Temperns die charakteristischen Sekundärhärtespitzen. Eine große Auswahl von Techniken wird verwendet, um experimentelle Informationen über einen vollständigen Bereich von Größen- und Zeitmaßstäben, die von Interesse sind, zu erlangen. Techniken der Feldionenmikroskopie zur atomaren Untersuchung (APFIM), der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), der Neutronenstreuung unter kleinen Winkeln (SANS) und der Röntgenstrahlbeugung (XRD) liefern Informationen über die Größe, Form, Zusammensetzung und Gitterparameter der M_2C-Aushärtungen bzw. Ausfällungen sowie über die resultierenden Temperzeiten für entsprechende Härtewerte, die im Bereich von weniger als eine Stunde bis über 1000 Stunden liegen. Durch diese Untersuchung wurde festgestellt, dass die Aushärtung bzw. Ausfällung durch eine von Langer und Schwartz entwickelte Theorie zur Aushärtung bzw. Ausfällung bei hoher Übersättigung gut beschrieben wurde, bei der das Wachstumsregime unterdrückt ist und das Aushärten bzw. Ausfällen durch einen Prozess der Keimbildung und der Vergröberung erfolgt, während eine Partikelgröße nahe an der kritischen Größe aufrechterhalten wird.

[0022] Anhand dieser Untersuchungen werden zwei wichtige Skalierungsfaktoren festgelegt. Der anfängliche kritische Kern bestimmt die Größenskala der Ausfällungen in der gesamten Ausfällungsreaktion und die Konstante der Vergröberungsrate bestimmt die Zeitskala der Ausfällung. Die Spitzenhärte bei einem Stahl mit äußerst hoher Festigkeit tritt gewöhnlich bei der Partikelgröße auf, die dem Übergang von der Partikelscherung zum Orowan-Bypass entspricht. Es ist außerdem vorteilhaft, die M_2C-Ausfällung abzuschließen, um das gesamte flüchtige Zementit aufzulösen, das andernfalls die Zähigkeit und die Ermüdungsdauer einschränken würde. Deswegen erfolgt die Beendigung des Ausfällens umso näher an einer Spitzenhärte, je kleiner die ursprüngliche kritische Partikelgröße ist, und eine wirkungsvollere Verfestigung wird erreicht. Der Zeitmaßstab der Ausfällung ist außerdem wichtig infolge der kinetischen Konkurrenz zwischen der Reaktion der Sekundärhärtung und der Absonderung von Verunreinigungen an den früheren Austenitkorngrenzen, was zur interkristallinen Versprödung führt.

[0023] Die ursprüngliche kritische Kerngröße verhält sich umgekehrt zur thermodynamischen Antriebskraft für die Ausfällung. Bei M_2C-Carbid ist es wichtig, den Einfluss der vorherigen Zementitbildung und der Kohärenz auf diese Größe zu berücksichtigen. Die elastische Eigen- bzw. Selbstenergie der Kohärenz kann durch die Berechnung eines anisotropen Ellipsoidal-Ansatzes unter Verwendung des gleichwertigen Eigenstrain-Verfahrens bewertet werden und der Einfluss der Neuverteilung gelöster Substanzen auf die resultierende Spannungsverteilung wird durch die Verwendung von elastischen Konstanten offener Systeme berücksichtigt. Indem die Kohärenzbelastung bzw. -dehnung über die Zusammensetzungsabhängigkeit der Partikel- und Matrixgitterparameter mit der Zusammensetzung in Bezug gebracht wird, wird die Zusammensetzungsabhängigkeit der elastischen Eigenenergie in einer Form bestimmt, die mit der thermodynamischen Software kompatibel ist. Die Berechnung der linearen elastischen Eigenenergie repräsentiert einen oberen Grenzwert und ein Korrekturfaktor wird verwendet, um die Zustandskurven der Ausfällungszusammensetzung von einer großen Menge experimenteller Legierungen anzupassen.

[0024] Der Einfluss der vorherigen Zementitausfällung wird durch die Berechnung der kohärenten Antriebskraft beim Vorhandensein des Kohlenstoffpotentials infolge des im Paragleichgewicht befindlichen Zementits berücksichtigt.

[0025] Dieses Kohlenstoffpotential im Paragleichgewicht ist definiert durch ein Gleichgewicht zwischen der Matrix und Zementit, bei dem die Substitutionsarten konstant gehalten werden und nur der auf Zwischengitterplätzen befindliche Kohlenstoff aufgeteilt werden kann. Bei dieser Näherung wirkt das Zementit als eine Kohlenstoffquelle bei einem konstanten chemischen Potential.

[0026] Fig. 1 zeigt den Grad der Übereinstimmung des Verfestigungsverhaltens der Modelllegierungen mit dem obigen Modell. Die Modellegierungen enthalten 16 Gewichtsprozent Co, 5 Gewichtsprozent Ni und 0,24

Gewichtsprozent C bei veränderlichen Mengen der Carbidbildner Cr, Mo und in einigen Fällen V. Der Nickelgehalt ist so gewählt, dass eine Austenitausfällung während des Temperns eliminiert wird, was andernfalls das Härtungsverhalten verkompliziert. In Fig. 1 ist die Spitzenhärte beim Tempern bei 510°C gegen die Antriebskraft für die Ausfällung des kohärenten M_2C-Carbids in der Gegenwart von im Paragleichgewicht befindlichem Zementit aufgetragen. Die offenen Kreise repräsentieren Legierungen, die V enthalten. Die Beziehung veranschaulicht die Möglichkeit, Spitzenhärtewerte im Bereich von etwa +/–25 VHN in dieser Klasse von Legierungen vorherzusagen.

[0027] Der Zeitmaßstab der Ausfällung bei hohen Übersättigungen, gemäß dem Langer-Schwartz-Verfahren, skaliert mit der Vergröberungsrate der Partikelverteilung. Die Modellierung, die in dieser Arbeit verfolgt wird, wird auf die Lifshitz-Slyozov- und Wagner-Theorie (LSW-Theorie) erweitert, die die Vergröberung von sphärischen Partikeln in einem binären System beschreibt, mit dem Ziel der Entfernung der binären Einschränkungen der LSW-Theorie und sie in einer Weise neu zu formulieren, die mit der Mehrkomponenten-Thermodynamik des Software- und Datenbanksystems kompatibel ist.

[0028] Das Ergebnis dieser Analyse kennzeichnet die Vergröberungsrate eines Partikels mittlerer Größe als eine Funktion der Mehrkomponenten-Diffusionskoeffizienten, der Gleichgewichts-Aufteilungskoeffizienten und der zweiten Ableitungen der freien Gibbs-Energie, die im Gleichgewichtszustand berechnet wird. Die Oberflächenenergie und das molare Volumen werden als zusammensetzungsunabhängig angenommen und als konstant betrachtet. In dieser Form ist die Konstante der Vergröberungsrate das Ergebnis einer asymptotischen Analyse und ist lediglich bei sehr langen Zeitabläufen und sehr nahe am Gleichgewicht repräsentativ. Das ist sicher nicht der Fall für die Ausfällung des M_2C-Carbids bei hoher Übersättigung. Der Matrixgehalt der Legierung ist während eines Großteils des Ausfällungsprozesses weit vom Gleichgewicht entfernt und nähert sich lediglich an seinem Ende dem Gleichgewicht. Dieser Effekt ist noch stärker bei Legierungen, die stöchiometrische Mengen von Carbidbildnern enthalten, wie es durch die relative Differenz in dem Matrixlegierungsinhalt während des Ausfällens und im Gleichgewicht gemessen wird.

[0029] Während des Ausfällens in einer stöchiometrischen Legierung ist der Matrixanteil der Legierung von der gleichen Größenordnung wie der Gesamtlegierungsanteil, während im Gleichgewicht der Matrixanteil der Legierung sehr klein ist. Um eine Konstante der Vergröberungsrate zu definieren, die die Bedingungen, die während des Ausfällungsprozesses vorhanden sind, besser repräsentiert, wird eine Vergröberungsrate an dem Punkt bewertet, wenn der Volumenanteil der Ausfällungen die Hälfte des Gleichgewichtswertes ist. Dies wird erreicht, indem das kohärente Gleichgewicht für das M_2C-Carbid berechnet wird und anschließend Energie der M_2C-Phase hinzugefügt wird, um Kapillarität zu berücksichtigen, bis der Betrag der Phase gleich der Hälfte des Gleichgewichtswertes ist. Die Vergröberungsrate wird dann aus den thermodynamischen Eigenschaften dieses Zustands berechnet. Fig. 2 repräsentiert die Korrelation zwischen der Ausfällungsdauer-Halbwertszeit und der Konstante der Vergröberungsrate der Modellegierungen, für die diese Daten zur Verfügung stehen, bei der Hälfte der Halbwertszeit der Beendigungsdauer.

Ms-Temperaturen

[0030] Um die räumliche Verteilung von Martensit-Start- (Ms) Temperaturen in den aufgekohlten Stählen vorhersagbar zu steuern, damit vollständig martensitische Strukturen mit gesteuerten Restspannungsverteilungen erreicht werden, wurde ein veröffentlichtes Modell verwendet. Das thermodynamik-basierende, kinetische Modell der Kristallisationskernbildung wurde auf die Zusammensetzungsabhängigkeit der gemessenen Ms-Temperaturen unter Verwendung sowohl von Literaturdaten als auch von Abschätzungen von experimentellen Mehrkomponenten-Legierungen kalibriert.

Grenzflächen-Kohäsion

[0031] Phänomene der interkristallinen Versprödung, wie etwa wasserstoffinduzierte Versprödung, sind in den vorgesehenen Legierungen unerwünscht. Eine Versprödung von ultra-hochfesten Stählen steht mit der vorherigen Absonderung von Verunreinigungen, wie etwa P und S, an der Korngrenze in Verbindung. Eine thermodynamische Behandlung dieses Phänomens durch Rice und Wang veranschaulicht, dass das Potential einer abgesonderten bzw. sich absondernden gelösten Substanz für die Verringerung der für einen Versprödungsbruch längs einer Grenze erforderlichen Arbeit zur Differenz der Absonderungsenergie für die gelöste Substanz an der Grenze und an der freien Oberfläche in einem linearen Verhältnis steht. im Einzelnen wird eine gelöste Substanz mit einer höheren Absonderungsenergie an der freien Oberfläche die Versprödung fördern, während eine gelöste Substanz mit einer höheren Absonderungsenergie an der Korngrenze die interkristalline Kohäsion verbessert. Eine Untersuchung von berichteten Absonderungsenergien und Versprödungspo-

tential (berichtet als die Verschiebung in der Übergangstemperatur zwischen zäh bzw. duktil und spröde pro Atomprozent der gelösten Substanz an der Korngrenze) in Fe-basierten Legierungen veranschaulicht diese allgemeinen Trends; die experimentelle Schwierigkeit von thermodynamischen Oberflächenmessungen ergibt jedoch für einige gelöste Substanzen mehrdeutige Werte.

[0032] Erste grundsätzliche (first principle) bzw. Hauptsatz-Berechnungen wurden verwendet, um die Gesamtenergie von Atomzellen zu berechnen, die die Korngrenze FeΣ3[110](111) und die freie Oberfläche (111) mit einer Monoschicht einer vorhandenen gelösten Substanz als Verunreinigung repräsentieren. Die Berechnungen wurden mit der Vollpotential-linearisierte-ebene Wellen (fullpotential-linearized-augmented-planewave) FLAPW-Technik für die Gesamtenergie ausgeführt. Die atomare Struktur wurde in jedem Fall entspannt bzw. relaxiert, um den Zustand minimaler Energie zu finden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen enthalten nicht nur die Absonderungsenergien, die für die Effekte der Erhöhung von Versprödung oder Kohäsion von sich absondernden gelösten Substanzen verantwortlich sind, sondern die zu Grunde liegende elektronische Struktur der gelösten Substanzen in den Grenzflächen- und Oberflächenumgebungen. Ein Vergleich der gerichteten kovalenten elektronischen Struktur zwischen B, das die Kohäsion stark erhöht, und P, das die Versprödung verstärkt, zeigt die starke Bindung des B-Atoms über die Grenzflächenebene, verbunden mit der Hybridisierung der 2p-Elektronen von B mit dem d-Band von Fe. Diese gerichtete Bindung tritt im Fall des P-Atoms nicht auf, das mit Fe nicht wesentlich hybridisiert.

[0033] Die Ergebnisse der ersten grundlegenden (first principle) Berechnungen wurden mit dem experimentellen Versprödungspotential in Fig. 3 korreliert. Die Differenz zwischen den Energien bei Absonderung an Korngrenzflächen und an freien Oberflächen, die durch Berechnungen der elektronischen Struktur berechnet wird, und die experimentell beobachtete Verschiebung der Übergangstemperatur zwischen zäh und spröde (DBTT) sind für gelöste Substanzen C, B, P und S dargestellt. Dabei ergibt sich, dass C und B die Kohäsion verstärken und P und S die Versprödung unterstützen. Die berechneten Energiedifferenzen stimmen ausgezeichnet mit den beobachteten Effekten der Grenzflächenkohäsion überein.

WERKSTOFFENTWICKLUNG

Hintergrund

[0034] Entwicklungsbetrachtungen für Hochleistungsgetriebe bei Luftfahrt-, Kraftfahrzeug- und anderen Anwendungen enthalten den Wunsch, eine größere Leistung in einem kleineren Raum und bei einem geringeren Getriebegewicht zu übertragen. Gängige Hochleistungs-Getriebestähle sind typischerweise abgeschreckte und angelassene Martensite der Stufe I, die durch Aufkohlung auf 60 R_c an der Oberfläche bei einer Kernhärte von typischerweise 35 R_c einsatzgehärtet wurden, da Getriebezähne typischerweise Biege- und Kontaktbelastungen ausgesetzt sind. Ausfallarten bei Getrieben werden im Allgemeinen in drei Kategorien unterteilt, Zahnbruch, Oberflächen-Grübchenbildung und verdeckte Abplatzungen. Eine hohe Oberflächenhärte wird verwendet, um Zahnbruch infolge von Biegeermüdung sowie Abplatzungen zu begrenzen. Wenn die Kontaktermüdungsbeständigkeit an einem Punkt unter der Oberfläche unter die ausgeübte Belastung abfällt, können verdeckte Abplatzungen die Folge sein. Es ist typischerweise eine Tiefe der Einsatzhärtung von 1 mm erforderlich, um eine adäquate Ermüdungsbeständigkeit zu schaffen, damit verdeckte Abplatzungen vermieden werden.

[0035] Getemperte, sekundär gehärtete Stähle der Stufe IV bieten zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen Getriebestählen. Die effektive Verfestigung und hervorragende Zähigkeit, die bei sekundär gehärteten Stählen erreicht werden, ermöglichen, dass eine größere Kern- und Einsatzhärte erzielt werden kann, was die Größe und das Gewicht von Zahnrädern bzw. Getrieben, die zum Übertragen einer bestimmten Kraft benötigt werden, verringert. Die größere Temperaturbeständigkeit von sekundär gehärteten Stählen ermöglicht einen Betrieb bei höheren Temperaturen sowie längere Standzeiten, bevor die Leistungsfähigkeit durch solche Mechanismen wie Riefenbildung nachlässt. Außerdem zeigen neue Ergebnisse von kommerziellen sekundär gehärteten Legierungen, dass ein Gießen dieser Stähle möglich sein kann.

Analyse

[0036] Die Systemanalyse des Systems von einsatz- und durchgehärteten, sekundär gehärteten Stählen ist der erste Schritt in dem Entwicklungsprozess. Fig. 4 veranschaulicht die Gesamtstruktur des Systems Verarbeitung/Struktur/Eigenschaften/Leistungsfähigkeit für Zahnräder bzw. Getriebe mit hoher Leistungsdichte, die durch drei alternative Verarbeitungslinien hergestellt werden: die herkömmliche Verarbeitung durch geschmiedete Gussblöcke, endformnahes Gießen und Pulververarbeitung. Einsatzhärtbare sekundär gehärtete Getriebestähle sind ein Teilsystem dieses Ablauf-Block-Diagramms und stehen im Mittelpunkt dieser Offenbarung.

Die aufeinander folgenden Verarbeitungsschritte legen die Entwicklung der Mantel- und Kern-Mikrostrukturen fest, die die Kombination von Eigenschaften bestimmen, die für die Gesamtleistungsfähigkeit des Systems erforderlich sind. Sowohl der Mantelbereich als auch der Kern enthalten Mikrostrukturen aus einem Martensit mit hohem Co-Anteil für eine Verlagerungserholungsbeständigkeit, die für eine wirkungsvolle sekundäre Härtung wesentlich ist, und Ni für eine Spaltungsbeständigkeit. Eine Verfestigung wird durch das kohärente Ausfällen von feinen M_2C-Carbiden an Verlagerungsstellen geschaffen. Diese Reaktion der sekundären Härtung löst das flüchtige Zementit und bringt die Ausfällungsreaktion zum Abschluss, um Zementit für eine hohe Zähigkeit und Ermüdungsbeständigkeit zu eliminieren. Die Kornverfeinerungsdispersion hat einen zweifachen Einfluss auf die Belastbarkeit bzw. Zähigkeit. Durch Begrenzen des Kornwachstums bei einer hohen Temperatur während der Lösungsbehandlung werden interkristalline Arten von Versprödungsbrüchen unterbunden.

[0037] Die Kornverfeinerungspartikel spielen außerdem eine wichtige Rolle bei der Keimbildung duktiler Mikroporen und dem Verwachsungsbruchverhalten. Es ist somit erwünscht, den adäquaten Volumenanteil und die Größe beizubehalten, um die Korngrenzen festzulegen, während die Phasen mit der größten Zwischenflächenkohäsion gewählt werden. Es ist außerdem erwünscht, die chemischen Eigenschaften der Korngrenzen zu steuern, um interkristalline Versprödung (wie etwa durch wasserstoffinduzierte Versprödung) in Verbindung mit der vorherigen Absonderung von Versprödungsverunreinigungen zu vermeiden. Während des Temperns sammeln sich Verunreinigungen an den Korngrenzen an und verringern bei P und S die Zwischenflächenkohäsion der Grenze, was die interkristalline Versprödung unterstützt. Es werden mehrere Verfahren verwendet, um dieses Problem zu vermeiden. Getterverbindungen können verwendet werden, um die Verunreinigungen in stabilen Verbindungen zu binden, was die Ansammlung an den Korngrenzen verringert. Um die stabilsten Verbindungen zu erzeugen, ist jedoch eine Verarbeitung mit rascher Verfestigung erforderlich. Innerhalb ihrer Löslichkeitsgrenzen können zusätzliche Aushärtmittel, wie etwa B, absichtlich zugegeben werden, um die interkristalline Kohäsion zu verbessern, und die Aushärte- bzw. Ausfällungsrate für die Reaktion der sekundären Härtung kann vergrößert werden, um die Zeitdauer bei einer Temperatur für eine nachteilige Korngrenzenansammlung zu begrenzen.

Entwicklung

[0038] Als ein erster Entwicklungsschritt werden Kohlenstoffpegel für den Kernbereich und den Mantelbereich für die gewünschte Härte geschätzt. Das erfolgt durch das Anpassen von Daten für vorhandene sekundär gehärtete Ni-Co-Stähle an ein Orowan-Verfestigungsmodell und Extrapolieren auf die gewünschte Festigkeit. Es wird geschätzt, dass ein Kern-Kohlenstoffgehalt von 0,25 Gewichtsprozent und ein Mantel-Kohlenstoffgehalt von 0,55 Gewichtsprozent erforderlich sind, um die gewünschte Kern- und Einsatzhärte bei diesem Ni-Co-Stahl zu schaffen.

[0039] Der nächste Schritt besteht darin, die Matrixzusammensetzung des Fe, Ni oder Co festzulegen. Um die gewünschte Lath-Martensit-Morphologie zu erzeugen, ist eine M_s-Temperatur von mindestens 200°C erforderlich. Unter Verwendung des kinetischen Keimbildungsmodells für die Zusammensetzungsabhängigkeit der M_s-Temperatur wird die Variation bei dem Ni- und Co-Gehalt bestimmt. Dieses Ergebnis ist in **Fig. 5** für den Mantelbereich-Kohlenstoffgehalt unter Verwendung einer vorläufigen Zusammensetzung von Kohlenstoffbildnern von 5 Gewichtsprozent Cr, 0,5 Gewichtsprozent Mo und 0,0 Gewichtsprozent V dargestellt. Da der Mantelbereich einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzt als der Kern, wird der Kern eine höhere M_s-Temperatur besitzen als der Mantel. In **Fig. 5** ist der Gehalt von Co und Ni angegeben, um die M_s-Temperatur bei 200°C festzulegen. Da ein hoher Ni-Gehalt erwünscht ist, um einen Spaltbruch zu vermeiden, wurde eine Zusammensetzung mit 25 Gewichtsprozent Co gewählt. Dadurch ist es möglich, dass der höchstmögliche Ni-Gehalt von etwa 3,5 Gewichtsprozent verwendet wird. Diese Berechnungen werden später aus Konsistenzgründen wiederholt, wenn die Zusammensetzung der Carbidbildner weiter verfeinert wird.

[0040] Um die optimale Zusammensetzung der Carbidbildner zu definieren, werden mehrere Entwicklungsrandbedingungen angewendet. Die Gesamtmenge der Carbidbildner in der Legierung muss größer sein als erforderlich, um den vorhandenen Kohlenstoff in dem Mantel zu verbrauchen. Dieser untere Grenzwert stellt sicher, dass am Ende das Versprödungs-Zementit vollständig zu M_2C-Carbid umgewandelt ist. Um die Ansammlung an Korngrenzen zu verringern, wird die Ausfällungsrate maximiert. Das ermöglicht die kürzest mögliche Temperzeit. Die kohärente Ausfällungsantriebskraft wird maximiert, um eine kleine kritische Partikelgröße für das M_2C und eine effizientere Verfestigung zu gewährleisten. Schließlich ist die Lösungstemperatur auf 1000°C begrenzt. Dadurch können Cr, Mo und V enthaltende Carbide, wie etwa $M_{23}C_6$, M_7C_3, MC und M_6C, bei annehmbaren Verarbeitungstemperaturen gelöst werden, während sehr fein verteilte TiC-Carbide beibehalten werden, um als Kornverfeinerungsdispersion zu wirken.

[0041] Berechnungen für die Konstante der Ausfällungsrate zeigen, dass Zusammensetzungen mit niedrigem Mo-Gehalt vorteilhaft sind, während Berechnungen der Antriebskraft den sehr nützlichen Effekt des höheren Gehalts von V gezeigt haben. Die Löslichkeitseinschränkungen werden durch die Darstellung von Fig. 6 angegeben. Dabei sind die Gleichgewichts-Phasenfelder bei 1000°C als eine Funktion des Gehalts an Cr und V angegeben. Der Mo-Gehalt wird durch die stöchiometrischen Erfordernisse bestimmt, die Matrix-Zusammensetzung wird aus früheren Berechnungen übernommen und der Kohlenstoff-Gehalt stellt die Mantelzusammensetzung dar. Der Punkt in der Darstellung in dem Einzelphasen-FCC-Feld, der den V-Gehalt maximal und den Mo-Gehalt minimal macht, stellt den Kompromiss dar, der die Entwicklungskriterien erfüllt. Diese Zusammensetzung lautet 4,8 Gewichtsprozent Cr, 0,03 Gewichtsprozent Mo und 0,06 Gewichtsprozent V. Eine Neuberechnung der Matrixzusammensetzung unter Verwendung der endgültigen Carbidbildner ergibt eine Legierungszusammensetzung von Fe – 25 Co – 3,8 Ni – 4,8 Cr – 0,03 Mo – 0,06 V – 0,55 (Mantel)/0,25 (Kern) C (Angaben jeweils in Gewichtsprozent). In Übereinstimmung mit den Modellvorhersagen von Fig. 3 wird löslicher Borzusatz von 15–20 ppm hinzugefügt, um die Beständigkeit gegen interkristalline Versprödung zu verbessern.

Beispiele

[0042] Eine Unterdruck-Induktions-Schmelze von 7711 g (17 lb.) der obigen Zusammensetzung wurde aus hochreinen Werkstoffen hergestellt. Der Gussblock wurde bei 1150°C in einen Stab mit quadratischem Querschnitt der Kantenlänge (1,25 Zoll) 3,175 cm und der Länge (38 Zoll) 96,52 cm geschmiedet. Die M_s-Temperatur der Legierung wurde mittels Dilatometrie bestimmt und es wurde festgestellt, dass sie mit den Modellvorhersagen übereinstimmt. Die Reaktion auf die Lösungsbehandlung der Legierung wurde aus Härtemessungen im getemperten Zustand der Stufe I bestimmt. Die optimalen Verarbeitungsbedingungen für den Kernwerkstoff wurden mit 1050°C und 1 Stunde Lösungsbehandlung ermittelt, gefolgt von einer Abschreckung in Öl und einem Tieffrieren in flüssigem Stickstoff. Nach der optimalen Lösungsbehandlung ergibt ein Tempern über 12 Stunden bei 482°C die gewünschte übervergütete Härte von 55 R_c für das Kernmaterial. Der Werkstoff wurde dann mittels Plasma aufgekohlt und unter Verwendung dieser Parameter verarbeitet. Das C-Potential, die Temperatur und die Dauer, die bei der Aufkohlungsbehandlung verwendet werden, wurden aus Simulationen mit einer Software der Mehrkomponentendiffusion bestimmt, um den Soll-Oberflächenkohlenstoffgehalt von 0,55 Gewichtsprozent und eine Manteltiefe von 1 mm zu schaffen. Die mit C2 bezeichnete Kurve in Fig. 7 stellt das Härteprofil dar, das für die aufgekohlte Probe erreicht wurde. Es wurden eine Oberflächenhärte von 67 HR_c und eine Manteltiefe von 1 mm erreicht.

[0043] Unter Verwendung von Techniken und Prozessen dieser Art wurden die folgenden Legierungen, die in Tabelle 1 dargestellt sind, entwickelt und geprüft:

Tabelle 1

Legierung	FE	Co	Ni	Cr	Mo	V	C (Kern)
A1	Rest	18	9,5	3,5	1,1	0,08	0,20
C2	Rest	25	3,8	4,8	0,03	0,06	0,237
C3	Rest	28	3,25-3,15	5,0	1,75-2,50	0,025	0,05-0,18
CS1	Rest	15	1,5	9,0	0,0	0,2	0,05-0,20

[0044] Die erste Legierung, A1, ist als ein Ersatz für gängige Getriebewerkstoffe in Anwendungen vorgesehen, bei denen eine Neuentwicklung von Komponenten nicht möglich ist, jedoch eine höhere Kernfestigkeit und Zähigkeit erforderlich sind. Daher besitzt die Legierung A1 Oberflächenabnutzungseigenschaften, die gängigen kommerziellen Eigenschaften ähnlich sind, weist jedoch eine ausgezeichnete Kernzähigkeit und Festigkeit von 54 HRC und einen Wert K_{IC} von > 75 ksi$\sqrt{in}$. Die zweite Legierung, C2, entspricht dem gerade beschriebenen Legierungs-Prototyp. Die dritte Legierung, C3, verbessert die Oberflächeneigenschaften so weit wie möglich, während eine adäquate Kernfestigkeit und Zähigkeit beibehalten wird. Wie ebenfalls durch das Härteprofil von Fig. 7 gezeigt wird, hat die Legierung eine Oberflächenhärte erreicht, die einem Wert von HRC 69 entspricht. Abnutzungsprüfungen für den aufgekohlten Werkstoff in einem genormten Falex-Getriebesimulator zeigen einen viel geringeren Gewichtsverlust im Vergleich zum aufgekohlten Standard-Stahl 8620 von Fig. 8. Eine Kugel-Stab-Rollkontakt-Ermüdungsprüfung (Typ NTN), die bei einer Hertzschen Kontaktbelastung von (786 ksi) 5419,47 N/mm^2 ausgeführt wird, ergibt einen Anstieg der L_{10}-Ermüdungslebensdauer um eine Größenordnung im Vergleich zum M50-Lagerstahl, wie in Fig. 9 gezeigt ist. Die vierte Legierung, CS1, in Tabelle

1 repräsentiert eine Edelstahl-Variante von dieser Legierungsklasse. Mit dem Ziel der Anpassung der Oberflächeneigenschaften von genormten, nicht rostfreien Getriebe- und Lagerwerkstoffen mit ausreichender Kernfestigkeit und Zähigkeit hat die Legierung eine Korrosionsbeständigkeit von mehr als 440C durch anodische Polarisation erreicht, die in destilliertem Wasser mit einem neutralen pH-Wert ausgeführt wird (wobei Saccharose für eine elektrische Leitfähigkeit hinzugefügt wird). Ähnliche relative Verhaltensweisen wurden in einer Lösung von 3,5% NaCl demonstriert. Bei Salznebelprüfungen übertraf CS1 den Wert 440C und kommerzielle aufgekohlte rostfreie Stähle, wobei die Leistungsschere größer wurde, wenn die Prüfungen an Proben im aufgekohlten Zustand ausgeführt wurden. Die aufgekohlte Legierung erreichte mechanische Oberflächeneigenschaften, die mit der Legierung A1 gleichwertig sind, bei Aufrechterhaltung der Korrosionsbeständigkeit. Bei RFC-Prüfungen des Typs, der in **Fig. 9** dargestellt ist, zeigten sowohl A1 als auch CS1 eine L_{10}-Ermüdungslebensdauer, die gleich oder besser als die des M50-Lagerstahls ist. Die Tabelle (Tabelle 2) fasst die bei den vier Legierungen erreichten Leistungsmerkmale zusammen:

Tabelle 2

Legierung	Kernhärte[1]	Kern-zähigkeit[2]	Ober-flächen-härte[3]	Biege-ermüdung[4]	Roll-kontakt-ermüdung[5] L_{10}	Korro-sions-beständig-keit[6]
A1	54 R_C	>75 ksi $\sqrt{in}$	> 61 R_C	≥ EN36C	≥ M50	NA
C2	≤ 58 R_C	einstellbar	67 R_C	NA	in Arbeit	NA
C3	≤ 59 R_C	einstellbar	69 R_C	NA	10 x M50	NA
CS1	≤ 53 R_C	≥ 25 ksi $\sqrt{in}$ einstellbar	63 R_C	NA	≥ M50	> 440C

[1] Härte, bestimmt durch ASTM E18
[2] Kernzähigkeit, bestimmt durch ASTM E813
[3] Oberflächenhärte, bestimmt durch E384
[4] Biegeermüdung, bestimmt unter Verwendung einer 4-Punkt-Biegeprüfung
[5] Rollkontaktermüdung, bestimmt durch Kugel-Stab-Techniken NTN 3
[6] Korrosionsbeständigkeit, bestimmt durch anodische Polarisation sowie Salz zum Prüfen

[0045] Jede Legierung besitzt eine Oberflächenhärte sowie eine Kernhärte, die die entsprechenden Werte von Zusammensetzungen des Standes der Technik übersteigen und bei geringeren Kosten erreicht werden. Die erfindungsgemäßen Legierungen sind in Übereinstimmung mit dieser Offenbarung zusammengesetzt und hergestellt worden, wobei Varianten innerhalb der technischen Erfahrungen möglich sind. Die Erfindung wird daher lediglich durch die folgenden Ansprüche und Entsprechungen begrenzt.

Patentansprüche

1. Einsatzgehärtete Stahllegierung mit 0,05 bis 0,24 Gewichtsprozent Kohlenstoff in Kombination mit 15 bis 28 Gewichtsprozent Kobalt, 1,5 bis 9,5 Gewichtsprozent Nickel und einem oder mehreren Additiven bzw. Zusätzen aus der Gruppe, die besteht aus: 3,5 bis 9,0 Gewichtsprozent Chrom, bis zu 2,5 Gewichtsprozent Molybdän und bis zu 0,2 Gewichtsprozent Vanadium; und wobei der Rest aus Eisen besteht.

2. Legierung gemäß Anspruch 1, die in einem Bereich der Oberflächenhärte größer als zirka 60 Rockwell C (HRC) einsatzgehärtet ist.

3. Legierung gemäß Anspruch 1, die in dem Bereich größer als zirka 50 Rockwell C (HRC) einsatzgehärtet ist.

4. Getriebe bzw. Triebwerk bzw. Vorrichtung mit einer Legierung gemäß Anspruch 1.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

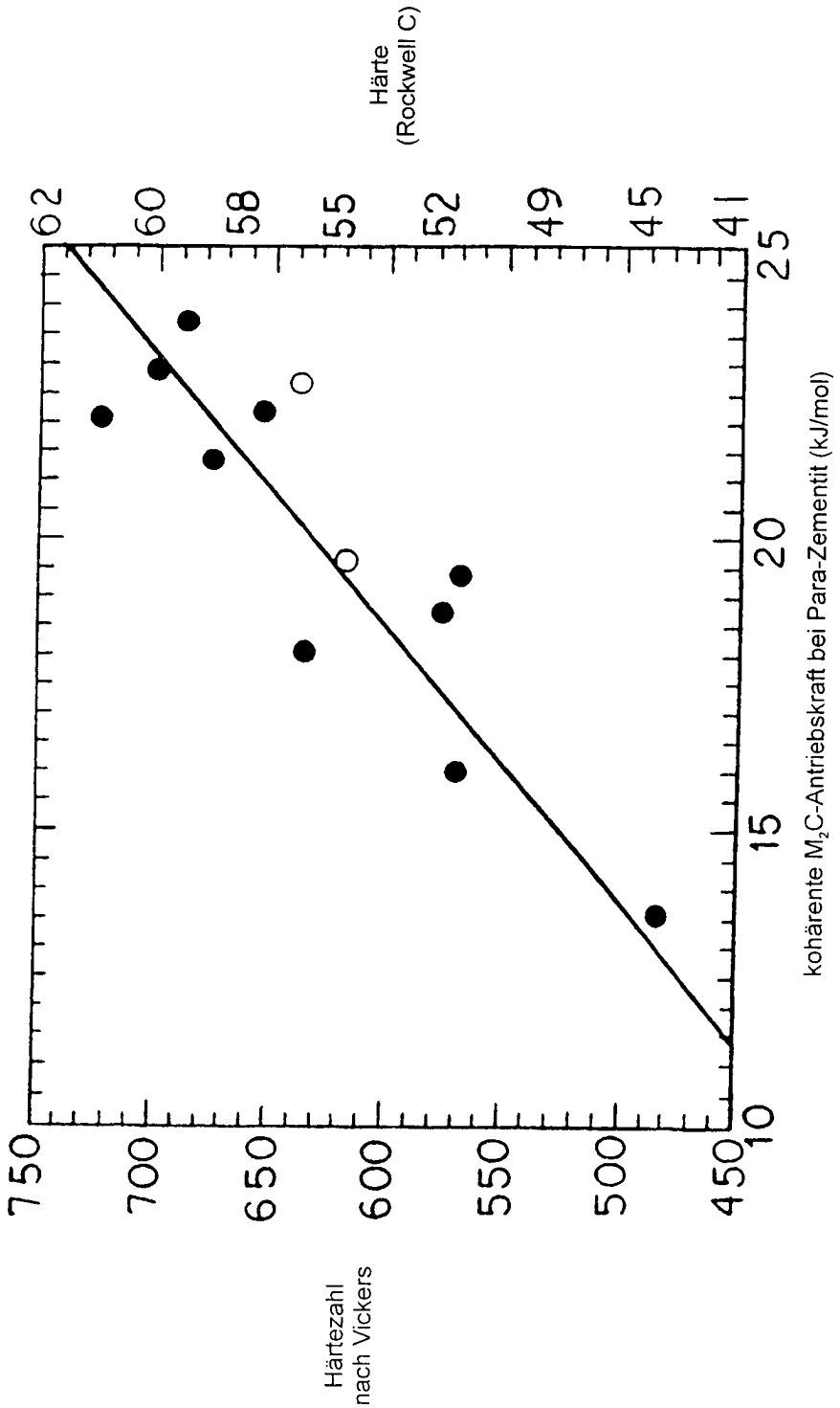


FIG. 1

Korrelation der Spitzenhärte während des Temperns bei 510 °C mit der kohärenten Antriebskraft für die Ausfällung bzw. Aushärtung von M_2C-Carbiden in der Gegenwart von Zementit im Paragleichgewichtszustand

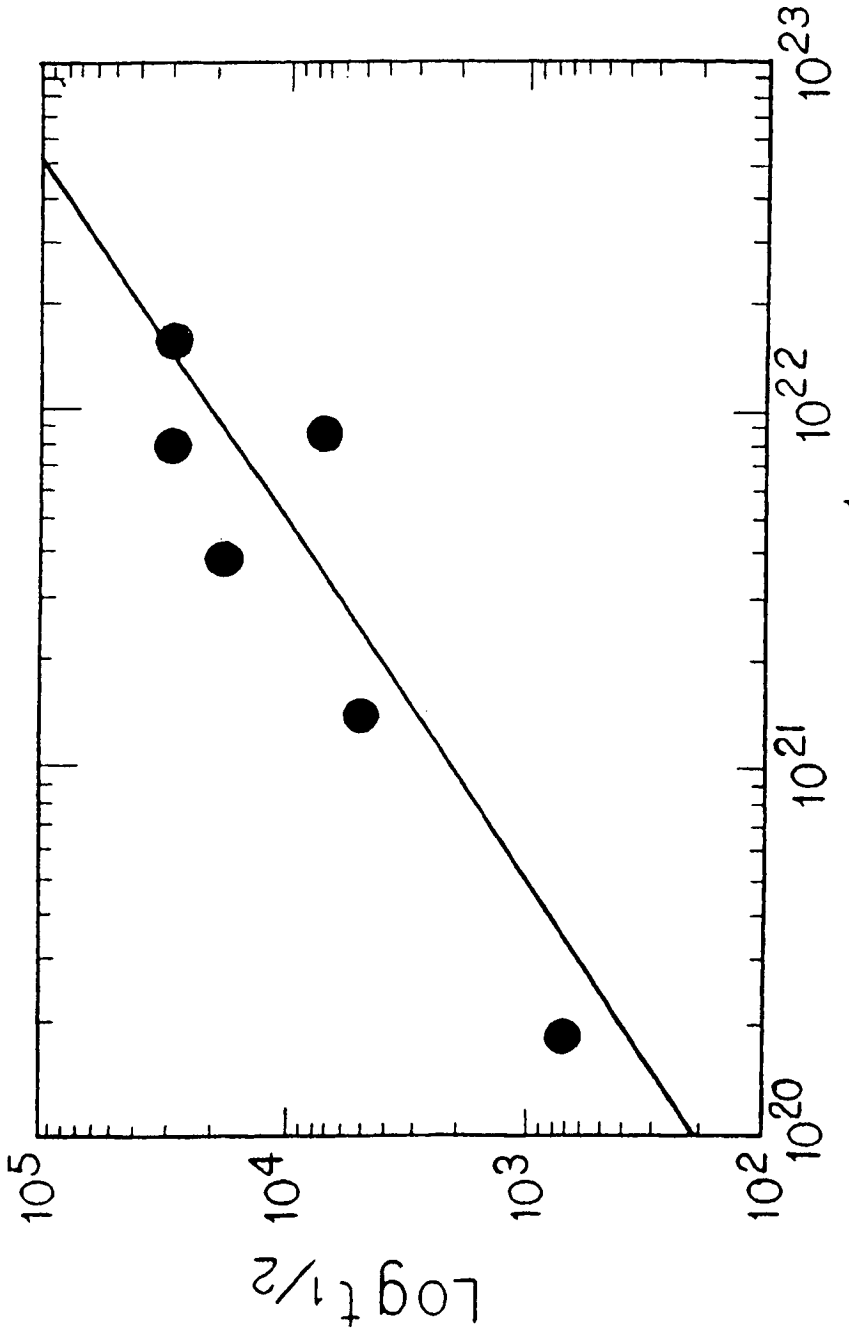


FIG. 2

Korrelation der Beendigungs-Halbwertzeit mit der Konstanten der Vergröberungsrate für mehrere Modellegierungen, die bei 510 °C getempert sind, bei der Hälfte der Beendigungsdauer

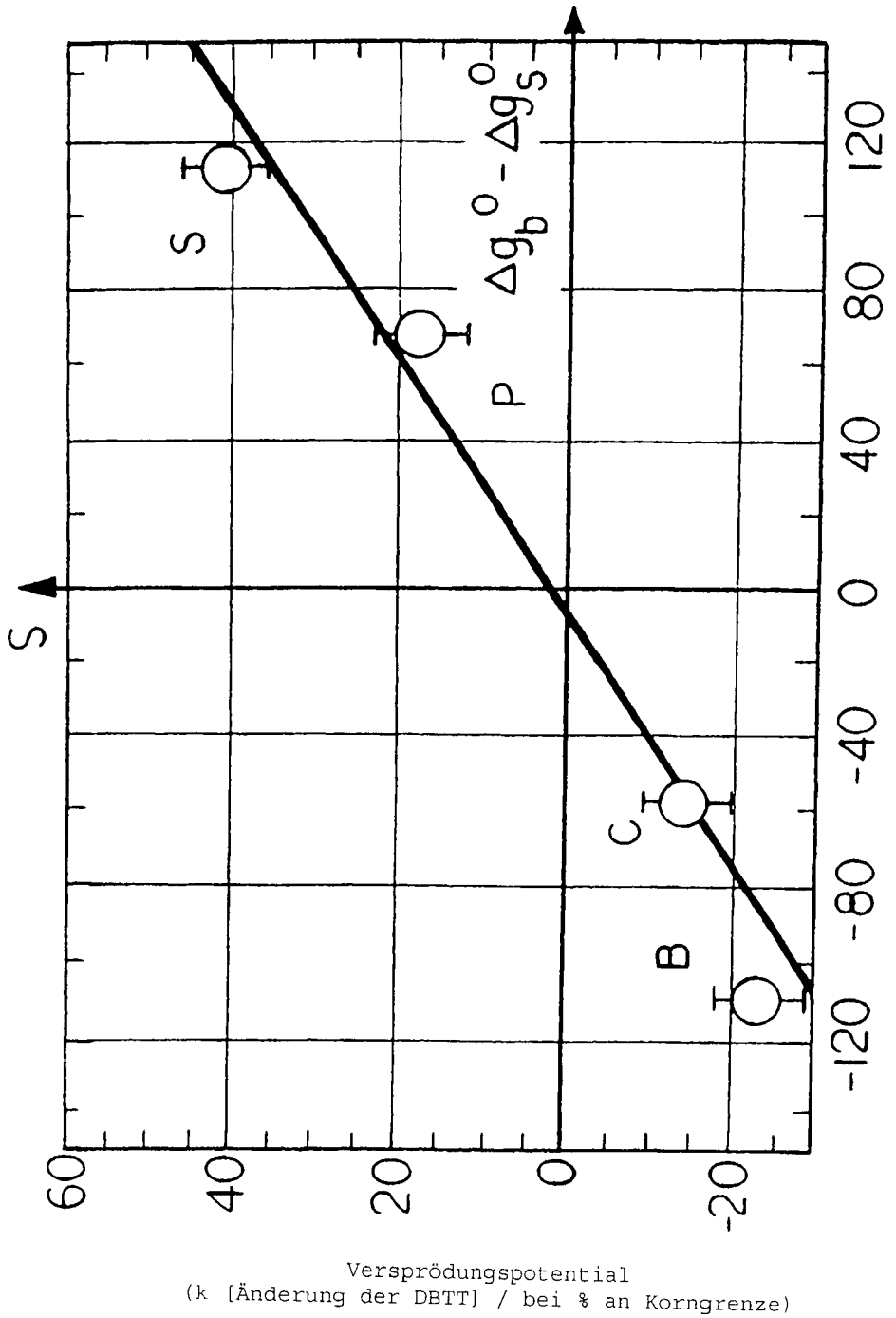


FIG. 3

Korrelation zwischen der berechneten Differenz der freien Energie der Ansammlung und der experimentell beobachteten Versprödungsempfindlichkeit

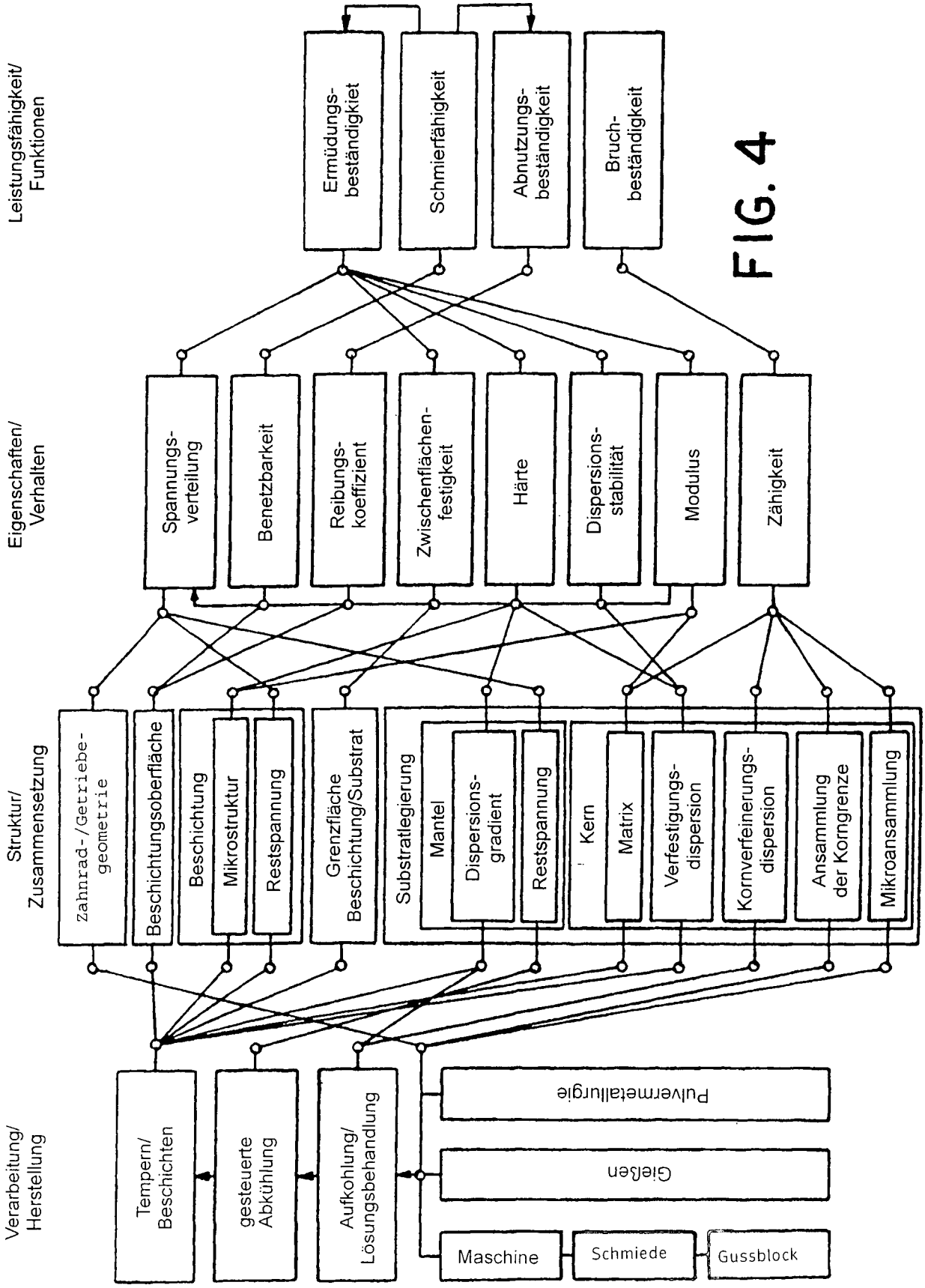
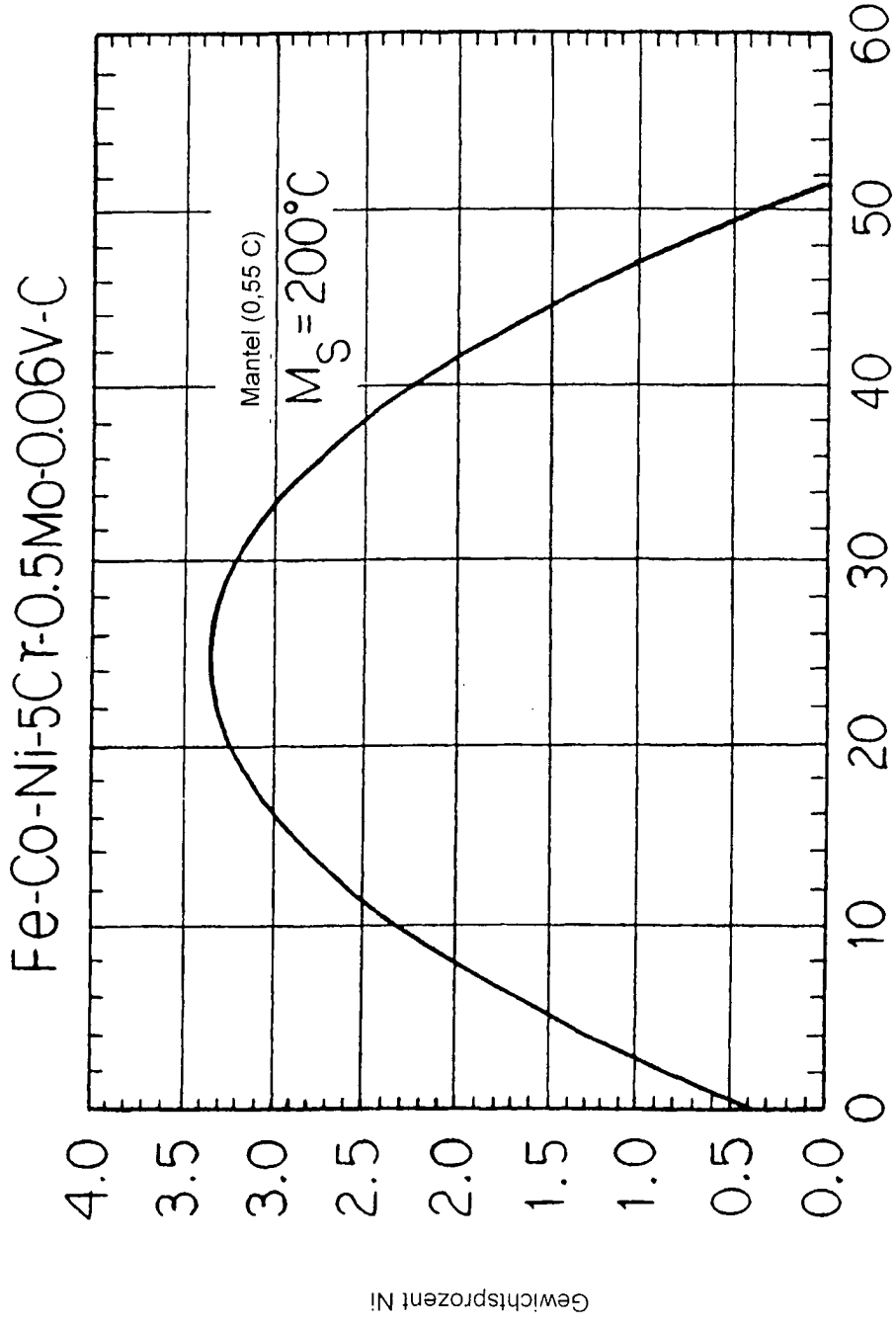

Leistungsfähigkeit/ Funktionen
Eigenschaften/ Verhalten
Struktur/ Zusammensetzung
Verarbeitung/ Herstellung
Ermüdungs-beständigkiet
Schmierfähigkeit
Abnutzungs-beständigkeit
Bruch-beständigkeit
Spannungs-verteilung
Benetzbarkeit
Reibungs-koeffizient
Zwischenflächen-festigkeit
Härte
Dispersions-stabilität
Modulus
Zähigkeit
Zahnrad-/Getriebe-geometrie
Beschichtungsoberfläche
Beschichtung
Mikrostruktur
Restspannung
Grenzfläche Beschichtung/Substrat
Substratlegierung
Mantel
Dispersions-gradient
Restspannung
Kern
Matrix
Verfestigungs-dispersion
Kornverfeinerungs-dispersion
Ansammlung der Korngrenze
Mikroansammlung
Tempern/ Beschichten
gesteuerte Abkühlung
Aufkohlung/ Lösungsbehandlung
Pulvermetallurgie
Gießen
Maschine
Schmiede
Gussblock

FIG. 4



Berechnungen der M_s-Temperatur für die Mantelzusammensetzung des sekundär gehärteten Getriebestahls

FIG. 5

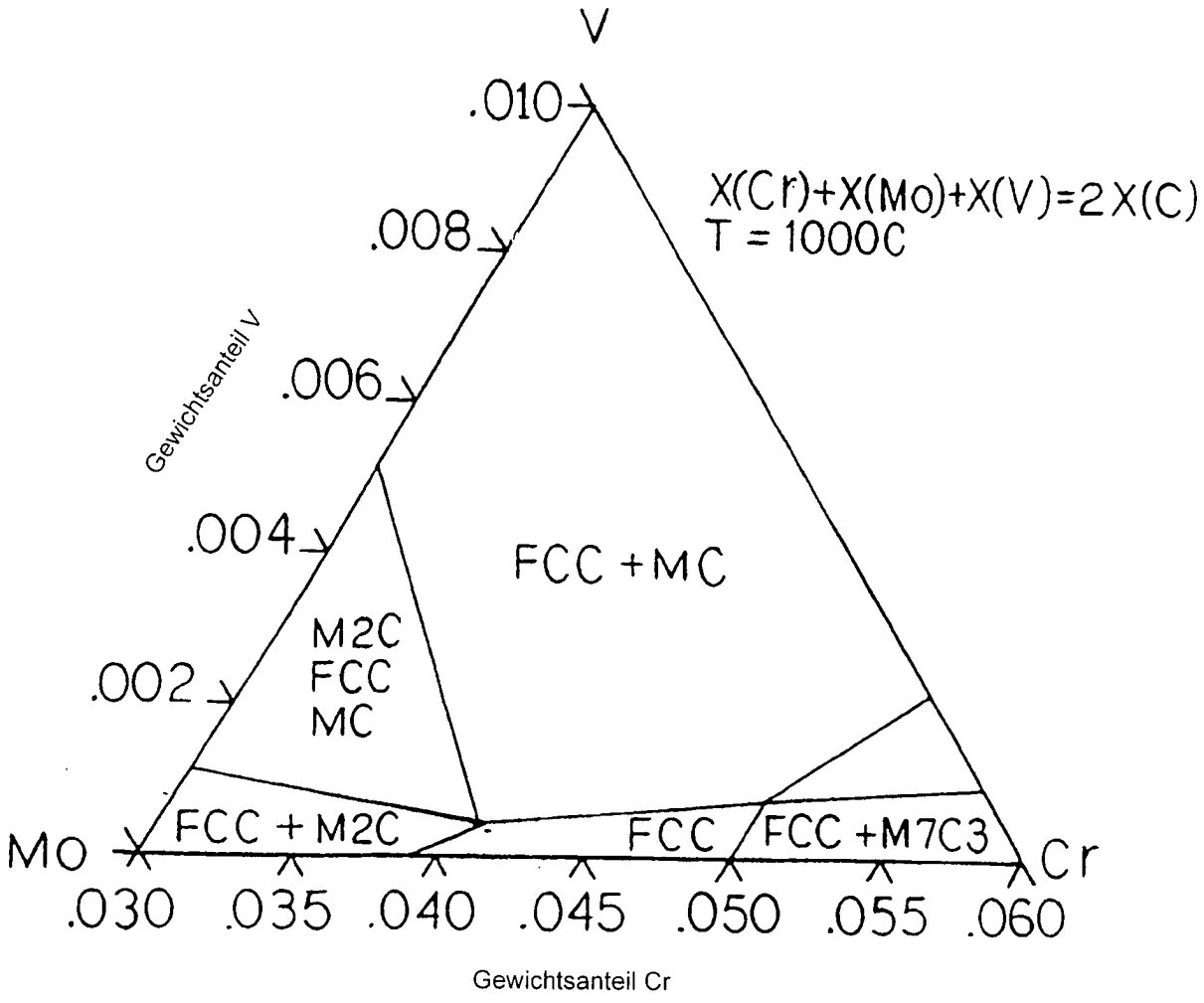


FIG. 6 Phasenfelder bei einer pseudo-ternären Darstellung als eine Funktion des Gehalts an Cr, Mo und V, wobei der C-Gehalt 0,55 Gewichtsprozent beträgt und die restliche Zusammensetzung von der Matrixzusammensetzung übernommen ist

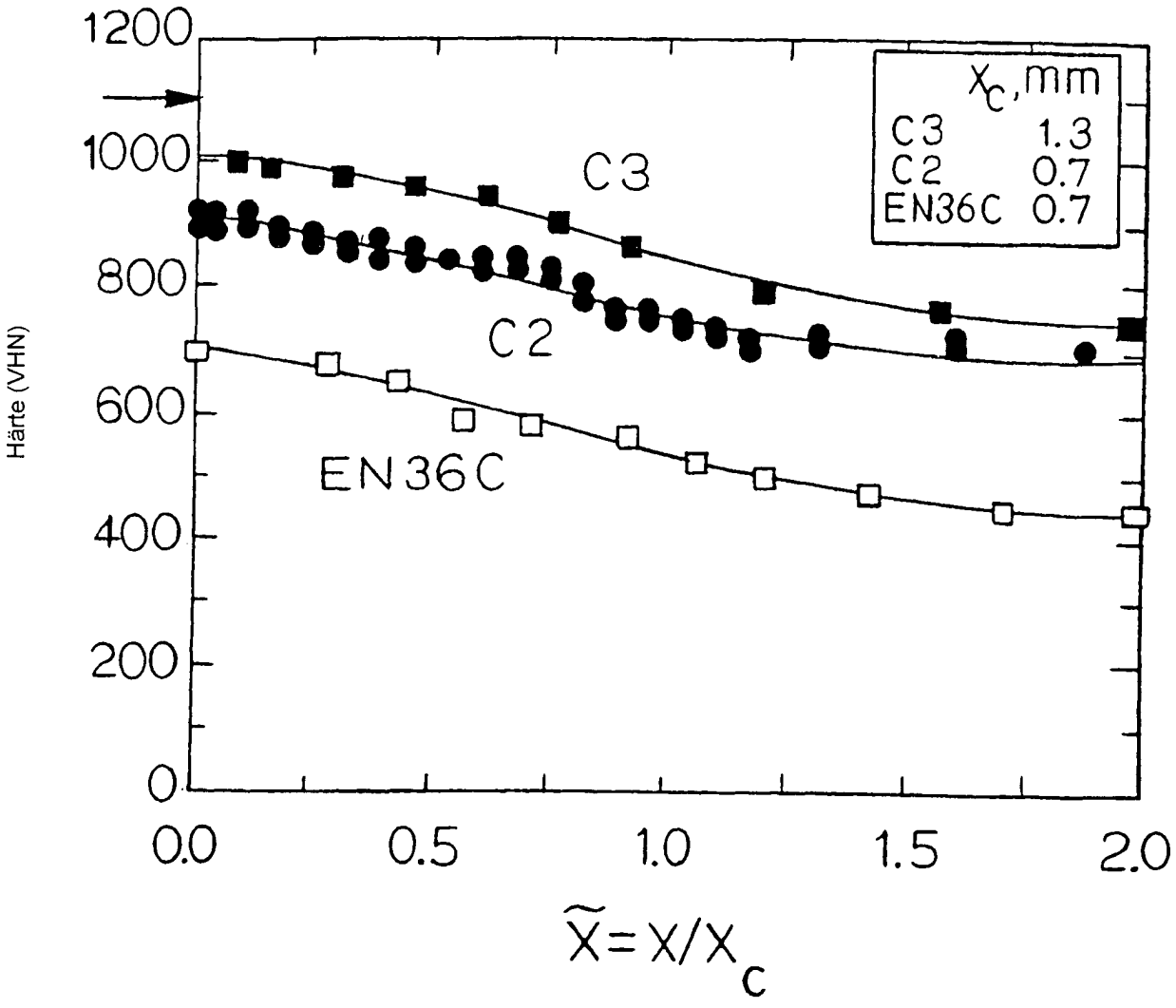

1200
1000
800
600
400
200
0
Härte (VHN)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
$\tilde{X}=X/X_c$
X_c,mm
C3 1.3
C2 0.7
EN36C 0.7
C3
C2
EN36C

FIG. 7

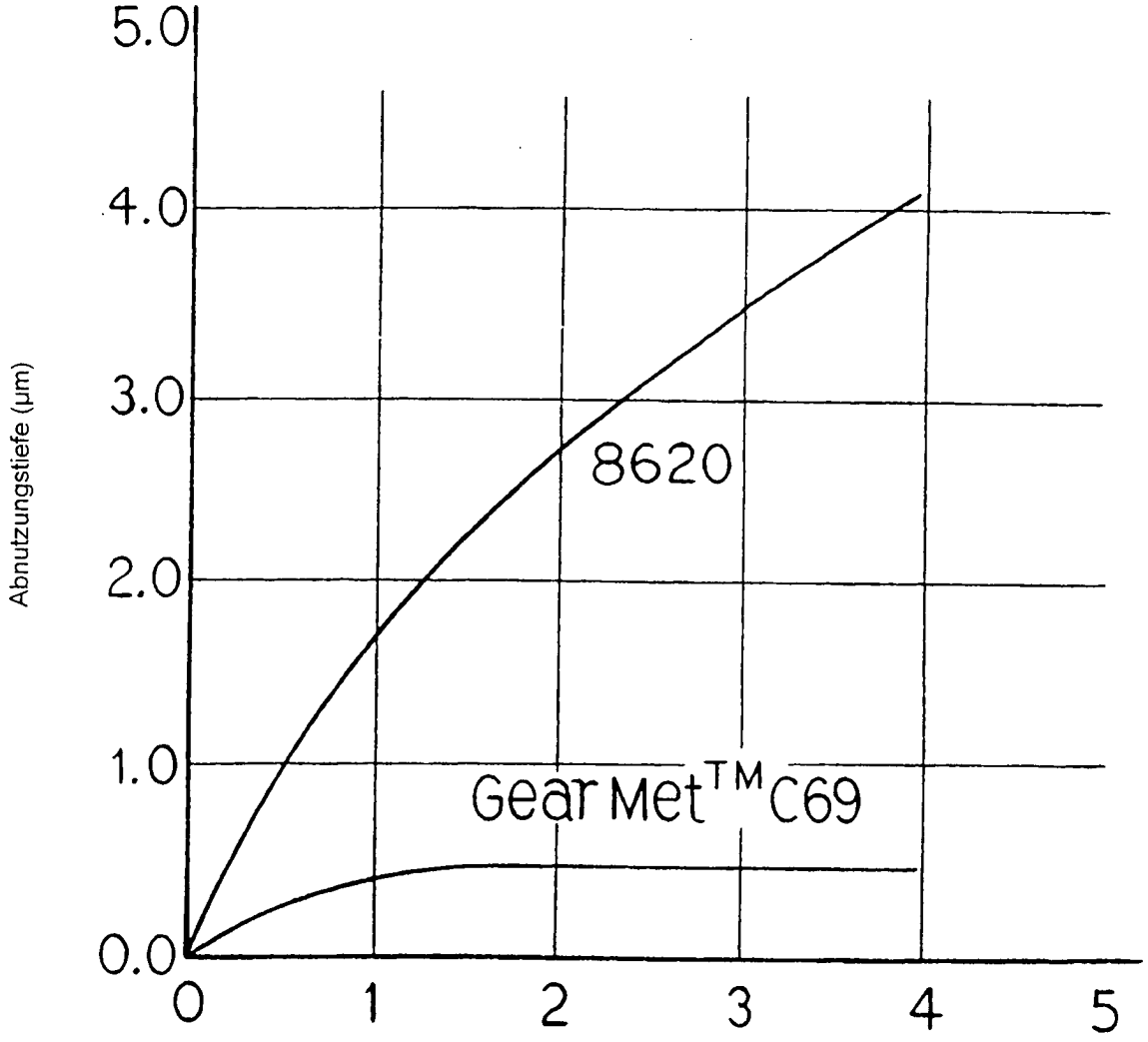


FIG. 8

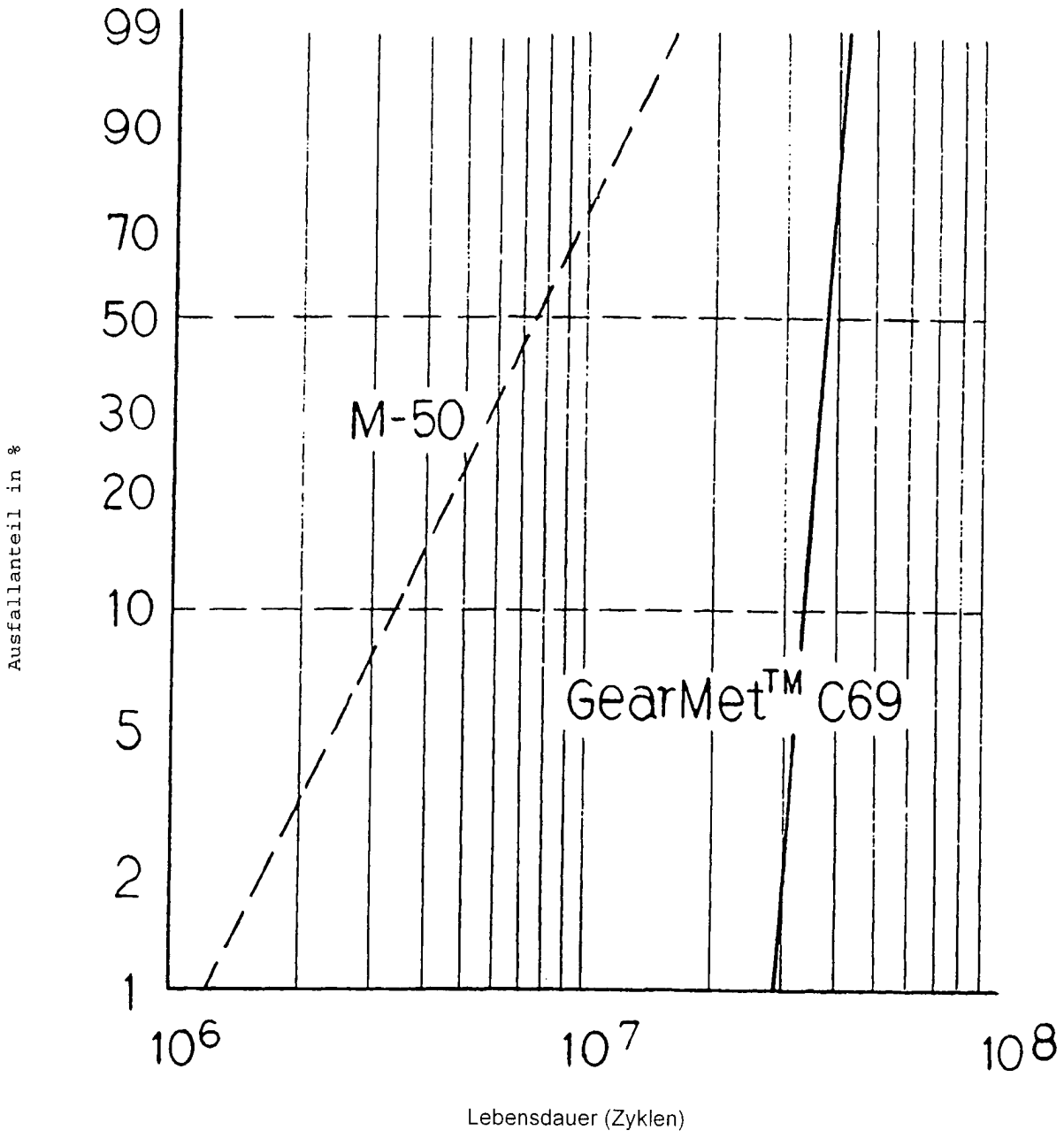

99
90
70
50
30
20
10
5
2
1
M-50
GearMet™ C69
10^6
10^7
10^8
Ausfallanteil in %
Lebensdauer (Zyklen)

FIG. 9