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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 306 609 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.08.94**

(51) Int. Cl.[5]: **C21D 8/00**

(21) Anmeldenummer: **88106438.0**

(22) Anmeldetag: **22.04.88**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endproduktes aus einphasigem, hochlegiertem martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung.**

(30) Priorität: **10.09.87 DE 3730379**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**15.03.89 Patentblatt 89/11**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**24.08.94 Patentblatt 94/34**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 011 152**

**STAHL-EISEN-LISTE, 6. Auflage, Teil 2.1, Seiten 108, 109; 1977 Verlag Stahleisen, Düsseldorf, DE, Werkstoff-Nr. 1.4914**

**A. PECKNER et al.: "HANDBOOK OF STAINLESS STEELS" Kapitel 6, Seiten 6-1 - 6-9,1977, McGraw-Hill Book Company, New York, US**

**The Making, Shaping and Treating of Steel, United States Steel, 9. Auflage, 1971, Seiten 1170-1171**

(73) Patentinhaber: **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH**
**Postfach 36 40**
**D-76050 Karlsruhe (DE)**

(72) Erfinder: **Wassilew, Christo**
**Kastanienweg 2**
**D-7513 Stutensee (DE)**
Erfinder: **Dafferner, Bernhard**
**Wendelinusstrasse 35**
**D-7520 Bruchsal 4 (DE)**

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).

EP 0 306 609 B1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endprodukts aus einphasigem, hochlegiertem, martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung gemäß dem Oberbegriff des ersten Patentanspruchs.

Für bestimmte, hochbeanspruchte Anlagenteile wird als Werkstoff hochlegierter martensitischer Chromstahl verwendet. Üblicherweise werden solche Halbzeuge oder Endprodukte durch Kalt- und/oder Warmverformung hergestellt, wobei nach Kaltverformungen von mehr als etwa 20 % eine Zwischenwärmebehandlung in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.

Als Zwischenwärmebehandlung wird eine Weichglühung bei Temperaturen von etwa 600 bis 800 °C und einer typischen Glühdauer von 1 bis 2 Stunden vorgenommen, wobei die Temperaturen und die Glühdauer von der Stahlsorte abhängt. Für den Stahl 1.4914 beispielsweise beträgt die Glühtemperatur der Zwischenwärmebehandlung 700 - 780 °C.

Durch die Zwischenwärmebehandlung wird die während des Walzens, Ziehens, Pilgerns oder Rundhämmerns entstehende Materialverfestigung abgebaut.

Die Abschlußwärmebehandlung der Halbzeuge oder Endprodukte aus martensitischen Stählen ist die Vergütungsbehandlung. Diese besteht aus der Austenitisierungsglühung (Härteglühung), an die sich eine Anlaßglühung, die zur Verbesserung der Zähigkeit führt, ausschließt. Die Austenisitisierungsglühung wird bei Temperaturen oberhalb der $A_{C1}$-Temperatur und einer typischen Glühdauer von 0,1 - 1 h vorgenommen.

Für den Stahl 1.4914 liegt beispielsweise die Temperatur der Austenitisierungsglühung bei 1075 °C und die Glühdauer bei 0,5 - 1 h. Die anschließende Anlaßglühung wird bei Temperaturen unterhalb der $A_{C1}$-Temperatur mit einer typischen Glühdauer von 1 - 2 h durchgeführt. Für den Stahl 1.4914 wird die Temperatur der Anlaßglühung je nach gewünschter Festigkeit und Zähigkeit des Halbzeugs oder Endprodukts bei Temperaturen zwischen etwa 580 und 780 °C gewählt. Die Dauer der Anlaßwärmebehandlung liegt bei 1 - 2 h.

Die Dauer der Wärmebehandlungen soll bei Platten mit einer Wandstärke über 10 mm bzw. bei Stangen mit einem Durchmesser von mehr als 15 mm um jeweils 1 - 2 Minuten pro zusätzlichem mm erhöht werden.

Nach jeder Wärmebehandlung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt an Luft mit einer minimalen Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min bei Austenitisierungsglühungen und von maximal 15 K/min bei Anlaß- und Weichglühungen.

Häufig treten bereits bei der Verarbeitung von hochlegierten martensitischen Stählen nach diesem Verfahren Rißbildungen durch Sprödbrucherscheinungen auf, die die weitere Verarbeitung in Frage stellen oder sogar völlig unmöglich machen. Solche Schäden können sich in manchen Fällen in hochbeanspruchten Anlagenteilen erst während der Beanspruchung bemerkbar machen und zu unvorhersehbaren Ausfällen führen.

Eine Untersuchung ergab, daß das Auftreten dieser Schäden nicht von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, sondern von der Art der Bearbeitung des Stahls abhängt. Selbst Halbzeuge oder Endprodukte, die aus derselben Charge stammten, weisen unterschiedliche mechanische Eigenschaften und eine unterschiedliche Neigung zur Sprödbruchrißbildung auf.

Weitere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß für diese Schäden der Gefügebestandteil δ-Ferrit verantwortlich ist, der sich häufig während der Verarbeitung des Stahls bildet.

Die Bildung dieser δ-Ferrit-Phase wird vor allem durch die Folge Kaltverformung/Zwischenglühung begünstigt. Die Neigung zur δ-Ferrit-Bildung nimmt mit der Zunahme der Zyklenanzahl bzw. des Kaltverformungsgrades zu. Dabei wird die Austenitisierungstemperatur, ab der die δ-Ferrit-Bildung einsetzt, erniedrigt.

Aus der EP-A 0 011 152 ist ein Verfahren zur Herstellung von Rohren aus einer Nickel/Chrom-Legierung bekannt, bei dem die Rohre kalt auf eine Länge von 6 bis 7,5 m gezogen und danach einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen werden. In der ersten Stufe werden die Rohre auf eine Temperatur von 650 bis 720 °C erwärmt; in der zweiten Stufe wird die Temperatur auf 815 bis 870 °C erhöht. Anschließend werden die Rohre kalt auf die endgültige Länge von ca. 26 m gezogen und einer abschließenden Wärmebehandlung unterzogen. Die abschließende Wärmebehandlung erfolgt bei ca. 925 °C und findet in einer Wasserstoffatmosphäre statt. Das Problem der Bildung von δ-Ferrit wird nicht erwähnt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Endprodukten zu schaffen, das die Bildung von δ-Ferrit während der Stahlbearbeitung ausschließt bzw. durch das das evtl. während der Stahlbearbeitung gebildete δ-Ferrit wieder aufgelöst wird, so daß ein beliebig hoher Verformungsgrad erreicht werden kann und nach Abschluß der Formgebungs- und Vergütungsbehandlung unabhängig von der Anzahl der Folgen Kaltverformung/Wärmebehandlung ein einphasiges δ-ferritfreies Material zur Verfügung steht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

a) vor den intermediären Weichglühungen und

b) nach Abschluß des Verformungsprozesses durch Warm- und/oder Kaltverformung vor der Vergütungsbehandlung

eine zusätzliche, als Stabilisierungsglühung bezeichnete Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb der $A_{C1}$-Temperatur, jedoch unterhalb der Austenitisierungstemperatur für den jeweiligen Stahl zur Erzielung eines δ-ferritfreien Gefüges durchgeführt wird.

Diese Stabilisierungsglühung wird vorzugsweise bei 950 °C in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt.

Die erfindungsgemäße, zusätzliche Stabilisierungsglühung vor den Zwischenwärmebehandlungen bzw. vor der Vergütungsbehandlung ist unerläßlich, wenn durch aufeinanderfolgende Kaltverformungsschritte, insbesondere durch Ziehen, Walzen, Pilgern oder Rundhämmern ein hoher Gesamtkaltverformungsgrad angestrebt wird, da sich sonst die Verarbeitbarkeit des Materials zunehmend verschlechtert und bei weiterer Verformung Schäden durch Rißbildung auftreten, die auf die erhöhte Sprödbruchneigung durch den gebildeten δ-Ferrit-Anteil zurückzuführen sind. Solche Schäden können jedoch auch erst am beanspruchten fertigen Produkt auftreten. Durch die zusätzliche Stabilisierungsglühung wird die Ursache der erhöhten Sprödbruchneigung, die Entstehung von δ-Ferrit während der Verarbeitung, wirksam beseitigt. Bereits gebildetes δ-Ferrit kann durch die Stabilisierungsglühung wieder aufgelöst werden. Bei vollständig oder hauptsächlich durch Warmverformung hergestellten Halbzeugen oder Endprodukten reicht eine vor der Vergütungsbehandlung durchgeführte Stabilisierungsglühung aus.

Wie Gefügebilder zeigen, ist es durch die zusätzliche Stabilisierungsglühung möglich, ein δ-Ferrit-freies und somit einphasiges Material zu erhalten; etwaige δ-Ferrit-Anteile, die sich während der Verformung gebildet haben, werden durch die Stabilisierungsglühung aufgelöst.

Die Erfindung wird anhand folgender Anwendungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Fertigung von nahtlosen Rohren durch Zieh- und Zwischenglühfolgen.

Fig. 1 zeigt ein Gefügebild eines nahtlosen Rohres aus dem 12 %-igen Chromstahl 1.4914, das durch mehrere Folgen von Zieh-Kaltverformungsvorgängen und Zwischenglühungen (780 °C, 1h) mit einem Gesamtverformungsgrad von etwa 70 % entstanden ist. Die Austenitisierungsglühung erfolgte bei 1075 °C (1/2h), die Anlaßglühung bei 750 °C (2h). Nach der Austenitisierungsglühung wurde durch Anblasen mit Argon ( 30 °C/min) abgekühlt; die Abkühlgeschwindigkeit nach der Anlaßglühung ist 15 °C/min. Aus der Fig. 1 erkennt man, daß das Gefüge dieses Rohres δ-Ferrit in erheblicher Menge enthält. Das Rohr wurde bei der weiteren Bearbeitung durch Rißbildung zerstört.
Die genaue Analyse der Rißbildung zeigte, daß die Risse an der Phasengrenze δ-Ferrit/Matrix entstehen.

Fig. 2 zeigt ein Gefügebild eines nahtlosen Rohres derselben Stahlzusammensetzung, das wie oben beschrieben bearbeitet wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß nach jeweils 20-25 %-iger Kaltumformung vor der Zwischenwärmebehandlung eine Stabilisierungsglühung bei 950 °C mit einer Dauer von 2h durchgeführt wurde. Ebenso wurde vor der abschließenden Vergütungsbehandlung eine Stabilisierungsglühung (950 ° C, 2h) durchgeführt. Nach den Stabilisierungsglühungen wurde durch Anblasen mit Argon abgekühlt.
Aus der Fig.2 ist deutlich zu erkennen, daß das Gefüge einphasig und δ-Ferrit frei ist.

Beispiel 2:

Fig. 3 zeigt ein Gefügebild einer 5,5 mm dicken Platte aus dem 12 %-igen Chromstahl 1.4914, die durch Walzen mit einem Gesamtkaltverformungsgrad von 75 % hergestellt wurde, wobei nach jeweils 25 % Kaltverformung eine Zwischenglühung erfolgte. Nach Erreichen eines Kaltverformungsgrades von 75 % wurde eine Vergütungsbehandlung durchgeführt. Die Bedingungen der Wärmebehandlungen entsprachen denen von Beispiel 1. Die δ-Ferrit-Anteile sind deutlich zu erkennen.

Fig. 4 zeigt ein Gefügebild einer Platte derselben Stahlsorte, die in derselben Weise hergestellt wurde, wobei jedoch vor jeder Zwischenglühung und vor der Vergütungsgehandlung eine Stabilisierungsglühung bei 950 ° C mit einer Glühdauer von 2 h (Abkühlung durch Anblasen mit Argon) durchgeführt wurde.
Aus Fig. 4 ist deutlich zu erkennen, daß das Gefüge einphasig und δ-Ferrit frei ist.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endprodukts aus einphasigem, hochlegiertem martensitischem Chromstahl durch einen oder mehrere aufeinanderfolgende Warm- und/oder Kaltverformungsschritte
   - mit intermediären Weichglühungen nach Kaltverformungen mit einem Kaltverformungsgrad von mehr als etwa 20% und
   - einer abschließenden Vergütungsbehandlung,

   dadurch gekennzeichnet, daß
   a) vor den intermediären Weichglühungen und

b) nach Abschluß des Verformungsprozesses durch Warm- und/oder Kaltverformung vor der Vergütungsbehandlung

eine zusätzliche, als Stabilisierungsglühung bezeichnete Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb der $A_{C1}$-Temperatur, jedoch unterhalb der Austenitisierungstemperatur für den jeweiligen Stahl zur Erzielung eines δ-ferritfreien Gefüges durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsglühung bei 950 °C in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühdauer der Stabilisierungsglühung in Abhängigkeit von der Stahlsorte mindestens 1/4 Stunde, vorzugsweise 2 Stunden, beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühdauer bei Platten mit einer Dicke von mehr als 10 mm bzw. bei Stangen mit einem Durchmesser von mehr als 15 mm jeweils um 1 - 2 Minuten pro mm größerer Materialstärke verlängert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung nach der Stabilisierungsglühung schneller als 30 K/min erfolgt.

## Claims

1. Method of producing a semi-finished or finished product from single-phase, high-alloyed, martensitic chromium steel by means of one or a plurality of successive hot- and/or cold-forming steps
   - with intermediary soft annealing processes after cold-forming processes with a degree of cold-forming of more than about 20 %, and
   - a final refining treatment,

   characterised in that,

   a) prior to the intermediary soft annealing processes, and

   b) after completion of the forming process by hot- and/or cold-forming prior to the refining treatment,

   an additional heat treatment, referred to as stabilising annealing, is effected at a temperature above the $A_{C1}$ temperature, but below the austenitising temperature for the particular steel to achieve a δ-ferrite-free structure.

2. Method according to claim 1, characterised in that the stabilising annealing is effected at 950 ° C in a vacuum, in an inert gas atmosphere or in a slightly reducing atmosphere.

3. Method according to claim 1, characterised in that the annealing time for the stabilising annealing process is at least 1/4 hour, preferably 2 hours, depending on the type of steel involved.

4. Method according to claim 3, characterised in that the annealing time for plates having a thickness of more than 10 mm, or respectively for rods having a diameter of more than 15 mm, is extended by 1 - 2 minutes per mm of greater material thickness.

5. Method according to claim 1, characterised in that the cooling process after the stabilising annealing process is effected more rapidly than 30 K/min.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un produit demi-fini ou produit fini à partir d'un acier martensitique au chrome, fortement allié et à une phase par une ou plusieurs étapes successives de déformation à froid et/ou à chaud:
   - avec des recuits intermédiaires par coalescence après des déformations à froid ayant un degré de formation à froid supérieur à environ 20 % et
   - un traitement de trempe et revenu final,

   caractérisé en que :

   a) avant les recuits intermédiaires de coalescence et

   b) après la fin du processus de déformation à froid et/ou à chaud avant le traitement de trempe et de revenu,

   on réalise pour l'obtention d'une structure sans ferrite δ un traitement à chaud supplémentaire, désigné comme traitement de stabilisation à une température supérieure à la température $A_{C1}$, toutefois inférieure à la température de formation d'austénite pour l'acier correspondant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé :
   - en ce que le recuit de stabilisation est conduit à 950 °C sous vide, en atmosphère de gaz inerte ou légèrement réductrice.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérise :
   - en ce que la durée du recuit de stabilisation se détermine en fonction de la nuance d'acier et se monte à au moins 1/4 d'heure, de préférence à 2 heures.

**4.** Procédé selon la revendication 3, caractérise :
- en ce que la durée de recuit pour des plaques d'épaisseur supérieure à 10 mm ou pour des barres de diamètre supérieur à 15 mm est allongée de 1-2 minutes par mm d'augmentation d'épaisseur du matériau.

**5.** Procédé selon la revendication 1, caractérise :
- en ce que le refroidissement après le recuit de stabilisation se déroule à une vitesse de plus de 30 K/mm.

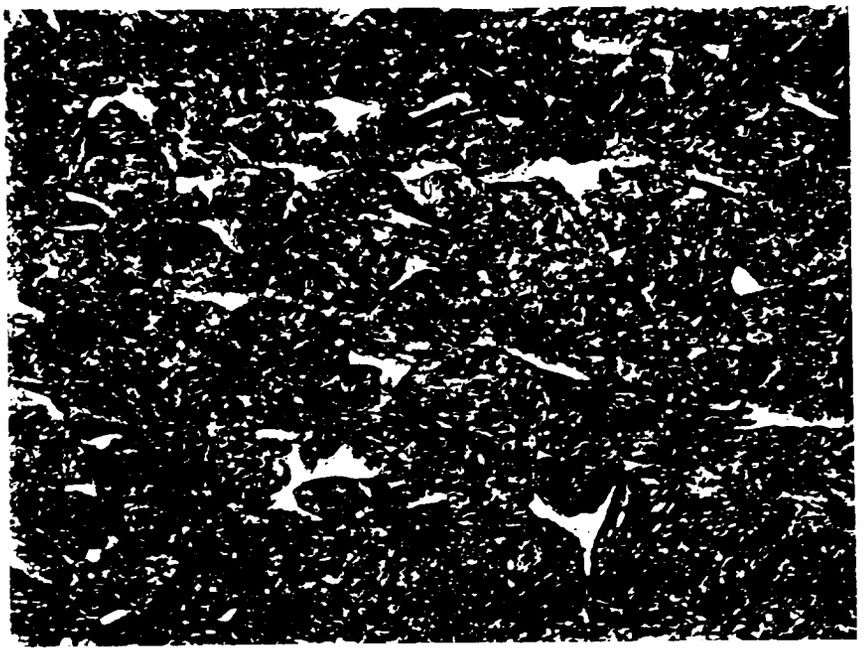


Fig.1



Fig.2

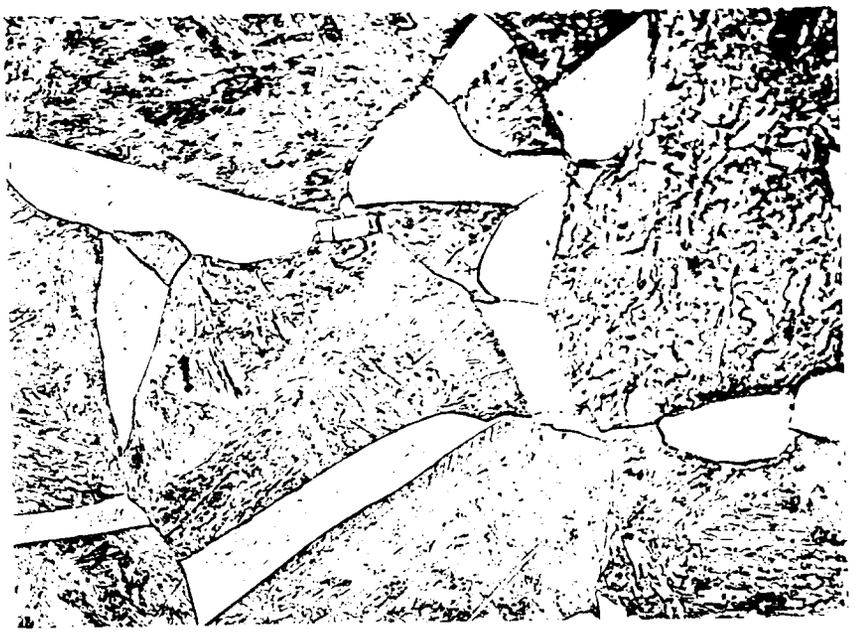


Fig. 3

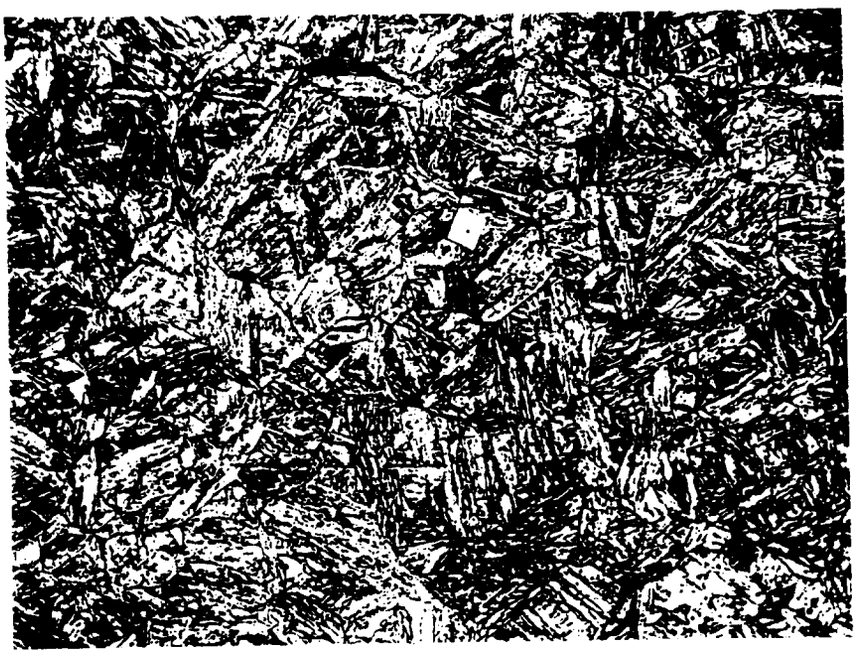


Fig.4