

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88114729.2**

51 Int. Cl.4: **C22C 38/52 , C22C 38/58**

22 Anmeldetag: **09.09.88**

30 Priorität: **31.10.87 DE 3736965**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.89 Patentblatt 89/19**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Fried. Krupp Gesellschaft mit  
beschränkter Haftung  
Altendorfer Strasse 103  
D-4300 Essen 1(DE)**

72 Erfinder: **Dahlmann, Peter, Dr.  
Am Hagenbusch 17  
D-4300 Essen 15(DE)**  
Erfinder: **Jachowski, Johannes  
Düsseldorfer Strasse 152 d  
D-4100 Duisburg 46(DE)**  
Erfinder: **Pant, Paul  
Friedrichstrasse 21  
D-4300 Essen 1(DE)**  
Erfinder: **Stein, Gerald  
Kamperfeld 12A  
D-4300 Essen 1(DE)**

54 **Hochfeste stickstoffhaltige vollaustenitische Kobaltstähle mit 0,2-Dehngrenzen oberhalb von 600 N/mm<sup>2</sup>.**

57 **Hochfester stickstoffhaltiger vollaustenitischer Kobaltstahl mit einem R<sub>p0,2</sub>-Dehngrenzenwert oberhalb 600 N/mm<sup>2</sup>, dadurch hergestellt, daß in einem vollaustenitischen Chrom-Nickel-Stahl, dessen Stickstoffgehalt mindestens 50 % oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei Normaldruck liegt, das Legierungselement Nickel ganz oder teilweise durch das Legierungselement Kobalt substituiert wird, der Stahl anschließend bei einer Temperatur von 1050 °C bis 1200 °C einer Lösungsglühung unterzogen und dann in Wasser abgeschreckt wird.**

**EP 0 314 901 A2**

**Hochfeste stickstoffhaltige vollaustenitische Kobaltstähle mit 0,2-Dehngrenzen oberhalb 600 N/mm<sup>2</sup>**

Die Erfindung betrifft hochfeste vollaustenitische Chrom-Nickel-Stähle mit mindestens 50 % oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei Normaldruck liegenden Stickstoffgehalten, die bei 1050 °C bis 1200 °C einer Lösungsglühung unterzogen und anschließend in Wasser abgeschreckt werden.

5 In den letzten Jahren sind die Anforderungen an Bauteile aus austenitischen Chrom-Nickel-Stählen, besonders im Bereich der Energietechnik und der chemischen Industrie, stark angestiegen. Man ist deshalb seit langem bemüht, die Dehngrenzenwerte solcher Stähle auf mehr als 600 N/mm<sup>2</sup> zu erhöhen.

Es ist bekannt, daß Stickstoff in hochlegierten austenitischen Chrom-Nickel-Stählen den Drehgrenzenwert  $R_{p0,2}$  erheblich verbessert. Beim Erschmelzen solcher Stähle unter Normaldruck darf der Schmelze  
10 jedoch nicht mehr Stickstoff zugeführt werden, als es der Stickstofflöslichkeitsgrenze des jeweiligen Stahles bei Normaldruck entspricht. Andernfalls kommt es zur Ausbildung von Gasblasen im erstarrten Block. Die Stickstofflöslichkeitsgrenze ist von dem Gehalt des Stahles an bestimmten Legierungselementen, die die Stickstofflöslichkeit erhöhen (z.B. Chrom, Mangan, Molybdän) bzw. erniedrigen (z.B. Nickel), abhängig.

Einer der bekanntesten Stähle, in welchen durch Abstimmung der chemischen Zusammensetzung bei  
15 Normaldruck hohe Stickstoffgehalte eingebracht werden, ist der Chrom-Nickel-Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.3964 (Stahl-Eisen-Liste, 7. Auflage, Seite 88/89). Bei der Richtanalyse 0,05 Gew.-% Kohlenstoff, 1 Gew.-% Silizium, 6 Gew.-% Mangan, 21 Gew.-% Chrom, 3,5 Gew.-% Molybdän, 17 Gew.-% Nickel, 0,35 Gew.-% Stickstoff, Rest Eisen werden nach Lösungsglühen bei 1100 °C und anschließendem Abschrecken in  
20 Wasser Dehngrenzenwerte  $R_{p0,2}$  von ca. 430 N/mm<sup>2</sup> erzielt. Im Vergleich dazu weisen stickstofffreie austenitische Chrom-Nickel-Stähle dieses Legierungstyps nur Dehngrenzenwerte  $R_{p0,2}$  270 N/mm<sup>2</sup> auf.

Mit Hilfe eines in der DE-PS 2 924 415 beschriebenen Verfahrens können beim Elektroschlackeu-  
schmelzen unter Überdruck in hochlegierten Stählen durch Zugabe von stickstoffhaltigem Silizium-Nitrid reproduzierbar Stickstoffgehalte eingestellt werden, die weit oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei  
25 Normaldruck liegen. Ohne merkliche Verringerung der Zähigkeitswerte werden dadurch z. B. in austenitischen Stählen mit chemischen Zusammensetzungen ähnlich jenen des Stahles 1.3964 durch Einstellung von Stickstoffgehalten > 0,75 Gew.-% die  $R_{p0,2}$  Dehngrenzen auf Werte oberhalb von 600 N/mm<sup>2</sup> angehoben. Darüber hinaus werden das Langzeitverhalten bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen sowie die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle herausragend verbessert.

Für eine noch deutlichere Erhöhung der Dehngrenzenwerte  $R_{p0,2}$  auf mehr als 700 N/mm<sup>2</sup> ist in Chrom-  
30 Nickel-Stählen die Einstellung von Stickstoffgehalten oberhalb von 0,85 Gew.-% erforderlich. Hierzu müssen jedoch große Mengen an Siliziumnitrid beim Umschmelzen in die Schlacke eingebracht werden. Aus der Praxis des Elektroschlackeu-schmelzens ist bekannt, daß mit steigenden Mengen an Legierungszusätzen in die Schlacke erhebliche qualitative und wirtschaftliche Nachteile für das Produkt entstehen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, austenitische Chrom-Nickel-Stähle anzugeben, die  
35 in Gegenwart von Stickstoffgehalten, die mindestens 50% oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei Normaldruck liegen, Dehngrenzenwerte von mehr als 600 N/mm<sup>2</sup> aufweisen und deren Stickstoffgehalt im Bereich oberhalb des genannten Mindestgehalts möglichst gering ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß austenitische Chrom-Nickel-Stähle mit minde-  
40 stens 50 % oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei Normaldruck liegenden Stickstoffgehalten, die bei 1050 °C bis 1200 °C einer Lösungsglühung unterzogen und anschließend in Wasser abgeschreckt werden, bei einem Stickstoffgehalt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% einen Kobaltgehalt von 6 bis 12 Gew.-% aufweisen mit der Maßgabe, daß der Nickelgehalt geringer als 5 Gew.-% ist. Derartige Chrom-Nickel-Stähle weisen dadurch, daß das Legierungselement Nickel in den angegebenen Gehaltsgrenzen durch das Legierungselement Kobalt substituiert wird, wesentliche höhere Dehngrenzenwerte  $R_{p0,2}$  auf als kobaltfreie austenitische  
45 Chrom-Nickel-Stähle im gleichen Wärmebehandlungszustand und mit gleichem Stickstoffgehalt.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Tabellen 1 und 2 sowie die Fig. 1 zeigen hierzu:

Tabelle 1	den Vergleich der mechanischen Eigenschaften eines Chrom-Nickel-Stahles und eines Chrom-Nickel-Kobalt-Stahles mit Stickstoffgehalten größer als 0,5 Gew.-%,
Tabelle 2	den Vergleich der mechanischen Eigenschaften eines Chrom-Nickel-Stahles und eines Chrom-Nickel-Kobalt-Stahles mit Stickstoffgehalten größer als 0,7 Gew.-%,
Fig. 1	die Abhängigkeit der Dehngrenzenwerte $R_{p0,2}$ vom Stickstoffgehalt des Stahles für verschiedene Kobalt- und Nickelstähle.

Die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Stähle wurden mit Hilfe des Druckelektroschlackeumschmelzverfahrens hergestellt. Während des Umschmelzens wurde den Stählen zur Einstellung des gewünschten Stickstoffgehaltes kontinuierlich Silizium-Nitrid unter Überdruck zugesetzt. Die Stähle wurden anschließend einem Lösungsglühen bei 1150 °C unterzogen und dann in Wasser abgeschreckt.

Bei dem in Tabelle 1 angegebenen Chrom-Nickel-Stahl (mit der Bezeichnung Ni-Stahl) beträgt die Stickstofflöslichkeitsgrenze bei 1 bar und 1600 °C 0,27 Gew.-%. Durch das Elektroschlackeumschmelzen unter Überdruck konnte ein Stickstoffgehalt von 0,56 Gew.-% eingestellt werden. Der Stickstoffgehalt liegt somit um mehr als 50% oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze. Der Dehngrenzenwert  $R_{p0,2}$  des Stahls beträgt 510 N/mm<sup>2</sup>.

Bei dem unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten, nur 0,43 Gew.-% Nickel enthaltenden Chrom-Kobalt-Stahl (mit der Bezeichnung Co-Stahl), der den gleichen Stickstoffgehalt (0,56 Gew.-%) aufweist und dessen Stickstofflöslichkeitsgrenze (0,22 Gew.-% bei 1 bar 1600 °C) ebenfalls um mehr als 50% überschritten wurde, beträgt der Dehngrenzenwert  $R_{p0,2}$  630 N/mm<sup>2</sup>: Er liegt also um mehr als 100 N/mm<sup>2</sup> höher als derjenige des vergleichbaren Chrom-Nickel-Stahls.

Bei dem in Tabelle 2 angegebenen Chrom-Nickel-Stahl (Ni-Stahl) beträgt der Stickstoffgehalt 0,79 Gew.-%. Die Stickstofflöslichkeitsgrenze dieses Stahls liegt bei 0,33 Gew.-% (1 bar und 1600 °C) und wurde somit um mehr als 50% überschritten. Der Stahl besitzt einen Dehngrenzenwert von 640 N/mm<sup>2</sup>. Ein Chrom-Kobalt-Stahl (Co-Stahl) mit einem Nickelgehalt von 0,52 Gew.-% und etwa gleich großem Stickstoffgehalt (0,78 Gew.-%), bei dem die Stickstofflöslichkeitsgrenze (0,24 Gew.-% bei 1 bar 1600 °C) ebenfalls um mehr als 50% überschritten wurde, weist dagegen einen Dehngrenzenwert von 755 N/mm<sup>2</sup> auf. Auch bei diesem Stahl ist der Dehngrenzenwert durch die erfindungsgemäße Substitution des Legierungselementes Nickel durch Kobalt um etwa 100 N/mm<sup>2</sup> erhöht.

In Fig. 1 sind Dehngrenzenwerte  $R_{p0,2}$  für verschiedene Kobalt- und Nickel-Stähle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt des Stahls dargestellt. Aus dieser Übersicht, wie auch aus den Ausführungsbeispielen, geht hervor, daß die kobalthaltigen Stähle bei ungefähr gleichem Stickstoffgehalt um mehr als 100 N/mm<sup>2</sup> höhere Dehngrenzenwerte aufweisen als die nickelhaltigen, kobaltfreien Stähle.

Unter "Stickstofflöslichkeit bei Normaldruck" ( $[\%N]_{Fe}^{X,Y \dots}$ ) wird der Stickstoffgehalt des Stahles verstanden, der entsprechend der Formel

$$[\%N]_{Fe}^{X,Y \dots} = \frac{[\%N]_{Fe}}{f_N^{X,Y \dots}}$$

aus der Stickstofflöslichkeit des reinen Eisens ( $[\%N]_{Fe}$ ) und dem Wechselwirkungskoeffizienten ( $f_N^{X,Y \dots}$ ) der Mehrstofflegierung berechnet wird. Für die Berechnung wurden Daten verwendet, die bei einer Temperatur von 1600 °C und einem Druck von 1 bar experimentell ermittelt wurden. Die Werte wurden der Datensammlung von Gmelin-Durrer (Bd. 5, S. 159a/160a, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978) entnommen.

Tabelle 1

	chemische Zusammensetzung in %										Stickstofflöslichkeitsgrenze bei 1 bar und 1600 °C	mechanische Eigenschaften					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	N	R N/mm <sup>2</sup>		R N/mm <sup>2</sup>	A <sub>5</sub> %	Z %	a J	E-Modul • 10 <sup>5</sup>	
Ni-Stahl	0,05	0,70	3,37	20,40	15,70	----	3,06	0,15	0,56		0,27	510	910	52	70	180	1,8
Co-Stahl	0,06	1,05	2,62	17,95	0,43	11,30	3,70	0,18	0,56		0,22	630	1050	51	70	150	2,16

**Wärmebehandlung: 1150 °C/H<sub>2</sub>O**

Tabelle 2

	chemische Zusammensetzung in %										Stickstofflöslichkeitsgrenze		mechanische Eigenschaften					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	N	bei 1 bar und 1600 °C	R N/mm <sup>2</sup>	R N/mm <sup>2</sup>	A <sub>5</sub> %	Z %	a	J	E-Modul • 10 <sup>5</sup>	
Ni-Stahl	0,05	1,75	4,75	20,80	7,2	---	2,8	0,27	0,79	0,33	640	1070	42	72	114	2,01		
Co-Stahl	0,03	1,82	3,05	19,02	0,52	7,5	2,5	0,12	0,78	0,24	755	1180	39	65	110	2,18		

Wärmebehandlung: 1150 °C/H<sub>2</sub>O

**Ansprüche**

5

1. Hochfeste vollaustenitische Chrom-Nickel-Stähle mit mindestens 50 % oberhalb der Stickstofflöslichkeitsgrenze bei Normaldruck liegendem Stickstoffgehalt, die bei 1050 °C bis 1200 °C einer Lösungsglü-  
hung unterzogen und anschließend in Wasser abgeschreckt werden,  
**dadurch gekennzeichnet,**

10 daß sie bei einem Stickstoffgehalt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% einen Kobaltgehalt von 6 bis 12 Gew.-% aufweisen mit der Maßgabe, daß der Nickelgehalt geringer als 5 Gew.-% ist.

2. Hochfeste vollaustenitische Chrom-Nickel-Stähle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Nickelgehalt zwischen 0,2 und 3 Gew.-% liegt.

15 3. Hochfeste vollaustenitische Chrom-Nickel-Stähle nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Legierungsbestandteile 0,01 bis 0,1 Gew.-% Kohlenstoff, 0,5 bis 2 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 8 Gew.-% Mangan, 15 bis 25 Gew.-% Chrom, 0,5 bis 5 Gew.-% Molybdän, 0 bis 0,5 Gew.-% Niob, 0 bis 0,5 Gew.-% Vanadium, 0 bis 3 Gew.-% Wolfram, 0 bis 0,2 Gew.-% Cerium, 0 bis 0,1 Gew.-% Bor, 0 bis 0,5 Gew.-% Tantal, 0 bis 0,5 Gew.-% Titan, Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen enthalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

