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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 432 434 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.09.94**

(51) Int. Cl.5: **C22C 38/38**, C22C 33/02

(21) Anmeldenummer: **90120990.8**

(22) Anmeldetag: **02.11.90**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen aus einem vollaustenitischen Cr-Mn-Stahl.**

(30) Priorität: **07.12.89 DE 3940438**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.91 Patentblatt 91/25

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 249 117
FR-A- 2 493 344
US-A- 2 745 740
US-A- 2 783 169
US-A- 3 936 297

(73) Patentinhaber: **VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE GMBH**
Alleestrasse 70
D-44793 Bochum (DE)

(72) Erfinder: **Stein, Gerald**
Kamperfeld 12 a
W-4300 Essen 1 (DE)
Erfinder: **Speidel, Marcus O.**
Seilersgrabenweg 6
CH-5413 Birnenstorf (CH)
Erfinder: **Uggowitzer, Peter**
Widenospen 31
CH-8913 Ottenbach (CH)
Erfinder: **Menzel, Joachim**
Weidenbruch 58
W-4300 Essen1 (DE)
Erfinder: **Wagner, Manfred**
Bergmannstrasse 33
W-4690 Herne 2 (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**
Postfach 33 02 29
D-40435 Düsseldorf (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 0 432 434 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen, insbesondere Bolzen, Schrauben, Nägel oder von Drahtseilen mit einer Streckgrenze von mindestens 1800 N/mm^2.

Die AT-PS 337 235 betrifft einen austenitischen rostfreien Stahl, bestehend aus

10 bis 30 % Chrom
15 bis 45 % Mangan
0,85 bis 3 % Stickstoff
0,015 bis 1 % Kohlenstoff
0,19 bis 2 % Silizium
Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Dieser Stahl eignet sich besonders vorteilhaft für hochbeanspruchte Halterungen, im Motor-Generatorbau, für Unterseekabel und zur Herstellung von Pumpengehäusen. Der Stahl kann im vollaustenitischen Zustand Streckgrenzenwerte bis 1600 N/mm^2 erreichen, wenn er bis 50 % kaltreduziert wird.

Voraussetzung für das Erreichen solch hoher Streckgrenzenwerte ist jedoch, daß der Stahl nach einer in der AT-PS festgelegten Formel Chromgehalte von 15 bis 27 % sowie Mangangehalte von 21 bis 30 % aufweist. Da der Stahl bei Atmosphärendruck erschmolzen wird, sind die hohen Gehalte an Chrom und Mangan erforderlich, um die Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs im Stahl bei Zugabe von Stickstoffträgern entsprechend zu erhöhen. Der nach der AT-PS erschmolzene austenitische stickstoffhaltige Stahl zeichnet sich zwar durch eine geringe Porosität aus. Es hat sich jedoch gezeigt, daß ein solcher Stahl nicht durch Kaltreduzieren mit Verformungsgraden oberhalb 50 % auf über 1600 N/mm^2 liegende Streckgrenzenwerte gebracht werden kann. Versuche haben ergeben, daß bei höheren Kaltreduktionsgraden, beispielsweise beim Ziehen von Vormaterial zu dünnen Drahtquerschnitten, das Material bricht. Außerdem wurde Porosität im Mikrobereich beobachtet. Abgesehen von diesen metallurgischen Schwierigkeiten ist ein solcher Stahl für den großtechnischen Einsatz infolge seiner hohen Chrom- und Mangangehalte sehr teuer.

Wie in der AT-PS weiterhin ausgeführt, ist es zwar möglich, die nachteilige Porosität durch ein Erschmelzen der hier in Rede stehenden Chrom-Mangan-Stickstoff-Stähle unter erhöhtem Druck weitgehend zu verhindern. Bei diesen bekannten Verfahren können jedoch nur Maximalstickstoffgehalte von 0,8 Gew.-% erzielt werden. Diese Stickstoffgehalte reichen jedoch nicht aus, um Festigkeitswerte größer 1600 N/mm^2 zu erzielen.

Weiterhin ist es aus der AT-PS 266 900 bekannt, austenitische Stähle mit 0,02 bis 0,55 % C, bis 2 % Si, bis 20 % Mn, 0 bis 30 % Cr, 0 bis 25 % Ni, 0 bis 5 % Mo und/oder V und mehr als 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1,4 % Stickstoff, die in Stickstoffatmosphäre unter Druck erschmolzen wurden, zur Herstellung von bewegten, insbesondere schwingend beanspruchten Maschinenteilen zu verwenden.

Diese bekannten Stähle sollen im abgeschreckten Zustand Dauerfestigkeiten bis 100 kp/mm^2 erreichen.

Nach dem aus der EP-A-0 249 117 bekannten Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigem austenitischen Stahl aus 0.4 % C, 12-20 % Cr, 13-25 % Mn, 0.3-1 % N, 2 % Si, Rest Eisen und Verunreinigungen werden vornehmlich Halteringe für einen Generator erzeugt. Unter anderem kann die Erzeugung das Herstellen von Blöcken nach dem Elektro-Schlacke-Umschmelzen unter erhöhtem Druck mit Zugabe von Stickstoffträgern oder Einleiten von Stickstoffgas umfassen, ferner das Schmieden und Lösungsglühen. Danach schließt sich ein Abschrecken in Wasser und eine einachsige Kaltverarbeitung an. Ein Spannungsfreiglühen bei 350 °C für 2 Stunden schließt das Erzeugungsverfahren des Ausgangsmaterials für die Erzeugung der Ringe ab. Die genannte Schrift offenbart, daß hochchrom-, mangan- und stickstoffhaltige Stähle ausgezeichnete Spaltkorrosionsbeständigkeit aufweisen. Über die erzielbaren Festigkeitswerte ist dieser Schrift allerdings nichts zu entnehmen. Generell weiß der Fachmann, z.B. aus der FR-A-2 493 344, daß z.B. bei nicht-magnetischen Kappenringen auch hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften gestellt werden. Allerdings wird hier nicht gesagt, wie man dieses Ziel erreicht.

Aufgabe der Erfindung ist die Erzeugung hochfester korrosionsbeständiger Verbindungselemente. Dabei sollen sich die Stähle der erfindungsgemäßen Art nahezu unbegrenzt kaltverformen lassen. Sie sollen dazu von relativ hohen Ausgangsquerschnitten bis zu dünnsten Abmessungen ohne Bruchgefahr heruntergearbeitet werden können.

Es hat sich gezeigt, daß die Analyseneinstellung im beanspruchten Bereich in Verbindung mit dem an sich bekannten Druckelektroschlackeumschmelzverfahren und der nach dem Kaltumformen erfolgenden Auslagerung zu höchsten Streckgrenzenwerten über 1800 N/mm^2 führt. Dabei ist der Stahl gleichzeitig auch porenfrei. Verformungsgrade (= Ausgangsquerschnitt-Endquerschnitt:Ausgangsquerschnittx100 %) bis 90 % sind möglich, weil die hohen Streckgrenzenwerte erst nach dem abschließenden Auslagern erzielt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gemaß Anspruch 1 lassen sich die geforderten Streckgrenzenwerte von größer 1800 N/mm^2 mit Sicherheit erreichen, insbesondere durch das erfindungsgemäß vorgese-

hene Auslagern des mit höchsten Querschnittsabnahmen vorverformten Endprodukts bei Temperaturen von 300 bis 500 °C für eine dem Querschnitt angepaßte Zeit von 20 Minuten bis 5 Stunden. Diese Auslagerungsbehandlung bedingt eine Umordnung der bei den vorherigen Kaltverformungsvorgängen gebildeten Versetzungen innerhalb des Stahls, und zwar ohne Änderung der sog. Versetzungsdichte, die letztendlich für die hohe Festigkeit dieser Stähle verantwortlich ist. Beim späteren Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Stähle als Verbindungselemente, wie Bolzen, Schrauben, Nägel oder als Drahtseile, bedingt die so geschaffene innere Struktur der Stähle, daß zur weiteren Verformung sehr hohe innere Spannungen aufgewendet werden müssen. Das bedeutet aber, daß die Stähle bei ihrem späteren Einsatz höchsten Belastungen gewachsen sind.

Eine eigenständige Variante zur Lösung des erfindungsgemäßen Problems besteht in dem Einsatz von Pulver anstelle eines Gußprodukts als Ausgangsmaterial gemäß Anspruch 2. Das Metallpulver wird durch heißisostatisches Verpressen zu einem Vorblock geformt, der dann zu einem Vorprodukt von 5 bis 150 mm Durchmesser umgeschmiedet und/oder ausgewalzt wird, das Vorprodukt dann mit einer Querschnittsabnahme von mindestens 60 % zu einem Endprodukt mit 0,5 bis 90 mm Durchmesser kaltverformt wird und anschließend das Endprodukt bei Temperaturen von 300 bis 500 °C für eine Zeit von 20 Minuten bis 5 Stunden ausgelagert wird.

Die abhängigen Ansprüche 3 bis 6 betreffen bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2.

Die Herstellung des Stahls auf pulvermetallurgischem Wege bietet eine ausgezeichnete Garantie für einen hervorragenden Reinheitsgrad und das Nichtvorliegen von Porosität.

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Bolzen, Schrauben, Nägel, sowie Drahtseile, erzeugt.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung erläutert.

In einem Druckelektroschlackeumschmelzofen wurde eine Elektrode der folgenden Zusammensetzung (in Masse-%)

Kohlenstoff	0,06 %
Silizium	0,41 %
Mangan	19,43 %
Phosphor	0,012 %
Schwefel	0,008 %
Chrom	18,25 %
Molybdän	0,81 %
Nickel	0,37 %
Rest Eisen, abgeschmolzen und gleichzeitig durch Zugabe von stickstoffhaltigen Materialien auf einen Stickstoffgehalt von 0,88 % eingestellt.	

Der im Druckelektroschlackeumschmelzofen erstarrte Stahlblock mit der obigen Gesamtanalyse wurde dann durch Schmieden und Walzen auf einen Querschnitt von 7 mm Durchmesser gebracht. In 8 Zügen wurde der Durchmesser von 7 mm auf 3 mm kaltgezogen. Dies entspricht einer Gesamtverformung von 82 % (ca. 10 % Kaltverformung pro Zug).

Nach einer Zwischenglühung bei 1080 °C wurde der Draht weiter kaltgezogen vom Durchmesser 3 mm auf 1,8 mm. Die Gesamtumformung betrug dabei 64 % in 6 Zügen (ca. 10 % Verformung pro Zug). Anschließend wurde der auf 1,8 mm Durchmesser gezogene Draht bei einer Temperatur von 400 °C für 4 Stunden ausgelagert.

Danach wurde eine Streckgrenze von Rp = 2400 N/mm^2, eine Zugfestigkeit Rm von 2550 N/mm^2, ein Dehnung A = 6,1 % und eine Brucheinschnürung Z von 48,3 % im Rahmen des üblichen Zugversuches ermittelt.

Die entsprechenden Werte vor der Auslagerungsbehandlung betrugen für die Streckgrenze 2100 N/mm^2 , für die Zugfestigkeit 2220 N/mm^2 , für die Dehnung 6 % und für die Brucheinschnürung 46 %.

Daraus erhellt, daß in bezug auf die gewünschte Steigerung der Festigkeitswerte der erfindungsgemäßen Auslagerungsbehandlung ein hoher Stellenwert beizumessen ist. Gelingt es doch mit dieser Auslagerungsbehandlung, Streckgrenzen- und Zugfestigkeitswerte einzustellen, wie sie bisher noch nicht bekannt waren. Dabei ist insbesondere überraschend, daß die Werte für die Zähigkeit, hier ausgedrückt durch die Dehnung und die Brucheinschnürung, konstant bleiben.

Es hat sich weiterhin bei den Versuchen gezeigt, daß auch bei sehr hohen Kaltverformungsgraden das austenitische Gefüge durch den hohen Stickstoffgehalt und den hohen Reinheitsgrad so stabilisiert ist, daß

ein Umklappen des Austenits in Martensit nicht auftrat. Damit können die bisher bei austenitischen Stählen beobachteten schädlichen Wirkungen des sog. Verformungs-Martensits vermieden werden, insbesondere ein Abfall der Zähigkeit, was ein Ende der Kaltziehfähigkeit bedeutet.

Ferner bleiben die Stähle auch bei höchsten Verformungsgraden unmagnetisch. Außerdem wird die Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion in verdünnten wässrigen Lösungen bis 80 °C verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen, insbesondere Bolzen, Schrauben, Nägel oder von Drahtseilen mit einer Streckgrenze von mindestens 1800 N/mm^2 aus einem vollaustenitischen Chrom-Mangan-Stahl mit (in Masse-%):

max. 0,12 % C
0,20 bis 1,00 % Si
17,5 bis 20,0 % Mn
max. 0,05 % P
max. 0,015 % S
17,5 bis 20,0 % Cr
max. 5,0 % Mo
max. 3,0 % Ni
0,8 bis 1,2 % N

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, bei dem eine Elektrode für das Elektroschlackeumschmelzen erzeugt wird, der Stickstoffgehalt des Stahls in einem Druckelektroschlakke-Umschmelzverfahren beim Abschmelzen dieser Elektrode durch Zugabe von stickstoffhaltigen Materialien eingestellt wird, der unter Druck erstarrte Stahlblock dann zu einem Vorprodukt von 5 bis 150 mm Durchmesser ausgeschmiedet und/oder ausgewalzt wird, das Vorprodukt anschließend mit einer Gesamtquerschnittsabnahme von mindestens 60 % zu einem Endprodukt mit 0,5 bis 90 mm Durchmesser kaltverformt wird, worauf das Endprodukt bei Temperaturen von 300 bis 500 °C für 20 Minuten bis 5 Stunden ausgelagert wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen, insbesondere Bolzen, Schrauben, Nägel oder von Drahtseilen mit einer Streckgrenze von mindestens 1800 N/mm^2 aus einem vollaustenitischen Stahl mit (in Masse-%):

max. 0,12 % C
0,2 bis 1,0 % Si
17,5 bis 20,0 % Mn
max. 0,05 % P
max. 0,015 % S
17,5 bis 20,0 % Cr
max. 5,0 % Mo
max. 3,0 % Ni
0,8 bis 1,2 % N

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, bei dem ein Metallpulver erzeugt wird, der Stickstoffstoffgehalt durch Aufsticken des Metallpulvers in fester Phase eingestellt wird, das Metallpulver durch heißisostatisches Pressen zu einem Vorblock geformt wird, dieser Vorblock dann zu einem Vorprodukt von 5 bis 150 mm Durchmesser ausgeschmiedet und/oder ausgewalzt wird, das Vorprodukt dann mit einer Gesamtquerschnittsabnahme von mindestens 60 % zu einem Endprodukt mit 0,5 bis 90 mm Durchmesser kaltverformt wird, und anschließend das Endprodukt bei Temperaturen von 300 bis 500 °C für eine Zeit von 20 Minuten bis 5 Stunden ausgelagert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Vorprodukt durch Recken kalt verformt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Vorprodukt durch Ziehen kalt verformt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das Ziehen in mehreren Teilschritten erfolgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß nach dem ersten Ziehschritt ein Zwischenglühen bei Temperaturen von 1000 bis 1150 °C vorgenommen wird.

Claims

1. A process for the production of connecting elements, more particularly pins, screws, nails or wire ropes having a minimum yield point of 1800 N/mm^2 from a fully austenitic chromium-manganese steel having (in % by weight):
max 0.12 % C
0.20 to 1.00 % Si
17.5 to 20.0 % Mn
max 0.05 % P
max 0.015% S
17.5 to 20.0 % Cr
max 5.0 % Mo
max 3.0 % Ni
0.8 to 1.2 % N
residue iron and the usual impurities due to melting, wherein an electrode is produced for electroslag remelting, in a pressure electroslag remelting process during the melting of said electrode the nitrogen content of the steel is adjusted by the addition of nitrogen-containing materials, the steel block, solidified under pressure, is then forged and/or rolled out into a preliminary product 5 to 150 mm in diameter, said preliminary product is then cold worked with a total cross-sectional reduction of at least 60% to a final product having a diameter of 0.5 to 90 mm, whereafter the final product is aged for 20 minutes to 5 hours at temperatures of 300 to 500 °C.

2. A process for the production of connecting elements, more particularly pins, screws, nails or wire ropes having a minimum yield point of 1800 N/mm^2 from a fully austenitic chromium-manganese steel having (in % by weight):
max 0.12 % C
0.20 to 1.00 % Si
17.5 to 20.0 % Mn
max 0.05 % P
max 0.015% S
17.5 to 20.0 % Cr
max 5.0 % Mo
max 3.0 % Ni
0.8 to 1.2 % N
residue iron and the usual impurities due to melting, wherein a metal powder produced, the nitrogen content is adjusted by increasing the nitrogen content in the solid phase, the metal powder is shaped by hot isostatic pressing into a preliminary block, said preliminary block is then forged and/or rolled out into a preliminary product 5 to 150 mm in diameter, said preliminary product is then cold worked with a total cross-sectional reduction of at least 60% to a final product having a diameter of 0.5 to 90 mm, whereafter the final product is aged for 20 minutes to 5 hours at temperatures of 300 to 500 °C.

3. A process according to claims 1 or 2, characterized in that the preliminary product is cold worked by stretching.

4. A process according to claims 1 or 2, characterized in that the preliminary product is cold worked by drawing.

5. A process according to claim 4, characterized in that the drawing is performed in a number of component steps.

6. A process according to claims 4 or 5, characterized in that following the first drawing step an intermediate annealing is performed at temperatures of 1000 to 1150 °C.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'éléments d'assemblage, en particulier des boulons, des vis, des clous ou des câbles métalliques ayant une limite d'allongement d'au moins 1 800 N/mm^2 constitués d'un acier-chrome-manganèse austénitique massif avec (en % massique) :
   maximum 0,12 % C
   0,20 à 1,00 % Si
   17,5 à 20,00 % Mn
   maximum 0,05 % P
   maximum 0,015 % S
   17,5 à 20,0 % Cr
   maximum 5,0 % Mo
   maximum 3,0 % Ni
   0,8 à 1,2 % N
   le reste étant du fer et des impuretés usuelles inhérentes à l'élaboration d'acier, dans lequel on fabrique une électrode pour la refusion du laitier électrique, on règle la teneur en azote de l'acier au cours d'une refusion du laitier électrique sous pression lors de la consommation par fusion de cette électrode par addition de matériaux contenant de l'azote, on forge et/ou on lamine ensuite le bloc d'acier solidifié sous pression en un produit préliminaire ayant un diamètre compris entre 5 et 150 mm, on façonne par la suite, à froid, le produit préliminaire avec une réduction totale de section d'au moins 60% en un produit final ayant un diamètre compris entre 0,5 et 90 mm, après quoi le produit final est durci par précipitation à des températures de 300 à 500 °C pendant un temps de 20 mn à 5 heures.

2. Procédé de fabrication d'éléments d'assemblage, en particulier des boulons, des vis, des clous ou des câbles métalliques ayant une limite d'allongement d'au moins 1 800 N/mm^2 constitués d'un acier-chrome-manganèse austénitique massif avec (en % massique) :
   maximum 0,12 % C
   0,2 à 1,00 % Si
   17,5 à 20,00 % Mn
   maximum 0,05 % P
   maximum 0,015 % S
   17,5 à 20,0 % Cr
   maximum 5,0 % Mo
   maximum 3,0 % Ni
   0,8 à 1,2 % N
   le reste étant du fer et des impuretés usuelles inhérentes à l'élaboration d'acier, dans lequel on fabrique une poudre métallique, on règle la teneur en azote par nitruration de la poudre métallique en phase solide, on forme la poudre métallique avec des presses à chaud isostatiques en un bloc préliminaire, on forge et/ou on lamine par la suite ce bloc préliminaire en un produit préliminaire ayant un diamètre compris entre 5 et 150 mm, on façonne par la suite, à froid, le produit préliminaire avec une réduction totale de section d'au moins 60% en un produit final ayant un diamètre compris entre 0,5 et 90 mm, et on durcit ensuite par précipitation le produit final à des températures de 300 à 500 °C pendant un temps de 20 mn à 5 heures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit préliminaire est façonné à froid par étirage.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit préliminaire est façonné à froid par traction.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la traction s'effectue en plusieurs étapes.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on entreprend un recuit intermédiaire à des températures de 1 000 à 1150 ° C après la première étape de traction.