



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
06.07.94 Patentblatt 94/27

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22C 38/58**

②① Anmeldenummer : **91890088.7**

②② Anmeldetag : **25.04.91**

⑤④ **Hochfeste korrosionsbeständige Duplexlegierung.**

③① Priorität : **03.05.90 AT 1007/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.11.91 Patentblatt 91/45

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
06.07.94 Patentblatt 94/27

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 107 489
EP-A- 0 151 487
EP-A- 0 220 141
EP-A- 0 320 548
WO-A-85/05129
GB-A- 2 123 437
GB-A- 2 160 221
US-A- 4 816 085

⑦③ Patentinhaber : **BÖHLER EDELSTAHL GmbH**
Mariazellerstrasse 25
A-8605 Kapfenberg (AT)

⑦② Erfinder : **Hochörtler, Günter, Dr.**
Peter Tunnerstrasse 15
A-8605 Kapfenberg (AT)
Erfinder : **Zechner, Werner**
A. Stifterstrasse 5
A-8605 Kapfenberg (AT)
Erfinder : **Heissenberger, Ernst, Dipl.-Ing.**
Hofwiesengasse 12
A-2630 Ternitz (AT)
Erfinder : **Leban, Karl, Dipl.-Ing.**
Raugasse 4
A-2700 Wiener Neustadt (AT)

⑦④ Vertreter : **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. Leo Brauneiss
Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Landstrasser Hauptstrasse 50
Postfach 281
A-1031 Wien (AT)

EP 0 455 625 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine hochfeste, gut schweißbare, im wesentlichen die Legierungsbestandteile C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W, N und V enthaltende Duplex- Legierung mit ausgezeichneter Beständigkeit gegen Korrosion, insbesondere allgemeine bzw. flächenabtragende Korrosion, Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion, in chloridhaltigen und phosphorsäurehaltigen Medien und im wärmebehandelten Zustand mit einer Materialfestigkeit RM von mindestens 750 MPa, einer 0,2 Dehngrenze $RP_{0,2}$ von mindestens 550 MPa und einer Charpy-V Zähigkeit von mindestens 100 Joule bei guten Zerspanungseigenschaften.

Legierungen dieser Art werden für mechanisch hochbeanspruchte Anlagenteile in korrosiven Medien in der chemischen Industrie und insbesondere in der OFF-SHORE-TECHNIK bei der Suche nach bzw. Förderung und Verteilung von Erdöl und Erdgas benötigt. Dabei ist es erforderlich, daß diese Werkstoffe gut schweißbar und leicht bearbeitbar sind, hohen mechanischen Beanspruchungen widerstehen können und auch bei Temperaturen unter 0°C überdurchschnittliche Zähigkeitseigenschaften besitzen.

Weiters müssen die Werkstoffe eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen jegliche Art von Korrosion aufweisen, weil chloridhaltige und phosphorsäurehaltige Medien bei Anlagenteilen, Rohren und dergleichen, die gegebenenfalls mechanischen Gleichspannungen oder mechanischen Wechsellastspannungen ausgesetzt sind, zumeist neben einer allgemeinen flächenabtragenden Korrosion eine rasch fortschreitende Loch- und interkristalline Spaltkorrosion sowie eine Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion bewirken.

Es wurde versucht, die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der Legierung durch vermehrte Gehalte von Chrom, Molybdän und Silizium zu verbessern. Weil diese Elemente Ferritbildner sind, ist damit eine Vergrößerung des Ferritanteiles im Gefüge verbunden und es würden eine wesentliche Verschlechterung der Warmverformbarkeit, der Zähigkeit und der Schweißbarkeit sowie eine Versprödung des Werkstoffes bewirkt.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde weiters versucht, den Gehalt an austenitbildenden Elementen zu erhöhen und insbesondere den Stickstoffgehalt zu vergrößern, weil Stickstoff einerseits ein starker Austenitbildner ist und andererseits die Korrosionsbeständigkeit günstig beeinflusst. Hohe Stickstoffkonzentrationen sind jedoch bei Anwendung einer üblichen Herstelltechnologie für derartige Legierungen nicht möglich, weil auf Grund des Löslichkeitssprunges bei der Erstarrung gasförmiger Stickstoff gebildet wird, welcher Ungängen, z.B. Blasen und Poren, im Gußstück bewirkt. Es hat sich gezeigt, daß die komplexen Anforderungen betreffend die mechanischen Kennwerte und die Korrosionsbeständigkeit an eine Legierung am ehesten dann erfüllt werden können, wenn diese einen Ferrit- und Austenitanteil im Verhältnis 1:1 aufweisen und insbesondere die Gehalte der die Korrosionsbeständigkeit verbessernden Elemente derart abgestimmt sind daß eine im wesentlichen ausreichende Verarbeitbarkeit, Bearbeitbarkeit und Schweißbarkeit vorliegen.

Zur legierungstechnischen Einstellung eines Verhältnisses von Ferrit zu Austenit im Gefüge werden in der Literatur unter Zugrundelegung des Cr-Äquivalentes und Ni-Äquivalentes Angaben gemacht, die für das Schweißen bzw. für ein Abkühlen aus der Flüssigphase gelten. Aus korrosionsbeständigen Duplex-Legierungen gefertigte Teile werden jedoch einer Glühbehandlung unterworfen, bei welcher sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Legierungszusammensetzung die Anteile an Ferrit und Austenit ausbilden. Sowohl der Temperatureinfluß als auch der Einfluß der Konzentrationen der einzelnen Legierungselemente sind bei den bekannten Werkstoffzusammensetzungen sehr groß, sodaß die entsprechenden Eigenschaften nicht immer mit Sicherheit erreicht werden können und ein hohes komplexes Eigenschaftsniveau nicht gezielt einstellbar ist.

Eine bekannte stickstoffenthaltende Duplex-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit (EP-A2-0220141) ist derart zusammengesetzt, daß diese einen Ferritgehalt von 30 bis 55 % aufweist, wobei der Korrosionswiderstand durch Cr, Mo und N erhöht und durch Mangan und Schwefel erniedrigt wird. Die Gehalte der Elemente Wolfram und insbesondere Mangan sind im Hinblick auf die Beständigkeit in chloridhaltigen Medien mit 0,5 Gew.-% und 1,2 Gew.-% nach oben limitiert. Bei der Herstellung sind jedoch zur Einhaltung entsprechender Merkmale des Werkstoffes genaueste und aufwendige technische Maßnahmen zu treffen, wobei es zumeist nicht gelingt, eine gewünschte thermische Gefügestabilität bei der Lösungsglühbehandlung zu erreichen.

Aus der EP-A1-0107489 ist eine korrosionsbeständige Duplex-Legierung bekannt, welche zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Beständigkeit gegen Lochkorrosion sowie Spannungsrißkorrosion in Meerwasser insbesondere hohe Mangangehalte von 3,5 bis 5,0 % aufweist, um höhere Stickstoffmengen in Lösung zu halten und die Zugfestigkeit und Dehngrenze anzuheben. Nachteilig dabei ist, daß bei langsameren Abkühlgeschwindigkeiten derartiger Werkstoffe Sigmaphase gebildet und die Zähigkeit wesentlich verschlechtert werden.

Mn-Gehalte von 5 bis 7 Gew.-%, Stickstoffgehalte bis 0,4 Gew.-% und zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit Kupfergehalte von 1,1 bis 3,0 Gew.-% werden in einer Duplex-Legierung mit einem Gehalt an

Chrom plus 3x Molybdän von größer als 32 Gew.-% gemäß WO 85/05129 vorgeschlagen. Derartige Werkstoffe weisen zwar schon im Gußzustand eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf, die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Werte, insbesondere die Zähigkeitseigenschaften, sind jedoch zumeist nicht ausreichend hoch. Weiters entspricht das Schweißverhalten auch im Hinblick auf den Schweißzusatzwerkstoff zumeist nicht den Erfordernissen.

Weiters ist aus EP-A1-0320548 eine Duplex-Legierung mit verbesserten mechanischen Eigenschaften mit besseren Zähigkeitswerten als FERRALIUM-Legierung 255 oder SAF 2205 bekannt. Kennzeichnend für diese Legierung ist die Einstellung eines Verhältnisses von Cr-Äquivalent und Ni-Äquivalent in engen Grenzen, wobei auf Grund von Mangankonzentrationen bis 2,0 hohe Nickelgehalte von 8,0 bis 11,0 Gew.-% einzuhalten sind. Bei einer schmelzmetallurgischen Herstellung dieses Werkstoffes kann es jedoch, insbesondere bei höheren Stickstoffgehalten, zu einer Porenbildung im Gußstück kommen und es kann auch die Warmverformung schwer durchführbar sein, sodaß daraus vorzugsweise eine Fertigung von geschmiedeten oder insbesondere gegossenen Teilen vorgesehen ist.

Es wurde auch versucht (EP-A3-0151487), durch zusätzliche Kupfergehalte die Korrosionsbeständigkeit und durch Kobaltkonzentrationen von 0,2 bis 4,0 Gew.-% die Streckgrenze des Werkstoffes zu erhöhen.

Aus der DE-B2-26 16 599 ist eine Legierung mit einer Zusammensetzung in weiten Grenzen für die Herstellung von Rohren und Rohrverbindungen bekannt, welche Teile für einen Transport und eine Weiterverarbeitung von Sauer gas eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Streckgrenze sind diese Teile nach dem Lösungsglühen einer Kaltverformung zu unterwerfen, was insbesondere bei komplizierten Formen erhebliche Nachteile bei der Fertigung bewirkt.

Die Erfindung geht von einer typischen Duplex-Legierung aus, deren Zusammensetzung im wesentlichen innerhalb der nachfolgend angegebenen Konzentrationsgrenzen in Gew.-% der Elemente liegt.

C = max 0,08

Si = max 2,0

Mn = max 1,5

Cr = 23,0 - 27,0

Mo = 1,75 - 5,0

Ni = 4,0 - 11,0

N = 0,1 - 0,4

Rest im wesentlichen Eisen.

Die Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, eine Duplex-Legierung, insbesondere für die OFF-SHORE-Anwendung im Erdöl- und Erdgasbereich sowie für die chemische Industrie zu schaffen, die wirtschaftlich und mit hoher Erzeugungssicherheit herstellbar und verarbeitbar ist sowie gute Warmverformungseigenschaften aufweist, wobei die daraus gefertigten Teile gut schweißbar und gut bearbeitbar bzw. zerspanbar sind und der Werkstoff hohe mechanische Kennwerte bei ausgezeichneter Beständigkeit gegen jegliche Art von Korrosion besitzt.

Zusätzlich zur verbesserten Herstellbarkeit ist es hierbei somit wesentlich, daß die Eigenschaftskombination aus hoher Materialfestigkeit, hoher Dehngrenze, guter Zähigkeit und Beständigkeit gegen flächenabtragende Korrosion, Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion optimiert wird.

Es hat sich nun völlig überraschend gezeigt, daß gemäß der vorliegenden Erfindung diese komplexe Aufgabe dadurch gelöst wird, daß die nach einer Wärmebehandlung durch forcierte Abkühlung von einer Temperatur zwischen 1020°C und 1150°C Ferrit und Austenit mit einem Verhältnis von 40 bis 60 % aufweisende Legierung in Gew.-%

Kohlenstoff max 0,04

Silizium 0,15 bis 0,55

Mangan 2,0 bis 2,9

Phosphor max 0,025

Schwefel max 0,005

Chrom 23,0 bis 27,0

Molybdän 3,0 bis 5,0

Nickel 5,6 bis 8,0

Wolfram 0,5 bis 1,0

Kupfer max 0,5

Stickstoff 0,2 bis 0,35

Vanadin 0,04 bis 0,25

Niob/Tantal 0 bis 0,20

Calcium 0 bis 0,04

Magnesium 0 bis 0,02

Aluminium max 0,06

Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen enthält mit der Maßgabe, daß der Verhältniswert G des Nickelgehaltes in Gew.-% zum Mangangehalt in Gew.-% mehr als 2,0 jedoch weniger als 4,0 beträgt und der Gefügephasenfaktor P gebildet aus $[2,9x(\%Cr)+2,9x(\%Mo)+1,4x(\%W)+4,4x(\%Si)-2,1(\%Ni)-1,0x(\%Mn)-62,5x(\%N)]$ einen Wert von größer als 40 jedoch kleiner als 65 aufweist.

Dieses gewünschte Eigenschaftsniveau, welches den komplexen Anforderungen Rechnung trägt, kann offensichtlich nur durch synergetische Wirkung im wesentlichen aller Elemente mit bestimmten Konzentrationsverhältnissen in engen Grenzen zueinander erreicht werden.

Im folgenden wird die Erfindung mit den Wirkungsmechanismen der Gefügeteile und der Legierungselemente näher erläutert.

Duplex-Legierungen werden von einer Lösungsglühtemperatur, bei welcher sich temperaturabhängig der Anteil an Austenit und Ferrit einstellt, abgekühlt. Steigende Ferritanteile erhöhen die Festigkeit des Werkstoffes, die Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit werden dadurch jedoch negativ beeinflusst. Bei einem Anteil von 40 bis 60 % von Ferrit im Gefüge werden bei hoher Festigkeit des Materials auch ausreichend hohe Zähigkeitswerte erreicht. Wichtig für die Einstellung der Gefügeanteile ist die Höhe der Lösungsglühtemperatur von 1020° bis 1150°C, vorzugsweise von 1050°C bis 1100°C.

Kohlenstoff ist ein starker Austenitbildner, reagiert jedoch mit karbidbildenden Elementen, wobei Karbide entstehen, die die Zähigkeit und insbesondere die Korrosionsbeständigkeit verschlechtern. Maximale Kohlenstoffgehalte von 0,04 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-%, haben keinen nachteiligen Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften.

Silizium ist ein starker Ferritbildner und ist schmelzmetallurgisch für eine Desoxidation des flüssigen Stahles erforderlich. Hohe Gehalte an Silizium verschlechtern die Zerspanbarkeit und fördern die Sigmaphasenbildung, welche zähigkeitsvermindernd wirkt. Deshalb sind Siliziumgehalte von 0,15 bis 0,55, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5, wesentlich.

Mangan ist ein Austenitbildner und vergrößert die Stickstofflöslichkeit der Schmelze, begünstigt jedoch in höheren Konzentrationen die zähigkeitsmindernde Ausscheidung von Sigmaphase. Geringe Mangangehalte bewirken schmelzmetallurgische und gießtechnische Probleme bei verminderter Stickstofflöslichkeit und gegebenenfalls Verschlechterung der Warmverformbarkeit. Weiters bindet Mangan den Schwefel unter Sulfidbildung, welche Sulfideinschlüsse insbesondere die Loch- und Spaltkorrosion begünstigen. Es ist somit erfindungswesentlich, daß der Mangangehalt der Legierung in engen Grenzen und zwar mit einer Konzentration von 2,0 bis 2,9, vorzugsweise 2,1 bis 2,7, Gew.-% vorliegt und daß der Schwefelgehalt geringer als 0,005 Gew.-% ist.

Chrom ist wichtig zur Einstellung eines Passivzustandes gegenüber einem Korrosionsmedium und wirkt ferritbildend. Im Bereich von 23 bis 27, vorzugsweise 24 bis 26, Gew.-% Chrom der Legierung wird gute Korrosionsbeständigkeit bewirkt.

Molybdän ist besonders wirksam gegen Loch- und Spaltkorrosion, insbesondere in chloridhaltigen Medien. Durch hohe Molybdängehalte können jedoch molybdänreiche Phasen gebildet werden, welche die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes nachteilig beeinflussen. Auch zur Erzielung einer guten Schweißbarkeit ist ein Molybdängehalt der Legierung von 3,0 bis 5,0, vorzugsweise 3,5 bis 4,5, Gew.-% wichtig.

Nickel ist ein wesentlicher Austenitbildner und wird zur Einstellung des Duplexgefüges mit Konzentrationen von 5,6 bis 8,0, vorzugsweise 6,2 bis 7,4, Gew.-% benötigt.

Wolfram in den Gehaltsgrenzen von 0,5 bis 1,0, vorzugsweise 0,55 bis 0,9, Gew.-% verbessert die Warmverformbarkeit der Legierung entscheidend und ist auch wesentlich für die Erhöhung der Beständigkeit der Legierung gegen Loch- und Spaltkorrosion.

Kupferhaltige Phasen verschlechtern die Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit in chloridhaltigen Medien, sodaß der Kupfergehalt maximal 0,5, vorzugsweise maximal 0,35, Gew.-% beträgt.

Stickstoff ist ein äußerst wichtiges Legierungselement, weil Stickstoff als Austenitbildner die Austenitphase ohne Zähigkeitsverlust verfestigt. Weiters hemmt Stickstoff die Ausscheidung intermetallischer Phasen und begünstigt die Chromverteilung zwischen Austenit und Ferrit. Stickstoffgehalte von 0,2 bis 0,35 Gew.-% sind besonders wirksam.

Vanadin bildet in einem Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,25, vorzugsweise von 0,05 bis 0,15, Gew.-% feine Vanadinkarbide, insbesondere Vanadinkarbonitride, wodurch eine Kornfeinung und eine Verfestigung des Werkstoffes bei einer verbesserten Schweißbarkeit und thermischen Gefügestabilität bewirkt wird. Niedrigere Vanadingehalte können zu Grobkornbildung, höhere Konzentrationen zu einer für die Werkstoffeigenschaften nachteiligen Koagulation der Karbonitride und Nitride führen.

Ein Aluminiumgehalt der Legierung kann in den meisten schmelzmetallurgischen Prozessen nicht absolut verhindert werden, muß jedoch wegen der die Zähigkeit entscheidend verschlechternden Aluminiumnitridbildung auf maximal 0,06, vorzugsweise auf maximal 0,04, Gew.-% beschränkt sein.

Niob/Tantal verstärkt die günstige Wirkung von Vanadin und kann mit Gehalten bis 0,2, vorzugsweise bis 0,1, Gew.-% in der Legierung vorgesehen sein.

Calzium ist ein besonders wirksames Desoxidationselement sowie ein starker Sulfidbildner und verbessert bei Konzentrationen bis 0,04 Gew.-% den Reinheitsgrad und die Eigenschaften, insbesondere die Bearbeitbarkeit, der Legierung. Durch Calzium mit Gehalten von 0,001 bis 0,015 Gew.-% wird die Bildung von schädlichen Mangansulfiden weitestgehend verhindert, wobei Calziumeinschlüsse die spanabhebende Bearbeitung positiv beeinflussen.

Magnesiumgehalte bis 0,02 Gew.-% begünstigen die Warmverformungseigenschaften und können den Reinheitsgrad des Werkstoffes erhöhen.

Erfindungswesentlich für ein den komplexen Anforderungen an die Legierung entsprechendes hohes Eigenschaftsniveau der mechanischen und korrosions-chemisch-metallurgischen Kennwerte des Werkstoffes sind ein Verhältniswert G des Nickelgehaltes zum Mangangehalt und ein Gefügefaktor P, der die unterschiedliche und verschieden starke Wirkung der einzelnen Elemente auf die Phasenverteilung nach einer Wärmebehandlung berücksichtigt.

Vollkommen überraschend hat sich gezeigt, daß in einem sehr engen Bereich des Nickelgehaltes zum Mangangehalt der Legierung, also bei einem Verhältniswert G von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise von 2,3 bis 3,5, in einem durch einen Gefügephasenfaktor P von 40 bis 65, insbesondere von 45 bis 59, bestimmten, engen Zusammensetzungsbereich bei hoher Erzeugungssicherheit wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften und überragende Beständigkeit gegen alle Arten der Korrosion erreicht werden.

Bei einer durch den Verhältniswert G und den Gefügephasenfaktor P bestimmten engen Auswahl aus einer Duplex-Legierung mit eingeeengten Konzentrationsbereichen der Legierungskomponenten ist eine gute Warmverformbarkeit bei feiner Gefügebildung gegeben. Es können Festigkeitswerte RM von über 750 MPa bei einer Dehngrenze $RP_{0,2}$ von größer als 550 MPa und eine Charpy-V-Zähigkeit von größer als 100 Joule des Werkstoffes eingestellt werden, wobei ausgezeichnete Beständigkeit gegen Korrosion, insbesondere Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungsrißkorrosion, gegeben ist. Weiters wird eine hohe Gefügestabilität und Temperaturstabilität der Ferrit/Austenit-Legierung erreicht. Der Werkstoff besitzt gute Schweißbarkeit, wobei auch in den wärmebeeinflussten Zonen des Grundmaterials keinerlei Beeinträchtigung der Eigenschaften bewirkt wird. Auch die Bearbeitbarkeit, insbesondere die Zerspanbarkeit, des Materials ist wesentlich verbessert, wodurch bei einer dementsprechenden Formgebung die Werkzeugkosten gesenkt werden.

Anhand von Diagrammen mit Untersuchungsergebnissen wird die Erfindung weiter erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 Versprödungsverhalten in Abhängigkeit vom Ni/Mn-Verhältniswert G

Fig. 2 Warmstauchversuche in Abhängigkeit vom Ni/Mn-Verhältniswert G

Fig. 3 Lochkorrosionspotentiale in synth. Meerwasser

Fig. 4 Korrosionsverhalten in Phosphorsäure

Fig. 5 Zerspanungsverhalten in Abhängigkeit vom Ni/Mn-Verhältniswert G von Duplex-Legierungen.

In Fig. 1 ist die Kerbschlagzähigkeit nach einer 475°C -Versprödungsbehandlung gemessen im Charpy-V-Test in Relation zum Verhältniswert G aus Nickelgehalt zu Mangangehalt dargestellt, wobei der maximal erreichbaren Zähigkeit der Wert 100% zugeordnet ist. Es zeigt sich, daß erfindungsgemäße Legierungen im engen Bereich zwischen 2,0 und 4,0 des Verhältniswertes G keine wesentliche Versprödungsneigung besitzen, wogegen bei Vergleichslegierungen ein deutlicher Abfall der Kerbschlagzähigkeit durch eine einstündige Glühung bei 475°C eintritt.

In Fig. 2 ist die von Duplex-Legierungen ermittelte Warmverformbarkeit durch Stauchversuche dem jeweiligen Nickel- zu Mangan- Verhältniswert G gegenübergestellt. Bei einer Warmstauchuntersuchung werden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 18 mm bei einer Temperatur von 1150 C in einer Presse oder einem Schlagwerk auf ein Drittel der Ausgangshöhe gestaucht und die durch eine freie Breitung tonnenförmig gebildete Seitenfläche auf Risse untersucht. Bei diesen Versuchen entstehen an schlecht warmverformbaren Materialien meist netzförmige Risse.

Wie aus dem Schaubild der Fig. 2 hervorgeht, sinkt ab einem Verhältniswert G von 4, also oberhalb des erfindungsgemäßen Bereiches, die Warmverformbarkeit des Werkstoffes stark ab.

Fig. 3 zeigt den Einfluß des Schwefel- und Mangangehaltes von Duplex-Legierungen auf das Lochkorrosionspotential in synth. Meerwasser, belüftet bei einer Temperatur von 80°C. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß erfindungsgemäß zur Erlangung einer hohen Beständigkeit des Werkstoffes gegen Lochkorrosion Schwefelgehalte von unter 0,005 Gew.-% erforderlich sind, wobei der Mangangehalt im wesentlichen die Stickstofflöslichkeit der Schmelze bzw. den Stickstoffgehalt der Legierung erhöht, wodurch eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bewirkt wird.

Das Diagramm der Fig. 4 zeigt das Korrosionsverhalten von erfindungsgemäßen Duplex-Legierungen in

Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Temperatur anhand von Isokorrosionslinien a, b und c.

Das Zerspanungsverhalten von Ferrit-Austenit- Werkstoffen zeigt das Schaubild der Fig. 5. Ein Zerspanungsverhalten wird durch Bohren bei Messung der Gesamtbohrtiefe und/oder durch Drehen bei Ermittlung des zerspannten Volumens geprüft. Erfindungsgemäße Legierungen mit einem Verhältniswert G (Nickelgehalt zu Mangangehalt) von 2 bis 4 und einem Calciumgehalt von ca 0,006 Gew.-% weisen ein gutes Zerspanungsverhalten auf, wogegen Vergleichlegierungen, insbesondere solche mit niedrigen Mangankonzentrationen bzw. hohen G- Werten, schlecht zerspanbar sind.

Patentansprüche

1. Hochfeste, gut schweißbare, im wesentlichen die Legierungsbestandteile C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W, N und V enthaltende Duplexlegierung mit ausgezeichneter Beständigkeit gegen Korrosion, insbesondere allgemeine bzw. flächenabtragende Korrosion, Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungs- und Schwingungsrisikokorrosion, in chloridhaltigen und phosphorsäurehaltigen Medien und im wärmebehandelten Zustand mit einer Materialfestigkeit RM von mindestens 750 MPa, einer 0,2 Dehngrenze $RP_{0,2}$ von mindestens 550 MPa und einer Charpy-V- Zähigkeit von mindestens 100 Joule bei guten Zerspanungseigenschaften, wobei die nach einer Wärmebehandlung durch forcierte Abkühlung von einer Temperatur zwischen 1020°C und 1150°C Ferrit und Austenit mit einem Verhältnis von 40 bis 60 % aufweisende Legierung in Gew.-%

Kohlenstoff	max 0,04
Silizium	0,15 bis 0,55
Mangan	2,0 bis 2,9
Phosphor	max 0,025
Schwefel	max 0,005
Chrom	23,0 bis 27,0
Molybdän	3,0 bis 5,0
Nickel	5,6 bis 8,0
Wolfram	0,5 bis 1,0
Kupfer	max 0,5
Stickstoff	0,2 bis 0,35
Vanadin	0,04 bis 0,25
Niob/Tantal	0 bis 0,20
Calcium	0 bis 0,04
Magnesium	0 bis 0,02
Aluminium	max 0,06

Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen enthält mit der Maßgabe, daß der Verhältniswert G des Nickelgehaltes in Gew.-% zum Mangangehalt in Gew.-% mehr als 2,0 jedoch weniger als 4,0 beträgt und der Gefügephasenfaktor P gebildet aus $[2,9 \times (\% \text{ Cr}) + 2,9 \times (\% \text{ Mo}) + 1,4 \times (\% \text{ W}) + 4,4 \times (\% \text{ Si}) - 2,1 (\% \text{ Ni}) - 1,0 \times (\% \text{ Mn}) - 62,5 \times (\% \text{ N})]$ einen Wert von größer als 40 jedoch kleiner als 65 aufweist.

2. Duplexlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gew.-%

Kohlenstoff	max 0,03
Silizium	0,2 bis 0,5
Mangan	2,1 bis 2,7
Phosphor	max 0,025
Schwefel	max 0,005
Chrom	24,0 bis 26,0
Molybdän	3,5 bis 4,5
Nickel	6,2 bis 7,4
Wolfram	0,55 bis 0,9
Kupfer	max 0,35
Stickstoff	0,20 bis 0,30
Vanadin	0,05 bis 0,15
Niob/Tantal	bis 0,1
Calcium	bis 0,02
Magnesium	bis 0,02

- Aluminium max 0,04
enthält.
- 5 3. Duplexlegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gew.-%
Calzium 0,001 bis 0,015
enthält.
- 10 4. Duplexlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gew.-%
Aluminium max 0,025
enthält.
- 15 5. Duplexlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Verhältnisswert G
größer als 2,2 jedoch kleiner als 3,5 ist.
- 15 6. Duplexlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gefügephasen-
faktor P einen Wert von größer als 45 jedoch kleiner als 59 aufweist.
- 20 7. Duplexlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Abkühlung
von einer Temperatur zwischen 1050°C und 1100°C unter Verwendung von Wasser oder eines Inertgas-
ses, z.B. Wasserstoff, wärmebehandelt ist.

Claims

- 25 1. A high-strength duplex alloy with good welding properties and substantially containing the alloy compo-
nents C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W, N and V, with excellent resistance to corrosion, particularly general or
surface-wearing corrosion, pitting and crevice corrosion, and stress corrosion and vibrational crevice cor-
rosion, in chloride-containing and phosphoric-acid-containing media, and in heat-treated state having a
30 material strength RM of at least 750 MPa, a 0.2 proof stress $RP_{0.2}$ of at least 550 MPa and a Charpy-V-
toughness of at least 100 Joules, with good machining properties, wherein the alloy, containing ferrite
and austenite in a ratio of from 40 to 60% after heat treatment by forced cooling from a temperature be-
tween 1020°C and 1150°C, contains, expressed in % by weight:
- | | |
|---------------------|--------------|
| carbon | max. 0.04 |
| silicon | 0.15 to 0.55 |
| 35 manganese | 2.0 to 2.9 |
| phosphorus | max. 0.025 |
| sulphur | max. 0.025 |
| chromium | 23.0 to 27.0 |
| molybdenum | 3.0 to 5.0 |
| 40 nickel | 5.6 to 8.0 |
| tungsten | 0.5 to 1.0 |
| copper | max. 0.5 |
| nitrogen | 0.2 to 0.35 |
| vanadium | 0.04 to 0.25 |
| 45 niobium/tantalum | 0 to 0.20 |
| calcium | 0 to 0.04 |
| magnesium | 0 to 0.02 |
| aluminium | max. 0.06 |
- the remainder being iron and impurities arising during production, with the stipulation that the ratio value
50 G of the nickel content, expressed in % by weight, to the manganese content, expressed in % by weight,
is more than 2.0 but less than 4.0, and the structure phase factor P produced by:

$$[2.9 \times (\% \text{ Cr}) + 2.9 \times (\% \text{ Mo}) + 1.4 \times (\% \text{ W}) + 4.4 \times (\% \text{ Si}) - 2.1 (\% \text{ Ni}) - 1.0 \times (\% \text{ Mn}) - 62.5 \times (\% \text{ N})]$$
 has a value of more than 40 but less than 65.
- 55 2. A duplex alloy in accordance with claim 1, **characterised in that** it contains, expressed in % by weight:
- | | |
|------------|------------|
| carbon | max. 0.03 |
| silicon | 0.2 to 0.5 |
| manganese | 2.1 to 2.7 |
| phosphorus | max. 0.025 |

- | | | |
|----|------------------|--------------|
| | sulphur | max. 0.025 |
| | chromium | 24.0 to 26.0 |
| | molybdenum | 3.5 to 4.5 |
| 5 | nickel | 6.2 to 7.4 |
| | tungsten | 0.55 to 0.9 |
| | copper | max. 0.35 |
| | nitrogen | 0.20 to 0.30 |
| | vanadium | 0.05 to 0.15 |
| 10 | niobium/tantalum | up to 0.1 |
| | calcium | up to 0.02 |
| | magnesium | up to 0.02 |
| | aluminium | max. 0.04. |
- 15 3. A duplex alloy in accordance with claim 1 or 2, **characterised in that** it contains, expressed in % by weight:
calcium 0.001 to 0.015.
4. A duplex alloy in accordance with one of claims 1 to 3, **characterised in that** it contains, expressed in %
by weight:
- 20 aluminium max. 0.025.
5. A duplex alloy in accordance with one of claims 1 to 4, **characterised in that** the ratio value G is more
than 2.2 yet less than 3.5.
- 25 6. A duplex alloy in accordance with one of claims 1 to 5, **characterised in that** the structure phase factor
P has a value of more than 45 yet less than 59.
7. A duplex alloy in accordance with one of claims 1 to 6, **characterised in that** it is heat-treated by cooling
from a temperature between 1050°C and 1100°C using water or an inert gas, e.g. hydrogen.

30

Revendications

1. Alliage duplex, à haute résistance et se soudant bien, contenant essentiellement les composants d'alliage
C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W, N et V, qui possède une résistance excellente à la corrosion, notamment la corro-
sion générale ou la corrosion d'attaque superficielle, la corrosion en trous ou en fentes, la corrosion en
craques sous des contraintes et sous des efforts alternés, dans des milieux contenant des chlorures et
des milieux contenant de l'acide phosphorique et à l'état traité à chaud, une résistance mécanique du ma-
tériau RM au moins égale à 750 MPa, une limite d'élasticité 0,2 RP_{0,2} au moins égale à 550 MPa et une
résilience Charpy sur encoche en V au moins égale à 100 Joules dans le cas de bonnes propriétés d'usi-
nage, cet alliage, qui, après un traitement thermique et au moyen d'un refroidissement forcé à partir d'une
température comprise entre 1020 °C et 1 150 °C, comporte de la ferrite et de l'austénite dans un rapport
de 40 à 60 %, contenant, en % en poids :
- | | | |
|----|-----------------|-------------|
| | Carbone | max 0,04 |
| | Silicium | 0,15 à 0,55 |
| 45 | Manganèse | 2,0 à 2,9 |
| | Phosphore | max 0,025 |
| | Soufre | max 0,005 |
| | Chrome | 23,0 à 27,0 |
| | Molybdène | 3,0 à 5,0 |
| 50 | Nickel | 5,6 à 8,0 |
| | Tungstène | 0,5 à 1,0 |
| | Cuivre | max 0,5 |
| | Azote | 0,2 à 0,35 |
| | Vanadium | 0,04 à 0,25 |
| 55 | Niobium/tantale | 0 à 0,20 |
| | Calcium | 0 à 0,04 |
| | Magnésium | 0 à 0,02 |
| | Aluminium | max 0,06, |

avec un complément constitué de fer et d'impuretés dues à la fabrication, sous la réserve que la valeur de rapport G de la teneur en nickel en % en poids à la teneur en manganèse en % en poids soit supérieure à 2,0, mais inférieure à 4,0 et que le facteur de phases de structure P, constitué par:

5 [2,9.(%Cr) + 2,9.(%Mo) + 1,4.(%W) + 4,4.(%Si) - 2,1.(%Ni) - 1,0.(%Mn) - 62,5.(%N)], ait une valeur supérieure à 40, mais inférieure à 65.

2. Alliage duplex selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en % en poids :

	Carbone	max 0,03
10	Silicium	0,2 à 0,5
	Manganèse	2,1 à 2,7
	Phosphore	max 0,025
	Soufre	max 0,005
	Chrome	24,0 à 26,0
15	Molybdène	3,5 à 4,5
	Nickel	6,2 à 7,4
	Tungstène	0,55 à 0,9
	Cuivre	max 0,35
	Azote	0,20 à 0,30
20	Vanadium	0,05 à 0,15
	Niobium/tantale	jusqu'à 0,1
	Calcium	jusqu'à 0,02
	Magnésium	jusqu'à 0,02
	Aluminium	max 0,04.

25 3. Alliage duplex selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il contient, en % en poids :
Calcium 0,01 à 0,015.

30 4. Alliage duplex selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient, en % en poids :
Aluminium max 0,025.

5. Alliage duplex selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la valeur de rapport G est supérieure à 2,2, mais inférieure à 3,5.

35 6. Alliage duplex selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le facteur de phases de structure P a une valeur supérieure à 45, mais inférieure à 59.

40 7. Alliage duplex selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est soumis à un traitement thermique par refroidissement à partir d'une température comprise entre 1 050 °C et 1 100 °C et en utilisant de l'eau ou un gaz inerte, par exemple de l'hydrogène.

45

50

55

Versprödungsverhalten Duplexstähle

Glühung

* 1Std. 475°C

Kerbschlagzähigkeit

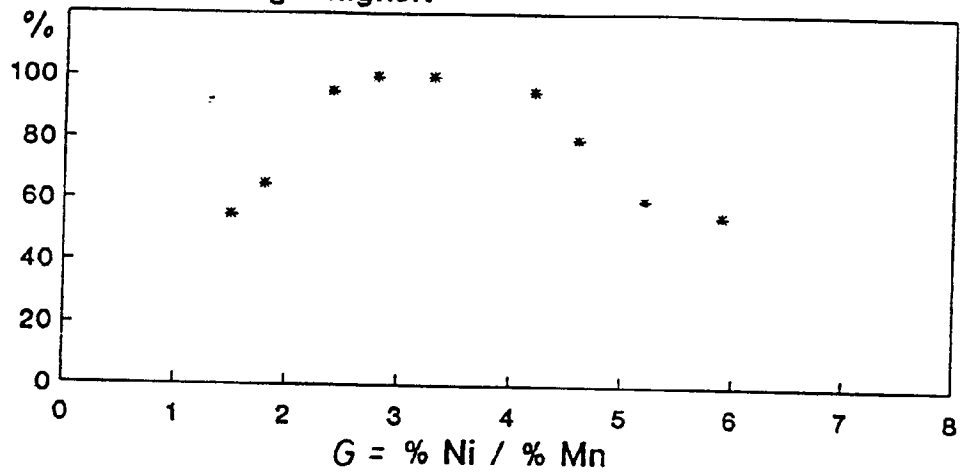


Fig. 1

Warmstauchversuche Duplexstähle

1150°C

• 1 = Risse

+ 2 = teilw. Risse

* 3 = keine Risse

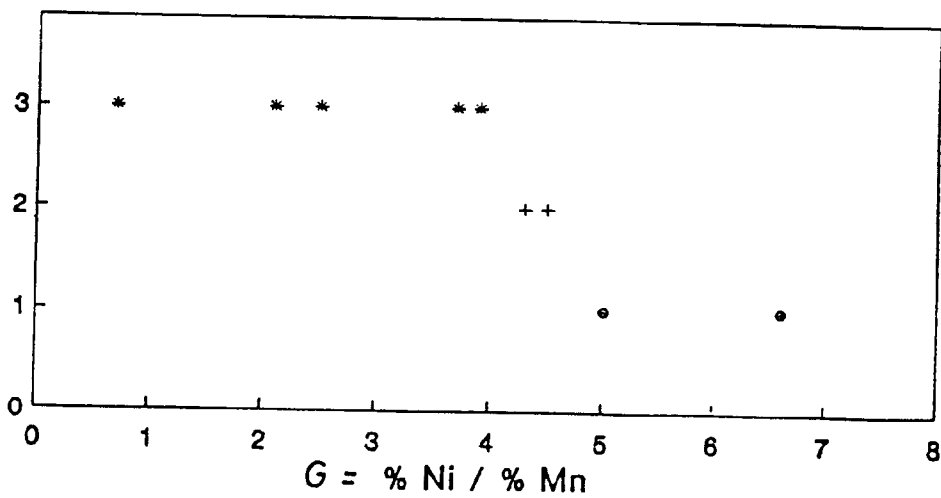
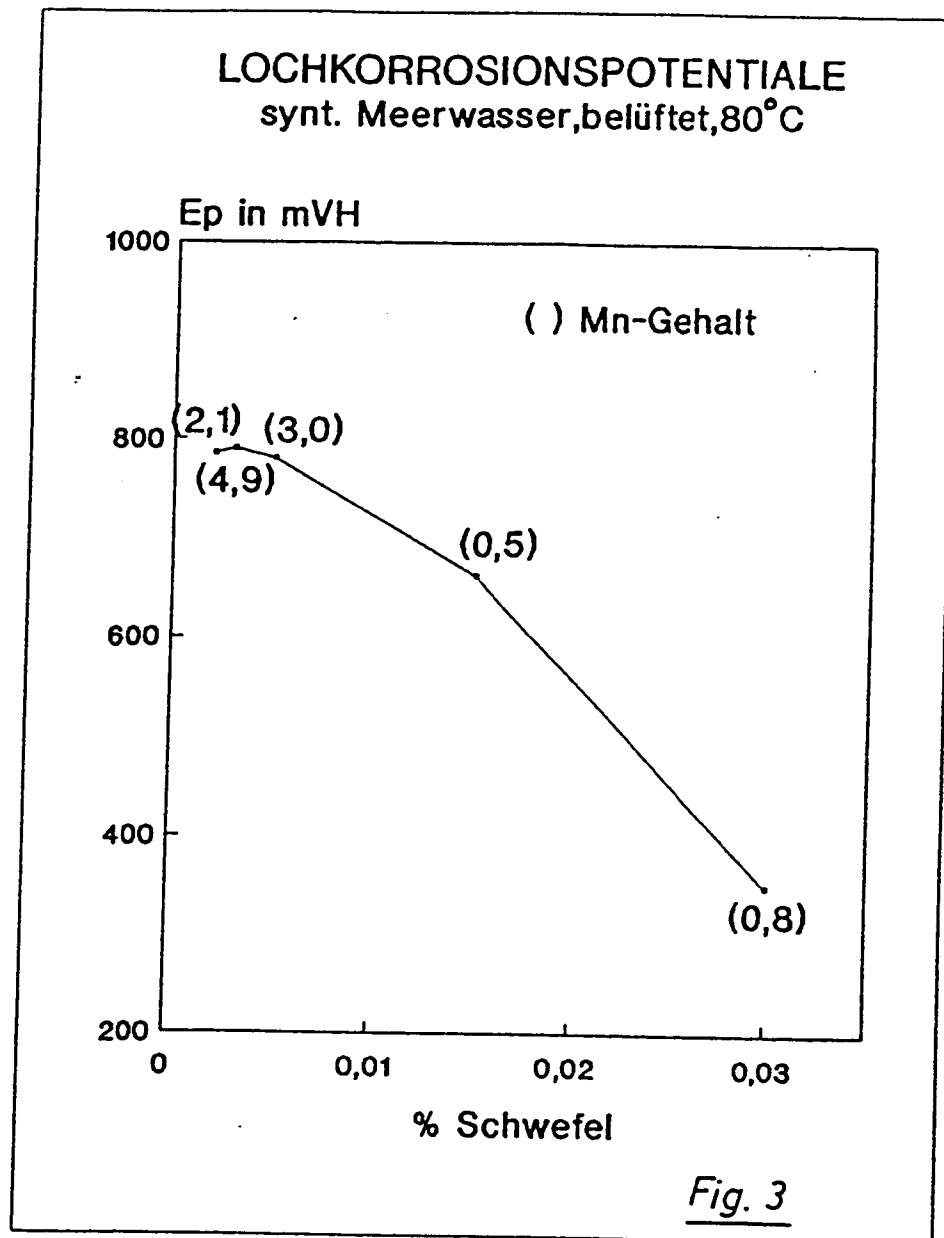


Fig. 2



Korrosionsverhalten in Phosphorsäure

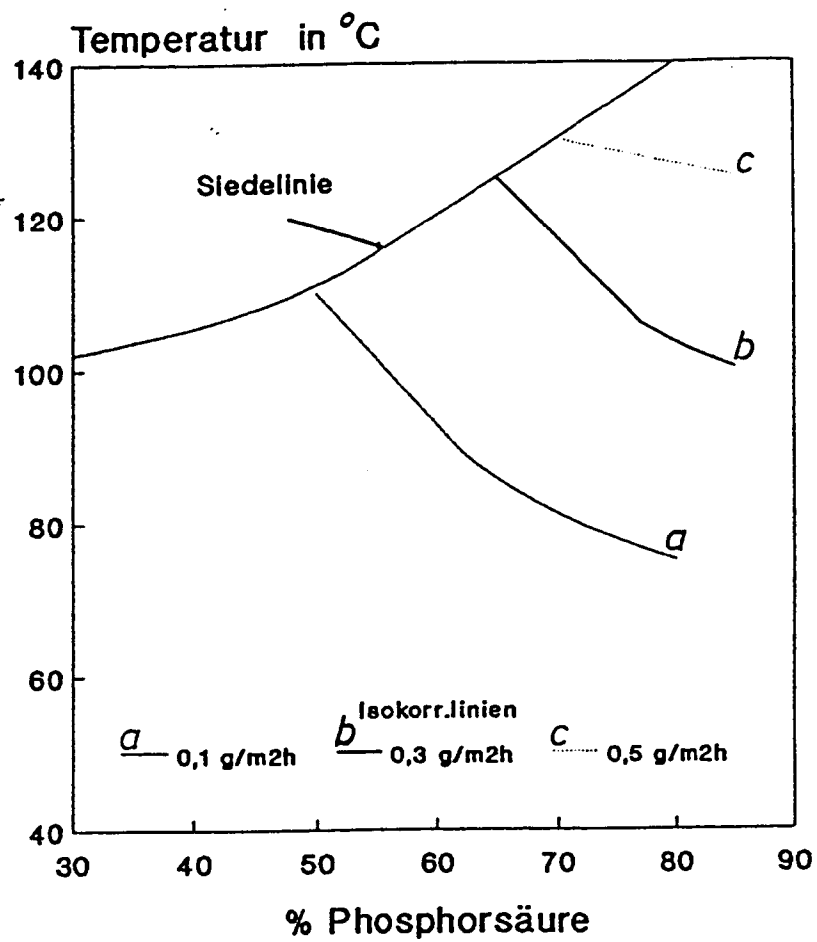


Fig. 4

