

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 069 202 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(51) Int Cl.7: **C22C 38/38**, C22C 38/04,
C22C 38/58, C21D 8/12

(21) Anmeldenummer: **00890207.4**

(22) Anmeldetag: **29.06.2000**

(54) **Ein paramagnetischer, korrosionsbeständiger, austenitischer Stahl mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, und Verfahren zu seiner Herstellung**

A paramagnetic, corrosion resistant austenitic steel with high elasticity, strength and toughness and a process for its manufacture

Acier austenitique, paramagnetique, résistant à la corrosion et possédant une élasticité, une résistance mécanique et une ténacité élevées, ainsi que son procédé de fabrication

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

(30) Priorität: **15.07.1999 AT 123299**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(73) Patentinhaber:
• **Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH & Co KG**
2630 Ternitz (AT)
• **Böhler Edelstahl GmbH & Co KG**
8605 Kapfenberg (AT)

(72) Erfinder:
• **Aigner, Herbert, Dipl.-Ing.**
2630 Buchbach (AT)
• **Hochörtler, Günter, Dr.**
8605 Kapfenberg (AT)

• **Bernauer, Josef, Dipl.-Ing.**
8605 Kapfenberg (AT)

(74) Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dr. Dipl.-Ing.**
Patentanwälte Wildhack-Jellinek,
Landstrasser Hauptstrasse 50
1030 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 432 434 DE-A- 3 143 096
US-A- 3 847 599 US-A- 3 907 551
US-A- 4 217 136 US-A- 5 094 812

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no.**
249 (C-605), 9. Juni 1989 (1989-06-09) & JP 01
055332 A (JAPAN CASTING & FORGING CORP),
2. März 1989 (1989-03-02)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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 1 069 202 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines paramagnetischen, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit bestehend aus in Gew.-%

max. 0,1 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

17,0 bis 24,0 Chrom sowie Mangan und Stickstoff

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen.

[0002] Weiters betrifft die Erfindung einen austenitischen, paramagnetischen Werkstoff mit guter Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration, und hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit bestehend aus Kohlenstoff, Mangan, Silizium, Chrom und Stickstoff sowie gegebenenfalls Nickel, Molybdän, Kupfer, Bor, karbidbildende Elemente, Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen.

[0003] Schließlich umfaßt die Erfindung die Verwendung eines nach dem eingangs genannten Verfahren hergestellten Werkstoffes.

[0004] Hochfeste Werkstoffe, die paramagnetisch und korrosionsbeständig sind und aus wirtschaftlichen Gründen im wesentlichen aus Chrom- Mangan- Eisen- Legierungen bestehen, werden für den chemischen Apparatebau, bei Einrichtungen für die elektrische Energieerzeugung und insbesondere für Komponenten in der Ölfeldtechnik verwendet. Sowohl an die korrosionschemischen also auch an die mechanischen Eigenschaften derartig einzusetzender Materialien werden in zunehmendem Maße höhere Forderungen gestellt.

[0005] Bei im wesentlichen allen oben angeführten Verwendungsarten ist es unabdingbar, daß sich der Werkstoff vollkommen homogen, höchst amagnetisch bzw. paramagnetisch verhält. Bei Kappenringen von Generatoren mit hoher Dehngrenze und Zähigkeit beispielsweise, muß ein gegebenenfalls geringfügiges ferromagnetisches Verhalten auch in Teilen des Werkstoffes mit höchster Sicherheit ausgeschlossen sein. Für Messungen bei der Durchführung von Bohrungen, insbesondere Explorationsbohrungen in Erdöl- oder Erdgasfeldern, sind Schwerstangen aus Werkstoffen mit magnetischen Permeabilitätswerten von unter 1,02 bzw. von weniger als 1,018 erforderlich, um eine genaue Verfolgung des Ortes der Bohrung und Abweichungen von dem vorgesehenen Kurs derselben feststellen und berichtigen zu können.

[0006] Weiters ist es auch notwendig, daß Einrichtungen der Ölfeldtechnik und Bohrstrangkomponenten eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe 0,2%- Dehngrenze aufweisen, um dadurch maschinen- und anlagentechnische Vorteile und eine hohe Betriebssicherheit zu erhalten. Ebenso wichtig ist in vielen Fällen eine hohe Dauerwechselfestigkeit, weil bei einer Rotation des Teiles bzw. der Schwerstangen schwellende oder wechselnde Beanspruchungen vorliegen können.

[0007] Schließlich ist von entscheidender Bedeutung das Korrosionsverhalten des Werkstoffes in wässrigen oder ölhaltigen Medien, insbesondere mit hoher Chloridkonzentration.

[0008] Den Anforderungen der neueren Entwicklungen in der Anlagen- und Tiefbohrtechnik zufolge werden immer strengere Maßstäbe an die Werkstoffe hinsichtlich der Kombination von paramagnetischem Verhalten, hoher Dehngrenze sowie dergleichen Festigkeit und Beständigkeit gegen chloridinduzierte Spannungsrißkorrosion sowie Lochfraßkorrosion (Lochkorrosion) und Spaltkorrosion gestellt.

[0009] Es sind Werkstoffe aus Cr-Mn-Fe- Legierungen bekannt, die hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens durchaus den an diese gestellten diesbezüglichen Anforderungen genügen, allein deren magnetische Permeabilitätswerte verhindern den Einsatz für Teile, die im Zusammenhang mit magnetischen Messungen eingesetzt werden und schließen beispielsweise eine Verwendung für Schwerstangen aus. Andererseits können erforderliche amagnetische Werkstoffe mit guten Festigkeitseigenschaften den Korrosionsangriffen nicht standhalten und weitgehend paramagnetische Teile mit hohem Korrosionswiderstand besitzen oft nicht die notwendigen hohen mechanischen Werte.

[0010] Es ist bekannt, durch Stickstoffgehalte die mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften von im wesentlichen Cr -Mn-Fe- Legierungen zu verbessern, wobei jedoch teure metallurgische Verfahren, die mit erhöhten Drücken arbeiten, erforderlich sind.

[0011] Aus wirtschaftlichen Gründen wurden auch Eisen-Mangan-Chrom- Legierungen entwickelt, die ohne Druckschmelz- und dergleichen Gießverfahren, also bei Atmosphärendruck, herstellbar sind (WO 98/48070), wobei durch legierungstechnische Maßnahmen ein gewünschtes Eigenschaftsprofil des Werkstoffes erreicht werden soll. Derartige Legierungen weisen durchwegs zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit einen Molybdängehalt von über 2%

auf, was Vorteile insbesondere beim Loch- und Spaltkorrosionsverhalten erbringt. Molybdän ist jedoch wie Chrom ein Ferritbildner und kann in Seigerungsbereichen zu ungünstigen magnetischen Eigenschaften des Materials führen. Erhöhte Nickelgehalte stabilisieren zwar den Austenit, wirken aber gegebenenfalls mit höheren Kupferkonzentrationen verschlechternd auf die mechanischen Eigenschaften und intensivieren die Rißinitiation.

[0012] DE-A-3 143 096 eine Legierung für eine Verwendung für Kappenringe und Turbinenteile. Dieser Druckschrift offenbart jedoch nicht ein Kaltumformen bei erhöhten Temperaturen von 350 bis 600°C.

[0013] Durch eine ausgewogene Konzentration der Legierungselemente wird gemäß PCT/US91/02490 versucht, eine austenitische antimagnetische rostfreie Stahllegierung zu schaffen, die bei Warmbearbeitung jedoch ohne anschließende Vergütung eine hervorragende Kombination von Eigenschaften besitzt.

[0014] Um insbesondere die mechanischen Eigenschaften von amagnetischen Bohrsstrangteilen zu verbessern, wurde bereits ein Verfahren vorgeschlagen (EP-0207068 B1), bei welchem der Werkstoff einer Warm- und Kaltumformung unterworfen wird, wobei die Kaltumformung bei einer Temperatur zwischen 100°C und 700°C mit einem zumindest 5%-igen Verformungsgrad erfolgt.

[0015] Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren zu schaffen, welches bei Ausschöpfung von legierungstechnischen Maßnahmen eine Verformung einschließt und synergetisch eine Herstellung eines mit hoher Sicherheit paramagnetischen, in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen ferritfreien Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit angibt.

[0016] Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, einen vollaustenitischen paramagnetischen Werkstoff mit guter Korrosionsbeständigkeit und hohen mechanischen Werten zu erstellen.

[0017] Das erfindungsgemäße Ziel wird bei einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 erreicht.

[0018] Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß bei hoher Wirtschaftlichkeit betreffend die Werkstoffkosten und das Herstellverfahren durch eine legierungstechnische Optimierung größte Korrosionsbeständigkeit und ein gewünscht paramagnetisches Verhalten des Materials erreicht werden, wobei dessen hohe mechanischen Kennwerte, insbesondere die Dehngrenze, ohne nachteilige Auswirkungen auf die oben angeführten Eigenschaften durch eine gezielt ausgerichtete Kaltumformung bei erhöhter Temperatur eine weitere wesentliche Verbesserung erfahren.

[0019] Der Kohlenstoffgehalt der Legierung ist mit max. 0,1 Gew.-% nach oben begrenzt, weil höhere Gehalte sowohl zu einer Loch- und Spannungsrißkorrosion in chloridhaltigen Medien als auch zu einer interkristallinen Korrosion von daraus gefertigten Teilen führen. Die Einhaltung dieser Obergrenze, wobei Gehalte von max. 0,06 und 0,05 Gew.-% bevorzugt sind, ist, wie oben erwähnt, aus korrosionschemischen Gründen wichtig, obwohl Kohlenstoff die Dehngrenze erhöht und stark austenitbildend wirkt.

[0020] Silizium soll als Desoxidationsmetall mit einer Konzentration von mindestens 0,21 Gew.-% im Metall vorliegen, wobei eine Obergrenze mit 0,6 Gew.-% vorgesehen ist. Höhere Gehalte an Silizium führen zu Nitridbildungen und zur Verschlechterung der Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion des Materials. Weil Silizium auch stark ferritbildend wirkt, kann durch höhere Gehalte auch die magnetische Permeabilität nachteilig beeinflusst werden. In vorteilhafter Weise ist ein Höchstgehalt von 0,48 Gew.-% wirksam.

[0021] Das Korrosionsverhalten, insbesondere eine Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion und Lochkorrosion wird durch den Chromgehalt der Legierung bestimmt. Dabei ist wichtig, daß eine weitgehend homogene Chromverteilung im Werkstoff vorliegt; mit anderen Worten, daß sogenannte Schwachstellen der Passivschicht durch Seigerungen und Einschlüsse vermieden sind. Um weitgehend gesichert, eine gewünschte Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, sind Chromgehalte von größer als 17 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 19 Gew.-% erforderlich. Chrom erhöht zwar die Löslichkeit der Legierung für Stickstoff, wirkt jedoch ferritbildend und somit ungünstig bezüglich des gewünschten amagnetischen bzw. paramagnetischen Verhaltens des Materials, so daß die höchste Chromkonzentration 24,0 Gew.-%, bevorzugt 22,0 Gew.-% beträgt.

[0022] Durch Nickel können zwar die mechanischen Werte der Legierung und die Stabilität der austenitischen Struktur verbessert werden, für ausreichend gute Korrosionseigenschaften des Werkstoffes, insbesondere die Spannungsrißkorrosion betreffend, sind Nickelgehalte geringer als 2,5 Gew.-% besser, jedoch kleiner als 0,96 Gew.-% gefordert. Durch niedrige Nickelgehalte ab 0,21 Gew.-% aufwärts bis zu obigen Maximalwerten ist es möglich, ohne Nachteile im Korrosionsverhalten der gewünschten Legierung, eine Erhöhung der Dehngrenze zu erreichen.

[0023] Das Legierungselement Molybdän verbessert die Beständigkeit des Werkstoffes gegen Korrosion, insbesondere gegen chloridinduzierte Spalt- und Lochkorrosion. Weil jedoch dieses Element ein starken Ferritbildner und ein dergleichen Karbidbildner sowie Bildner von vergesellschafteten Phasen ist, liegen die Molybdänobergrenzen bei 1,9 Gew.-%, besser jedoch bei 1,5 Gew.-%. Geringe Gehalte ab 0,28 Gew.-% Molybdän aufwärts bis zu obigen Grenzwerten können ausscheidungsfreier Austenitstruktur des Gefüges korrosionschemisch Vorteile bringen.

[0024] Das oft gegen Korrosionsangriff effektive Element Kupfer hat sich bei der erfindungsgemäßen Legierung jedoch als nachteilig wirkend herausgestellt, wobei die Kupfergehalte kleiner als 0,3 Gew.-%, besser jedoch kleiner als 0,25 Gew.-% sind, um Resistenz gegen Korrosion zu erreichen.

[0025] Bor kann zur Verbesserung des Warmumformverhaltens des Materials diesem in einer Menge bis zu 0,002

Gew.-%, vorzugsweise bis 0,0012 Gew.-% zulegiert sein. Höhere Mengen an Bor führen zu Korngrenzenausscheidungen, Versprödungserscheinungen und unerwünschten Gefügestrukturen.

[0026] Besonders wichtig für eine Verhinderung der Spannungsriß- und Lochkorrosion sind niedrige Gehalte der Elemente der Gruppe 4 und Gruppe 5 des Periodensystems. Diese Elemente (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) sind äußerst starke Karbid- und Nitrid- bzw. Karbonitridbildner und weisen in der Gesamtheit Werte von geringer als 0,8 Gew.-%, besser von geringer als 0,48 Gew.-% auf. Höhere Konzentrationen bewirken Ausscheidungen und dadurch Schwachstellen in der Passivschicht an der Werkstückoberfläche, wodurch die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt ist.

[0027] Legierungstechnisch stellt das Element Stickstoff einen starken Austenitbildner dar. Außerdem werden die Dehngrenze und die Resistenz des Werkstoffes gegen Loch- und Spaltkorrosion durch Stickstoff erhöht. Stickstoff ist in Eisenbasislegierungen jedoch nur begrenzt löslich, wobei durch steigende Chrom- und Mangangehalte die Löslichkeitsgrenze erhöht wird. Im wesentlichen sind daher die Chrom-Mangan- und Stickstoffkonzentrationen der Legierung synergetisch für den erfindungsgemäßen Werkstoff bzw. für dessen Eigenschaften zu sehen. Einen Chromgehalt von 17,0 bis 24,0 Gew.-%, vorzugsweise von 19,0 bis 22,0 Gew.-%, besitzt, wie vorher dargelegt, der Werkstoff hauptsächlich aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit und des paramagnetischen Verhaltens wegen. Der Mangangehalt von mehr als 20 Gew.-%, jedoch weniger als 30 Gew.-%, wobei die bevorzugten Konzentrationsbereiche zwischen 20,5 bzw. 21,5 und 29,5 bzw. 25,0 Gew.-% liegen, ist einerseits zur Erhöhung der Stickstofflöslichkeit und andererseits zur Stabilisierung der austenitischen bzw. ferritfreien Gefügestruktur vorgesehen. Schließlich dient der Stickstoffgehalt von mehr als 0,6 Gew.-%, jedoch niedriger als 1,4 Gew.-%, im wesentlichen der Erreichbarkeit von hohen Dehngrenzenwerten.

[0028] Bevorzugte Stickstoffkonzentrationsbereiche sind: 0,64 bis 1,3 Gew.-%, insbesondere 0,72 bis 1,2 Gew.-% N. Niedrige Mangangehalte von 20 Gew.-% und geringer sowie hohe Stickstoffkonzentrationen von 1,4 Gew.-% und größer führen auf Grund einer sprunghaften Abnahme der Stickstofflöslichkeit der Legierung bei der Erstarrung zu porösen bzw. undichten Gußstücken. Bei Mangangehalten von 30 Gew.-% und mehr sowie bei Stickstoffanteilen von 0,6 Gew.-% und weniger sind erforderlich hohe Dehngrenzen nicht erreichbar und eine Versprödung des Materials kann auftreten.

[0029] Wenn, wie aus Gründen der Werkstoffgüte und der Wirtschaftlichkeit vorgesehen ist, der Gußblock oder das Gußstück unter Atmosphärendruck erstarrt ist, kann dieser bzw. dieses einer Diffusionsglühung, die einer Homogenisierung der Mikrostruktur bzw. einem Ausgleich der Mikroseigerungen dient, unterworfen werden. Diese Glühung kann beispielsweise bei einer Temperatur um 1200 °C mit einer Dauer bis 60 Stunden durchgeführt werden.

[0030] Die Warmumformung des Gußstückes, die den ersten Verformungsschritt darstellt, erfolgt meist durch Schmieden, wobei die Umformtemperatur höher als 850°C liegt, um eine entsprechend günstige Rekristallisation des Mischgefüges sicherzustellen. Das derart geformte Schmiedestück wird, in der Regel aus der Schmiedehitze, mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt. Diese Abkühlung, die der Vermeidung von Ausscheidungen, insbesondere an den Korngrenzen dient, kann in einem Wasserbecken oder mit einer Durchlaufkühlstrecke vorgenommen werden. Dabei kann auch von Vorteil sein, wenn nach dem ersten Schritt der umgeformte Block einer Zwischenglühung bei einer Glühtemperatur von über 850°C und darauffolgend einer Abkühlung mit erhöhter Geschwindigkeit unterworfen wird, weil dadurch gegebenenfalls gebildete Ausscheidungen wieder in Lösung gebracht werden.

[0031] Im zweiten Schritt wird das Schmiedestück bei einer Temperatur von unter 600°C umgeformt, wobei eine Verfestigung des Werkstoffes, insbesondere eine gewünschte Erhöhung der Dehngrenze eintritt. Trotz des hohen Chrom- und insbesondere Mangangehaltes bleibt in überraschender Weise der Werkstoff voll-austenitisch bzw. ferritfrei; es erfolgt also kein erwartetes teilweises Umklappen unter Ausbildung eines Gefüges mit Verformungsmartensit. Es hat sich dabei als günstig erwiesen, wenn die Verformung des geschmiedeten Gußstückes im zweiten Schritt bei erhöhter Temperatur, jedoch sicher unter 600°C erfolgt und anschließend der verformte Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen wird. Fertigungstechnisch, jedoch auch hinsichtlich einer verbesserten Homogenität und Werkstoffgüte kann es günstig sein, wenn der Block nach einem ESU-Verfahren hergestellt wird.

[0032] Die Werkstoffgüte kann weiter gesteigert werden, wenn der Block im ersten Schritt mit einem Umformgrad, welcher definiert ist: Ausgangsquerschnitt durch Endquerschnitt von mindestens 4-fach warmverformt wird. Dadurch wird ein feines, rekristallisiertes, gleichmäßiges ferritfreies Austenitgefüge erreicht.

[0033] Nach einem Abkühlen mit erhöhter Geschwindigkeit von einer Temperatur von über 850°C, was zur Verhinderung einer Ausscheidungsbildung dient, wird das Schmiedestück im zweiten Schritt mit einer Umformung in %, definiert als Ausgangsquerschnitt minus Endquerschnitt gebrochen durch Ausgangsquerschnitt mal 100 von kleiner 35 % verformt, wodurch die Dehngrenze und die Festigkeit des Materials erhöht werden. Im Sinne gleichmäßiger Erhöhung der mechanischen Werte hat sich ein rekristallisationsfreier Verformungsbereich von 5 % bis 20 % herausgestellt.

[0034] Sowohl für eine Durchführung der Kaltumformung als auch für eine wirkungsvolle tiefgreifende und versprödungsfreie Verbesserung der Werkstoffeigenschaften und eine sichere Vermeidung des Auftretens von Verformungsmartensit hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, das Schmiedestück im zweiten Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 500°C umzuformen.

[0035] Ein gemäß dem vorstehenden Verfahren hergestellter austenitischer, paramagnetischer Werkstoff mit der genannten Zusammensetzung mit guten Korrosionseigenschaften, der mindestens 3,5-fach warmverformt und unterhalb der Ausscheidungstemperatur von Nitriden sowie vergesellschafteten Phasen, jedoch über einer Temperatur von 350°C kaltverformt ist, weist geringste Spuren von Ferrit, in den bevorzugten Bereichen der Zusammensetzung praktisch keinen Ferritgehalt auf und verhält sich im wesentlichen paramagnetisch mit einer relativen Permeabilität μ_r von unter 1,05, insbesondere von unter 1,016.

[0036] Die Dehngrenze $R_{p0,2}$ des Werkstoffes bei Raumtemperatur liegt höher als 700 N/mm². Die Werte für die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur sind größer als 52J und die FATT (Fracture Appearance Transition Temperature) ist tiefer als -25°C. Der erfindungsgemäße Werkstoff weist weiters eine Dauerwechselfestigkeit von größer als + 400 N/mm² bei $N = 10^7$ Lastwechsel auf und besitzt ein Lochpotential in neutralen Lösungen (entsprechend ASTM G5/87) bei Raumtemperatur von größer als 700 mV_H/1000ppm Chloride und/oder 200mV_H/80000ppm Chloride.

[0037] Anhand von Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

In Tabelle 1 sind chemische Zusammensetzung sämtlicher Vergleichswerkstoffe und von den Proben 1 bis 3 sowie A bis E zusätzlich die Verformungsdaten angegeben. Die Proben 4 bis 6 stammen aus Vergleichsmaterial, das am Markt verfügbar war.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse betreffend die magnetische Eigenschaft, die mechanischen Werte und das Korrosionsverhalten zusammengestellt.

[0038] Die Proben 2 und A wurden aus einem Stahl, der im Induktionsofen erschmolzen wurde und unter Schutzgas zu Blöcken gegossen wurde, hergestellt.

Die Proben 1,3, B bis E stammen aus ESU-Material.

[0039] Die Werkstoffe der Proben 1 und 3 weisen bei guten magnetischen Daten niedrige Dehngrenzen und Festigkeitswerte auf. Guter Zähigkeit und ausreichender FATT sowie entsprechendem Oxalsäuretestbild stehen niedrige Lochpotentiale gegenüber, wodurch die Werkstoffe auf Grund eines unzureichenden Eigenschaftsprofils für hohe Beanspruchungen ausscheiden. Die Ursachen dafür liegen in den niedrigen Chrom- und Mangangehalten sowie den in der Folge niedrigen Stickstoffkonzentrationen.

[0040] Das Material der Probe 2 weist zwar einen ausreichend hohen Chromgehalt auf, niedrige Mangan- und dergleichen Stickstoffwerte bewirken jedoch insbesondere schlechte Korrosionsbeständigkeit.

[0041] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Proben A bis E sind in der Gesamtheit der Gebrauchseigenschaften deutlich sprunghaft verbessert. Synergetisch erbringen die jeweiligen, aufeinander abgestimmten Konzentrationen der Legierungselemente und die verfestigende Kaltumformung des ausscheidungsfrei erstellten Werkstoffes eine überlegene Korrosionsbeständigkeit bei einer geringen relativen magnetischen Permeabilität und eine wesentliche Erhöhung der Festigkeitswerte desselben. Dies wird auch durch die Untersuchungsergebnisse bzw. Meßwerte der frei erhaltenen Legierungsproben 4 bis 6 gezeigt.

Probe	Chemische Zusammensetzung										1. Schritt / Warmumformung			2. Schritt	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	B	N	Umform- grad [-fach]	Umform- temp. [°C]	Ab- kühlung	Umformung [%]	Umform- temp. [°C]	
1	0,023	0,46	19,71	13,31	0,88	0,44	0,10	0,0016	0,30	5,1	1020/910	Luft	17	420	
2	0,041	0,26	19,56	18,40	1,06	0,17	0,16	0,0014	0,55	4,5	1040/930	Luft	14	410	
3	0,032	0,40	19,10	13,00	0,60	0,35	0,09	0,0014	0,27	3,9	990/870	Luft	15	390	
A	0,05	0,23	21,88	19,90	0,89	0,21	0,09	0,0011	0,75	4,5	min.850	Wasser	8	490	
B	0,04	0,35	23,40	20,90	0,80	0,31	0,08	0,0008	0,92	4,9	min.850	Wasser	12	470	
C	0,05	0,28	25,20	22,10	1,10	0,70	0,09	0,0009	1,07	4,8	min.850	Wasser	10	450	
D	0,05	0,26	28,10	23,70	0,87	0,28	0,07	0,0007	1,26	5,0	min.850	Wasser	15	490	
E	0,05	0,34	29,90	21,70	0,75	0,24	0,07	0,0008	0,88	4,8	min.850	Wasser	16	520	
4	0,03	0,56	19,70	12,60	0,10	0,13	0,08	n.b.	0,28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
5	0,02	0,80	18,00	14,30	1,16	0,40	0,11	n.b.	0,25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
6	0,03	1,68	17,10	12,80	2,25	0,77	0,10	n.b.	0,27	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	

A, B, C, D, E ⇒ Erfindungsgemässe Werkstoffe
 1 bis 3 und 4 bis 6 ⇒ Vergleichswerkstoffe

Tabelle 1

Probe	Relat.magn. Permeabilität [μ r]	Rp0,2 [N/mm ²]	Rm [N/mm ²]	Dauer- ¹⁾ wechsel- festigkeit	Zähigkeit (ISO-V) 20° [Joule]	FATT [°C]	Oxalic Acid Test ASTM-A262	Pitting Corrosion Potential (mV)	
1	1,002	836	911	± 350	177	- 30	STEP	1000 ppm Cl	80000 ppm Cl
2	1,003	920	1099	± 370	148	- 28	DUAL	195	- 10
3	1,002	761	881	± 330	191	- 25	STEP	390	75
A	1,002	1110	1320	± 420	115	- 30	STEP	205	- 20
B	1,001	1250	1420	± 430	100	- 28	STEP	750	280
C	1,002	1370	1501	± 450	98	- 26	STEP	820	320
D	1,003	1310	1470	± 450	101	- 28	STEP	840	320
E	1,002	1221	1410	± 430	120	- 26	STEP	880	330
4	1,006	801	908	± 340	188	- 26	DUAL	800	300
5	1,004	797	916	± 330	196	- 25	DUAL	160	- 95
6	1,006	795	871	± 320	142	- 21	DUAL	170	- 70
							DUAL	220	- 180

A, B, C, D, E ⇒ Erfindungsgemäße Werkstoffe
1 bis 3 und 4 bis 6 ⇒ Vergleichswerkstoffe

¹⁾ Werte bei N = 10⁷ Lastwechsel ohne Bruch

Tabelle 2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines paramagnetischen austenitischen, in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen Stahlgegenstandes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, bestehend aus einer Legierung in Gew.-%

max. 0,10 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

mehr als 20,0 bis weniger als 30,0 Mangan

mehr als 0,6 bis weniger als 1,4 Stickstoff

17,0 bis 24,0 Chrom

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 Karbidbildende Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen, welche Legierung erschmolzen, unter Atmosphärendruck zu einem Block oder Gußstück erstarren gelassen und der gebildete Block bzw. das Gußstück in einem ersten Schritt einer Warmumformung bei einer Umformtemperatur von höher als 850°C unterworfen und darauffolgend mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt wird, wonach in einem zweiten Schritt eine weitere Umformung des Schmiedestückes bei einer erhöhten Temperatur von unter 600°C, jedoch über 350°C, erfolgt und danach der Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen und der Gegenstand daraus gefertigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Legierung bestehend aus in Gew.-%

max. 0,06 vorzugsweise max. 0,05 Kohlenstoff

0,21 bis 0,48 Silizium

19,0 bis 22,0 Chrom sowie

20,5 bis 29,5 Mangan

0,64 bis 1,3 Stickstoff

0,21 bis 0,96 Nickel

0,28 bis 1,5 Molybdän

max. 0,25 Kupfer

bis 0,0012 Bor

bis 0,48 karbidbildende Elemente

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen erschmolzen und verarbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Legierung ein Gehalt in Gew.-% von

21,5 bis 25,0 Mangan

0,72 bis 1,2 Stickstoff

eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Block nach einem ESU-Verfahren hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach dem ersten Schritt der umgeformte Block einer Zwischenglühung bei einer Glühtemperatur von über 850°C und darauffolgend einer Abkühlung mit erhöhter Geschwindigkeit unterworfen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Block im ersten Schritt mit einem Umformgrad von mindestens 3,5fach warmverformt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schmiedestück im zweiten Schritt mit einer Umformung von kleiner als 35 %, vorzugsweise mit einem Bereich von 5% bis 20%, verformt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schmiedestück im zweiten Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 500° C umgeformt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schmiedestück nach der War-

mumformung im ersten Schritt verstärkt unter eine Temperatur von 600°C abgekühlt und gehalten und nach einem Temperatenausgleich über den Querschnitt der Umformung im zweiten Schritt zugeführt wird.

10. Austenitischer, paramagnetischer Stahlgegenstand mit guter Korrosionsbeständigkeit in Medien mit hoher Chlorkonzentration und hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, bestehend aus einer Legierung in Gew.-%

max. 0,10 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

mehr als 20,0 bis weniger als 30,0 Mangan

mehr als 0,6 bis weniger als 1,4 Stickstoff

17,0 bis 24,0 Chrom

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 karbidbildende Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems Rest im wesentlichen

Eisen, welcher Werkstoff gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt ist und mit einem Umformgrad von mindestens 3,5-fach warmverformt und unterhalb der Ausscheidungstemperatur von Nitriden sowie von vergesellschafteten Phasen, jedoch bei erhöhter Temperatur von unter 600°C und über 350°C kaltverformt ist und der Gegenstand eine Dehngrenze $R_{P0,2}$ von größer als 700 N/mm² bei Raumtemperatur, eine Kerbschlagzähigkeit bei gleicher Temperatur von über 52 J und eine FATT von unter -25°C aufweist.

11. Werkstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung weniger als 0,06 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

12. Werkstoff nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung weniger als 0,49 Gew.-% Silizium enthält.

13. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung 19,0 bis 22,0 Gew.-% Chrom enthält.

14. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung in Gew.-% mindestens 21,5 bis 29,5, insbesondere etwa 25,0, Mangan enthält.

15. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung in Gew.-% mindestens 0,64, vorzugsweise 0,72 bis 1,3, insbesondere 1,2, Stickstoff enthält.

16. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung in Gew.-% 0,21 bis 0,96 Nickel enthält.

17. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Legierung in Gew.-% 0,28 bis 1,5 Molybdän enthält.

18. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 17, der eine relative magnetische Permeabilität von unter 1,05, insbesondere von unter 1,016, besitzt.

19. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 18, der eine Dehngrenze $R_{P0,2}$ von größer als 700 N/mm² bei Raumtemperatur, eine Kerbschlagzähigkeit bei gleicher Temperatur von größer als 120 J aufweist.

Claims

1. A process for producing a paramagnetic austenitic steel article which is corrosion-resistant in media with a high chloride concentration and which has a high yield stress, strength and toughness, consisting of an alloy in % by weight

max.	0·10	carbon
0·21 to	0·6	silicon
more than 20·0 to less than	30·0	manganese

(continued)

more than 0.6 to less than 17.0 to	1.4	nitrogen
up to	24.0	chromium
up to	2.5	nickel
max.	1.9	molybdenum
up to	0.3	copper
up to	0.002	boron
up to	0.8	elements of Groups 4 and 5 of the Periodic System,

remainder iron, accompanying elements caused by the melting and impurities, which alloy is melted and allowed to solidify under atmospheric pressure to form an ingot or cast part, and the ingot or the cast part formed is subjected in a first step to a hot shaping at a shaping temperature of over 850°C and after that it is cooled at an increased rate, after which a further shaping of the forged part takes place in a second step at an elevated temperature of under 600°C, but over 350°C, and after that the shaped part is allowed to cool to room temperature and the article is produced therefrom.

2. A process according to Claim 1, **characterized in that** an alloy consisting, in % by weight, of

max.	0.06	preferably max. 0.05 carbon
0.21 to	0.48	silicon
19.0 to	22.0	chromium
20.5 to	29.5	manganese
0.64 to	1.3	nitrogen
0.21 to	0.96	nickel
0.28 to	1.5	molybdenum
max.	0.25	copper
up to	0.0012	boron
up to	0.48	carbide-forming elements

remainder iron, accompanying elements caused by the melting and impurities, is melted and processed.

3. A process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** a content, in % by weight, of

21.5 to	25.0	manganese
0.72 to	1.2	nitrogen

is set.

4. A process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the ingot is produced in accordance with an electroslog re-melting process.

5. A process according to Claim 1, **characterized in that** after the first step the shaped ingot is subjected to an intermediate annealing at an annealing temperature of over 850°C and after that it is subjected to a cooling at an increased rate.

6. A process according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the ingot is hot-shaped in a first step with a degree of deformation of at least 3.5 times.

7. A process according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the forged part is shaped in a second step with a deformation of less than 35%, preferably in a range of from 5% to 20%.

8. A process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the forged part is shaped in a second step at a temperature in the range of from 400 to 500°C.

9. A process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the forged part is cooled intensely to below a temperature of 600°C after the hot shaping in the first step and is held there, and after a temperature equalization over the cross-section is supplied to the deformation in the second step.

10. An austenitic, paramagnetic steel article with a good corrosion-resistance in media with a high chloride concentration and a high yield stress, strength and toughness, consisting of an alloy in % by weight

max. 0.21 to	0.10 0.6	carbon silicon
-----------------	-------------	-------------------

more than 20.0 to less than	30.0	manganese
more than 0.6 to less than	1.4	nitrogen
17.0 to	24.0	chromium
up to	2.5	nickel
up to	1.9	molybdenum
max.	0.3	copper
up to	0.002	boron
up to	0.8	carbide-forming elements of Groups 4 and 5 of the

Periodic System,

remainder substantially iron, which material is produced in accordance with the process according to Claim 1, is hot-shaped with a degree of deformation of at least 3.5 times and is cold-shaped below the precipitation temperature of nitrides and of commercially produced phases, but at an elevated temperature of under 600°C and over 350°C and the article has a yield stress $R_{p0.2}$ of more than 700 N/mm² at room temperature, a notched-bar impact toughness at the same temperature of more than 52 J and an FATT (fracture appearance transition temperature) of under -25°C.

11. A material according to Claim 10, **characterized in that** the alloy contains less than 0.06% by weight of carbon.

12. A material according to Claim 10 or 11, **characterized in that** the alloy contains less than 0.49% by weight of silicon.

13. A material according to one of Claims 10 to 12, **characterized in that** the alloy contains from 19.0 to 22.0% by weight of chromium.

14. A material according to one of Claims 10 to 13, **characterized in that** the alloy contains at least from 21.5 to 29.5, and in particular approximately 25.0, of manganese in % by weight.

15. A material according to one of Claims 10 to 14, **characterized in that** the alloy contains at least 0.64, preferably from 0.72 to 1.3, and in particular 1.2, of nitrogen in % by weight.

16. A material according to one of Claims 10 to 15, **characterized in that** the alloy contains from 0.21 to 0.96 of nickel in % by weight.

17. A material according to one of Claims 10 to 16, **characterized in that** the alloy contains from 0.28 to 1.5 of molybdenum in % by weight.

18. A material according to one of Claims 10 to 17, which has a relative magnetic permeability of under 1.05, and in particular of under 1.016.

19. A material according to one of Claims 10 to 18, which has a yield stress $R_{p0.2}$ of more than 700 N/mm² at room temperature, and a notched-bar impact toughness at the same temperature of more than 120 J.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un objet en acier austénitique, paramagnétique, résistant à la corrosion dans des milieux à forte teneur en chlorures et possédant une élasticité, une résistance mécanique et une ténacité élevées, composé d'un alliage contenant, exprimés en pourcentages pondéraux :
 - maximum 0,10 % de carbone
 - 0,21 à 0,6 % de silicium
 - entre 20,0 et 30,0 % de manganèse (strictement)
 - entre 0,6 et 1,4 % d'azote (strictement)
 - 17,0 à 24,0 % de chrome
 - jusqu'à 2,5 % de nickel
 - jusqu'à 1,9 % de molybdène
 - maximum 0,3 % de cuivre
 - jusqu'à 0,002 % de bore
 - jusqu'à 0,8 % d'éléments formant des carbures des groupes 4 et 5 du tableau périodique et, pour le reste du fer, des éléments additionnels liés à l'élaboration et des impuretés, lequel alliage est fondu, laissé à solidifier sous pression atmosphérique en un bloc ou une pièce de fonte et le bloc ou la pièce de fonte formé(e) est soumis(e), lors d'une première étape, à une déformation à chaud à une température de déformation supérieure à 850 °C puis est soumis(e) à un refroidissement accéléré, à la suite de quoi, lors d'une deuxième étape, la pièce forgée est soumise à une autre déformation à une température élevée inférieure à 600 °C mais supérieure à 350 °C, puis la pièce déformée est laissée à refroidir à température ambiante et l'objet est fabriqué à partir de ladite pièce.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'un** alliage contenant, exprimés en pourcentages pondéraux :
 - 0,06 % maxi et de préférence 0,05 % maxi de carbone
 - 0,21 à 0,48 % de silicium
 - 19,0 à 22,0 % de chrome et
 - 20,5 à 29,5 % de manganèse
 - 0,64 à 1,3 % d'azote
 - 0,21 à 0,96 % de nickel
 - 0,28 à 1,5 % de molybdène
 - 0,25 % maxi de cuivre
 - jusqu'à 0,0012 % de bore
 - jusqu'à 0,48 % d'éléments formant des carbures et, pour le reste du fer, des éléments additionnels liés à l'élaboration et des impuretés, est fondu et travaillé.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'alliage contient les teneurs suivantes (exprimées en pourcentages pondéraux) :
 - 21,5 à 25,0 % de manganèse
 - 0,72 à 1,2 % d'azote.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, **caractérisé en ce que** le bloc est fabriqué par refusion sous laitier électroconducteur.
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**après la première étape, le bloc déformé est soumis à un recuit intermédiaire à une température de recuit supérieure à 850 °C puis est soumis à un refroidissement accéléré.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**, lors de la première étape, le bloc est déformé à chaud avec un rapport de déformation supérieur ou égal à 3,5.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**, lors de la deuxième étape, la pièce forgée est déformée avec un taux de déformation inférieur à 35 % et de préférence compris entre 5 et 20 %.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**, lors de la deuxième étape, la pièce forgée est déformée à une température comprise entre 400 et 500 °C.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**après la déformation à chaud de la première

étape, la pièce de forge est refroidie davantage et maintenue à une température de 600 °C, puis transférée vers le poste de déformation de la deuxième étape après uniformisation des températures dans la section transversale.

- 5 10. Objet en acier austénitique paramagnétique présentant une bonne résistance à la corrosion dans des milieux à forte teneur en chlorures ainsi qu'une élasticité, une résistance mécanique et une ténacité élevées, composé d'un alliage contenant, exprimés en pourcentages pondéraux :

maximum 0,10 % de carbone

0,21 à 0,6 % de silicium

entre 20,0 et 30,0 % de manganèse (strictement)

entre 0,6 et 1,4 % d'azote (strictement)

17,0 à 24,0 % de chrome

jusqu'à 2,5 % de nickel

jusqu'à 1,9 % de molybdène

maximum 0,3 % de cuivre

jusqu'à 0,002 % de bore

jusqu'à 0,8 % d'éléments formant des carbures des groupes 4 et 5 du tableau périodique

et, pour le reste, essentiellement du fer, lequel matériau est fabriqué selon le procédé de la revendication 1 et est déformé à chaud avec un rapport de déformation supérieur ou égal à 3,5 puis est déformé à froid au-dessous de la température de précipitation des nitrures et de phases groupées, mais à une température élevée inférieure à 600 °C mais supérieure à 350 °C, l'objet présentant une limite d'élasticité $R_{0,2\%}$ supérieure à 700 N/mm² à température ambiante, une résilience à température identique supérieure à 52 J et une FATT inférieure à - 25 °C.

11. Matériau selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'alliage contient moins de 0,06 % en poids de carbone.

12. Matériau selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'alliage contient moins de 0,49 % en poids de silicium.

13. Matériau selon l'une des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** l'alliage contient 19,0 à 22,0 % en poids de chrome.

14. Matériau selon l'une des revendications 10 à 13, **caractérisé en ce que** l'alliage contient, exprimés en pourcentages pondéraux, au moins 21,5 % et jusqu'à 29,5 % et en particulier 25,0 % de manganèse.

15. Matériau selon l'une des revendications 10 à 14, **caractérisé en ce que** l'alliage contient, exprimés en pourcentages pondéraux, au moins 0,64, et de préférence 0,72 à 1,3 % et en particulier 1,2 % d'azote.

16. Matériau selon l'une des revendications 10 à 15, **caractérisé en ce que** l'alliage contient 0,21 à 0,96 % en poids de nickel.

17. Matériau selon l'une des revendications 10 à 16, **caractérisé en ce que** l'alliage contient de 0,28 à 1,5 % en poids de molybdène.

18. Matériau selon l'une des revendications 10 à 17, présentant une perméabilité magnétique relative inférieure à 1,05 et en particulier inférieure à 1,016.

19. Matériau selon l'une des revendications 10 à 18, présentant une limite d'élasticité $R_{0,2\%}$ à température ambiante supérieure à 700 N/mm² et une résilience à température identique supérieure à 120 J.