



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 25 951 T2 2009.04.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 722 002 B1

(51) Int Cl.⁸: C22C 38/44 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 25 951.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 06 113 879.8

(96) Europäischer Anmeldetag: 02.09.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.11.2006

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.04.2009

(30) Unionspriorität:
0102931 02.09.2001 SE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Sandvik Intellectual Property AB, Sandviken, SE

(72) Erfinder:
**SUNDSTRÖM, Ann, S-818 42 Forsbacka, SE;
NYSTRÖM, Anna-Lena, S-811 32 Sandviken, SE;
KANGAS, Pasi, S-811 36 Sandviken, SE**

(74) Vertreter:
WSL Patentanwälte, 65183 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: Duplexstahllegierung

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine rostfreie Stahllegierung, genauer gesagt eine rostfreie Duplexstahllegierung mit ferritisch-austenitischer Matrix und mit großer Beständigkeit gegen Korrosion in Kombination mit guter Gefügestabilität und Heißbearbeitbarkeit, insbesondere einen rostfreien Duplexstahl mit einem Ferritgehalt von 40–65 Volumen-% und einer gut ausgeglichenen Zusammensetzung, die dem Material Korrosionseigenschaften verleiht, die es für eine Verwendung in Chlorid enthaltenden Umgebungen geeigneter machen, als es bislang für möglich gehalten wurde.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Während der vergangenen Jahre wurden die Umgebungen, in denen korrosionsbeständige metallische Materialien verwendet wurden, aggressiver, und die Anforderungen an die Korrosionseigenschaften sowie an ihre mechanischen Eigenschaften stiegen. Duplexstahllegierungen, die als Alternative zu bis dahin verwendeten Stahlqualitäten, wie beispielsweise hochlegierten austenitischen Stählen, Legierungen auf Nickelbasis oder anderen hochlegierten Stählen, etabliert wurden, sind von dieser Entwicklung nicht ausgenommen.

[0003] Ein etablierter Maßstab für die Korrosionsbeständigkeit in Chlorid enthaltenden Umgebungen ist das sogenannte Lochfraßkorrosions-Beständigkeitsäquivalent (abgekürzt PRE), welches definiert ist als

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N},$$

wobei die Prozentanteile für jedes Element sich auf Gewichtsprozent beziehen. Ein höherer numerischer Wert zeigt eine bessere Korrosionsbeständigkeit insbesondere gegen Lochfraßkorrosion. Die wesentlichen Legierungselemente, die diese Eigenschaft beeinflussen, sind gemäß der Formel Cr, Mo und N. Ein Beispiel einer solchen Stahlqualität ergibt sich aus der EP 0 220 141, die durch Bezugnahme in diese Beschreibung aufgenommen ist. Diese Stahlqualität mit der Bezeichnung SAF2507 (UNS S32750) wurde hauptsächlich mit hohen Gehalten an Cr, Mo und N legiert. Sie wird folglich im Hinblick auf diese Eigenschaft mit überaus guter Beständigkeit gegen Korrosion in Chloridumgebungen entwickelt.

[0004] In jüngerer Zeit hat sich gezeigt, daß auch die Elemente Cu und W effiziente Legierungszusätze für eine weitere Optimierung der Korrosionseigenschaften des Stahls in Chloridumgebungen darstellen. Das Element W wurde bis dahin als Ersatz für einen Teil von Mo verwendet, wie beispielsweise in der kommerziellen Legierung DP3W (UNS S39274) oder Zeron100, die 2,0% bzw. 0,7% W enthalten. Die letztgenannte enthält sogar 0,7% Cu, mit dem Zweck, die Korrosionsbeständigkeit der Legierung in sauren Umgebungen zu steigern.

[0005] Der Legierungszusatz von Wolfram führte zu einer Weiterentwicklung des Maßes für die Korrosionsbeständigkeit und somit der PRE-Formel zu der PREW-Formel, die auch das Verhältnis zwischen dem Einfluß von Mo und W auf die Korrosionsbeständigkeit der Legierung klarer machen:

$$\text{PREW} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N},$$

wie es beispielsweise in der EP 0 545 753 beschrieben ist. Diese Veröffentlichung betrifft eine rostfreie Duplexstahllegierung mit allgemein verbesserten Korrosionseigenschaften. Die oben beschriebenen Stahlqualitäten haben ungeachtet der Berechnungsmethode eine PRE-Zahl, die über 40 liegt.

[0006] Aus den Legierungen mit guter Korrosionsbeständigkeit in Chloridumgebungen sollte auch SAF2906 erwähnt werden; diese Zusammensetzung ergibt sich aus der EP 0 708 845. Diese Legierung, die im Vergleich beispielsweise zu SAF2507 durch höhere Gehalte an Cr und N gekennzeichnet ist, hat sich als besonders geeignet für die Verwendung in Umgebungen erwiesen, in denen eine Beständigkeit gegen intergranuläre Korrosion und Korrosion in Ammoniumcarbamid wichtig ist, sie besitzt jedoch auch eine hohe Korrosionsbeständigkeit in Chlorid enthaltenden Umgebungen.

[0007] Die US-A-4 985 091 beschreibt eine Legierung, die zur Verwendung in Salzsäure- und Schwefelsäureumgebungen gedacht ist, wo es hauptsächlich zu intergranulärer Korrosion kommt. Sie ist in erster Linie als Alternative zu in jüngerer Zeit verwendeten austenitischen Stählen gedacht.

[0008] Die US-A-6 048 413 beschreibt eine rostfreie Duplexstahllegierung als Alternative zu austenitischen rostfreien Stählen, die zur Verwendung in Chlorid enthaltenden Umgebungen gedacht ist.

[0009] Der Nachteil bei den oben beschriebenen Legierungen, die allesamt hohe PRE-Zahlen aufweisen, ist das Auftreten von harten und brüchigen intermetallischen Präzipitationen, wie beispielsweise Sigmaphase, in dem Stahl, insbesondere nach Hitzebehandlung, wie z. B. durch Schweißen bei der späteren Verarbeitung. Dies führt zu einem härteren Material mit schlechterer Bearbeitbarkeit und schließlich einer verschlechterten Korrosionsbeständigkeit.

[0010] Um unter anderem die Lochfraß-Korrosionsbeständigkeit von rostfreien Duplexstählen weiter zu verbessern, ist eine Steigerung der PRE-Zahl sowohl in der Ferritphase als auch in der Austenitphase erforderlich, ohne dabei die Gefügestabilität oder Bearbeitbarkeit des Materials zu gefährden. Wenn die Zusammensetzung in den beiden Phasen im Hinblick auf die aktiven Legierungskomponenten nicht äquivalent ist, wird eine Phase empfindlicher gegenüber Lochfraß- und Spaltkorrosion. Folglich beeinflusst die Phase, die gegenüber Korrosion empfindlicher ist, die Beständigkeit der Legierung, während die Gefügestabilität durch die am höchsten legierte Phase bestimmt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine rostfreie Duplexstahllegierung bereitzustellen, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit in Kombination mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zeigt und die für eine Verwendung in Umgebungen, in denen eine hohe Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion und lokale Korrosion erforderlich ist, wie z. B. in Chlorid enthaltenden Umgebungen, am besten geeignet ist.

[0012] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, eine rostfreie Duplexstahllegierung mit einem Ferritgehalt im Bereich von 40 bis 65 Volumen-% und einer PRE-Zahl von wenigstens zwischen 46 und 50 in sowohl der Austenit- als auch der Ferritphase und mit einem optimalen Verhältnis zwischen PRE für Austenit und PRE für Ferrit im Bereich von 0,90 bis 1,15, bevorzugt von zwischen 0,9 und 1,05, bereitzustellen.

[0013] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, eine rostfreie Duplexstahllegierung mit einem kritischen Lochfraßkorrosionstemperatur-Wert (im folgenden abgekürzt mit CPT) von über 90°C, bevorzugt von über 95°C, und einem kritischen Spaltkorrosionstemperatur-Wert (im folgenden abgekürzt mit CCT) von wenigstens 50°C in 6% FeCl₃, bevorzugt von wenigstens 60°C in 6% FeCl₃, bereitzustellen.

[0014] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, einer Legierung eine Schlagfestigkeit von wenigstens 100 J bei Raumtemperatur und eine Verlängerung nach Zugversuch von wenigstens 25% bei Raumtemperatur zu verleihen.

[0015] Wegen seines hohen Legierungsgehalts zeigt das Material gemäß der vorliegenden Erfindung eine außergewöhnlich gute Bearbeitbarkeit, insbesondere Heißbearbeitbarkeit, und sollte daher sehr geeignet sein für eine Verwendung z. B. bei der Herstellung von Stangen, Rohren, wie z. B. geschweißten und nahtlosen Rohren, Platten, Streifen, Draht, Schweißdraht, Konstruktionsteilen, wie z. B. Pumpen, Ventilen, Flanschen und Anschlußstücken aus dem Stahl gemäß Anspruch 1.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0016] [Fig. 1](#) zeigt CPT-Werte aus Tests der Testchargen in dem modifizierten ASTM G48C-Test in "Green Death"-Lösung im Vergleich mit den Duplexstählen SAF2507, SAF2906 sowie dem hoch legierten austenitischen Stahl 654SMO.

[0017] [Fig. 2](#) zeigt CPT-Werte, die mit Hilfe des modifizierten ASTM G48C-Tests in "Green Death"-Lösung für die Testchargen erhalten wurden, im Vergleich mit dem Duplexstahl SAF2507 sowie dem austenitischen Stahl 654SMO.

[0018] [Fig. 3](#) zeigt den mittleren Betrag an Abnutzung in mm/Jahr in 2% HCl bei einer Temperatur von 75°C.

[0019] [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse aus Heißduktilitätstests für die meisten Chargen.

AUSFÜHLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] Systematische Entwicklungsarbeiten haben überraschenderweise gezeigt, daß man mittels einer gut ausgeglichenen Kombination der Elemente Cr, Mo, Ni, N, Mn und Co eine optimale Verteilung der Elemente im Ferrit und im Austenit erhalten kann, was ein sehr korrosionsbeständiges Material mit nur einer unbedeutenden Menge an Sigmaphase in dem Material ermöglicht. Das Material erzielt auch eine gute Bearbeitbarkeit, was ein Extrudieren zu nahtlosen Rohren ermöglicht. Es zeigt sich, daß, wenn man eine Kombination aus hoher Korrosionsbeständigkeit zusammen mit einer guten Gefügestabilität erhalten will, eine sehr enge Kombination der Legierungselemente in dem Material erforderlich ist. Die Legierung gemäß Anspruch 1 erreicht diese Ziele.

[0021] Kohlenstoff (C) besitzt eine eingeschränkte Löslichkeit sowohl in Ferrit als auch in Austenit. Die eingeschränkte Löslichkeit birgt ein Risiko der Präzipitation von Chromcarbiden, und der Gehalt sollte daher 0,03 Gewichts-% nicht überschreiten und bevorzugt 0,02 Gewichts-% nicht überschreiten.

[0022] Silicium (Si) wird als Desoxidationsmittel in der Stahlproduktion verwendet und steigert ebenso die Fließfähigkeit während der Herstellung und des Schweißens. Zu hohe Gehalte an Si führen jedoch zur Präzipitation von unerwünschter intermetallischer Phase, weshalb der Gehalt auf max. 0,5 Gewichts-%, bevorzugt auf max. 0,3 Gewichts-%, beschränkt ist.

[0023] Mangan (Mn) wird zugegeben, um die N-Löslichkeit in dem Material zu steigern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Mn nur einen eingeschränkten Einfluß auf die N-Löslichkeit in dem betreffenden Legierungstyp hat. Stattdessen werden andere Elemente mit einem größeren Einfluß auf die Löslichkeit gefunden. Daneben kann Mn in Kombination mit hohen Gehalten an Schwefel zur Bildung von Mangansulfiden führen, die als Ausgangspunkte für Lochfraßkorrosion wirken. Der Gehalt an Mn sollte daher auf zwischen 0–3,0 Gewichts-%, bevorzugt 0,5–1,2 Gewichts-%, beschränkt sein.

[0024] Chrom (Cr) ist ein sehr aktives Element, um die Beständigkeit gegen eine Vielzahl von Korrosionstypen zu verbessern. Weiterhin bedeutet ein hoher Gehalt an Chrom, daß man eine sehr gute N-Löslichkeit in dem Material erhält. Daher ist es wünschenswert, den Cr-Gehalt so hoch wie möglich zu halten, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Für ein sehr gutes Maß an Korrosionsbeständigkeit sollte der Gehalt an Chrom wenigstens 24,0 Gewichts-%, bevorzugt 27,0–29,0 Gewichts-%, betragen. Hohe Gehalte an Cr erhöhen jedoch das Risiko von intermetallischen Präzipitationen; aus diesem Grund muß der Gehalt an Chrom auf max. 30,0 Gewichts-% beschränkt sein.

[0025] Nickel (Ni) wird als Austenit-stabilisierendes Element verwendet und wird in geeigneten Gehalten zugegeben, um den gewünschten Gehalt an Ferrit zu erhalten. Um das gewünschte Verhältnis zwischen der austenitischen und der ferritischen Phase mit zwischen 40–65 Volumen-% Ferrit zu erhalten, ist eine Zugabe von zwischen 4,9–10,0 Gewichts-% Nickel, bevorzugt 4,9–8,0 Gewichts-%, erforderlich.

[0026] Molybdän (Mo) ist ein aktives Element, welches die Beständigkeit gegen Korrosion in Chlorid enthaltenden Umgebungen sowie vorzugsweise in reduzierenden Säuren verbessert. Ein zu hoher Mo-Gehalt in Kombination mit hohen Cr-Gehalten bringt mit sich, daß das Risiko von intermetallischen Präzipitationen steigt. Der Mo-Gehalt in der vorliegenden Erfindung sollte im Bereich von 3,0–5,0 Gewichts-%, bevorzugt 3,6–4,7 Gewichts-%, insbesondere 4,0–4,3 Gewichts-%, liegen.

[0027] Stickstoff (N) ist ein sehr aktives Element, welches die Korrosionsbeständigkeit, die Gefügestabilität sowie die Festigkeit des Materials steigert. Des weiteren verbessert ein hoher N-Gehalt die Wiederentstehung des Austenits nach dem Schweißen, was gute Eigenschaften innerhalb der Schweißverbindung ergibt. Um eine gute Wirkung von N zu erhalten, sollten wenigstens 0,28 Gewichts-% N zugegeben werden. Bei hohen Gehalten von N steigt das Risiko von Präzipitationen von Chromnitriden, insbesondere wenn gleichzeitig der Chromgehalt hoch ist. Weiterhin impliziert ein hoher N-Gehalt, daß das Risiko von Porosität aufgrund der höheren Löslichkeit von N in der Schmelze steigt. Aus diesen Gründen sollte der N-Gehalt auf max. 0,5 Gewichts-%, bevorzugt > 0,35–0,45 Gewichts-%, an zugegebenem N beschränkt sein.

[0028] Bor (B) wird zugegeben, um die Heißbearbeitbarkeit des Materials zu verbessern. Bei einem zu hohen Gehalt an Bor könnten sich die Schweißbarkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit verschlechtern. Daher sollte der Gehalt an Bor auf 0,0030 Gewichts-% beschränkt sein.

[0029] Schwefel (S) beeinflußt die Korrosionsbeständigkeit durch Bildung löslicher Sulfide negativ. Weiterhin

verschlechtert sich die Heißbearbeitbarkeit, weshalb der Gehalt an Schwefel auf max. 0,010 Gewichts-% beschränkt ist.

[0030] Kobalt (Co) wird zugegeben, um in erster Linie die Gefügestabilität sowie die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Co ist ein Austenit-stabilisierendes Element. Um eine Wirkung zu erzielen, sollten wenigstens 0,5 Gewichts-%, bevorzugt wenigstens 1,5 Gewichts-%, zugegeben werden. Da Kobalt ein relativ teures Element ist, ist die Zugabe von Kobalt auf max. 3,5 Gewichts-% beschränkt.

[0031] Wolfram steigert die Beständigkeit gegen Lochfraß- und Spaltkorrosion. Die Zugabe von zu hohen Gehalten an Wolfram in Kombination mit hohen Cr-Gehalten sowie hohen Mo-Gehalten bedeutet jedoch, daß das Risiko von intermetallischen Präzipitationen zunimmt. Der W-Gehalt in der vorliegenden Erfindung sollte im Bereich von 0–3,0 Gewichts-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 1,8 Gewichts-%, liegen.

[0032] Kupfer wird zugegeben, um die allgemeine Korrosionsbeständigkeit in sauren Umgebungen, wie Schwefelsäure, zu verbessern. Gleichzeitig beeinflußt Kupfer die Gefügestabilität. Hohe Gehalte an Cu implizieren jedoch, daß die Festkörperlöslichkeit größer wird. Daher sollte der Cu-Gehalt auf max. 2,0 Gewichts-%, bevorzugt auf zwischen 0,5 und 1,5 Gewichts-%, beschränkt sein.

[0033] Ruthenium (Ru) wird zugegeben, um die Korrosionsbeständigkeit zu steigern. Da Ruthenium ein sehr teures Element ist, sollte der Gehalt auf max. 0,3 Gewichts-%, bevorzugt auf mehr als 0 und bis zu 0,1 Gewichts-%, beschränkt sein.

[0034] Aluminium (Al) und Calcium (Ca) werden als Desoxidationsmittel bei der Stahlherstellung verwendet. Der Gehalt an Al sollte auf max. 0,03 Gewichts-% beschränkt sein, um die Bildung von Nitriden zu beschränken. Ca hat eine vorteilhafte Auswirkung auf die Heißduktilität. Der Ca-Gehalt sollte jedoch auf 0,010 Gewichts-% beschränkt sein, um eine unerwünschte Menge an Schlacke zu vermeiden.

[0035] Der Gehalt an Ferrit ist wichtig, um gute mechanische Eigenschaften und Korrosionseigenschaften sowie eine gute Schweißbarkeit zu erhalten. Unter dem Gesichtspunkt der Korrosion und der Schweißbarkeit ist ein Gehalt an Ferrit von zwischen 40–65% wünschenswert, um gute Eigenschaften zu erhalten. Weiterhin implizieren hohe Gehalte an Ferrit, daß die Schlagfestigkeit bei niedrigen Temperaturen sowie die Beständigkeit gegen durch Wasserstoff induzierte Brüchigkeit sich verschlechtern könnten. Der Gehalt an Ferrit beträgt daher 40–65 Volumen-%, bevorzugt 42–60 Volumen-%, insbesondere 45–55 Volumen-%.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0036] In den untenstehenden Beispielen wird die Zusammensetzung einer Reihe von Testchargen angegeben, welche die Auswirkung verschiedener Legierungselemente auf die Eigenschaften veranschaulichen. Charge 605182 repräsentiert eine Vergleichszusammensetzung und ist folglich nicht Teil des Gebiets dieser Erfindung. Noch sollen die übrigen Chargen so betrachtet werden, daß sie die Erfindung beschränken, ohne lediglich Beispiele von Chargen zu beschreiben, die die Erfindung gemäß den Ansprüchen veranschaulichen.

[0037] Die angegebenen PRE-Zahlen oder -Werte berücksichtigen immer Mengen, die gemäß der PREW-Formel berechnet wurden, obwohl dies nicht explizit erwähnt wird.

BEISPIEL 1

[0038] Die Testchargen gemäß diesem Beispiel wurden hergestellt durch Gießen von 170 kg-Blöcken im Labor, die zu runden Stangen heißgeschmiedet wurden. Diese wurden zu Stangen (runden Stangen sowie flachen Stangen) heißextrudiert, wobei Testmaterial aus den runden Stangen entnommen wurde. Weiter wurden die flachen Stangen gegläht, ehe Kaltwalzen erfolgte, woraufhin weiteres Testmaterial entnommen wurde. Unter dem Gesichtspunkt der Materialbearbeitung kann das Verfahren als repräsentativ für die Herstellung in größerem Maßstab, beispielsweise für die Herstellung von nahtlosen Rohren durch das Extrusionsverfahren, gefolgt von Kaltwalzen, angesehen werden. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des ersten Satzes von Testchargen.

Tabelle 1. Zusammensetzung für Testchargen, Gewichts-%.

Charge	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	V	La	Ti	N
60519 3	1,03	27,90	8,80	4,00	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,36
60519 5	0,97	27,90	9,80	4,00	0,01	0,97	0,55	0,01	0,35	0,48
60519 7	1,07	28,40	8,00	4,00	1,00	1,01	0,04	0,01	0,01	0,44
60517 8	0,91	27,94	7,26	4,01	0,99	0,10	0,07	0,01	0,03	0,44
60518 3	1,02	28,71	6,49	4,03	0,01	1,00	0,04	0,01	0,04	0,28
60518 4	0,99	28,09	7,83	4,01	0,01	0,03	0,54	0,01	0,01	0,44
60518 7	2,94	27,74	4,93	3,98	0,01	0,98	0,06	0,01	0,01	0,44
60515 3	2,78	27,85	6,93	4,03	1,01	0,02	0,06	0,02	0,01	0,34
60518 2	0,17	23,48	7,88	5,75	0,01	0,05	0,04	0,01	0,10	0,26

[0039] Um die Gefügestabilität zu untersuchen, wurden Proben von jeder Charge bei 900–1150°C mit Stufen von 50°C gegläut und in Luft bzw. Wasser abgeschreckt. Bei den niedrigsten Temperaturen bildete sich intermetallische Phase. Die niedrigste Temperatur, bei der die Menge an intermetallischer Phase unbedeutend wurde, wurde mit Hilfe von Untersuchungen unter dem Lichtmikroskop bestimmt. Neue Proben der jeweiligen Charge wurden danach bei dieser Temperatur für weniger als fünf Minuten gegläut, und anschließend wurden die Proben bei einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von –140°C/Min. auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde der Flächenanteil von Sigmaphase in den Materialien durch digitales Scannen der mit rückstreuenden Elektronen in einem Rasterelektronenmikroskop gewonnenen Bilder bestimmt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

[0040] T_{\max} Sigma wurde mit Thermo-Calc (TC Version N thermodynamische Datenbank für Stahl TCFE99) auf Basis von charakteristischen Mengen für alle spezifizierten Elemente in den verschiedenen Variationen berechnet. T_{\max} Sigma ist die Auflösungstemperatur für die Sigmaphase, wobei hohe Auflösungstemperaturen eine geringere Gefügestabilität anzeigen.

Tabelle 2.

Charge	Hitzebehandlung	Menge σ [Vol.-%]	Tmax σ
605193	1100°C, 5 Min.	7,5%	1016
605195	1150°C, 5 Min.	32%	1047
605197	1100°C, 5 Min.	18%	1061
605178	1100°C, 5 Min.	14%	1038
605183	1050°C, 5 Min.	0,4%	997
605184	1100°C, 5 Min.	0,4%	999
605187	1050°C, 5 Min.	0,3%	962
605153	1100°C, 5 Min.	3,5%	1032
605182	1100°C, 5 Min.	2,0%	1028

[0041] Der Zweck dieser Untersuchung besteht darin, das Material hinsichtlich der Gefügestabilität einordnen

zu können, d. h. dies ist nicht der wirkliche Gehalt an Sigmaphase in den Proben, die beispielsweise vor dem Korrosionstest hitzebehandelt und abgeschreckt wurden. Man kann sehen, daß T_{max} Sigma, berechnet mit Thermo-Calc, nicht direkt mit den gemessenen Mengen an Sigmaphase übereinstimmt, jedoch ist klar, daß während dieser Untersuchung die Testchargen mit der niedrigsten berechneten T_{max} Sigma die geringste Menge an Sigmaphase enthalten.

[0042] Die Lochfraß-Korrosionseigenschaften aller Chargen wurden zum Einstufen in der sogenannten "Green Death"-Lösung, die aus 1% FeCl₃, 1% CuCl₂, 11% H₂SO₄, 1,2% HCl besteht, getestet. Das Testverfahren entspricht dem Lochfraßkorrosionstest gemäß ASTM G48C, jedoch wird es in der aggressiveren "Green Death"-Lösung durchgeführt. Weiterhin wurden einige der Chargen gemäß ASTM G48C (2 Tests pro Charge) getestet. Auch das elektrochemische Testen in 3% NaCl (6 Tests pro Charge) wurde durchgeführt. Die Ergebnisse in Form der kritischen Lochfraßtemperatur (CPT) aus allen Tests ergeben sich aus Tabelle 3, wie beispielsweise die PREW-Zahl (Cr + 3,3(Mo + 0,5 W) + 16 N) für die Gesamtzusammensetzung der Legierung sowie für Austenit und Ferrit. Der Index Alpha bezieht sich auf Ferrit, und Gamma bezieht sich auf Austenit.

Tabelle 3.

Charge	PRE α	PRE γ	PRE γ/PRE α	PRE	CPT °C Modifizierter ASTM G48C Green Death	CPT °C ASTM G48C 6% FeCl ₃	CPT °C 3% NaCl
605193	51,3	49,0	0,9552	46,9	90/90		64
605195	51,5	48,9	0,9495	48,7	90/90		95
605197	53,3	53,7	1,0075	50,3	90/90	> 95	> 95
605178	50,7	52,5	1,0355	49,8	75/80		94
605183	48,9	48,9	1,0000	46,5	85/85	90	93
605184	48,9	51,7	1,0573	48,3	80/80		72
605187	48,0	54,4	1,1333	48,0	70/75		77
605182	54,4	46,2	0,8493	46,6	75/70	85	62
654SMO					90/85		
SAF250 7					70/70		
SAF260 9					60/50		
605153	49,6	51,9	1,0464	48,3	80/85	85	90

[0043] Es ist bekannt, daß ein lineares Verhältnis zwischen der kleinsten PRE-Zahl in dem Austenit oder dem Ferrit und dem CPT-Wert in dem Duplexstahl existiert, jedoch zeigen die Ergebnisse in Tabelle 3, daß die PRE-Zahl nicht allein die CPT-Werte erklärt. In [Fig. 1](#) sind die CPT-Werte aus Tests in dem modifizierten ASTM G48C-Test als Diagramm gezeigt. Die Duplexstähle SAF2507, SAF2906 sowie der hoch legierte austenitische Stahl 654SMO sind als Referenz aufgenommen. Aus diesen Ergebnissen ist klar, daß alle Testmaterialien in dem modifizierten ASTM G48C eine bessere CPT zeigen als SAF2507 sowie SAF2906. Des weiteren zeigen einige der Testmaterialien CPT-Ergebnisse in dem modifizierten ASTM G48C auf dem gleichen Niveau wie oder höher als 654SMO. Die Testcharge 605183, die mit Kobalt legiert ist, zeigt eine gute Gefügestabilität bei einer kontrollierten Abkühlgeschwindigkeit von (-140°C/Min.), obwohl sie hohe Gehalte an Chrom sowie an Molybdän aufweist, und zeigt bessere Ergebnisse als SAF2507 und SAF2906. Aufgrund dieser Untersuchung scheint es, daß ein hoher PRE nicht allein die CPT-Werte erklärt, ohne das Verhältnis von PRE Austenit/PRE Ferrit, welches von enormer Wichtigkeit für die Eigenschaften der höher legierten Duplexstähle ist, und eine sehr enge und exakte Bemessung zwischen den Legierungselementen ist erforderlich, um dieses optimale Verhältnis zu erhalten, welches zwischen 0,9–1,15, bevorzugt 0,9–1,05, liegt, und gleichzeitig PRE-Werte von über 46 zu erhalten. Das Verhältnis PRE Austenit/PRE Ferrit gegenüber CPT in dem modifizierten ASTM G48C-Test für die Testchargen ist in Tabelle 3 angegeben.

[0044] Die Festigkeit bei Raumtemperatur (RT), 100°C und 200°C und die Schlagfestigkeit bei Raumtemperatur (RT) wurden für alle Chargen bestimmt und sind als Durchschnittswert für drei Tests gezeigt.

[0045] Zugversuchproben (DR-5C50) wurden aus extrudierten Stangen, Ø 20 mm, hergestellt, die bei Temperaturen gemäß Tabelle 2 für 20 Minuten hitzebehandelt wurden, gefolgt von Abkühlen entweder in Luft oder Wasser (605195, 605197, 605184). Die Ergebnisse der Tests sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben. Die Ergebnisse des Zugversuchs zeigen, daß die Gehalte an Chrom, Stickstoff und Wolfram die Schlagfestigkeit des Materials stark beeinflussen. Außer 605193 erfüllen alle Chargen das Erfordernis einer 25%-igen Verlängerung bei Zugversuch bei Raumtemperatur (RT).

Tabelle 4. Schlagfestigkeit

Charge	Temperatur	R _{p0,2}	R _{p1,0}	R _m	A5	Z
		(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
605193	RT	652	791	916	29,7	38
	100°C	513	646	818	30,4	36
	200°C	511	583	756	29,8	36
605195	RT	671	773	910	38,0	66
	100°C	563	637	825	39,3	68
	200°C	504	563	769	38,1	64
605197	RT	701	799	939	38,4	66
	100°C	564	652	844	40,7	69
	200°C	502	577	802	35,0	65
605178	RT	712	828	925	27,0	37
	100°C	596	677	829	31,9	45
	200°C	535	608	763	27,1	36
605183	RT	677	775	882	32,4	67
	100°C	560	642	788	33,0	59
	200°C	499	578	737	29,9	52
605184	RT	702	793	915	32,5	60
	100°C	569	657	821	34,5	61
	200°C	526	581	774	31,6	56
605187	RT	679	777	893	35,7	61
	100°C	513	628	799	38,9	64
	200°C	505	558	743	35,8	58
605153	RT	715	845	917	20,7	24
	100°C	572	692	817	29,3	27
	200°C	532	611	749	23,7	31
605182	RT	627	754	903	28,4	43
	100°C	493	621	802	31,8	42

Tabelle 5. Schlagfestigkeit

Charge	Glühen [°C/Min.]	Kühlen	Schlagfestigkeit [J]	Glühen [°C/Min.]	Kühlen	Schlagfestigkeit [J]
605193	1100/20	Luft	35	1100/20	Wasser	242
605195	1150/20	Wasser	223			
605197	1100/20	Wasser	254	1130/20	Wasser	259
605178	1100/20	Luft	62	1100/20	Wasser	234
605183	1050/20	Luft	79	1050/20	Wasser	244
605184	1100/20	Wasser	81	1100/20	Luft	78
605187	1050/20	Luft	51	1100/20	Wasser	95
605153	1100/20	Luft	50	1100/20	Wasser	246
605182	1100/20	Luft	22	1100/20	Wasser	324

[0046] Diese Untersuchung zeigt sehr deutlich, daß ein Abschrecken mit Wasser sicherlich notwendig ist, um das beste Gefüge und folglich gute Werte für die Schlagfestigkeit zu erhalten. Die Anforderung ist 100 J beim Test bei Raumtemperatur, und alle Chargen bestehen diese, mit Ausnahme der Chargen 605184 und 605187, wobei die letztgenannte sicherlich der Anforderung sehr nahe kommt.

[0047] Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse des Wolfram-Inertgas-Umschmelztests (im folgenden abgekürzt mit TIG), wobei die Chargen 605193, 605183, 605184 sowie 605253 eine gute Struktur in der durch Hitze beeinflußten Zone zeigen (durch Hitze beeinflußte Zone – im folgenden abgekürzt HAZ). Die Ti enthaltenden Chargen zeigen TiN in HAZ. Ein zu hoher Chrom- und Stickstoffgehalt führt zur Präzipitation von Cr₂N, was vermieden werden soll, da sie die Eigenschaften des Materials verschlechtert.

Tabelle 6.

Charge	Präzipitationen Schutzgas Ar (99,99%)
605193	HAZ: OK
605195	HAZ: große Mengen an TiN und σ-Phase
605197	HAZ: geringe Mengen an Cr ₂ N in δ-Körnern, jedoch nicht viel
605178	HAZ: Cr ₂ N in δ-Körnern, ansonsten OK
605183	HAZ: OK
605184	HAZ: OK
605187	HAZ: Cr ₂ N ziemlich in der Nähe der Schmelzverbindung, keine Präzipitationen weiter außerhalb
605153	HAZ: OK
605182	HAZ: TiN und dekorierte Korngrenzen δ/δ

BEISPIEL 2

[0048] In dem unten genannten Beispiel ist die Zusammensetzung einer weiteren Anzahl von Testchargen angegeben, die hergestellt wurden, um die optimale Zusammensetzung zu finden.

[0049] Diese Chargen sind, beginnend bei den Eigenschaften der Chargen mit guter Gefügestabilität sowie hoher Korrosionsbeständigkeit, gegenüber den in Beispiel 1 gezeigten Ergebnissen modifiziert. Alle Chargen in Tabelle 7 sind in der Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, wobei die Chargen 1–8 in ein statistisches Testmodell aufgenommen sind, während die Chargen 9 bis 11 zusätzliche Testlegierungen innerhalb des Schutzmfangs dieser Erfindung sind.

[0050] Eine Anzahl von Testchargen wurde durch Gießen von 270 kg Blöcken, die zu runden Stangen heiß-

DE 602 25 951 T2 2009.04.09

geschmiedet wurden, hergestellt. Diese wurden zu Stangen extrudiert, aus denen Testproben entnommen wurden. Danach wurde die Stange geglüht, ehe Kaltwalzen zu flachen Stangen erfolgte, und danach wurde weiteres Testmaterial entnommen. Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung für diese Testchargen.

Tabelle 7.

	Charge	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	Cu	Ru	B	N
1	60525 8	1,1	29,0	6,5	4,23		1,5			0,001 8	0,46
2	60524 9	1,0	28,8	7,0	4,23		1,5			0,002 6	0,38
3	60525 9	1,1	29,0	6,8	4,23		0,6			0,001 9	0,45
4	60526 0	1,1	27,5	5,9	4,22		1,5			0,002 0	0,44
5	60525 0	1,1	28,8	7,6	4,24		0,6			0,001 9	0,40
6	60525 1	1,0	28,1	6,5	4,24		1,5			0,002 1	0,38
7	60526 1	1,0	27,8	6,1	4,22		0,6			0,002 1	0,43
8	60525 2	1,1	28,4	6,9	4,23		0,5			0,001 8	0,37
e	60525 4	1,1	26,9	6,5	4,8		1,0			0,002 1	0,38
f	60525 5	1,0	28,6	6,5	4,0		3,0			0,002 0	0,31
g	60526 2	2,7	27,6	6,9	3,9	1,0	1,0			0,001 9	0,36
h	60526 3	1,0	28,7	6,6	4,0	1,0	1,0			0,002 0	0,40
i	60525 3	1,0	28,8	7,0	4,16		1,5			0,001 9	0,37
j	60526 6	1,1	30,0	7,1	4,02					0,001 8	0,38
k	60526 9	1,0	28,5	7,0	3,97	1,0	1,0			0,002 0	0,45
l	60526 8	1,1	28,2	6,6	4,0	1,0	1,0	1,0		0,002 1	0,43
m	60527 0	1,0	28,8	7,0	4,2		1,5		0,1	0,002 1	0,41
n	60526 7	1,1	29,3	6,5	4,23			1,5		0,001 9	0,38

Tabelle 8. Thermo-Calc

Variante	α -Formel empirisch	α T-C	PRE gesamt	PRE α	PRE γ	T_{max} Sigma	T_{max} Cr ₂ N
1	46	50	50,2	47,8	50,5	1006	1123
2	52	50	49,1	48,4	49,8	1019	1084
3	45	50	50,2	47,9	52,6	1007	1097
4	46	50	49,2	46,5	49,8	986	1121
5	47	50	49,1	48,5	49,7	1028	1038
6	52	50	48,1	47,1	49,2	998	1086
7	44	50	49,2	46,6	52,0	985	1081
8	46	50	48,1	47,2	49,1	1008	1044
e	46	53	49,3	48,4	49,5	1010	1099
f	65	52	46,7	47,2	46,1	1008	1090
g	48	51	48,4	48,4	48,3	1039	979
h	50	53	50,0	48,4	51,7	1035	1087
i	52	50	49,1	48,4	49,8	1019	1084

[0051] Die Thermo-Calc-Werte laut Tabelle 8 (T-C Version N thermodynamische Datenbank für Stahl TCFE99) basieren auf charakteristischen Mengen für alle spezifizierten Elemente in den verschiedenen Variationen. Die PRE-Zahl für Ferrit und Austenit basiert auf deren Gleichgewichtszusammensetzung bei 1100°C. T_{max} Sigma ist die Auflösungstemperatur für die Sigmaphase, wobei hohe Auflösungstemperaturen eine geringere strukturelle Stabilität anzeigen.

[0052] Die Verteilung der Legierungselemente in der Ferrit- und der Austenitphase wurde mittels Mikrosondenanalyse untersucht; die Ergebnisse ergeben sich aus Tabelle 9.

Tabelle 9.

Charge	Phase	Cr	Mn	Ni	Mo	W	Co	Cu	N
605258	Ferrit	29,8	1,3	4,8	5,0		1,4		0,11
	Austenit	28,3	1,4	7,3	3,4		1,5		0,60
605249	Ferrit	29,8	1,1	5,4	5,1		1,3		0,10
	Austenit	27,3	1,2	7,9	3,3		1,6		0,53
605259	Ferrit	29,7	1,3	5,3	5,3		0,5		0,10
	Austenit	28,1	1,4	7,8	3,3		0,58		0,59
605260	Ferrit	28,4	1,3	4,4	5,0		1,4		0,08
	Austenit	26,5	1,4	6,3	3,6		1,5		0,54
605250	Ferrit	30,1	1,3	5,6	5,1		0,46		0,07
	Austenit	27,3	1,4	8,8	3,4		0,53		0,52
605251	Ferrit	29,6	1,2	5,0	5,2		1,3		0,08
	Austenit	26,9	1,3	7,6	3,5		1,5		0,53
605261	Ferrit	28,0	1,2	4,5	4,9		0,45		0,07
	Austenit	26,5	1,4	6,9	3,3		0,56		0,56
605252	Ferrit	29,6	1,3	5,3	5,2		0,42		0,09
	Austenit	27,1	1,4	8,2	3,3		0,51		0,48
605254	Ferrit	28,1	1,3	4,9	5,8		0,89		0,08
	Austenit	26,0	1,4	7,6	3,8		1,0		0,48
605255	Ferrit	30,1	1,3	5,0	4,7		2,7		0,08
	Austenit	27,0	1,3	7,7	3,0		3,3		0,45
605262	Ferrit	28,8	3,0	5,3	4,8	1,4	0,9		0,08
	Austenit	26,3	3,2	8,1	3,0	0,85	1,1		0,46
605263	Ferrit	29,7	1,3	5,1	5,1	1,3	0,91		0,07
	Austenit	27,8	1,4	7,7	3,2	0,79	1,1		0,51
605253	Ferrit	30,2	1,3	5,4	5,0		1,3		0,09
	Austenit	27,5	1,4	8,4	3,1		1,5		0,48
605266	Ferrit	31,0	1,4	5,7	4,8				0,09
	Austenit	29,0	1,5	8,4	3,1				0,52
605269	Ferrit	28,7	1,3	5,2	5,1	1,4	0,9		0,11
	Austenit	26,6	1,4	7,8	3,2	0,87	1,1		0,52
605268	Ferrit	29,1	1,3	5,0	4,7	1,3	0,91	0,84	0,12
	Austenit	26,7	1,4	7,5	3,2	0,97	1,0	1,2	0,51
605270	Ferrit	30,2	1,2	5,3	5,0		1,3		0,11
	Austenit	27,7	1,3	8,0	3,2		1,4		0,47
605267	Ferrit	30,1	1,3	5,1	4,9			1,3	0,08
	Austenit	27,8	1,4	7,6	3,1			1,8	0,46

[0053] Die Lochfraß-Korrosionseigenschaften aller Chargen wurden zur Einstufung in der "Green Death"-Lösung (1% FeCl₃, 1% CuCl₂, 11% H₂SO₄, 1,2% HCl) getestet. Die Testverfahren sind die gleichen wie der Lochfraßkorrosionstest gemäß ASTM G48C, jedoch wird das Testen in einer aggressiveren Lösung als 6% FeCl₃, der sogenannten "Green Death"-Lösung, durchgeführt. Ebenso wurden vor dem Taupunkt-Testen allgemeine Korrosionstests in 2% HCl (2 Tests pro Charge) zur Einstufung durchgeführt. Die Ergebnisse aus allen Tests ergeben sich aus Tabelle 10, [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#). Alle getesteten Chargen zeigen eine bessere Leistung als

SAF2507 in "Green Death"-Lösung. Alle Chargen liegen innerhalb des identifizierten Bereichs von 0,9–1,15, bevorzugt 0,9–1,05, anwendbar auf das Verhältnis von PRE Austenit/PRE Ferrit, zur selben Zeit wie PRE sowohl in Austenit als auch in Ferrit größer als 44 ist und für die meisten Chargen sogar beträchtlich größer als 44 ist. Einige der Chargen erreichen sogar den Grenzwert von insgesamt PRE 50. Es ist sehr interessant anzumerken, daß Charge 605251, legiert mit 1,5 Gewichts-% Kobalt, in "Green Death"-Lösung trotz des geringeren Chromgehalts in Charge 605251 eine nahezu äquivalente Leistung erbringt wie Charge 605250, legiert mit 0,6 Gewichts-% Kobalt. Es ist insbesondere überraschend und interessant, da Charge 605251 eine PRE-Zahl von ca. 48 hat, die größer ist als bei einigen der heutigen kommerziellen Superduplexlegierungen, und gleichzeitig der T_{max} Sigma-Wert unterhalb von 1010°C eine gute Gefügestabilität anzeigt, basierend auf den Werten in Tabelle 2 in Beispiel 1.

[0054] In Tabelle 10 sind sogar die PREW-Zahl (% Cr + 3,3%(Mo + 0,5% W) + 16% N) für die Gesamtzusammensetzung der Legierung und PRE in Austenit sowie in Ferrit (abgerundet), basierend auf der Zusammensetzung der Phasen, angegeben, wie mittels Mikrosonde gemessen. Der Ferritgehalt wurde nach Hitzebehandlung bei 1100°C, gefolgt von Abschrecken mit Wasser, gemessen.

Tabelle 10

Charge	α -Halt	PREW gesamt	PRE α	PRE γ	PRE γ /PRE α	CPT °C Green Death
605258	48,2	50,3	48,1	49,1	1,021	
605249	59,8	48,9	48,3	46,6	0,967	75/80
605259	49,2	50,2	48,8	48,4	0,991	
605260	53,4	48,5	46,1	47,0	1,019	
605250	53,6	49,2	48,1	46,8	0,974	95/80
605251	54,2	48,2	48,1	46,9	0,976	90/80
605261	50,8	48,6	45,2	46,3	1,024	
605252	56,6	48,2	48,2	45,6	0,946	80/75
605254	53,2	48,8	48,5	46,2	0,953	90/75
605255	57,4	46,9	46,9	44,1	0,940	90/80
605262	57,2	47,9	48,3	45,0	0,931	
605263	53,6	49,7	49,8	47,8	0,959	
605253	52,6	48,4	48,2	45,4	0,942	85/75
605266	62,6	49,4	48,3	47,6	0,986	
605269	52,8	50,5	49,6	46,9	0,945	
605268	52,0	49,9	48,7	47,0	0,965	
605270	57,0	49,2	48,5	45,7	0,944	
605267	59,8	49,3	47,6	45,4	0,953	

[0055] Um die Gefügestabilität im Einzelnen zu untersuchen, wurden die Proben für 20 Minuten bei 1080°C, 1100°C und 1150°C geglüht, woraufhin sie in Wasser abgeschreckt wurden. Die Temperatur, bei der die Menge an intermetallischer Phase unbedeutend wurde, wurde mit Hilfe von Untersuchungen unter einem Lichtmikroskop bestimmt. Ein Vergleich der Struktur der Chargen nach Glühen bei 1080°C, gefolgt von Abschrecken mit Wasser, zeigt, welche der Chargen eher unerwünschte Sigmaphase enthalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt. Eine Kontrolle der Struktur zeigt, daß die Chargen 605249, 605251, 605252, 605253, 605254, 605255, 605259, 605260, 605266 sowie 605267 frei von unerwünschter Sigmaphase sind. Darüber hinaus ist Charge 605249, legiert mit 1,5 Gewichts-% Kobalt, frei von Sigmaphase, während Charge 605250, legiert mit 0,6 Gewichts-% Kobalt, eine sehr geringe Menge an Sigmaphase enthält. Beide Chargen sind mit hohen Gehalten an Chrom, ungefähr 29,0 Gewichts-%, und einem Molybdängehalt von ungefähr 4,25 Gewichts-% legiert. Vergleicht man die Zusammensetzungen der Chargen 605249, 605250, 605251 und 605252 im Hinblick auf den Gehalt an Sigmaphase, ist sehr deutlich, daß der Bereich der Zusammensetzung für dieses optimale Material sehr eng ist, in diesem Fall hinsichtlich der Gefügestabilität. Es zeigt weiterhin, daß die Charge 605268 nur Sigmaphase enthält, im Vergleich zu Charge 605263, die viel Sigmaphase enthält. Was diese Chargen

hauptsächlich voneinander unterscheidet, ist die Zugabe von Kupfer zu Charge 605268.

[0056] Charge 605266 und auch 605267 sind frei von Sigmaphase; trotz eines hohen Chromgehalts ist die letztgenannte Charge mit Kupfer legiert. Weiterhin zeigen die Chargen 605262 und 605263 mit Zugabe von 1,0 Gewichts-% Wolfram ein Gefüge mit viel Sigmaphase, während es interessant ist anzumerken, daß Charge 605269, ebenfalls mit 1,0 Gewichts-% Wolfram, jedoch mit einem höheren Gehalt an Stickstoff als 605262 und 605263, eine beträchtlich geringere Menge an Sigmaphase zeigt. Folglich ist ein sehr gut ausgeglichenes Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Legierungselementen bei diesen hohen Legierungsgehalten beispielsweise für Chrom und Molybdän erforderlich, um gute strukturelle Eigenschaften zu erhalten.

[0057] Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung nach Glühen bei 1080°C, 20 Min., gefolgt von Abschrecken mit Wasser. Die Menge an Sigmaphase ist mit Werten von 1 bis 5 spezifiziert, wobei 1 bedeutet, daß keine Sigmaphase in der Untersuchung detektiert wurde, wohingegen 5 bedeutet, daß ein sehr hoher Gehalt an Sigmaphase in der Untersuchung detektiert wurde.

Tabelle 11.

Charge	Sigma-phase	Cr	Mo	W	Co	Cu	N	Ru
605249	1	28,8	4,23		1,5		0,38	
605250	2	28,8	4,24		0,6		0,40	
605251	1	28,1	4,24		1,5		0,38	
605252	1	28,4	4,23		0,5		0,37	
605253	1	28,8	4,16		1,5		0,37	
605254	1	26,9	4,80		1,0		0,38	
605255	1	28,6	4,04		3,0		0,31	
605258	2	29,0	4,23		1,5		0,46	
605259	1	29,0	4,23		0,6		0,45	
605260	1	27,5	4,22		1,5		0,44	
605261	2	27,8	4,22		0,6		0,43	
605262	4	27,6	3,93	1,0	1,0		0,36	
605263	5	28,7	3,96	1,0	1,0		0,40	
605266	1	30,0	4,02				0,38	
605267	1	29,3	4,23			1,5	0,38	
605268	2	28,2	3,98	1,0	1,0	1,0	0,43	
605269	3	28,5	3,97	1,0	1,0		0,45	
605270	3	28,8	4,19		1,5		0,41	0,1

[0058] In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Schlagfestigkeitstests einiger der Chargen gezeigt. Die Ergebnisse sind sehr gut, was ein gutes Gefüge nach Glühen bei 1100°C, gefolgt von Abschrecken mit Wasser, anzeigen, und die Anforderung von 100 J wird mit großem Abstand von allen getesteten Chargen erfüllt.

Tabelle 12.

Charge	Glühen [°C/Min.]	Abschrecken	Schlagfestig- keit [J]	Schlagfestig- keit [J]	Schlagfestig- keit [J]
605249	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300
605250	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300
605251	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300
605252	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300
605253	1100/20	Wasser	258	267	257
605254	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300
605255	1100/20	Wasser	> 300	> 300	> 300

[0059] [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse der Heißduktilitätstests der meisten Chargen. Eine gute Bearbeitbarkeit ist natürlich von wesentlicher Bedeutung, um das Material zu Produktformen, wie Stangen, Rohren, wie z. B. geschweißten und nahtlosen Rohren, Platten, Streifen, Draht, Schweißdraht, Konstruktionsteilen, wie z. B. Pumpen, Ventilen, Flanschen und Anschlußstücken herstellen zu können. Die Chargen 605249, 605250, 605251, 605252, 605255, 605266 sowie 605267, die meisten mit einem Stickstoffgehalt um 0,38 Gewichts-%, zeigen etwas verbesserte Heißduktilitätswerte.

Zusammenfassung der Testergebnisse

[0060] Um gute Korrosionseigenschaften zu erhalten, wobei das Material gleichzeitig eine gute Gefügestabilität, Heißbearbeitbarkeit und Schweißbarkeit zeigt, sollte das Material wie folgt optimiert werden:

- Die PRE-Zahl in Ferrit größer als 45 sein, vorzugsweise jedoch wenigstens 47 betragen.
- Die PRE-Zahl in Austenit sollte größer als 45 sein, vorzugsweise jedoch wenigstens 47 betragen.
- Die PRE-Zahl für die gesamte Legierung sollte vorzugsweise wenigstens 46 betragen.
- Das Verhältnis PRE Austenit/PRE Ferrit sollte im Bereich von 0,9–1,15, bevorzugt im Bereich von 0,9–1,05, liegen.
- Der Gehalt an Ferrit sollte im Bereich von vorzugsweise 45–55 Volumen-% liegen.
- T_{max} Sigma sollte 1010°C nicht überschreiten.
- Der Gehalt an Stickstoff sollte im Bereich von 0,28–0,5 Gewichts-%, vorzugsweise im Bereich von 0,35–0,48 Gewichts-%, bevorzugt jedoch im Bereich von 0,38–0,40 Gewichts-%, liegen.
- Der Gehalt an Kobalt sollte im Bereich von 0–3,5 Gewichts-%, vorzugsweise im Bereich von 1,0–2,0 Gewichts-%, bevorzugt jedoch im Bereich von 1,3–1,7 Gewichts-%, liegen.
- Um die hohe Stickstofflöslichkeit sicherzustellen, d. h. wenn der Gehalt an Stickstoff im Bereich von 0,38–0,40 Gewichts-% liegt, sollten wenigstens 29 Gewichts-% Cr sowie wenigstens 3,0 Gewichts-% Mo zugegeben werden, so daß der Gesamtgehalt der Elemente Cr, Mo und N die Maßgaben für die PRE-Zahl erfüllt.

Patentansprüche

1. Ferritisch-austenitische rostfreie Duplexstahllegierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die folgende Zusammensetzung in Gewichts-% hat:

C	max. 0,03%
Si	max. 0,5%
Mn	0–3,0%
Cr	24,0–30,0%
Ni	4,9–10,0%
Mo	3,0–5,0%
Co	0–3,5%
N	0,28–0,5%
B	0–0,0030%
S	max. 0,010%
W	0–3,0%
Cu	0–2,0%
Ru	0–0,3%
Al	0–0,03%
Ca	0–0,010%
optional	0,04–0,55% V 0,01–0,02% La 0,01–0,35% Ti

Rest Fe und normalerweise auftretende Verunreinigungen, wobei der Gehalt an Ferrit 40–65 Volumen-% beträgt und der Gesamt-PRE- oder PREW-Wert der Legierung größer als 46 ist, wobei $\text{PRE} = \% \text{ Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + 16 \text{ N}$ und $\text{PREW} = \% \text{ Cr} + 3,3(\% \text{ Mo} + 0,5\% \text{ W}) + 16 \text{ N}$, worin % sich auf Gewichts-% bezieht, wobei der PRE- oder PREW-Wert für sowohl die Ferrit- als auch die Austenitphase zwischen 47 und 49 liegt und das Verhältnis zwischen dem PRE- oder PREW-Wert für die Austenitphase und dem PRE- oder PREW-Wert für die Ferritphase zwischen 0,90 und 1,15 liegt.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Mangan zwischen 0,5 und 1,2 Gewichts-% liegt.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Chrom zwischen 27,0 und 29,0 Gewichts-% liegt.

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Nickel zwischen 5,0 und 8,0 Gewichts-% liegt.

5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Molybdän zwischen 3,6 und 4,7 Gewichts-% liegt.

6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Stickstoff zwischen 0,35 und 0,45 Gewichts-% liegt.

7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ruthenium größer als 0 ist und bis zu 0,1 Gewichts-% beträgt.

8. Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Kupfer zwischen 0,5 und 2,0 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,5 Gewichts-%, liegt.

9. Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ferrit zwischen 42 und 60 Volumen-% liegt und vorzugsweise zwischen 45 und 55 Volumen-% liegt.

10. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen dem PRE- oder PREW-Wert für die Austenitphase und dem PRE- oder PREW-Wert für die Ferritphase zwischen 0,9 und 1,05 liegt.

11. Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche zur Verwendung in chloridhaltigen Umgebungen.

12. Legierung nach einem der vorangegangenen Ansprüche zur Verwendung in chloridhaltigen Umgebungen in Produktformen wie Stangen, Rohren, wie z. B. geschweißten und nahtlosen Rohren, Platten, Streifen,

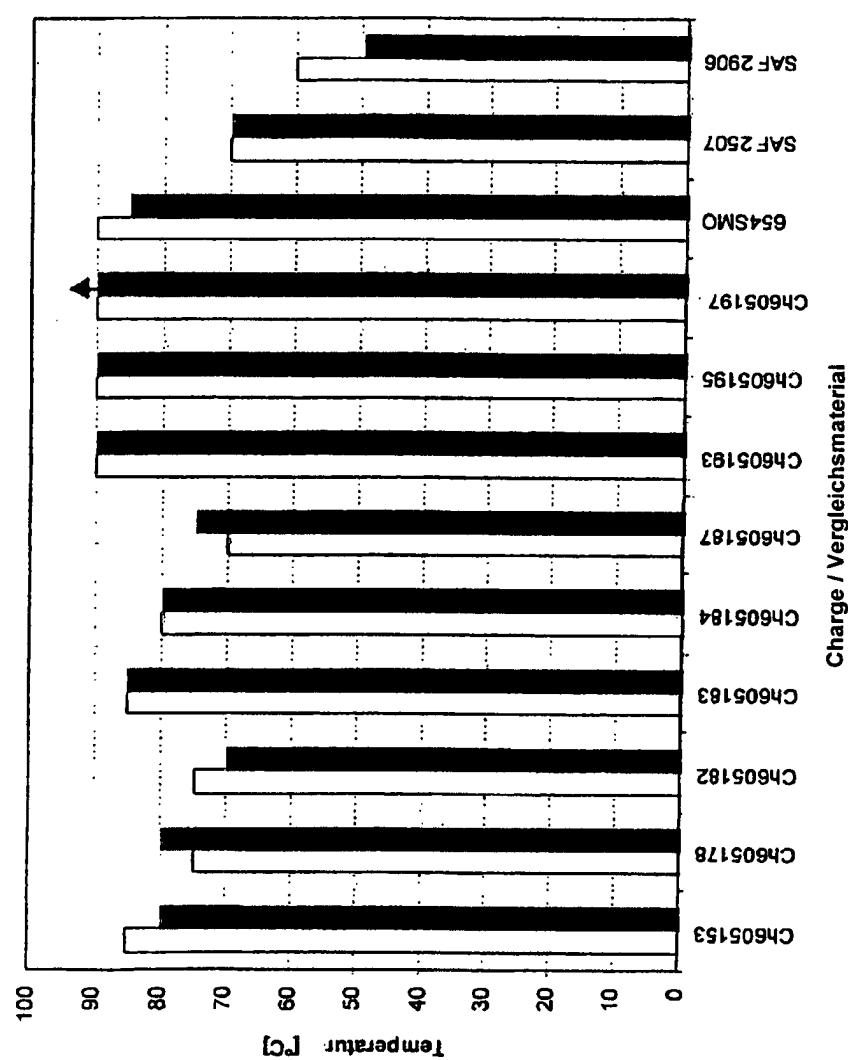
DE 602 25 951 T2 2009.04.09

Draht, Schweißdraht, Konstruktionsteilen, wie z. B. Pumpen, Ventilen, Flanschen und Anschlußstücken.

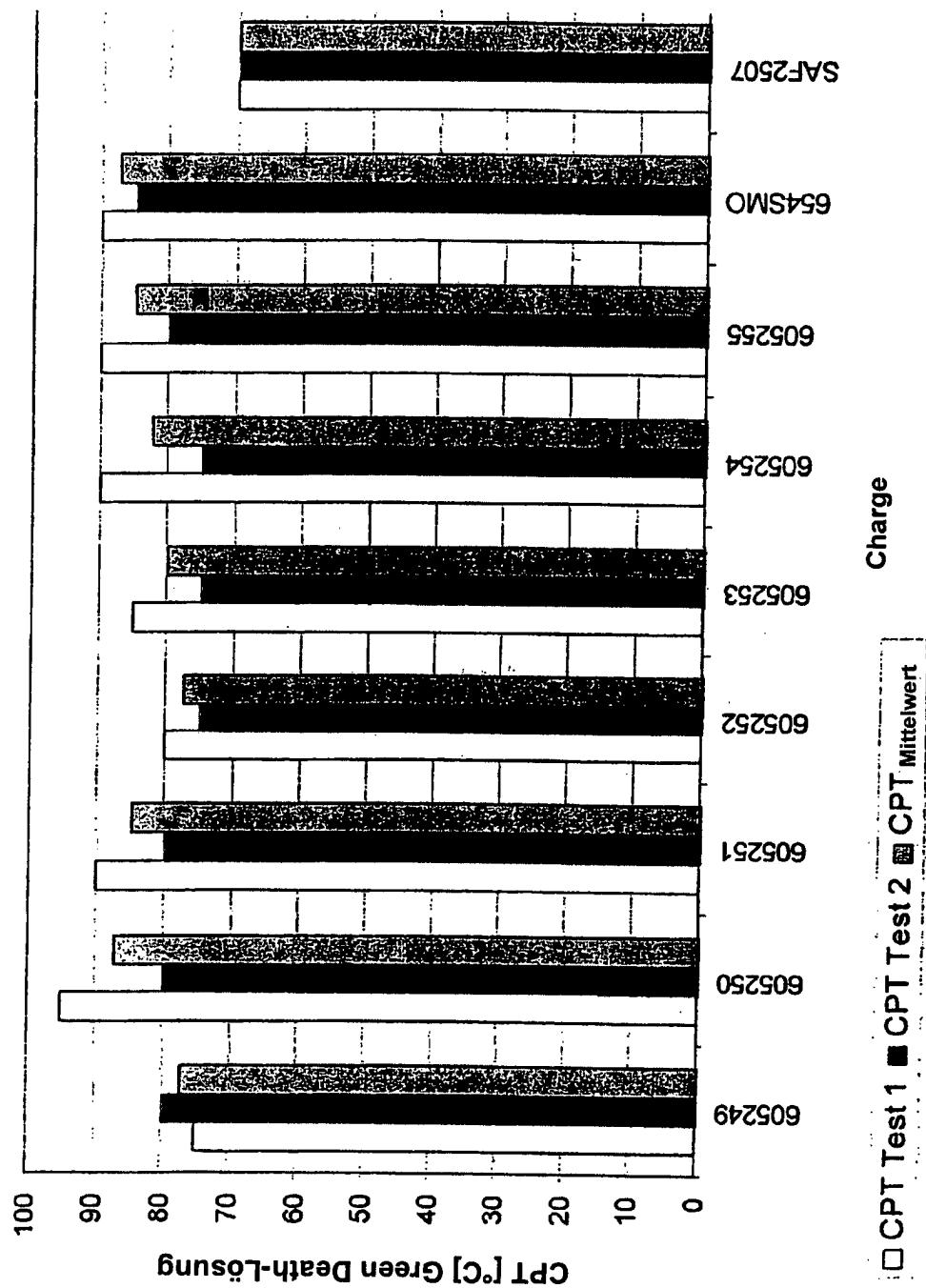
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

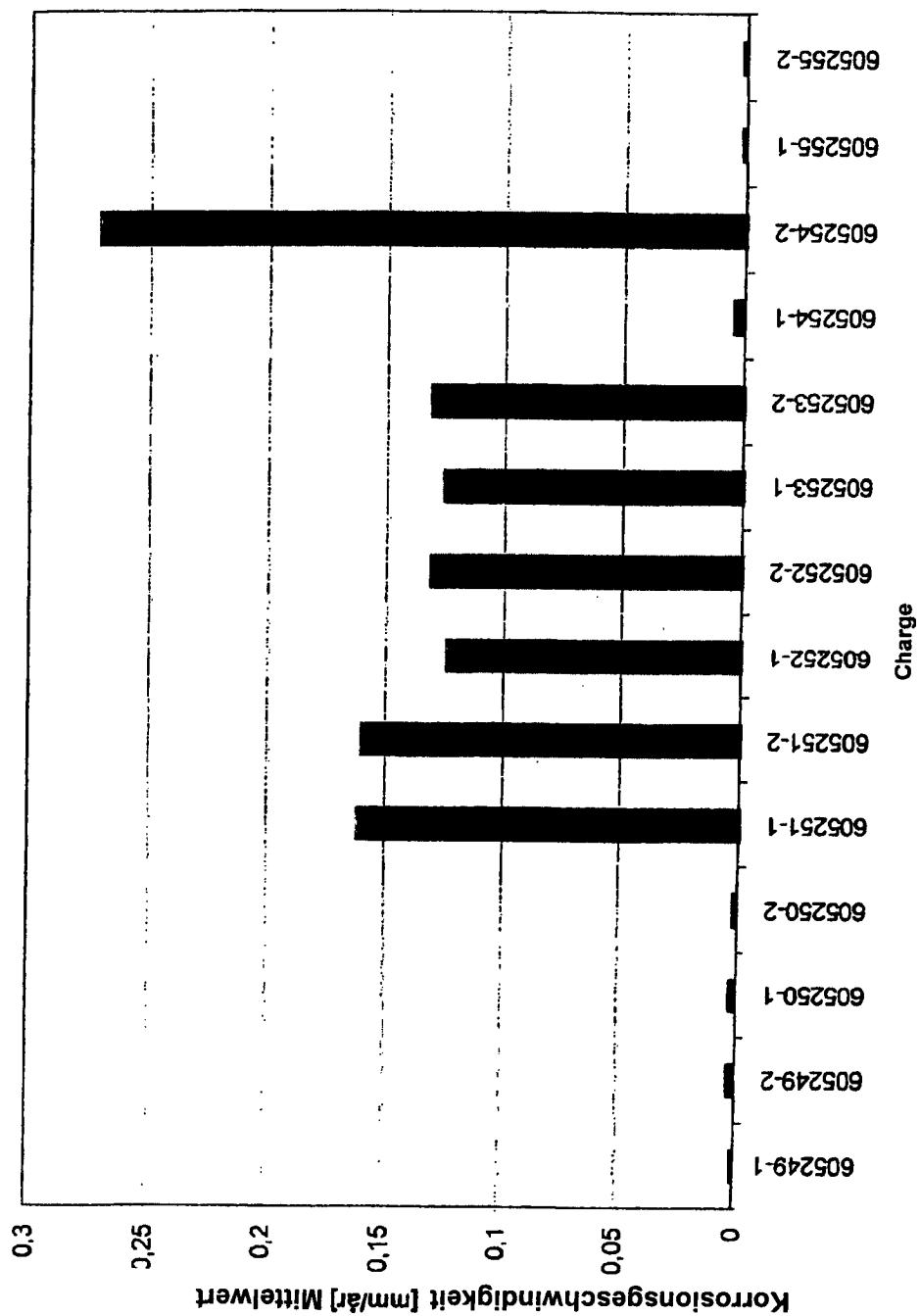
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

