

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2019 (20.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/114875 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2018/100999

(22) Internationales Anmeldedatum:
07. Dezember 2018 (07.12.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 129 899.1

14. Dezember 2017 (14.12.2017) DE

10 2018 130 946.5
05. Dezember 2018 (05.12.2018) DE

(71) Anmelder: VDM METALS INTERNATIONAL GMBH
[DE/DE]; Plettenberger Straße 2, 58791 Werdohl (DE).

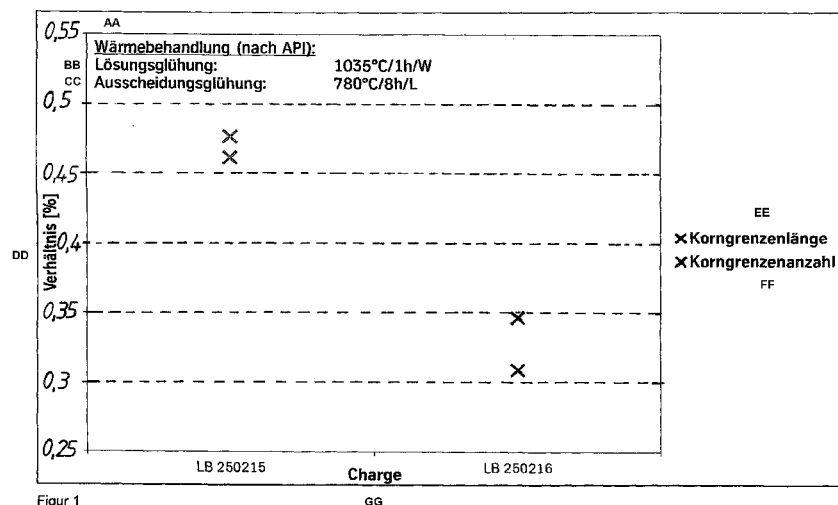
(72) Erfinder: KLÖWER, Jutta; Beim Dorf 17, 40547 Düsseldorf (DE). AGHAJANI, Ali; Semperstraße 91, 44801 Bochum (DE). KRÄMER geb. ROSENBERG, Julia; Im Romberg 96a, 45657 Recklinghausen (DE).

(74) Anwalt: CICHY, Wolfgang; Schulstraße 52, 58332 Schwelm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM A NICKEL-BASED ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALBZEUGEN AUS EINER NICKEL-BASISLEGIERUNG



Figur 1

AA Heat treatment (according to API)
BB Solution heat treatment: 1035°C/1h/W
CC Precipitation hardening: 780°C/8h/L
DD ratio [%]
EE grain boundary length
FF grain boundary number
GG charge

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing semi-finished products from a nickel-based alloy having the following composition (in wt.%): Ni > 50 - < 55%, Cr > 17 - < 21%, Nb > 4.8 - < 5.2%, Mo > 2.8 - < 3.3%, Ti > 0.8 - < 1.15%, Al > 0.4 - < 0.6%, C maximum 0.045%, Co maximum 1.0%, Mn maximum 0.35%, Si maximum 0.35%, S maximum 0.01%, Cu maximum 0.3%, the remainder consisting of iron and unavoidable impurities, wherein the following elements are added in the ranges specified: B 0.0001 - 0.01%, P 0.0001 - 0.02%. In said method: the alloy is melted, or remelted as required, in order to produce preliminary products; the preliminary products are made to undergo at least one hot-forming process; the preliminary products are subsequently made to undergo a multi-stage annealing and aging treatment, a solution heat treatment being carried out in a temperature range of between 1000 and

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

1100°C for a period of time of between 1 and 3 hours; the preliminary products are cooled in air, water or oil; the preliminary products are made to undergo a precipitation hardening process in a temperature range of between 650°C - < 770°C for a period of time of 5 to 9 hours; and the preliminary products are cooled to room temperature, the intermediate products being made to undergo, if necessary, at least one further heating process.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%) Ni > 50 - < 55% Cr > 17 - < 21 % Nb > 4,8 - < 5,2% Mo > 2,8 - < 3,3% Ti > 0,8 - < 1,15% Al > 0,4 - < 0,6% C max. 0,045% Co max. 1,0% Mn max. 0,35% Si max. 0,35% S max. 0,01 % Cu max. 0,3% Fe Rest sowie unvermeidliche Verunreinigungen, wobei folgende Elemente in den angegebenen Spreizungsbereichen zulegiert werden: B 0,0001 - 0,01 % P 0,0001 - 0,02 % indem die Legierung zur Erzeugung von Vorprodukten erschmolzen, bedarfsweise umgeschmolzen, wird, die Vorprodukte mindestens einer Warmumformung unterzogen werden, die Vorprodukte anschließend einer mehrstufigen Glüh- und Alterungsbehandlung unterzogen werden, wobei eine Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich zwischen 1.000 und 1.100°C für einen Zeitraum zwischen 1 h und 3 h vorgenommen wird, die Vorprodukte in Luft, Wasser oder Öl abgekühlt werden, die Vorprodukte einer Ausscheidungshärtung im Temperaturbereich von 650 °C - < 770°C für einen Zeitraum von 5 h bis 9 h unterzogen werden und die Vorprodukte bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei die Vorprodukte bedarfsweise mindestens einer weiteren Erwärmung unterzogen werden.

Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung.

Für Anwendungen in der Öl- und Gasindustrie sind neben der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in H₂S-haltigen Medien, auch die mechanischen Eigenschaften, wie Streckgrenze, Kerbschlagwerte sowie Festigkeit, wichtige Kriterien.

Zum Einsatz gelangt für diese Anwendungsfelder u.a. der Werkstoff Alloy 718, der folgende allgemeine Zusammensetzung (in Gew.-%) aufweist: Cr 18,5 %, C 0,1 %, Fe 18 %, Ti 0,9 %, Al 0,6 %, Mo 3 %, andere 5 % (Nb + Ta), Rest Ni und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Steigende Anforderungen an diesen Werkstoff erfordern eine Weiterentwicklung der Basislegierung.

Die DE 21 24 580 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Ermüdungsbeständigkeit von durch Ausscheidung härtbaren Legierungen auf Nickelbasis, welche intermetallische Verbindungen, die oberhalb der Rekristallisationstemperatur der Legierung stabil sind, ausscheiden können. Die Legierung wird thermomechanisch bearbeitet, um eine feine intermetallische nadelige Ausscheidung auszubilden, die gleichmäßig durch die Mikrostruktur der Legierung verteilt ist. Anschließend wird die Legierung in Gegenwart der nadeligen Phase rekristallisiert, um eine Korngröße von ASTM 10 oder feiner zu erhalten. Bevorzugte Arbeitsbedingungen, unter anderem für Inconel 718, sind folgende:

- a) Homogenisierung und Ausscheidung der Eta Phase durch Wärmebehandlung bei 899 bis 927°C für einen Zeitraum von 4 bis 8 Stunden,

- b) Schmieden zu einer 50 bis 65-prozentigen Reduktion bei oder unterhalb der Eta Lösungstemperatur von 996°C, respektive 954°C, für INCONEL 718,
- c) Lösungswärmebehandlung mit Rekristallisation 14 bis 18°C unterhalb der Eta Lösungstemperatur.

Die letzte Wärmebehandlung während einer Stunde soll genügen, um die Rekristallisation ohne wesentliches Kornwachstum zu erzielen. Nachdem die Korngröße ausgebildet worden ist, werden die Legierungen vor ihrem Gebrauch in üblichen Alterungswärmebehandlungen zur Verfestigung und Ausscheidung der härtenden γ' -Phase unterworfen.

Für Inconel 718 umfasst dies eine Behandlung bei 719°C im Verlauf von 8 Stunden und bei 621°C im Verlauf von 8 Stunden.

Der DE 602 24 514 T2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Blöcken aus Nickel-Basislegierungen mit großem Durchmesser zu entnehmen, beinhaltend folgende Verfahrensschritte:

- Gießen einer Legierung, die eine Superlegierung auf Nickelbasis ist, in einer Gießform,
- Glühen und Überaltern der Legierung durch Erwärmen derselben bei mindestens 649°C für einen Zeitraum von mindestens 10 Stunden,
- Elektroschlackeumschmelzen der Legierung mit einer Schmelzrate von mindestens 3,63 kg/Minute,
- Verbringen der Legierung in einen Wärmeofen innerhalb von 4 Stunden nach der vollständigen Verfestigung,
- Halten der Legierung in dem Wärmeofen bei einer ersten Temperatur von 316°C bis 982°C für einen Zeitraum von mindestens 10 Stunden,
- Erhöhen der Ofentemperatur von der ersten Temperatur auf eine zweite Temperatur von mindestens 1163°C in einer solchen Weise, dass thermische Spannungen innerhalb der Legierung vermieden werden,
- Halten auf der zweiten Temperatur über eine Dauer von mindestens 10 Stunden,

- Vakuumlichtbogenumschmelzen einer VAR-Elektrode mit einer Schmelzrate von 3,63 bis 5 kg/Minute, um einen VAR-Block herzustellen.

Die Legierung auf Nickelbasis umfasst (in Gew.-%):

50,0 – 55,0 %	Nickel
17 – 21,0 %	Chrom
0 – 0,8 %	Kohlenstoff
0 – 0,35 %	Mangan
0 – 0,35 %	Silizium
2,8 – 3,3 %	Molybdän

Niob und/oder Tantal, wobei die Summe aus Niob und Tantal 4,75 bis 5,5 % beträgt

0,65 – 1,15 %	Titan
0,20 – 0,8 %	Aluminium
0 – 0,006 %	Bor

Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Alloy 718 gehört zu den wichtigsten Ni-Basislegierungen. In der Öl- und Gasindustrie sind vor allem die Zähigkeitseigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit von großer Bedeutung. Phosphor wird im Allgemeinen als schädliches Begleitelement eingestuft.

Alloy 718 zeigt darüber hinaus in wasserstoffhaltigen Medien Auffälligkeiten gegenüber Spannungsrisskorrosion. Die Vorgänge der Wasserstoffdiffusion und der Versprödung sowie anschließende Rissbildung finden in der Regel an den Korngrenzen statt. Befindet sich dort Delta-Phase kann Wasserstoff sich dort anlagern und begünstigt die Rissbildung.

Delta-Phase ist die Gleichgewichtsphase der ausscheidungshärtenden γ'' -Phase (Ni_3Nb) und darf nach vorgegebener Spezifikation (z.B. API 6A 718) nur in sehr geringen Mengen im Gefüge vorliegen, da sie sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Legierung Alloy 718 dahingehend weiterzubilden, dass bei verbesserter Sauerstoffkorrosionsbeständigkeit darüber hinaus auch eine höhere Streckgrenze sowie eine höhere Festigkeit erreicht werden können, wobei lediglich ein geringer Anteil an Delta-Phase gegeben ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%)

Ni > 50 - < 55%

Cr > 17 - < 21%

Nb > 4,8 - < 5,2%

Mo > 2,8 - < 3,3%

Ti > 0,8 - < 1,15%

Al > 0,4 - < 0,6%

C max. 0,045%

Co max. 1,0%

Mn max. 0,35%

Si max. 0,35%

S max. 0,01%

Cu max. 0,3%

Fe Rest sowie unvermeidliche Verunreinigungen,

wobei folgende Elemente in den angegebenen Spreizungsbereichen zulegiert werden:

B 0,0001 – 0,01 %

P 0,0001 – 0,02 %

indem die Legierung zur Erzeugung von Vorprodukten erschmolzen, bedarfsweise umgeschmolzen, wird, die Vorprodukte mindestens einer Warmumformung unterzogen werden, die Vorprodukte anschließend einer mehrstufigen Glüh- und Alterungsbehandlung unterzogen werden, wobei eine Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich zwischen 1.000 und 1.100°C für einen Zeitraum zwischen 1 h und 3 h vorgenommen wird, die Vorprodukte in Luft, Wasser oder Öl abgekühlt werden, die Vorprodukte einer Ausscheidungshärtung im Temperaturbereich von

650 °C - < 770°C für einen Zeitraum von 5 h bis 9 h unterzogen werden und die Vorprodukte bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei die Vorprodukte bedarfsweise mindestens einer weiteren Erwärmung unterzogen werden.

Alternativ wird die Aufgabe auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%)

Ni > 50 - < 55%

Cr > 17 - < 21%

Nb > 4,8 - < 5,2%

Mo > 2,8 - < 3,3%

Ti > 0,8 - < 1,15%

Al > 0,4 - < 0,6%

C max. 0,045%

Co max. 1,0%

Mn max. 0,35%

Si max. 0,35%

S max. 0,01%

Cu max. 0,3%

Fe Rest sowie unvermeidliche Verunreinigungen,

wobei folgende Elemente in den angegebenen Spreizungsbereichen zulegiert werden:

P 0,0001 – 0,02 %

B 0,0001 – 0,01 %

indem die Legierung zur Erzeugung von Vorprodukten erschmolzen, bedarfsweise umgeschmolzen, wird, die Vorprodukte mindestens einer Warmumformung unterzogen werden, die Vorprodukte anschließend einer mehrstufigen Glüh- und Alterungsbehandlung unterzogen werden, wobei eine Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich zwischen 1.000 und 1.100°C für einen Zeitraum zwischen 1 h und 3 h vorgenommen wird, die Vorprodukte in Luft, Wasser oder Öl abgekühlt werden, die Vorprodukte einer zweistufigen Ausscheidungshärtung, nämlich

zunächst im Temperaturbereich von 650°C - < 770°C für einen Zeitraum von 5 h bis 9 h und anschließend im Temperaturbereich von 600° C – 650°C für einen Zeitraum von 5 h – 9 h unterzogen werden und die Vorprodukte bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei die Vorprodukte bedarfsweise mindestens einer weiteren Erwärmung unterzogen werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der alternativen Verfahren sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Durch definiertes Zulegieren von Bor und/oder Phosphor konnte eine Verbesserung der Sauer gasbeständigkeit um etwa 15 % herbeigeführt werden. Durch Zulegieren von Bor und/oder Phosphor in Verbindung mit den angeführten Parametern der Wärmebehandlung lässt sich ein Gefüge mit sehr geringem Anteil an Delta-Phase und somit eine Verbesserung der Korrosionseigenschaften erzielen.

Optimierte Bor- und Phosphorgehalte führen darüber hinaus zur Verbesserung der Eigenschaften an den Korngrenzen und verhindern die Ausscheidung von Delta-Phase.

Der Borgehalt kann zwischen 30 und 60 ppm angesiedelt sein.

Der Phosphorgehalt liegt zwischen 70 und 130 ppm.

Folgende Vorteile sind gegenüber dem Stand der Technik gegeben:

- Phosphor steigert die Sauer gasbeständigkeit.
- Phosphor verfeinert die Korngröße.
- Phosphor hat keinen negativen Einfluss auf mechanische Eigenschaften.
- Bor führt zu besseren Zähigkeitseigenschaften und verbesserter Kerbschlagarbeit.
- Einfluss von Bor auf Korrosion ist positiv.

Durch die unterschiedlichen Wärmebehandlungen kann man unterschiedliche Werkstoffeigenschaften einstellen.

Die Streckgrenze bzw. Festigkeit kann durch Variation der Aushärtetemperatur gesteigert werden.

Es ist kein negativer Einfluss auf die Sauer gasbeständigkeit gegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Proben der Vorprodukte einem Korrosionstest mit geringer Dehnr ate unterzogen, wobei bei Einsatz einer NaCl-Lösung mit Zusätzen von CO₂ und H₂S eine Bruch einschnürung $Z \geq 0,57$ gegeben ist.

Bevorzugt wird die Bruch einschnürung der Proben, die einer 24% NaCl-Lösung mit Zusätzen von CO₂ und H₂S ausgesetzt werden, bei 149°C und einer Dehnr ate von 4×10^{-6} herbeigeführt.

Darüber hinaus ergeben die an der Legierung durchgeführten Kerschlagbiegeversuche eine Kerbschlagarbeit ≥ 215 J.

Die hier angesprochene Legierung kann im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Verfahren für folgende Anwendungen bevorzugt eingesetzt werden:

- H₂S-haltige Medien
- Sauer gasbedingungen
- Öl- und Gasindustrie
- Erdgasaufbereitungsanlagen
- Erdgasförderung

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand nachstehender Beispiele näher erläutert:

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich höhere Gehalte an Phosphor und Bor auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Korrosionseigenschaften der Legierung Alloy 718 auswirken. Dabei sollen die Vorgaben der Spezifikation API 6A 718 für den Werkstoff bei Einsatz in der Öl- und Gasindustrie eingehalten werden.

Tabelle 1 zeigt die chemische Zusammensetzung der Laborschargen LB 250215 (Alloy 718) sowie 250216 (Alloy 718P):

Alloy	Charge	Ni [wt%]*	Cr [wt%]	Fe [wt%]	Nb [wt%]	Mo [wt%]	Ti [wt%]	Al [wt%]	Si [wt%]	P [ppm]	B [ppm]
718	250215	54,63	18,73	16,60	5,28	3,05	1,04	0,60	0,035	0	0
718P	250216	54,51	18,80	16,55	5,34	3,08	1,05	0,60	0,030	100	0

Tabelle 1

Die in Tabelle 1 angegebenen Laborchargen wurden auf eine Dicke von 12 mm gewalzt. Durch Ultraschallprüfung wurden die Schlechtbereiche (Lunker, Poren) ermittelt, die für weitere Untersuchungen nicht verwendet werden konnten.

Pro Charge wurden jeweils sechs Kerbschlagproben mit den Maßen 10mm x 10mm x 55mm mit einer ISO-V-Kerbe gefertigt. Die Proben wurden längs zur Walzrichtung entnommen. Jeweils drei der Proben wurden vorher bei 1050°C für 2,5h wärmebehandelt und der zweite Satz von jeweils drei Proben wurde bei 1025°C für 1h geglüht. Die Kerbschlagversuche wurden gemäß ASTM E23 bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurden die Bruchflächen sowie aus den Proben gefertigte Schliffe im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Pro Charge wurde jeweils eine Zugprobe der Form B 6x30 (Durchmesser 6mm, Anfangsmesslänge 30mm, Gewindedurchmesser 10mm = M10) nach DIN 50125 gefertigt. Die vorangegangene Wärmebehandlung bestand aus 1035°C bei 1h Lösungsglühen mit anschließender Wasserabschreckung und Ausscheidungsglühen bei 774°C für 8h und Luftabkühlung. Die Zugversuche wurden gemäß ASTM E8 bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wärmebehandlung

Folgende Wärmebehandlungen wurden an Proben (ca. 20 x 20 x 12 mm) im mechanischen Labor durchgeführt (Tabelle 2):

Charge	Alloy	Wärmebehandlung 1			Wärmebehandlung 2		
		Temperatur [°C]	Zeit [h]	Kühlung	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Kühlung
LB 250215 und LB 250216	718 und 718P	1090	1	Wasser	-	-	-
		1090	1	Wasser	740	2	Luft
		1090	1	Wasser	740	4	Luft
		1090	1	Wasser	740	8	Luft
		1090	1	Wasser	760	2	Luft
		1090	1	Wasser	760	4	Luft
		1090	1	Wasser	760	8	Luft
		1090	1	Wasser	780	2	Luft
		1090	1	Wasser	780	4	Luft
		1090	1	Wasser	780	8	Luft
		1090	1	Wasser	820	8	Luft
		870	8	Wasser	-	-	-
		870	8	Wasser	1020	1	Wasser
		870	8	Wasser	1035	1	Wasser
		870	8	Wasser	1050	1	Wasser
		870	8	Wasser	1050	2	Wasser

Tabelle 2

Härte/Korngröße/REM

An allen Proben mit den vorab beschriebenen Wärmebehandlungen wurden Härtemessungen nach Rockwell C durchgeführt. An jeder Probe wurden jeweils 3 Messeindrücke gemacht. Die lösungsgeglühten Proben wurden nach Brinell härtegeprüft.

An allen Proben wurde die Korngröße gemessen.

Alle Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop auf das Vorhandensein und die Menge von Delta-Phase untersucht. Die Proben wurden eingebettet, geschliffen, poliert und in Kalling II geätzt. Diese Lösung erlaubt eine selektive Ätzung, bei der die Delta-Phase aus dem Gefüge „herausragt“. Mit dem Elektronenmikroskop wurden Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen im Rückstreuelektronenmodus gemacht.

Korrosionstest

Jeweils ein Zuschnitt aus den Blechen wurde folgendermaßen wärmebehandelt: Lösungsglühung bei 1035°C, 1h und Wasserabschreckung und Ausscheidungsglühen bei 780°C, 8h und Abkühlen an Luft. Die Zuschnitte wurden Korrosionstests mit niedriger Dehnrates unterzogen („Slow Strain Rate Test“ – SSRT). Dabei wurden Rundzugproben (Probenlänge: 25,4 mm, Durchmesser: 3,88 mm) einem korrosiven Medium, bestehend aus 24% NaCl-Lösung mit Zusatz von CO₂ (5,52 MPa) und H₂S (2,76 MPa), ausgesetzt und bei 149°C bei einer Dehnrates von $4,0 \times 10^{-6}$ bis zum Bruch belastet. Gemessen werden die Zeit bis zum Bruch und die Brucheinschnürung. Es wurden jeweils drei Tests im korrosiven Medium und zwei Tests inert (an Luft) durchgeführt. Als Versuchsergebnis werden die Standzeit und die Brucheinschnürung als Verhältnis der Werte, also z.B. $Z(\text{med})/Z(\text{inert})$ angegeben.

REM

Zuschnitte von Proben aus Blechen der Laborchargen wurden wärmebehandelt. Aus jeder Probe wurde jeweils ein Schliff längs zur Walzrichtung hergestellt durch übliche metallographische Methoden: Einbetten, Schleifen, Polieren. Die Proben wurden im ungeätzten Zustand im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von jeder Probe wurden im Rückstreuielektronen-Modus mehrere Aufnahmen gemacht. Durch den höheren Niob-Gehalt der Delta-Phase und die im Vergleich zu Nickel und den anderen Legierungselementen relativ hohe Atommasse erscheint Delta-Phase im Rückstreuielektronenbild als helle Phase. Die Hell-Dunkel-Kontraste der Bilder wurden durch einen Algorithmus optisch ausgewertet, um die Menge und Morphologie von Delta-Phase im Gefüge zu bestimmen. Die Anzahl von durch Delta-Phase belegten Korngrenzen wurde durch Auszählen bzw. Bestimmen der Länge von Korngrenzen bei mehreren repräsentativen Bildern bestimmt. Dabei wurde zwischen Korngrenzen und augenscheinlichen Zwillingskorngrenzen bzw. zwischen belegten und freien Korngrenzen unterschieden.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse diverser Versuche. Tabelle 3 zeigt die an den Laborschargen durchgeführten Kerbschlagbiegeversuche.

Probe	Alloy	Lösungsglühen			Kerbschlagarbeit [J]	Mittelwert [J]	Standardabweichung [J]
		Temperatur [°C]	Dauer [h]	Kühlung			
A-1	718_1	1050	2,5	Wasser	235,1	235,0	6,00
A-2					240,9		
A-3					228,9		
B-1	718_1	1025	1	Wasser	218,0	220,8	2,66
B-2					221,0		
B-3					223,3		
C-1	718P_1	1050	2,5	Wasser	215,8	222,7	6,36
C-2					224,1		
C-3					228,3		
D-1	718P_1	1025	1	Wasser	223,9	224,6	5,13
D-2					219,8		
D-3					230,0		

Tabelle 3

Tabelle 4 zeigt die an den Laborchargen vorgenommenen Zugversuche:

Charge	Alloy	Phosphor-Gehalt [ppm]	Rp0,2 [Mpa]	Rp0,2 [ksi]	Rm [Mpa]	Rm [ksi]	A5 [%]	Z [%]
LB 250215	718_1	0	994,8	144,3	1275,4	185,0	28,9	47,1
LB 250216	718P_1	100	966,9	140,2	1268,8	184,0	32,0	41,7

Tabelle 4

Tabelle 5 spiegelt die Härte der Laborchargen wider:

Charge	Wärmebehandlung		Härte (HRC)			Härte (Brinell)		
	WB 1	WB 2	1	2	3	1	2	3
LB 250215	1090°C/1h/WQ	-				85	85	85
	1090°C/1h/WQ	740°C/2h/AC	34	34	34			
	1090°C/1h/WQ	740°C/4h/AC	38	39	39			
	1090°C/1h/WQ	740°C/8h/AC	39	39	40			
	1090°C/1h/WQ	760°C/2h/AC	33	32	34			
	1090°C/1h/WQ	760°C/4h/AC	39	38	38			
	1090°C/1h/WQ	760°C/8h/AC	41	40	41			
	1090°C/1h/WQ	780°C/2h/AC	36	38	37			
	1090°C/1h/WQ	780°C/4h/AC	37	39	38			
	1090°C/1h/WQ	780°C/8h/AC	39	38	38			
	870°C/8h/WQ	-						
	870°C/8h/WQ	1020°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1035°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1050°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1050°C/2h/WQ						
	1090°C/1h/WQ	820°C/8h/AC						
LB 250216	1090°C/1h/WQ	-				87	88	87
	1090°C/1h/WQ	740°C/2h/AC	35	36	35			
	1090°C/1h/WQ	740°C/4h/AC	38	39	39			
	1090°C/1h/WQ	740°C/8h/AC	41	41	40			
	1090°C/1h/WQ	760°C/2h/AC	38	39	38			
	1090°C/1h/WQ	760°C/4h/AC	39	40	40			
	1090°C/1h/WQ	760°C/8h/AC	41	41	41			
	1090°C/1h/WQ	780°C/2h/AC	38	38	38			
	1090°C/1h/WQ	780°C/4h/AC	39	40	39			
	1090°C/1h/WQ	780°C/8h/AC	39	40	40			
	870°C/8h/WQ	-						
	870°C/8h/WQ	1020°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1035°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1050°C/1h/WQ						
	870°C/8h/WQ	1050°C/2h/WQ						
	1090°C/1h/WQ	820°C/8h/AC						

Tabelle 5

In Tabelle 6 sind Daten der durchgeführten Korrosionsuntersuchungen angegeben:

Charge	Wärmebehandlung		P-Gehalt [ppm]	EL [%]	TF [h]	Lebensdauer t(med)/t(inert)	Mittelwert t(env)/t(inert)	RA [%]	Bruch-einschnürung Z(med)/Z(inert)	Mittelwert Z(env)/Z(inert)	Sekundäre Risse? Messlänge/Schulter	Hauptriß komplett duktil?
	Lösungs-glühen	Ausscheidungs-glühen										
LB 250215	1035°C/1h/W Q	780°C/8h/AC	0	24,2	16,8			46,4				
			0	23,8	16,5			49,2				
	1035°C/1h/W Q	780°C/8h/AC	0	17,3	12,0	0,72	0,72	27,3	0,57	0,57	Nein/Nein	Nein
			0	1,7	1,2	0,07		12,6	0,26		Nein/Nein	Nein
			0	1,4	1,0	0,06		11,4	0,24		Nein/Nein	Nein
LB 250216	1035°C/1h/W Q	780°C/8h/AC	100	23,2	16,1			41,5				
			100	22,8	15,8			40,0				
	1035°C/1h/W Q	780°C/8h/AC	100	18,9	13,1	0,82	0,83	28,4	0,70	0,73	Ja/Nein	Nein
			100	19,4	13,5	0,84		31,1	0,76		Nein/Nein	Nein
			100	9,2	6,4	0,40		21,6	0,53		Nein/Nein	Nein

Tabelle 6

In der nachstehenden Tabelle sind vier weitere Laborchargen angegeben, die unterschiedliche B- + P-Gehalte aufweisen.

	Charge 250264	Charge 250265	Charge 250266	Charge 250267
C	0,021 %	0,020 %	0,018 %	0,021 %
S	0,0039 %	0,0032 %	0,0030 %	0,0018 %
N	0,0040 %	0,0070 %	0,0040 %	0,0080 %
Cr	18,69 %	18,64 %	18,59 %	18,55 %
Ni	54,71 % (Rest)	54,619 % (Rest)	54,617 % (Rest)	54,694 % (Rest)
Mn	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,010 %
Si	0,04 %	0,06 %	0,04 %	0,030 %
Mo	2,98 %	3,00 %	2,99 %	3,00 %
Ti	0,98 %	0,99 %	1,00 %	1,00 %
Nb	4,99 %	5,00 %	4,98 %	5,04 %
Cu	0,010 %	0,010 %	0,010 %	0,010 %
Fe	16,95 %	17,04 %	17,05 %	16,97 %
P	0,0030 %	0,0030 %	0,011 %	0,016 %
Al	0,530 %	0,520 %	0,60 %	0,57 %
Mg	0,0080 %	0,011 %	0,013 %	0,010 %
B	0,0010 %	0,0030 %	0,0010 %	0,0040 %

Tabelle 7

Schlussfolgerungen

Um Delta-Phase im Gefüge zweifelsfrei zu identifizieren sind Aufnahmen mit hoher Auflösung im Rasterelektronenmikroskop nötig. Die Helligkeit der Phasen im Rückstreuелеktronenmodus ist abhängig von der Atommasse der Elemente. Aufgrund des im Vergleich zur Matrix hohen Anteils an Niob in Delta-Phase (Ni_3Nb) und der relativ hohen Atommasse von Niob im Vergleich zu den anderen

Hauptlegierungselementen, erscheint Delta-Phase sehr hell und ist damit relativ einfach zu identifizieren. Im Lichtmikroskop dagegen erscheinen die Korngrenzen auf den ersten Blick frei von Delta-Phase. Erst im REM sieht man die Phasen auf den Korngrenzen. Lichtmikroskopie ist also nur bedingt dazu in der Lage den Gehalt von Delta-Phase im Gefüge zu messen.

Die Auswertung der REM-Bilder ergab, dass das Verhältnis von belegten Korngrenzen zur gesamten Korngrenzenzahl mit steigender Chargennummer abnimmt, unabhängig davon, ob man die Länge oder die Anzahl der Korngrenzen betrachtet (vgl. Figur 1).

Die maximale Länge der Delta-Partikel ist bei Charge 250215 im Mittel etwa $0,14\mu\text{m}$ und bei Charge 250216 $0,08\mu\text{m}$. Auch die gemittelte Größe der Delta-Partikel nimmt mit steigender Chargennummer von $0,06\mu\text{m}$ zu $0,055\mu\text{m}$ leicht ab. Insgesamt lässt sich feststellen, dass sich in der Probe aus Charge 250216 weniger Delta-Phase befindet als in Charge 250215.

Vergleicht man nun die Ergebnisse des SSRT-Tests, stellt man fest, dass die Probe aus Charge 250216 mit dem niedrigeren Gehalt an Delta-Phase auf den Korngrenzen höhere Werte bei der Brucheinschnürung sowie bei der Standzeit erreicht. Hier sind exemplarisch die Werte für die Brucheinschnürung dargestellt (vgl. Figur 2).

Es bestätigt sich die Vermutung, dass sich Delta-Phase an den Korngrenzen unvorteilhaft auf die Korrosionseigenschaften auswirkt, im Besonderen bei Spannungsrisskorrosion in Wasserstoff haltigen Medien.

Einfluss der Wärmebehandlung: Lösungsglühen

Um den Einfluss der Temperatur beim Lösungsglühen auf den Gehalt von Delta-Phase zu untersuchen, wurden Proben zunächst bei 870°C für 8h geglüht, um ein Gefüge mit möglichst hohem Anteil an Delta-Phase zu erzeugen. Anschließend

wurde bei Temperaturen zwischen 1020°C und 1090°C für jeweils 1h lösungsgeglüht und die Proben im Elektronenmikroskop auf das Vorhandensein von Delta-Phase untersucht.

Im Ausgangszustand nach dem Sensibilisierungsglühen sind deutlich massive Deltaphasen-Ausscheidungen auf den Korngrenzen und ins Korn hineinwachsend zu erkennen. Bei 1020°C ist ein beträchtlicher Teil der Delta-Phase bereits in Lösung gegangen und bei 1050°C ist Delta-Phase an den Korngrenzen fast kaum noch nachweisbar. Die nachfolgenden Untersuchungen im REM mit einer besseren Auflösung wurde bei 1050°C lösungsgeglühten Material noch Delta-Phase identifiziert. Bei 1090°C ist davon auszugehen, dass Delta-Phase komplett in Lösung gegangen ist.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung: Bor

Anhand der höheren Werte für die Kerbschlagarbeit (Figur 3) und die Bruchdehnung (Figur 4) im Zugversuch bei der hoch-Bor-haltigen Charge, wird angenommen, dass die Zugabe von Bor die Duktilität bzw. Zähigkeit der Legierung günstig beeinflusst.

Zudem lassen die Ergebnisse der REM-Untersuchung darauf schließen, dass ein erhöhter Bor-Gehalt mit einem geringeren Maß an Delta-Phase im Gefüge korreliert ist. In Abbildung 5 kann man deutlich erkennen, dass mit höherem Bor-Gehalt die relative Anzahl und Länge von belegten Korngrenzen abnimmt. Die maximale Partikellänge der Delta-Phase nimmt um bis zu 0,07µm ab. Da Bor bevorzugt an den Korngrenzen segregiert und auch die Ausscheidung von Delta-Phase bei den gewählten Temperaturen an der Korngrenze stattfindet, könnte sich dieser Effekt darauf zurückführen lassen, dass die Keimbildung bei der Ausscheidung durch die Bor-Atome verzögert wird, die sich im freien Volumen der Korngrenze befinden. Außerdem lässt sich annehmen, dass die Bor-Atome die zur Ausscheidung nötige Diffusion von Niob zur Korngrenze verzögert.

Anhand der Ergebnisse wird erwartet, dass die Bor-haltigen Chargen bessere Korrosionseigenschaften bei den noch laufenden SSRT-Tests zeigen werden. Dies würde auch die angestellten Vermutungen über den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Delta-Phase im Gefüge und der Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion bekräftigen.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung: Phosphor

Anhand der gemessenen Werte im Kerbschlagbiegeversuch und im Zugversuch lässt sich feststellen, dass die Zugabe von Phosphor keine Nachteile bei den mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes mit sich bringt. Die Kerbschlagarbeit (Figur 6), Streckgrenze (Figur 7) und Bruchdehnung zeigen nahezu konstante Werte unabhängig vom Phosphorgehalt und bei beiden Mutterchargen.

Im SSRT-Korrosionstest zeigt das Material mit Phosphor-Zugabe deutlich höhere Werte für die Brucheinschnürung sowie die Lebensdauer. In Figur 8 sind außerdem im Vergleich Werte aus einem Versuch mit VAR-Material dargestellt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die im Labormaßstab hergestellten Chargen, die normalerweise ein höheres Maß an Unreinheiten aufweisen, bei der Lebensdauer besser abschneiden als vergleichbares Material aus dem VAR-Prozess. Die mit Phosphor legierte Probe zeigt bei der Brucheinschnürung einen leicht niedrigeren und bei der Lebensdauer fast gleichen Wert.

Wie bei Bor zeigen auch die Phosphor-haltigen Proben eine geringere Menge an mit Delta-Phase belegten Korngrenzen. Auch hier könnte eine verzögerte Keimbildung bzw. Diffusion eine Rolle spielen

Bei der Untersuchung der Proben in der Metallographie fällt auf, dass fast alle Phosphor-haltigen Proben eine geringere mittlere Korngröße aufweisen, als das Vergleich-Material. Dieser Effekt zeigt sich bei den lösungsgeglühten (Figur 9) sowie bei den ausscheidungsgeglühten (Figur 10) Proben. Bei den ausscheidungsgeglühten Proben ist auf die vorangegangene Lösungsglühung bei

1090°C hinzuweisen. Bei dieser Temperatur geht Delta-Phase komplett in Lösung. Der Effekt der Kornfeinung ist also tatsächlich auf den Phosphorgehalt und nicht auf eventuell im Gefüge vorhandene Delta-Phase zurückzuführen. Auch die maximale Korngröße war bei den phosphor-haltigen Proben durchgängig geringer als beim Vergleichs-Material. Phosphor könnte einen vorteilhaften Effekt auf die Ausbildung von Duplexgefüge haben. Bei einer Versuchsserie mit Proben, die bei ähnlichen Temperaturen wie beim Schmieden geglüht wurden, sollte untersucht werden, ob man diesen Effekt auch nutzen kann. Allerdings konnte sich bei Temperaturen von 1080°C bis 1140°C der kornfeinende Effekt von Phosphor nicht mehr beobachten lassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Zulegierung von Bor und Phosphor eine Verbesserung bzw. gleichbleibende mechanische Eigenschaften zur Folge hat. Wird die Konzentration der Legierungselemente an den Korngrenzen jedoch zu hoch, wirkt sich das ungünstig auf die Festigkeit und die Härte aus. Ausgehend von den Phosphor- und Borgehalten in den untersuchten Laborchargen wird eine Zulegierung von 40ppm Bor und 80ppm Phosphor empfohlen. Die oben beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass so eine optimale Kombination von mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%)

Ni > 50 - < 55%

Cr > 17 - < 21%

Nb > 4,8 - < 5,2%

Mo > 2,8 - < 3,3%

Ti > 0,8 - < 1,15%

Al > 0,4 - < 0,6%

C max. 0,045%

Co max. 1,0%

Mn max. 0,35%

Si max. 0,35%

S max. 0,01%

Cu max. 0,3%

Fe Rest sowie unvermeidliche Verunreinigungen,

wobei folgende Elemente in den angegebenen Spreizungsbereichen zulegiert werden:

B 0,0001 – 0,01 %

P 0,0001 – 0,02 %

indem die Legierung zur Erzeugung von Vorprodukten erschmolzen, bedarfsweise umgeschmolzen, wird, die Vorprodukte mindestens einer Warmumformung unterzogen werden, die Vorprodukte anschließend einer mehrstufigen Glüh- und Alterungsbehandlung unterzogen werden, wobei eine Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich zwischen 1.000 und 1.100°C für einen Zeitraum zwischen 1 h und 3 h vorgenommen wird, die Vorprodukte in Luft, Wasser oder Öl abgekühlt werden, die Vorprodukte einer Ausscheidungshärtung im Temperaturbereich von 650 °C - < 770°C für einen Zeitraum von 5 h bis 9 h unterzogen werden und die Vorprodukte

bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei die Vorprodukte bedarfsweise mindestens einer weiteren Erwärmung unterzogen werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Nickel-Basislegierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%)

Ni > 50 - < 55%

Cr > 17 - < 21%

Nb > 4,8 - < 5,2%

Mo > 2,8 - < 3,3%

Ti > 0,8 - < 1,15%

Al > 0,4 - < 0,6%

C max. 0,045%

Co max. 1,0%

Mn max. 0,35%

Si max. 0,35%

S max. 0,01%

Cu max. 0,3%

Fe Rest sowie unvermeidliche Verunreinigungen,

wobei folgende Elemente in den angegebenen Spreizungsbereichen

zulegiert werden:

B 0,0001 – 0,01 %

P 0,0001 – 0,02 %

indem die Legierung zur Erzeugung von Vorprodukten erschmolzen, bedarfsweise umgeschmolzen, wird, die Vorprodukte mindestens einer Warmumformung unterzogen werden, die Vorprodukte anschließend einer mehrstufigen Glüh- und Alterungsbehandlung unterzogen werden, wobei eine Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich zwischen 1.000 und 1.100°C für einen Zeitraum zwischen 1 h und 3 h vorgenommen wird, die Vorprodukte in Luft, Wasser oder Öl abgekühlt werden, die Vorprodukte einer zweistufigen Ausscheidungshärtung, nämlich zunächst im Temperaturbereich von 650°C - < 770°C für einen Zeitraum von 5 h bis 9 h

und anschließend im Temperaturbereich von 600° C – 650°C für einen Zeitraum von 5 h – 9 h unterzogen werden und die Vorprodukte bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei die Vorprodukte bedarfsweise mindestens einer weiteren Erwärmung unterzogen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Grenzwerte für B und P wie folgt gegeben sind:

B 30 – 60 ppm

P 70 – 130 ppm

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Summenformel $P + B$

$$P + B \leq 150 \text{ ppm.}$$

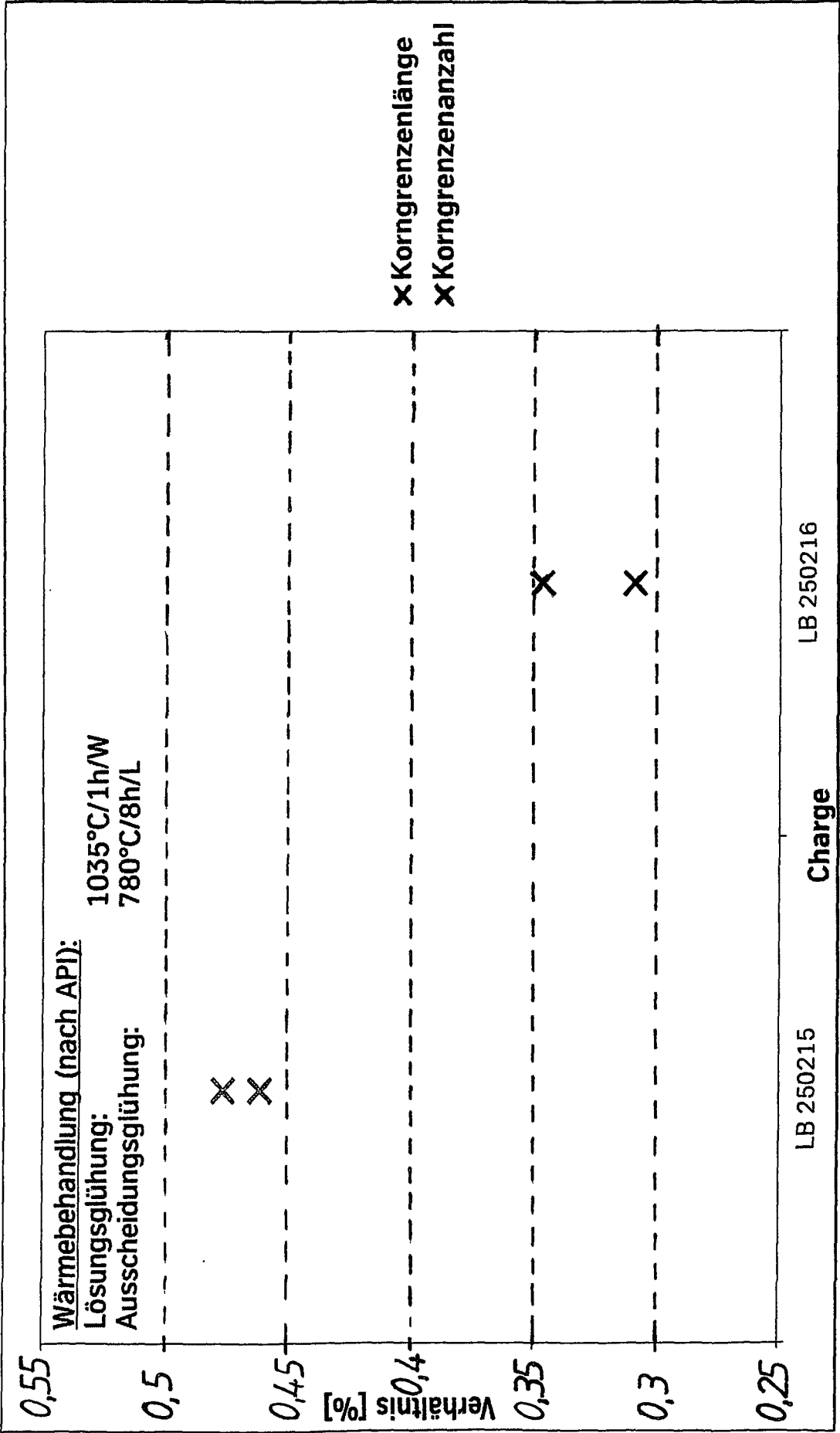
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Proben der Vorprodukte einem Korrosionstest mit geringer Dehnrage unterzogen werden, wobei bei Einsatz einer NaCl-Lösung mit Zusätzen von CO_2 und H_2S eine Brucheinschnürung $Z \geq 0,57$ gegeben ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Brucheinschnürung der Proben, die einer 24% NaCl-Lösung mit Zusätzen von CO_2 und H_2S ausgesetzt werden, bei 149°C und einer Dehnrage von 4×10^{-6} herbeigeführt wird.

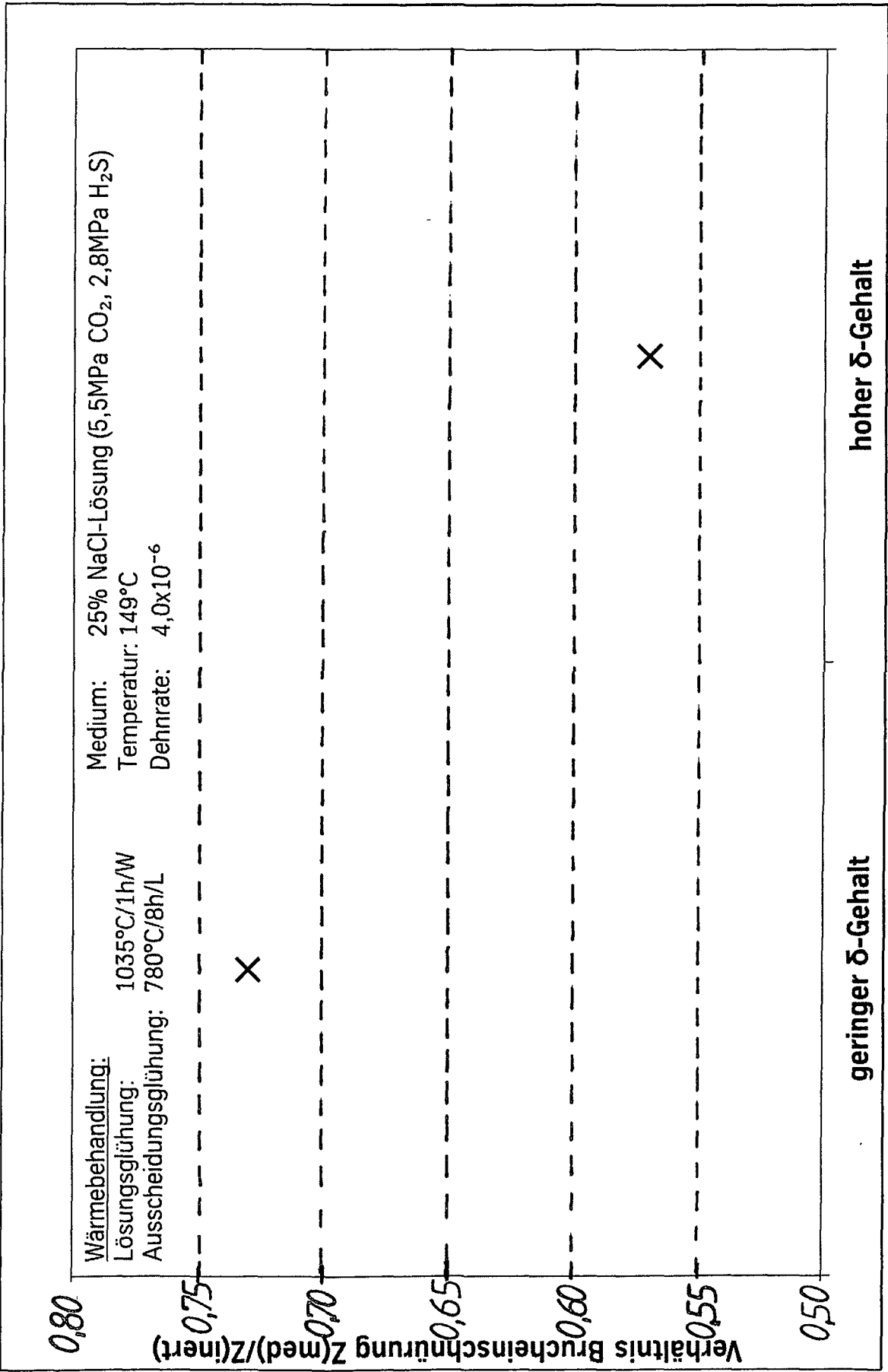
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass an der Legierung durchgeführte Kerschlagbiegeversuche eine Kerbschlagarbeit $\geq 215 \text{ J}$ ergeben.

8. Verwendung der in einem der vorangegangenen Ansprüche beschriebenen Legierung in H_2S -haltigen Medien.

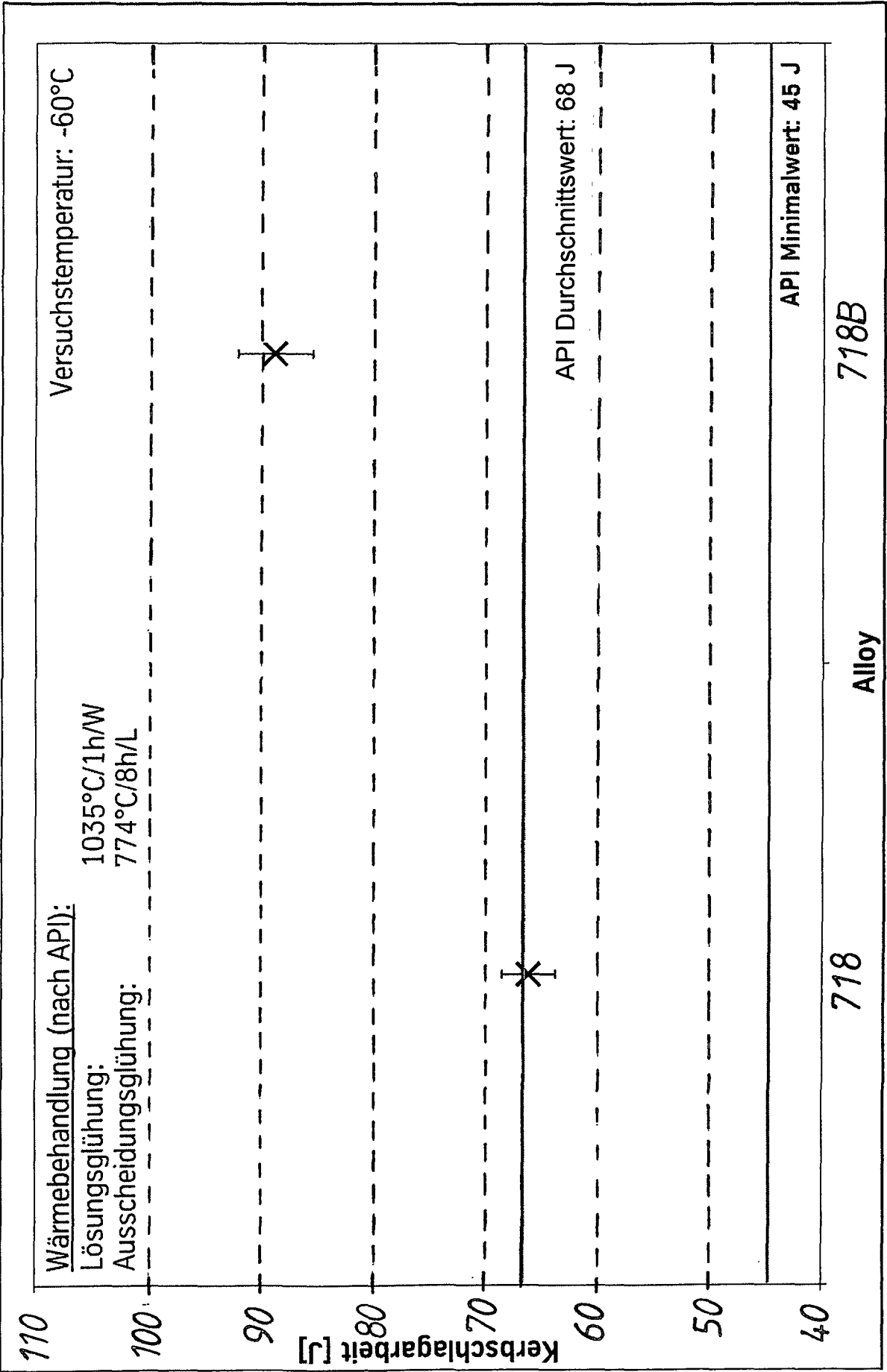
9. Verwendung der in einem der vorangegangenen Ansprüche beschriebenen Legierung unter Sauer gasbedingungen.
10. Verwendung der in einem der vorangegangenen Ansprüche beschriebenen Legierung in der Öl- und Gasindustrie.
11. Verwendung der in einem der vorangegangenen Ansprüche beschriebenen Legierung in einer Erd gasaufbereitungsanlage.
12. Verwendung der in einem der vorangegangenen Ansprüche beschriebenen Legierung in Anlagen der Erd gasförderung.



Figur 1

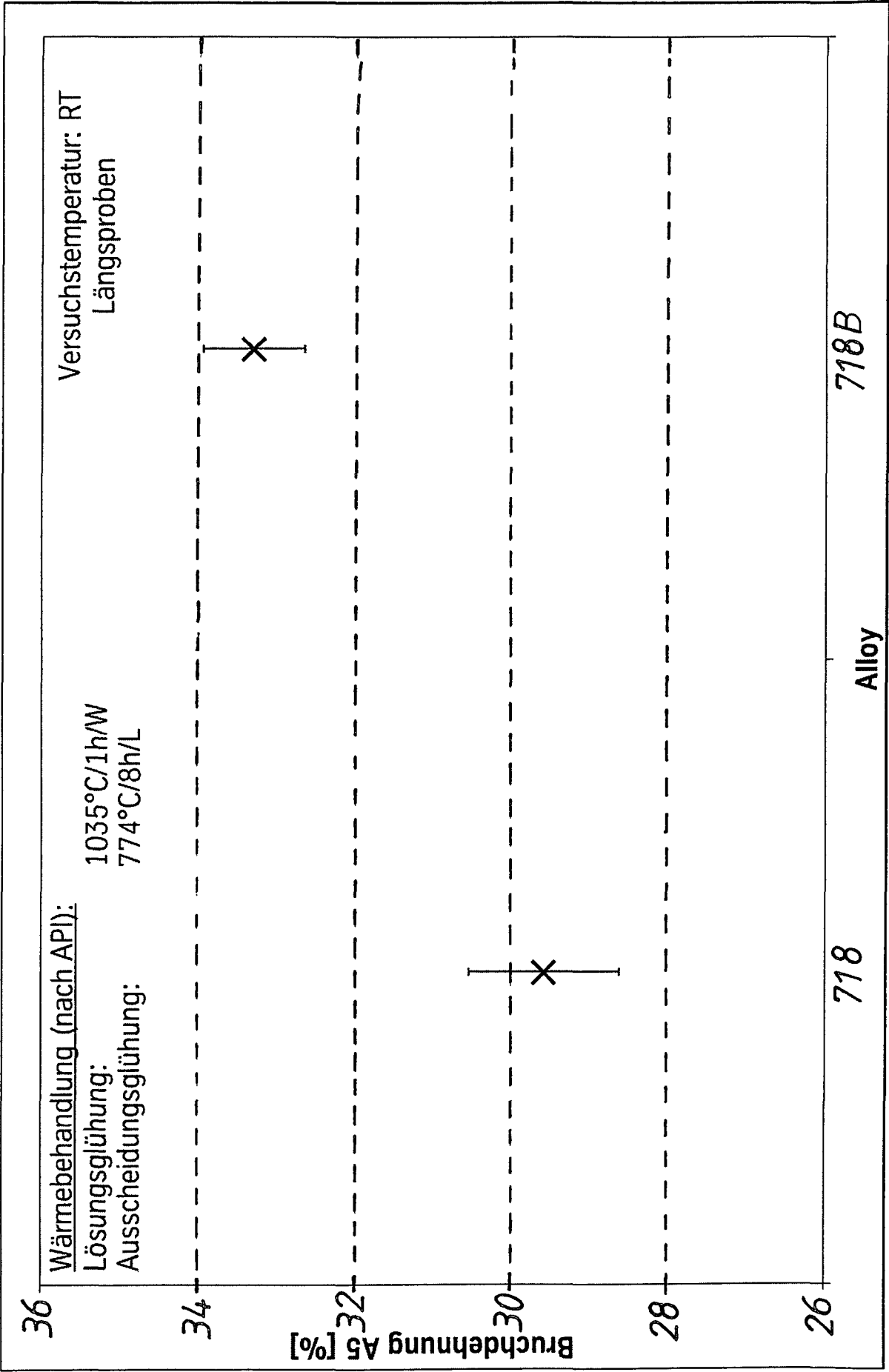


Figur 2



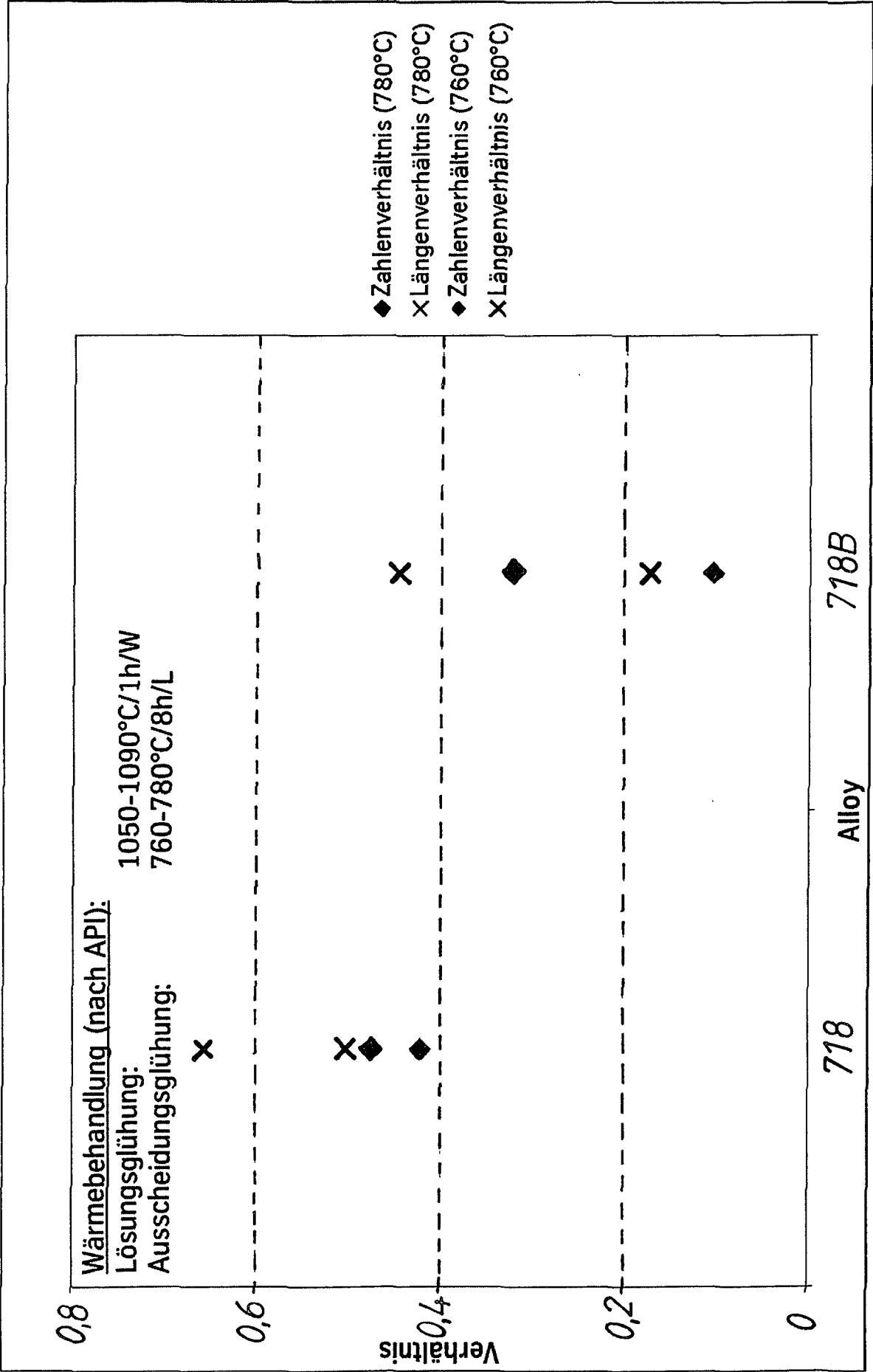
Figur 3

4/10

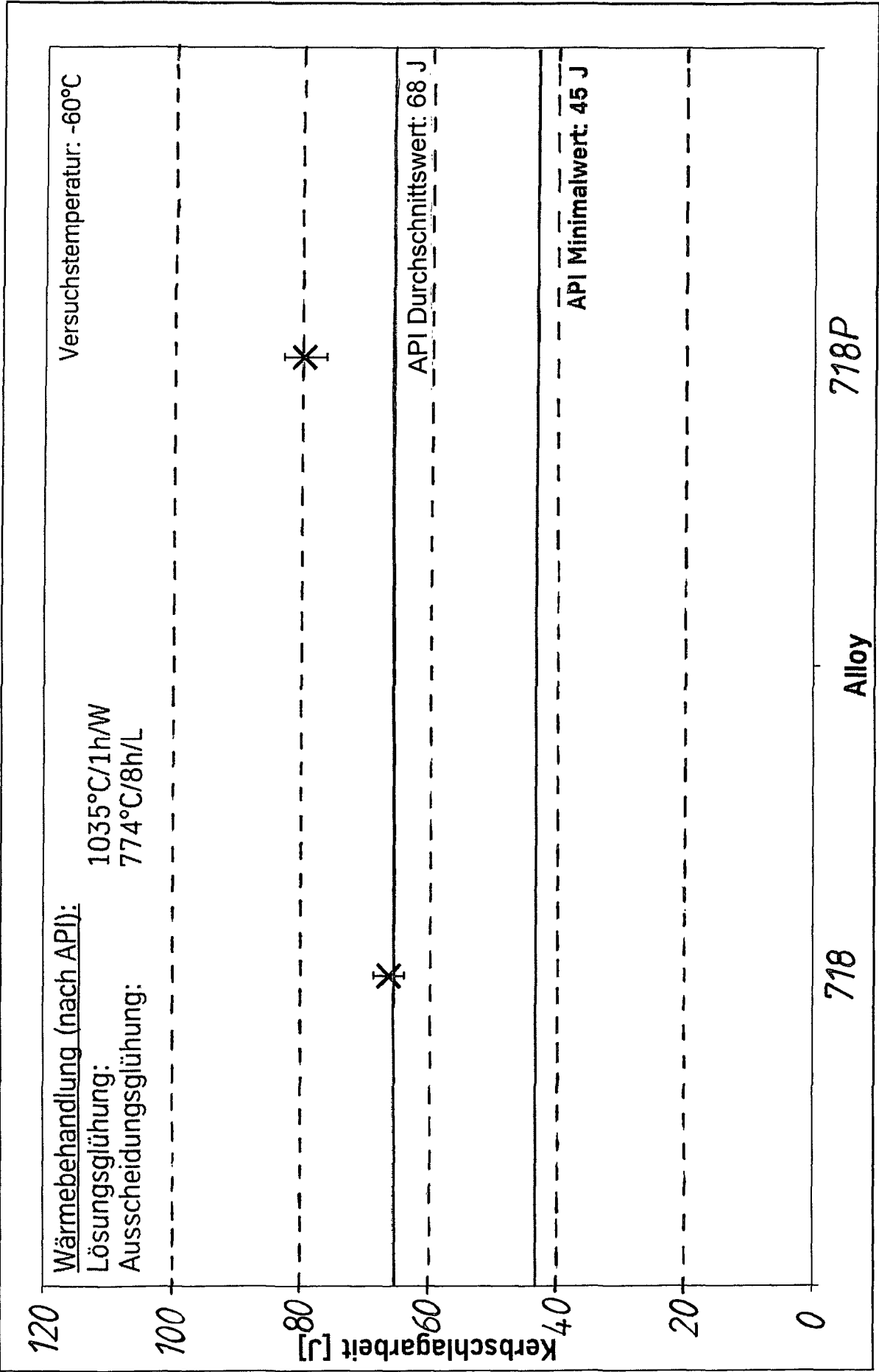


Figur 4

5/10

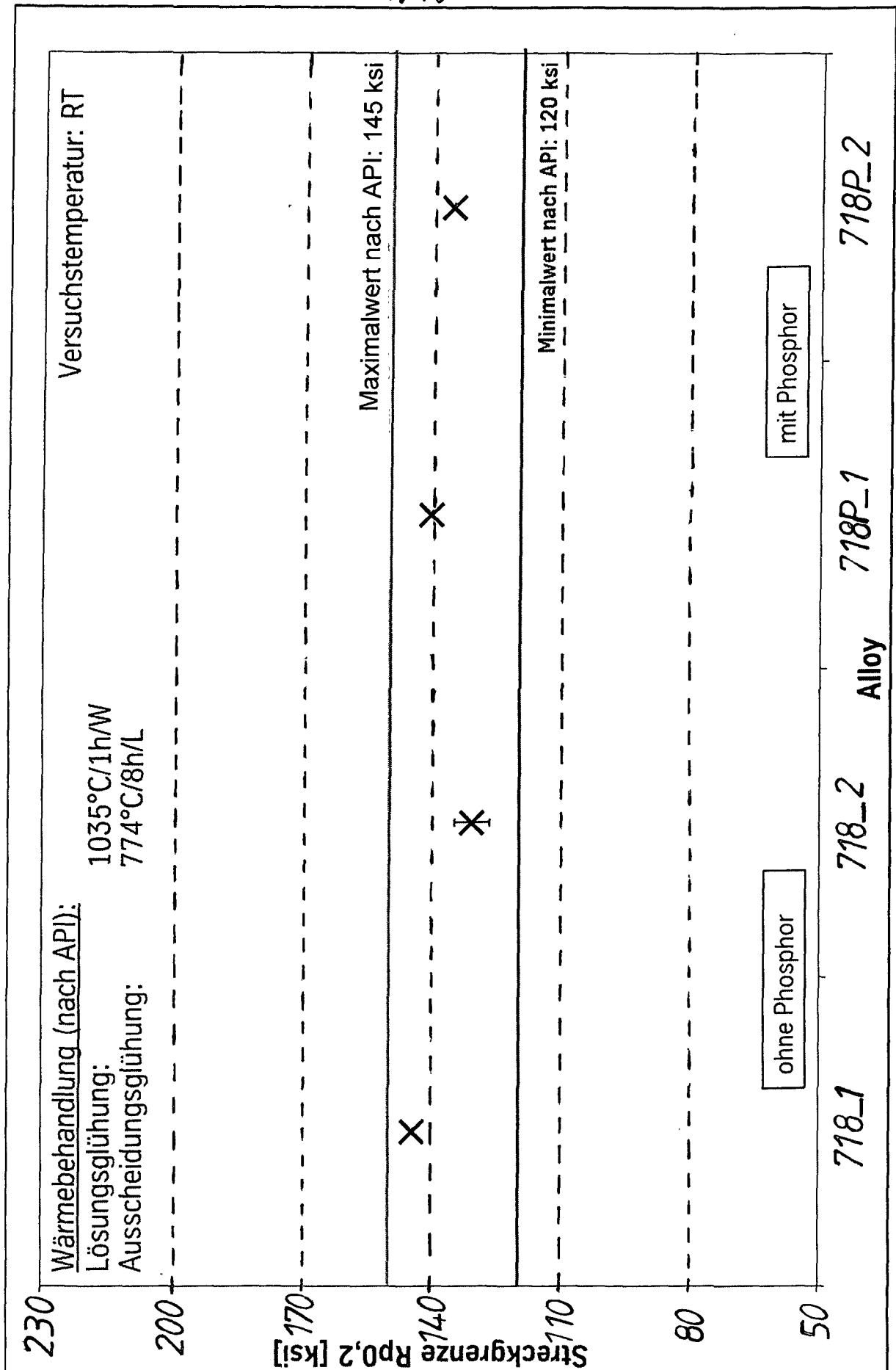


Figur 5



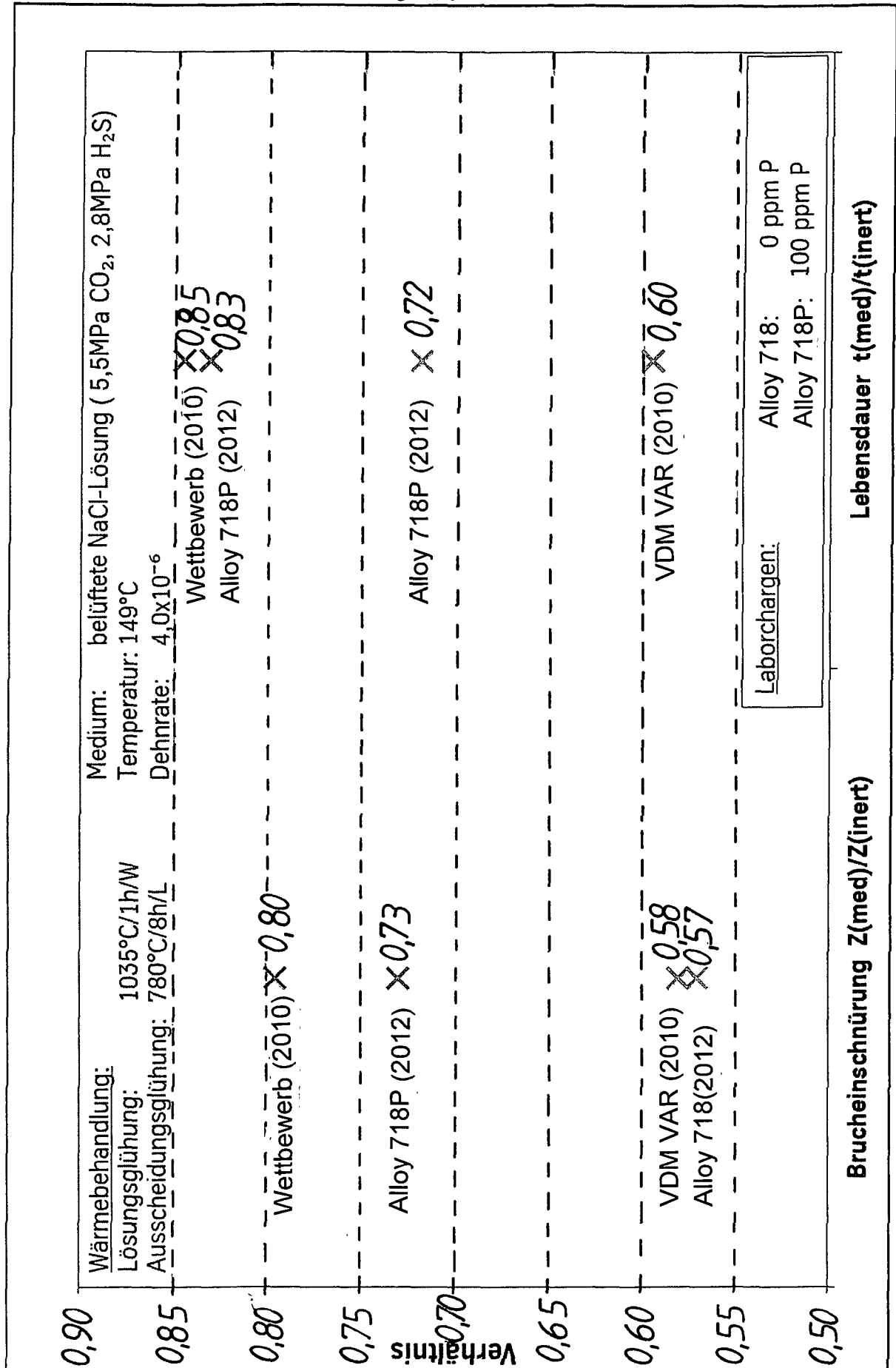
Figur 6

7/10



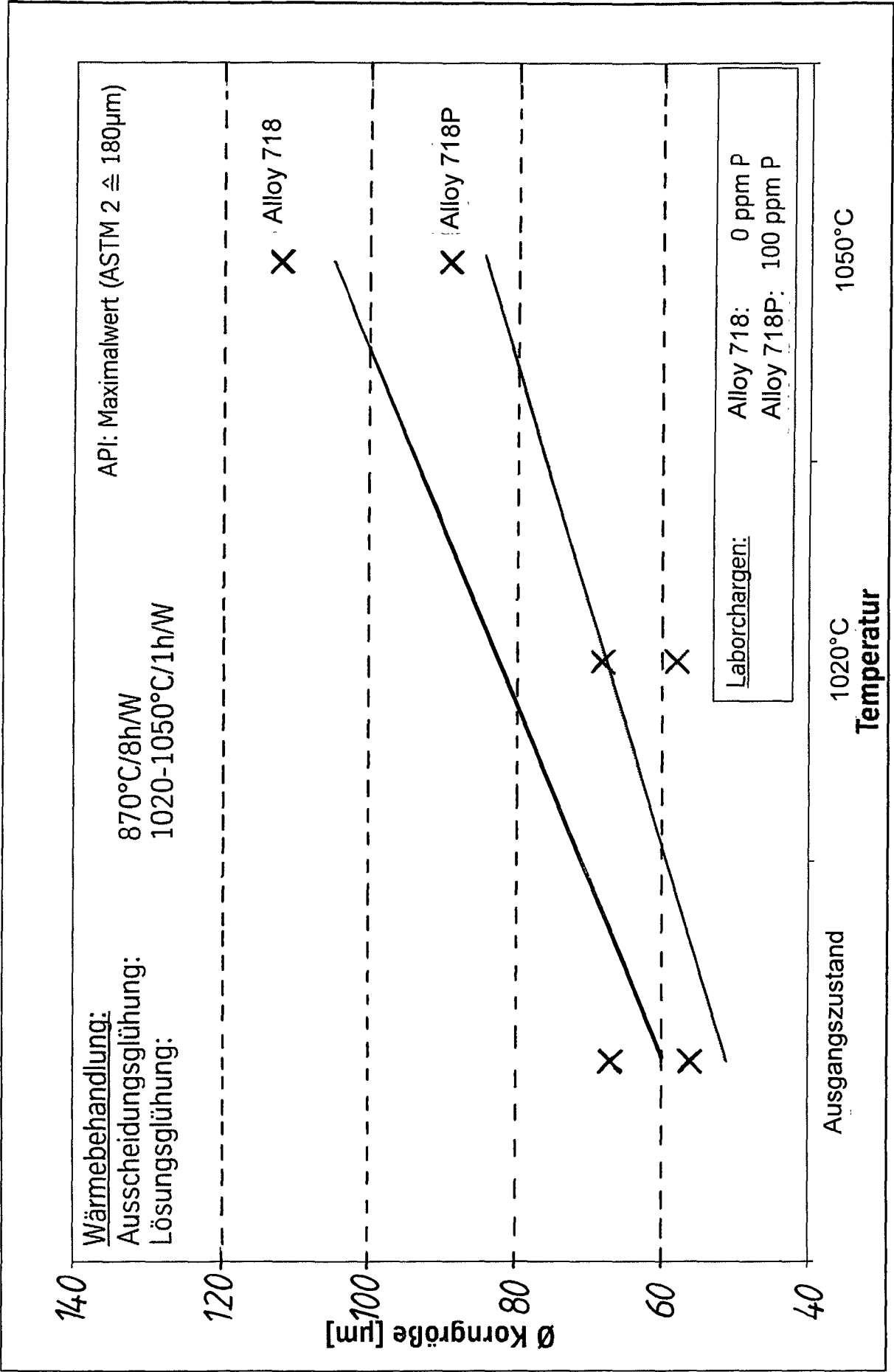
Figur 7

8/10



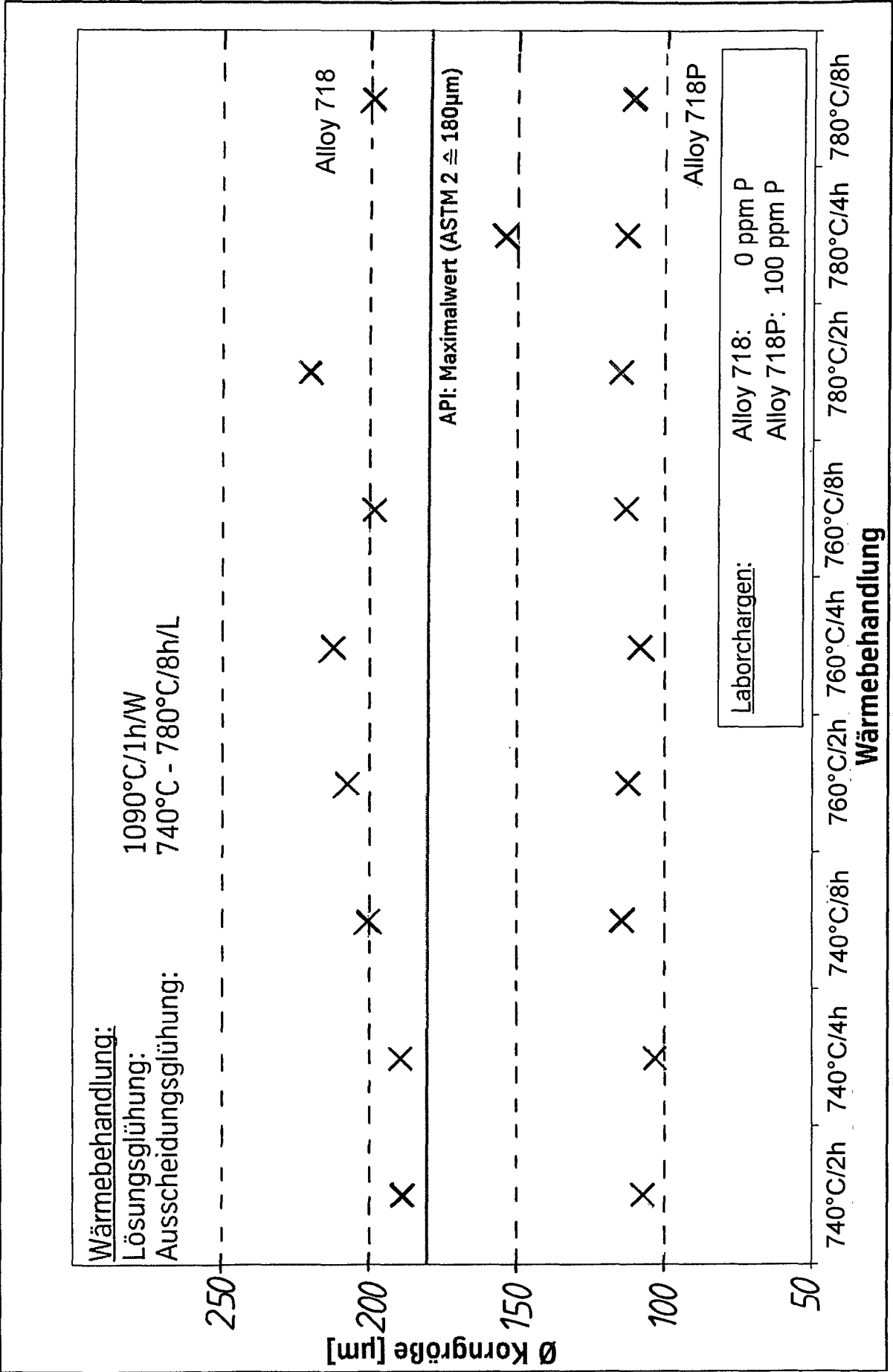
Figur 8

9/10



Figur 9

10/10



Figur 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2018/100999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C22C 19/05**(2006.01)i; **C22F 1/10**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	- N.A. "INCONEL alloy 718" 01 September 2007 (2007-09-01), pages 1-27, Retrieved from the Internet: www.specialmetals.com/assets/smc/documents/inconel_alloy_718.pdf [retrieved on 2019-01-25] XP055547532 the whole document	1-12
X	MCKAMEY C G ET AL. "Creep Properties of Phosphorus+Boron-Modified Alloy 718" <i>SCRIPTA MATERIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 38, No. 3, 06 January 1998 (1998-01-06), pages 485-491 DOI: 10.1016/S1359-6462(97)00476-4 ISSN: 1359-6462, XP004325045 the whole document	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2019

Date of mailing of the international search report

01 February 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Mikloweit, Alexander

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2018/100999

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W.-D. CAO ET AL. "Effect of Mechanism of Phosphorus and Boron on Creep Deformation of Alloy 718" <i>SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND VARIOUS DERIVATIVES : PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND VARIOUS DERIVATIVES ; HELD JUNE 15 - 18, 1997, Warrendale, Pa., 01 January 1997 (1997-01-01), pages 511-520</i> DOI: 10.7449/1997/Superalloys_1997_511_520 ISBN: 978-0-87339-376-8. XP055547633 the whole document	1-7
X	DE 102012024130 A1 (KLAUS UNION GMBH & CO KG [DE]) 12 June 2014 (2014-06-12) abstract paragraphs [0012] - [0014], [0017], [0025], [0027], [0033]	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/DE2018/100999

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102012024130	A1	12 June 2014	CN	104937277	A	23 September 2015
				DE	102012024130	A1	12 June 2014
				EP	2932102	A2	21 October 2015
				ES	2627097	T3	26 July 2017
				JP	2016509125	A	24 March 2016
				KR	20150094754	A	19 August 2015
				PL	2932102	T3	29 September 2017
				RU	2015128080	A	18 January 2017
				US	2015337844	A1	26 November 2015
				US	2018313353	A1	01 November 2018
				WO	2014090863	A2	19 June 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C22C19/05 C22F1/10
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C22C C22F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	- N.A.: "INCONEL alloy 718", 1. September 2007 (2007-09-01), Seiten 1-27, XP055547532, Gefunden im Internet: URL:www.specialmetals.com/assets/smc/docum ents/inconel_alloy_718.pdf [gefunden am 2019-01-25] das ganze Dokument	1-12
X	MCKAMEY C G ET AL: "Creep Properties of Phosphorus+Boron-Modified Alloy 718", SCRIPTA MATERIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 38, Nr. 3, 6. Januar 1998 (1998-01-06) , Seiten 485-491, XP004325045, ISSN: 1359-6462, DOI: 10.1016/S1359-6462(97)00476-4 das ganze Dokument	1-7
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mikloweit, Alexander

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	W.-D. CAO ET AL: "Effect of Mechanism of Phosphorus and Boron on Creep Deformation of Alloy 718", SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND VARIOUS DERIVATIVES : PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND VARIOUS DERIVATIVES ; HELD JUNE 15 - 18, 1997, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 511-520, XP055547633, Warrendale, Pa. DOI: 10.7449/1997/Superalloys_1997_511_520 ISBN: 978-0-87339-376-8 das ganze Dokument -----	1-7
X	DE 10 2012 024130 A1 (KLAUS UNION GMBH & CO KG [DE]) 12. Juni 2014 (2014-06-12) Zusammenfassung Absätze [0012] - [0014], [0017], [0025], [0027], [0033] -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2018/100999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012024130 A1	12-06-2014	CN 104937277 A	23-09-2015
		DE 102012024130 A1	12-06-2014
		EP 2932102 A2	21-10-2015
		ES 2627097 T3	26-07-2017
		JP 2016509125 A	24-03-2016
		KR 20150094754 A	19-08-2015
		PL 2932102 T3	29-09-2017
		RU 2015128080 A	18-01-2017
		US 2015337844 A1	26-11-2015
		US 2018313353 A1	01-11-2018
		WO 2014090863 A2	19-06-2014
