



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 08 083 T2 2004.04.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 044 286 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 08 083.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/SE99/00149

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 906 640.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/040231

(86) PCT-Anmeldetag: 04.02.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.08.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.10.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 21.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.04.2004

(51) Int Cl.⁷: C22C 1/00

C22C 1/04, C22C 1/10

(30) Unionspriorität:

9800324 04.02.1998 SE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(73) Patentinhaber:

Sandvik AB (publ), Sandviken, SE

(72) Erfinder:

BERGLUND, Roger, S-723 38 Västeras, SE

(74) Vertreter:

Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden

(54) Bezeichnung: DISPERSIONSHÄRTENDE LEGIERUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER LEGI-
RUNG

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 eingeleitet, 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

Hintergrund der Erfindung

[0001] In der folgenden Beschreibung des Hintergrundes wird auf bestimmte Zusammensetzungen, Strukturen und Methoden, Bezug genommen, doch sollten solche Bezugnahmen nicht notwendigerweise als ein Zugeständnis formuliert sein, daß diese Zusammensetzungen, Strukturen und Methoden als Stand der Technik unter den gesetzlichen Bestimmungen anwendbar sind.

[0002] Ferritische Materialien vom Typ FeCrAl haben gute Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeiteigenschaften, sind aber relativ wenig fest. Es ist bekannt, daß Hochtemperaturfestigkeit und Kriechfestigkeit durch Verhinderung eines Korngrenzengleitens und der Verlagerung von Momenten in der Legierung verbessert werden können.

[0003] Dem Gleiten an den Korngrenzen wird durch eine Reduktion im Korngrenzenbereich entgegengewirkt. Ein Weg zur Reduzierung des Korngrenzenbereiches ist natürlich eine Steigerung der Korngröße. Verlagerung kann auch durch Einführung beständiger Teilchen, welche der Mobilität an den Korngrenzen entgegenwirken, reduziert werden. Solche Teilchen, die gegebenenfalls in Kombination mit reduziertem Korngrenzenbereich verwendet werden, haben eine Größe, die allgemein in der Größenordnung von 50 bis 1000 nm liegt.

[0004] Die Hochtemperaturfestigkeit der Legierung kann auch durch Einführung einer Verteilung von Teilchen verbessert werden, welche Verlagerungsbewegungen verhindern.

[0005] Hierzu verwendete Teilchen sollten vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 10 nm oder weniger haben und gleichmäßig mit einem mittleren Abstand von weniger als 200 nm verteilt sein. Diese Teilchen müssen in bezug auf die Metallmatrix extrem beständig sein, um nicht mit der Zeit aufgelöst oder vergröbert zu werden. Geeignete teilchenbildende Materialien, die einer Gleitung an der Korngrenze sowie Verlagerungsbewegungen entgegenwirken, schließen beständige Nitride von Titan, Hafnium, Zirkonium und Vanadin ein.

[0006] Folglich ist es bekannt, Legierungen auf Fe- und Ni-Basis, die beständige Nitridbildner, wie Ti, enthalten, zu nitrieren und dabei eine Dispersion beständiger Nitride zu erzeugen. Versuche wurden unternommen, titanhaltige FeCrAl-Legierungen zu nitrieren, um die Hochtemperatur- und Kriechfestigkeit dieser Legierungen zu verbessern. Es wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Al, welches ein recht starker Nitridbildner ist, zu einer verminderten Löslichkeit von Stickstoff führt, was es schwierig macht, Stickstoff in dem Material zu transportieren. Als ein Ergebnis bekommt man eine ungeeignete Menge an feinem Titannitridniederschlag. Außerdem wird Aluminium in Form von Aluminiumnitrid gebunden, was für die Oxidationseigenschaften der Legierung

schädlich ist. Dieses Aluminiumnitrid kann nur bei hohen Temperaturen gelöst werden und setzt dabei Stickstoff für die Bildung von Titanitrid frei. In dieser Weise gebildetes Titanitrid wird jedoch zu grob, um Verlagerungsbewegungen wirksam entgegenzutreten. Die Anwesenheit von Aluminium kann weiterhin zu Ausfällungen von Aluminium-Titanitrid führen, welches wiederum für die beabsichtigten Zwecke zu grob ist.

[0007] In der EP-A-225 047 ist eine Methode zur Erzeugung einer Nitriddispersion durch mechanisches Vermahlen von Pulver, das einen Nitridbildner (vorzugsweise Ti) zusammen mit einem Stickstoffdonor (vorzugsweise CrN und/oder Cr₂N) beschrieben (so genannte MA-Technik, worin "MA" für mechanische Legierungsbildung steht, siehe z. B. "Metals Handbook", 6. Auflage, Band 7, Seiten 722 bis 726). Das Vermahlen geschieht in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre. Nach dem Vermahlen wird das Pulver in Wasserstoffgas unter Bildung von Titanitrid hitzebehandelt, und der Stickstoffüberfluß wird abgegast. Das Pulver kann dann durch HIP-Behandlung oder Extrudieren verdichtet werden. Solche Legierungen, die kein Aluminium enthalten, haben jedoch unterlegene Oxidationseigenschaften bei hohen Temperaturen im Vergleich mit FeCrAl-Legierungen.

[0008] In der EP-A-256 555 ist eine ODS-Legierung (ODS: "verstärkte Oxiddispersion") vom FeCrAl-Typ beschrieben. Diese Legierung enthält Niederschläge einer fein dispergierten Phase mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1510°C. Die Legierung besteht aus 20 bis 30% Cr, 5 bis 8% I, 0,2 bis 10 Vol.% hitzebeständigen Oxiden, Carbiden, Nitriden und Boriden, < 5% Ti, < 2% Zr, Hf, Ta oder V, < 6% Mo oder W, < 0,5% Si und Nb, < 0,05% Ca, Y oder Seltene Erdenmetalle und < 0,2% B. Die Legierung wird durch eine Vermahlmethode (MA-Technik) gewonnen. Sie soll bis 1300°C sehr oxidations- und korrosionsbeständig sein und gute mechanische Hochtemperatureigenschaften haben. Das zur Erzeugung dieser Legierungen verwendete Vermahlen ist jedoch sehr kostspielig.

[0009] Die US-A-3 992 161 beschreibt FeCrAl-Legierungen mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften, wobei Teilchen in FeCrAl eingemahlen werden. Die Teilchen können Oxide, Carbide, Nitride, Boride oder Kombinationen hiervon einschließen. Wiederum wird das teure Mahlverfahren benutzt.

[0010] In dem Artikel von E. G. Wilson: "Entwicklung von Pulverwegen für mit TiN-Dispersion verstärkten rostfreien Stählen", verteilt auf der Konferenz für HNS 88 (Stahl 88 mit hohem Stickstoffgehalt), Lille, Frankreich, 18. bis 20 Mai 1988, veröffentlicht von The Institute of Metals, England ist eine alternative Methode zur Erzielung einer Dispersionshärtung beschrieben, namentlich durch Ausfällung von Nitriden mit hoher Beständigkeit, wie beispielsweise TiN. Diese Methode schließt die Nitrierung einer Legierung ein, die irgendein Element enthält, das beständige Nitride bildet. Dieses Nitrieren erfolgt in einer Wirbelschicht, und das Kompaktieren des Pulvers ge-

schieht durch Extrudieren. Die Pulverlegierung wird in einem Stickstoff-Wasserstoffgasgemisch bei 1150°C während der Bildung einer Dispersion von TiN-Teilchen mit einer Größe von 50 bis 200 nm erhitzt. Überschüssiger Stickstoff wird bei der gleichen Temperatur abgegast. Um den erwünschten Effekt zu erzielen, sollten die gebildeten TiN-Teilchen in der Größenordnung von 20 bis 30 nm liegen. Eine Voraussetzung für die Bildung dieser feinen TiN-Teilchen ist eine hohe Stickstoffaktivität, die durch einen kurzen Diffusionsabstand und einen hohen Stickstoffgasdruck erreicht werden kann. Der Autor schlägt die Einführung von Chromnitrid als Stickstoffdonor vor. Ein hoher Dissoziationsdruck wird durch Erhitzen des Chromnitrids auf 1150°C erreicht. Diese Legierungen enthalten jedoch kein Aluminium und haben daher nicht die geeigneten Korrosionseigenschaften. Außerdem basiert die Nitriermethode auf Diffusion und ist daher für dickwandige Abschnitte ungeeignet, da die Fähigkeit von Stickstoff, in geeigneter Weise tief in den Abschnitt einzudringen, begrenzt ist. Die EP-A-161 756 betrifft das Nitrieren eines lockeren Ti-Al-legierten Pulvermaterials in einem Ammoniak/Wasserstoff-Gasgemisch durch Bildung von Chromnitriden in der Form einer Oberflächenschicht auf den Pulverkörnern. Die Chromnitride können bei einer hohen Temperatur in einer inerten Atmosphäre gelöst werden, wobei Stickstoff freigesetzt wird, der sich dann mit Titan unter Bildung von Titanitridausfällungen in den Körnern verbindet. Wiederum ist kein Aluminium vorhanden, welches die Korrosioneigenschaften nachteilig beeinflussen würde. Die EP-A-165 732 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, die durch eine Titan-Nitrid-Dispersion gehärtet sind. Die Nitrierung erfolgt auf einem porösen Pulverkörper. Chrom und Titan enthaltende Pulver auf Eisen- oder Nickelbasis, welches eine weiche Sinterung in Wasserstoffgas durchlaufen hat, wird in einem Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffgas so nitriert, daß Chromnitride auf den freien Oberflächen gebildet werden. Anschließend wird eine Wärmebehandlung in reinem Wasserstoffgas bei einer höheren Temperatur durchgeführt, wobei die Chromnitride dissoziiert werden, so daß Stickstoff freigesetzt wird. Folglich werden Teilchen von Titanitrid gebildet. Der Körper wird danach durch Extrudieren, Walzen oder andere Methoden verdichtet. Die beschriebene Legierung enthält kein Aluminium.

[0011] Die EP-A-363 047 beschreibt das Gemisch eines Stickstoffdonors in der Form eines weniger stabilen Nitrids, gewöhnlich Chromnitrid, in einem Pulver, welches einen Nitridbildner enthält. Stickstoff wird aus dem Donor durch Erhitzen freigesetzt und kann dann mit dem Nitridbildner in dem Pulver reagieren, so daß feine Nitride ausgefällt werden. Behandlung von titanhaltigem FeCrAl-Pulver mit dieser Methode führt zur Ausfällung von Aluminiumnitrid, welches schwierig aufzulösen ist, statt daß man ein Primärtitanitid enthaltendes Pulver bekommt. Das Aluminiumnitrid kann bei hoher Temperatur gelöst

werden und bildet Titanitrid, doch, wie oben erwähnt, führt dies zur Bildung von Titanitrid und zur Ausfällung von Aluminiumtitannitrid.

[0012] Die GB-A-2 156 863 betrifft einen mit Titanitriddispersion gehärteten Stahl. Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer pulvemetallurgisch mit einer Titanitriddispersion gehärteten Legierung von rostfreiem Stahl oder einer Titan enthaltenden Legierung auf Nickelbasis. Das Verfahren schließt ein Erhitzen der Legierung in Ammoniak auf etwa 700°C ein, wobei das Ammoniakgas dissoziiert und eine Chromnitridschicht auf der Oberfläche der Pulverkörner bildet. Das Chromnitrid wird in einer anschließenden Stufe in einem Gemisch von Stickstoffgas und Wasserstoffgas nach raschem Erhitzen auf eine Temperatur von 1000 bis 1150°C dissoziiert, wobei Titanitrid gebildet wird. Diese Methode führt zu großen Mengen von atomarem Stickstoff entsprechend einer sehr hohen Stickstoffaktivität. Die Hitzebehandlung wird nach der Bildung von Titanitriden fortgesetzt, wobei die Zusammensetzung des Gases gleichzeitig zu reinem Wasserstoffgas für die Entfernung von überflüssigem Stickstoff verändert wird. Da die Methode die Behandlung von Fe-CrAl-Pulver in einer stickstoffreichen Umgebung einschließt, wie oben beschrieben wurde, wird Aluminiumnitrid ausgefällt. Wie oben erwähnt, ist diese Aluminiumnitridverbindung schwierig zu lösen. Obwohl die Verbindung bei hoher Temperatur unter Bildung von Titanitrid aufgelöst werden kann, bekommt man die nachteilige Vergrößerung des resultierenden Titanitrids sowie die nachteilige Ausfällung von Aluminiumtitannitrid.

[0013] Weiterhin sind in der EP-A-258 969, GB-A-2 048 955, US-A-3 847 682, US-A-5 073 409 und US-A-5 114 470 und in ASM Handbook, Band 4, Ausgabe 1991, Seiten 387 bis 436 Nitriermethoden beschrieben.

[0014] Bei Anwendung von Nitriermethoden nach den obigen Literaturstellen auf Aluminiumoxid, das Hochtemperaturlegierungen bildet, wird Stickstoff vorzugsweise als Aluminiumnitrid gebunden. Dies führt zu zwei Nachteilen. Erstens daß die Fähigkeit der Legierung zur Bildung eines schützenden Aluminiumoxids begrenzt ist, und zweitens, daß die gebildeten Nitride zu groß und nicht beständig genug sind.

[0015] Daher wäre es vorteilhaft, eine Legierung mit guter Oxidationsbeständigkeit sowie guter Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit in kosteneffektiver Weise zu bilden.

Ziele und Zusammenfassung der Erfindung

[0016] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine FeCrAl-Legierung mit hoher Temperatur- und Kriechfestigkeit zu bekommen.

[0017] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine FeCrAl-Legierung zu liefern, in welcher das Vorkommen von Aluminiumnitriden und auch anderer gemischter Nitride, die Aluminium enthalten,

auf ein Minimum reduziert wird.

[0018] Diese und andere Ziele können erreicht werden, indem man zunächst eine Nitriddisperion in einer FeCr-Legierung herstellt und dann anschließend Aluminium in die Legierung einführt. Die auf diese Weise erzeugte Legierung hat eine feine Dispersion von Nitriden und widersteht stark einem Gleiten an den Korngrenzflächen sowie den Verlagerungsbewegungen bei hohen Temperaturen.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

[0019] Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Nitrierung enthält 10 bis 40 Gew.% Chrom, nicht mehr als 5 Gew.% jedes der Elemente Silicium, Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram, weniger als 2 Gew.% insgesamt von Kohlenstoff, Yttrium und Seltenen Erdmetalle, weniger als 5 Gew.% insgesamt jedes der Basiselemente Hafnium, Titan, Vanadin und Zirkon, nicht mehr als 3 Gew.% Aluminium und Rest Eisen mit natürlich vorkommenden Verunreinigungen. Vorzugsweise ist der Aluminiumgehalt bei dieser Ausgangsstufe null. Nach der Ausfällung beständiger Nitride wird Aluminium in der primär ferritischen Matrix in einer Menge gelöst, die das Material mit guter Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen versieht. Dieser Aluminiumgehalt liegt vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.%.

[0020] Das Ausgangsmaterial kann in Form eines Pulvers, eines dünnen Streifens, eines Drahtes von kleinen Abmessungen oder einer dünnwandigen Röhre vorliegen. Jedes der erwähnten Grundelemente Hf, Ti, V und Zr dient als Nitridbildner. Vorzugsweise wird Ti benutzt. Um die erwünschte Wirkung zu erreichen, sollte das Ausgangsmaterial wenigstens 0,5 Gew.% der Gesamtmenge eines oder mehrerer der erwähnten Grundelemente Hf, Ti, Y, V und Zr enthalten.

[0021] Eine hohe Arbeitstemperatur fördert die Bildung von Titanitrid durch Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit, während eine niedrige Arbeitstemperatur erwünscht ist, um eine feine Dispersion von Titanitriden durch viele Kernbildungen zu erhalten.

[0022] Nitrierung kann nach irgendeiner der Methoden erfolgen, die in dem oben zitierten Stand der Technik dokumentiert sind.

[0023] Nach einer geeigneten Methode der vorliegenden Erfindung wird FeCrTi-Pulver mit Chromnitridpulver vermischt, das Pulvergemisch gibt man in einen Behälter, welcher evakuierbar und verschließbar ist. Anschließend wird das Gemisch auf 900 bis 1000°C erhitzt, wobei das Chromnitrid in Chrom und Stickstoff aufgeteilt wird, welche in dem FeCrTi-Material gelöst werden. Stickstoff und Titan bilden dabei Titanitrid.

[0024] Gemäß einer anderen Methode wird die erste Stufe so ausgeführt, daß die Oberfläche der Legierung in einem Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffgas bei einer Temperatur oberhalb etwa 550°C

nitriert wird. Stickstoff liegt dann als freier Stickstoff und in der Form von Chromnitriden vor. Bei einer anschließenden Stufe werden Titanitride nach einem raschen Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 1000 und 1150°C in einer inerten Atmosphäre gebildet. Nach der Bildung von Titanitriden wird die Wärmebehandlung fortgesetzt, um Stickstoffüberschüß zu entfernen.

[0025] Nach noch einer anderen bevorzugten Verfahrensweise erfolgt die Nitrierung in einer Atmosphäre mit hohem Stickstoffgasdruck. Druck und Temperatur werden so abgeglichen, daß man eine oberflächliche oder Oberflächennitrierung bekommt, ähnlich jener, die man durch Dissoziation von Ammoniak erhält. Die Ausfällung von Titanitriden erfolgt in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Andere Beispiele möglicher Nitrierungsmethoden schließen Salzbäder, Plasma und Wirbelschichten ein. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf pulvermetallurgische Methoden beschränkt.

[0026] Die Nitrierung des FeCr-Pulvers, das einen Nitridbildner gemäß den obigen Ausführungen enthält, sollte nicht bei zu hoher Temperatur stattfinden, da das Pulver freifließend bleiben sollte, um das Vermischen mit Aluminium zu gestatten. Bei 800 °C beginnen Probleme mit einer Agglomeration, die durch Sinterung zwischen reinen Pulveroberflächen verursacht wird. Außerdem werden die Nitridausfällungen feiner, wenn sie sich bei niedrigeren Temperaturen bilden. Die Vorteile niedrigerer Arbeitstemperaturen sind jedoch durch langsamere Reaktionen oder Kinetik etwas abgeschwächt. Um feine Nitride in einer annehmbaren Zeit zu bekommen, sind somit eine relativ niedrige Temperatur und hohe Stickstoffaktivität erforderlich. Geeignete Temperaturen liegen zwischen 500 und 800°C, vorzugsweise zwischen 550 und 750°C.

[0027] Nach dem Nitrieren gemäß irgendeiner der obenbeschriebenen Methoden enthält die Legierung Nitride (wie Titanitrid) in einer im wesentlichen ferritischen Matrix von Chrom und Eisen. Wenn der Stickstoffüberschuß in der Legierung entfernt wurde, wird Aluminium zugegeben. Dieses Aluminium kann entweder in einer im wesentlichen reinen Form vorliegen oder gegebenenfalls kleine Mengen reaktiver Elemente enthalten, die dazu dienen, die Eigenschaften des Aluminumoxids in dem Endprodukt zu verbessern. Solche Additive können eines oder mehrere der Elemente Yttrium, Zirkonium, Hafnium, Titan, Niob und/oder Tantal und eines oder mehrere der Seltenen Erdmetalle sein. Die Gesamtmenge dieser Additive sollte nicht über 5 Gew.% liegen, vorzugsweise nicht über 3 Gew.% und insbesondere nicht über 1,5 Gew.%.

[0028] Anschließend an die Nitrierungsstufe und gegebenenfalls andere Zwischenbehandlungsstufen wird das FeCr-Produkt mit Aluminium legiert. Diese Aluminiumearbeitung kann auf mehreren Wegen erfolgen, von denen einige nachfolgend beschrieben werden.

[0029] Aluminiummetall wird mit einem geeigneten Inertgas, wie Argon, atomisiert, und zu dem Atomiersgas wird nitriertes FeCr-Pulver zugesetzt. Ein Gemisch von Aluminiumpulver und nitiertem FeCr-Pulver erhält man bei dem obigen Verfahren. Die Menge an zugesetztem verwendetem FeCr-Pulver wird in bezug auf den Aluminiumfluß gewählt, so daß der erwünschte Aluminiumgehalt in dem Gemisch erzielt werden kann. Das gemischte Pulver kann dann gemäß bekannten Methoden eingekapselt und verdichtet werden.

[0030] Nach einer bekannten Methode wird das Pulvergemisch in eine Metallblechkapsel eingefüllt, die evakuiert und verschlossen wird. Eine mit einem Gemisch aus > 2 Vol.% Aluminiumpulver, vorzugsweise zwischen 8 und 18 Vol.%, und dem Rest nitrierten Fe-Cr-Pulvers gefüllte Kapsel wird kalt isostatisch zu einer relativ hohen Dichte gepreßt. Die Kapsel wird dann auf eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkt von Aluminium erhitzt. Die feste oder flüssige Aluminiumphase geht dann nach und nach in feste Lösung mit der ferritischen Phase in dem nitrierten FeCr-Material über. Die Temperatur wird so reguliert, daß die Bildung von sprödemachenden intermetallischen Aluminidphasen vermieden wird.

[0031] Eine evakuierte, mit dem Pulvergemisch, gefüllte Kapsel kann auch heiß isostatisch gepreßt werden. Das Pressen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur nahe oder gerade oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium. Aluminium kann dabei leicht die Hohlräume zwischen dem härter, höherschmelzenden FeCr-Körnern, füllen. Das Pressen erfolgt, bis das Aluminium in der ferritischen Fe-Cr-Phase gelöst wurde.

[0032] Verdichtete Kapseln gemäß den obigen Ausführungen können später zu anderen Formen heißverformt werden, wie zu einem Stab, Draht, Rohr, Streifen oder anderen geeigneten Formen. Geeignete Heißverformungstechniken schließen Extrudieren, Schmieden und Walzen ein.

[0033] Ein nitriertes FeCr-Pulver kann auch mechanisch mit dem Aluminiumpulver in solchen Mengenverhältnissen vermischt werden, daß ein erwünschter Aluminiumendgehalt erhalten wird. Anschließend könnte das gemischte Pulver zum Einkapseln und Verdichten gemäß den obigen Ausführungen geschickt werden.

[0034] Eine Handhabung der obenbeschriebenen Pulvergemische erzeugt eine Gefahr für Entmischung der Pulverkomponenten. Um dem entgegenzuwirken, kann das Gemisch vermahlen werden.

[0035] Wenn man das Pulver mischt, vermahlt und nachbehandelt, sollte die Handhabung in einer inneren Atmosphäre stattfinden, um eine Reaktion zwischen dem Pulver und Sauerstoff zu vermeiden.

[0036] Es ist auch möglich, das beschriebene Pulvergemisch zu verdichten, wie durch Metallspritzgußformung (z. B. sogenannte "MIM-Technik"), und anschließend das Material mit Sinterung zu homogenisieren.

[0037] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ein poröser gesinterter Körper von nitiertem FeCr-Pulver mit geschmolzenem Aluminium infiltriert werden. Um bessere Durchdringung des FeCr-Körpers zu erreichen, kann der Körper vorerhitzt und in einer unter Druck stehenden Apparatur hergestellt werden.

[0038] Die Verfahren zum Legieren mit Aluminium, die oben beschrieben wurden, betreffen Produkte, die mit pulvermetallurgischen Techniken hergestellt wurden.

[0039] Es können jedoch auch andere Techniken benutzt werden. Beispielsweise können dünnwandige Röhren, dünne Streifen und dünne Drähte von nichtpulvermetallurgischem Ursprung aus der Fe-Cr-Legierung hergestellt werden. Beispielsweise kann ein dünner Streifen von FeCr-Legierung einschließlich einer Nitriddispersion gemäß den obigen Ausführungen mit Aluminium mittels einer geeigneten Verbindungstechnik, wie durch Metallisieren, Walzen, in-Aluminumbäder-Tauchen oder nach der in ASM-Handbuch, Band 5, 1991, Seiten 611 bis 620 beschriebenen Methoden, mit Aluminium bedeckt werden. Anschließend wird das Aluminium in der Ferritphase des FeCr-Streifens mit Hilfe einer geeigneten Hitzebehandlung gelöst.

[0040] In ähnlicher Weise ist es auch möglich, mit Nitriddispersion gehärtete FeCrAl-Legierung in der Form von Draht oder eines Produktes, das aus einem dünnen Draht gebildet wurde, wie beispielsweise Netze oder Spiralen, zu produzieren.

[0041] Weiterhin kann die Legierung mit Aluminium in fester Phase mit einer sogenannten Metallisierungstechnik legiert werden, siehe z. B. US-A-5 366 139. Ein ferritischer rostfreier FeC-Streifen wird durch Schmelzen, Gießen und Walzen hergestellt, und Aluminium wird auf seine beiden Seiten kalt aufgeschweißt. Hitzebehandlung wird angewendet, um das Al in dem FeCr-Streifen zu lösen, und man erhält eine FeCrAl-Zusammensetzung. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, daß viele der Schwierigkeiten mit herkömmlicher Produktion von FeCrAl vermieden werden, d. h. FeCrAl-Schmelzen erfordern teurere Auskleidungen in Ölen und Schöpföffeln, FeCrAl-Legierungen sind spröder und deshalb schwieriger kontinuierlich zu gießen, ergeben erhöhte Gefahr einer Rißbildung während des Kaltwalzens und führen zu brüchigen Gußteilen und Rohlingen, die mit Vorsicht behandelt werden müssen.

[0042] Eintauchen dünnwandiger Teile kann auch gemäß der Methode der Us-A-3 907 611 erfolgen, wodurch eine große Verbesserung in der Widerstandsfähigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion und Oxidation von Eisenbasislegierungen erzielt wird. Die Methode schließt eine Aluminisierung durch Eintauchen in geschmolzenes Aluminium, begleitet von zwei Hitzebehandlungen, ein. Die erste und die zweite Hitzebehandlung werden durchgeführt, um gute Haftung der Schicht für eine Methode zur Produktion von formbeständigen Materialien zu bekommen,

US-A-4 079 157 Austenitischer Stahl wird durch Ein-tauchen in ein AlSi-Bad aluminisiert. Das Silicium vermindert die Neigung von Aluminium, in die Legierung zu diffundieren, und hält stattdessen nahe der Oberfläche an.

[0043] Die Prinzipien, bevorzugten Ausführungsformen und Arbeitsweisen der vorliegenden Erfindung wurden in der vorausgehenden Beschreibung erörtert. Die Erfindung, die geschützt werden soll, ist jedoch durch die beigefügten Ansprüche definiert und wird nicht durch die beschriebenen speziellen Ausführungsformen als beschränkt angesehen.

Patentansprüche

1. Methode zur Herstellung von dispersionsgehärteten FeCrAl-Legierungen, bestehend aus dem Nitrieren einer FeCrAl-Legierung, gekennzeichnet dadurch, daß dabei darin eine Nitriddispersion gebildet wird, die eines oder mehrere der Grundelemente Hafnium, Vanadium, Titan und Zirkonium Ausgangsmaterial in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.% enthält, und danach Einbringung von Aluminium in die nitrierte FeCrAl-Legierung.

2. Methode nach Anspruch 1, worin die FeCrAl-Legierung vor dem Nitrieren 10 bis 40 Gew.% Chrom, nicht mehr als jeweils 5 Gew.% Silicium, Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram, weniger als insgesamt 2 Gew.% Kohlenstoff, Yttrium und Seltenen Erden und weniger als insgesamt 5 Gew.% jedes der Grundelemente Hafnium, Titan, Vanadium und Zirkon, nicht mehr als 3 Gew.% Aluminium, der Rest Eisen mit natürlich auftretenden Verunreinigungen.

3. Methode nach Anspruch 1, worin das später eingebrachte Aluminium nicht mehr als 5 Gew.% eines oder mehrerer der Elemente aus der Gruppe Yttrium, Zirkon, Hafnium, Titan, Niob, Tantal und Seltenen Erdmetalle beinhaltet, und der Rest Eisen mit natürlich auftretenden Verunreinigungen.

4. Methode nach Anspruch 1, worin die dispersionsgehärtete FeCrAl-Legierung 10 bis 40 Gew.% Chrom, 2 bis 10 Gew.% Aluminium, nicht mehr als 5 Gew.% jedes der Elemente Silicium, Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram, weniger als insgesamt 2 Gew.% Kohlenstoff, Yttrium und Seltenen Erden und weniger als insgesamt 5 Gew.% jedes der Nitride der Grundelemente Hafnium, Titan, Vanadium und Zirkon enthält, und dem Rest Eisen mit natürlich auftretenden Verunreinigungen:

5. Methode nach Anspruch 1, worin die Legierung mit einer pulvermetallurgischen Technik hergestellt wird.

6. Methode nach Anspruch 1, worin die Nitrierung bei einer Temperatur von zwischen 500 und 800°C

auftritt.

7. Methode nach Anspruch 1, weiterhin beinhaltend das Aufbringen einer initialen Oberflächennitrierungsbehandlung auf die Legierung in einem Gemisch aus Ammonium- und Wasserstoffgas bei einer Temperatur von über 550°C.

8. Methode nach Anspruch 1, worin die Nitrierung in einer Atmosphäre mit hohem Stickstoffgasdruck stattfindet, und Druck und Temperatur so abgepaßt sind, um eine Oberflächennitrierung zu erzielen.

9. Methode nach Anspruch 1, worin der Schritt der Einbringung des Aluminiums das Einbringen von Aluminium durch Gaszerstäubung von Aluminiummetall mit einem geeigneten inertem Gas beinhaltet, worin das nitrierte FeCr-Pulver dem inertem Zerstäubungsgas zugesetzt wird, wobei eine Aluminiumpulver und nitriertes FeCr-Pulver enthaltende Mischung erhalten wird.

10. Methode nach Anspruch 1, des weiteren beinhaltend das Metallformsprühen eines Pulvers der aluminisierten FeCr-Legierung, danach Homogenisieren besagter Legierung durch Sintern.

11. Eine dispersionsgehärtete FeCrAl-Legierung, beinhaltend 10 bis 40 Gew.% Chrom, 2 bis 10 Gew.% Aluminium, nicht mehr als jeweils 5 Gew.% Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram, weniger als insgesamt 2 Gew.% Kohlenstoff, Yttrium und Seltenen Erden und weniger als insgesamt 5 Gew.% jedes der Nitride der Grundelemente Hafnium, Titan, Vanadium und Zirkon im Ausgangsmaterial mit einem Gehalt von mindestens 0,5 Gew.%, und der Rest Eisen mit natürlich auftretenden Verunreinigungen.

12. Legierung nach Anspruch 11, worin die Nitride als verteilte, dispergierte Partikel mit einer Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm auftreten.

13. Legierung nach Anspruch 12, worin die Menge der dispergierten Phase 1 bis 10 Vol.% ausmacht.

14. Legierung nach Anspruch 11, des weiteren beinhaltend Oxide, Carbide oder eine Kombination von Oxiden und Carbid von Hafnium, Titan, Vanadium und Zirkon.

15. Legierung nach Anspruch 11, worin die Legierung in Form von Band, Rohr, Stab, Draht und/oder Netz vorkommt.

16. Eine dispersionsgehärtete FeCrAl-Legierung mit hohem Temperaturwiderstand und Dauerstandfestigkeit, gebildet entsprechend der Methode nach Anspruch 1.

17. Legierung nach Anspruch 11, worin besagte

Partikel eine Größe von 2 bis 300 nm haben.

18. Legierung nach Anspruch 11, worin besagte Partikel eine Größe von 2 bis 50 nm haben.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen