



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 350 T2** 2005.08.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 949 346 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 350.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 400 820.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C22C 33/02**

C22C 38/22, C21D 1/78, G21C 3/07

(30) Unionspriorität:

9804325 07.04.1998 FR

(73) Patentinhaber:

Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, FR

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, GB, LI, NL, SE

(72) Erfinder:

**Lambard, Veronique, 94240 L'Hay-Les-Roses, FR;
Alamo, Ana, 78960 Voisins Le Bretonneux, FR;
Seran, Jean-Louis, 91370 Verrieres Le Buisson,
FR**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer dispersionsgehärteten ferritisch-martensitischen Legierung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 ein Verfahren zur Herstellung einer verbesserten ferritischen oder martensitischen Legierung, chromhaltig und gehärtet durch Oxiddispersion, üblicherweise ODS-Legierung genannt (ODS für "Oxyde Dispersion Strengthening"), und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer ferritischen oder martensitischen, grobkörnigen chromhaltigen ODS-Legierung, die eine ferritische oder martensitische Einphasenmatrix mit einer isotropen Mikrostruktur und einer mittleren Korngröße aufweist, ausreichend um eine mechanische Festigkeit zu garantieren, die kompatibel ist mit einem Einsatz dieser Legierung bei hohen Temperaturen und/oder unter Neutronenbestrahlung.

[0002] Die ODS-Legierungen werden durch eine metallische Matrix gebildet, die eine zentrierte kubische Struktur hat. Diese Struktur wird dispersionsgehärtet durch Oxide des Typs Y_2O_3 , TiO_2 , usw., die ihnen sehr gute mechanische und chemische Eigenschaften bei mittleren und hohen Temperaturen verleihen.

[0003] Die Oxidationsbeständigkeit verdanken diese Legierungen vor allem dem Vorhandensein von Chrom. Diese Beständigkeit ist nur wirksam, wenn die Chromkonzentration in der Legierung höher als 8 Gew.-% ist. Wenn diese Konzentration jedoch 12 Gew.-% überschreitet, wird die Legierung spröde.

[0004] Außerdem haben diese Legierungen dank ihrer Kristallstruktur eine gute Quell- und Kriechfestigkeit gegenüber Neutronenbestrahlung.

[0005] Diese Legierungen können zum Beispiel als Strukturmaterial für Bauteile des Reaktorkerns eines Kernkraftwerks dienen, denn diese Bauteile müssen eine große mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen aufweisen, zum Beispiel von 400 bis 700°C, widerstandsfähig gegenüber Neutronenbestrahlungen sein, kompatibel mit einem Einsatz im Natriummilieu sein und oxidationsbeständig sein, usw.

[0006] Generell sind diese Legierungen auch nützlich, um Elemente zu fertigen, die starken mechanischen und thermischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, wie zum Beispiel Elemente von Wärmekraftwerken und Elemente, die in der Glas- oder Gasindustrie oder in der Luftfahrt usw. verwendet werden.

Stand der Technik

[0007] Mehrere Arten von chromhaltigen ODS-Legierungen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Diese haben Chromkonzentrationen zwischen 13 und 20 %, variable Gehalte an Mo, W, Al und Ti und eine geringe Menge Kohlenstoff, im Allgemeinen unter 0,02 Gew.-% (200 ppm). Bei diesem Legierungstyp ist die Matrix total ferritisch, unabhängig von der Wärmebehandlungstemperatur.

[0008] Das US-Patent Nr. 4 075 010 beschreibt eine Legierung mit einer Zusammensetzung Fe-14 Cr-1 Ti-0,3 Mo-0,25 Y_2O_3 .

[0009] Diese Legierung ist ein sehr guter Festigkeit/Dehnbarkeits-Kompromiss in einer zu der Verformungsachse der Legierung parallelen Richtung. Jedoch sind die sie bildenden Körner in der Verformungsrichtung gestreckt, was zu einer großen Anisotropie ihrer mechanischen Eigenschaften führt. Aus dieser Anisotropie resultiert eine zu geringe mechanische Festigkeit in zu der Verformungsrichtung senkrechten Achsen. Eine solche Legierung kann folglich zum Beispiel nicht zur Herstellung von Kernreaktor-Hüllrohren bzw. Kernbrennstoffhülsen verwendet werden, denn die radiale Richtung dieser Rohre ist die Richtung der mechanischen Hauptbeanspruchung bei einem Reaktor. Außerdem hat diese Legierung einen hohen Chromgehalt, was unter Neutronenbestrahlung durch Ausfällung reicher Phasen zu ihrer Sprödigkeit führt.

[0010] Dieser Legierungstyp wird im Allgemeinen durch mechanische Synthese ("mechanical alloying") ihrer Bestandteile in Form von elementaren oder vorlegierten Pulvern hergestellt. Bei diesem Legierungstyp ist die mechanische Synthese eine Methode, die es ermöglicht, der Matrix Oxide zuzuführen und diese fein und homogen zu verteilen, die der Legierung eine sehr hohe mechanische Warmfestigkeit verleihen. Die derart erhaltenen Pulver werden verdichtet und extrudiert bzw. fließ- oder stranggepresst (Filmes) mit sehr hohen Temperaturen und Drücken.

[0011] Diese Herstellungsmethode produziert jedoch eine Legierung, bei der die mittlere Korngröße generell zu klein ist, das heißt kleiner als 1 μm , und die eine anisotrope Mikrostruktur aufweist, wenn die anfängliche

chemische Zusammensetzung der Matrix eine ferritische Struktur umfasst. Unter diesen Bedingungen führt eine zu kleine mittlere Korngröße zu einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeit der Legierung, insbesondere bei hohen Temperaturen, höher als 500°C. Zudem führt die Korngrößenanisotropie zu einer Anisotropie der mechanischen Eigenschaften der Legierung.

[0012] Die ferritische Anfangsstruktur ist vor allem bei den mehr als 12% Chrom umfassenden Sorten unvermeidbar.

[0013] Um diese Anisotropieprobleme zu vermeiden, hat der Fachmann vorzugsweise ein weniger Cr-reiches martensitisches Material verwendet, aber in diesem Fall erweist sich eine Beherrschung der mittleren Korngröße als unmöglich. Bei diesem Materialtyp werden nämlich nach einer klassischen Wärmebehandlung keine Korngrößenänderung beobachtet, nicht einmal bei Temperaturen bis zu 1250°C.

[0014] Die Patentanmeldung GB-A-2 219 004 beschreibt eine ODS-Legierung mit angelassener martensitischer Matrix und einer Chromkonzentration von 8 bis 12 Gew.-% und (Mo+W)- und Kohlenstoffkonzentrationen von jeweils zwischen 0,1 und 4 Gew.-% und 0,05 und 0,25% Gew.-%. Außerdem wird die beschriebene Legierung dispersionsgehärtet durch Teilchen der Oxide von Y_2O_3 und TiO_2 mit einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.-%. Die in diesem Dokument beschriebenen Anwendungsbeispiele umfassen eine Chromkonzentration von über 10 Gew.-% und eine Mo- und W-Konzentration zwischen 2 und 4 Gew.-%. Das Herstellungsverfahren der beschriebenen Legierung umfasst eine mechanische Synthese der Legierung in einer Zerreißungsvorrichtung (attriteur), einer Verdichtung der Legierung unter Vakuum, und einer Warmextrusion bei einer Temperatur zwischen 900 und 1200°C. Auf dieses Verfahren folgt ein Normalglühen bei einer Temperatur zwischen 950 und 1200°C und ein Anlassen (revenu) bei einer Temperatur von 750 und 820°C.

[0015] Aber das beschriebene Verfahren ermöglicht keine Beherrschung der Korngröße der Legierung.

[0016] Die Verfahren nach dem Stand der Technik haben also alle einen oder mehrere der folgenden Nachteile:

- sie ermöglichen nicht die Herstellung einer isotropen Mikrostruktur der gebildeten Legierung,
- sie ermöglichen keine Beherrschung oder Kontrolle der Korngröße der Legierung,
- sie führen zu einer Korngröße, die zu fein bleibt.

[0017] Die Legierungen nach dem Stand der Technik haben also alle einen oder mehrere der folgenden Nachteile:

- eine ungenügende mechanische Festigkeit der Legierung bei hoher Temperatur aufgrund einer Anisotropie ihrer Mikrostruktur,
- einer Versprödung bei hoher Temperatur und/oder unter Neutronenbestrahlung durch Ausfällung versprödender Phasen in der Legierung aufgrund eines Chromüberschusses, und
- eine nicht immer für einen Einsatz bei hohen Temperaturen und/oder unter Neutronenbestrahlung compatible mechanische Festigkeit wegen der Nichtbeherrschung der Korngröße der Legierung und wegen einer zu kleinen Korngröße.

Darstellung der Erfindung

[0018] Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen ferritischen ODS-Legierung sowie ein Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen martensitischen ODS-Legierung zu liefern, die nicht die oben genannten Nachteile haben und die insbesondere ermöglichen, die Korngröße der hergestellten Legierung zu beherrschen und zu kontrollieren, insbesondere durch eine Beherrschung der sukzessiven Phasenumwandlungen.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen Legierung mit ferritischer ODS-Struktur umfasst eine Herstellung eines chromhaltigen martensitischen ODS-Rohlings und einen Schritt, der darin besteht, den martensitischen ODS-Rohling wenigstens einem thermischen Behandlungszyklus zu unterziehen, wobei dieser mindestens eine thermische Zyklus eine Austenitisierung des martensitischen ODS-Rohlings bei einer Temperatur über oder gleich dem AC3-Punkt dieser Legierung umfasst, um ein Austenit zu erhalten, woran sich eine Abkühlung dieses Austenits mit einer niedrigen Abkühlungsgeschwindigkeit anschließt, gleich oder niedriger als die für eine Umwandlung dieses Austenits in Ferrit kritische Abkühlungsgeschwindigkeit, um eine Legierung mit einer ferritischen Struktur zu erhalten, wobei die genannte niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit aufgrund eines Phasenumwandlungsdiagramms dieses Austenits bei kontinuierlicher Abkühlung bestimmt wird.

[0020] Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Legierung ist insbesondere deswegen besser, weil sie eine ferritische Einphasenmatrix mit einer isotropen Mikrostruktur und einer ausreichenden Korngröße aufweist, die eine mechanische Festigkeit garantiert, die mit einem Einsatz dieser Legierung bei hohen Temperaturen und/oder unter Neutronenbestrahlung kompatibel ist. Zudem ist ihre Dehnbarkeit so groß, dass sie selbst bei Umgebungstemperatur verformt werden kann.

[0021] Nach der Erfindung kann der chromhaltige martensitische ODS-Rohling nach jedem Verfahren hergestellt werden, das ermöglicht, einen Rohling zu erhalten, bei dem die Oxide in der metallischen Matrix fein und homogen dispergiert sind.

[0022] Vorteilhaft kann der Rohling aus einem durch mechanische Synthese vorlegierten Pulver hergestellt werden. Die mechanische Synthese ermöglicht nämlich die zur Herstellung einer ODS-Legierung erforderliche Dispersion von Oxiden wie Y_2O_3 .

[0023] Die mechanische Synthese kann in einer Zeneibungsvorrichtung (attriteur) erfolgen, unter neutraler Atmosphäre, zum Beispiel Argon, ausgehend von einem Pulver, hergestellt zum Beispiel durch Zerstäuben eines Blocks unter Argon, dessen Zusammensetzung derjenigen des hergestellten Rohlings entspricht, und indem man die Oxide wie etwa Y_2O_3 hinzufügt. Das Pulver kann auch durch Mischen von handelsüblichen reinen oder vorlegierten Pulvern hergestellt werden.

[0024] Nach der Erfindung kann der chromhaltige martensitische ODS-Rohling außerdem ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mo, W, Ni, Mn, Si, C, O, N, Y, Ti, Ta, V, Nb und Zr enthalten. Zum Beispiel kann er ein oder mehrere der Oxide enthalten, zum Beispiel Y_2O_3 , TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, HfO_2 , ThO_2 und ZrO_2 , die man üblicherweise verwendet, um durch Dispersion von Oxiden gehärteten Legierungen herzustellen. Der Fachmann kennt die Funktion jedes dieser Elemente und Oxide in dem martensitischen ODS-Rohling, so dass sie hier nicht mehr beschrieben werden muss.

[0025] Erfindungsgemäß kann der chromhaltige martensitische ODS-Rohling in der Legierung zum Beispiel ungefähr 7 bis ungefähr 12 Gew.-% eines Chromäquivalents enthalten, zum Beispiel ungefähr 8 bis ungefähr 11 Gew.-%, das heißt eine Menge alphasgener Elemente, die einer Chrommenge von 7 bis ungefähr 12 Gew.-% entspricht, zum Beispiel ungefähr 8 bis ungefähr 11 Gew.-%. Die alphasgenen Elemente sind insbesondere Elemente, die ermöglichen, die Ausdehnung des Gebiets der Existenz von Austenit zu verringern. Das erfindungsgemäße Verfahren kann also vorteilhaft bei einer Legierung des 9Cr-Typs angewendet werden.

[0026] Erfindungsgemäß kann der Chrom eine Konzentration von ungefähr 7 bis ungefähr 12 Gew.-% haben, zum Beispiel ungefähr 8 bis ungefähr 12 Gew.-%, Mo kann eine Konzentration von ungefähr 0,3 bis ungefähr 1,5 Gew.-% haben, W kann eine Konzentration von ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 Gew.-% haben, Ni kann eine Konzentration bis ungefähr 1 Gew.-% haben, Mn kann eine Konzentration bis ungefähr 1 Gew.-% haben, Si kann eine Konzentration bis ungefähr 1 Gew.-% haben, C kann eine Konzentration von ungefähr 0,02 bis ungefähr 0,2 Gew.-% haben, O kann eine Konzentration von ungefähr 0,02 bis ungefähr 0,3 Gew.-% haben, N kann eine Konzentration bis ungefähr 0,15 Gew.-% haben, Y kann eine Konzentration bis ungefähr 1 Gew.-% haben und Ti kann eine Konzentration bis ungefähr 1 Gew.-% in der Legierung haben, wobei der Rest Eisen ist.

[0027] Erfindungsgemäß kann diese Legierung auch Ta und Nb enthalten, jedes in einer Konzentration, die bis 0,2 Gew.-% geht, V in einer Konzentration, die bis 0,4 Gew.-% geht, und Zr in einer Konzentration, die bis 0,4 Gew.-% geht.

[0028] Der – wenigstens eine – erfindungsgemäße thermische Behandlungszyklus ermöglicht, in dem martensitischen ODS-Rohling eine Umwandlung des Martensits in Austenit zu bewirken und dann eine langsame Umwandlung des Austenits in Ferrit, mit einem stabilen Kornwachstum bei niedriger Temperatur.

[0029] Nach der Erfindung umfasst der – wenigstens eine – thermische Zyklus eine Austenitisierung des martensitischen ODS-Rohlings bei einer Temperatur über oder gleich dem AC3-Punkt dieser Legierung, um ein Austenit zu erhalten. Der AC3-Punkt einer solchen Legierung entspricht der Temperatur, bei der die Umwandlung des Ferrits in Austenit im Laufe der Erwärmung abgeschlossen ist. Wenn die Legierung eine der wie oben beschriebenen Legierungen ist, kann diese Austenitisierung zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 950°C bis ungefähr 1150°C erfolgen, zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 1000°C bis 1100°C, zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 1000°C und während einer Dauer von ungefähr 15 bis 120 Minuten, zum Beispiel ungefähr 30 bis 90 Minuten, zum Beispiel ungefähr 30 Minuten. Eine Dauer unter 15 Minuten ist oft ungenügend, um eine austenitische Struktur zu erhalten, und eine Dauer über 120 Minuten ist nicht not-

wendig, denn die austenitische Struktur wird oft früher erreicht.

[0030] Nach dieser Erfindung folgt auf die Austenitisierung eine Abkühlung des hergestellten Austenits, mit einer niedrigen Abkühlungsgeschwindigkeit, die gleich oder niedriger ist als die für eine Umwandlung dieses Austenits in Ferrit kritische Abkühlungsgeschwindigkeit, wobei die genannte niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit aufgrund eines Phasenumwandlungsdiagramms dieses Austenits bei kontinuierlicher Abkühlung bestimmt wird. Dieses Phasenumwandlungs- oder TRC-Diagramm kann man auf klassische Weise erhalten.

[0031] Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Austenits wird in der vorliegenden Beschreibung als "langsam" bezeichnet, um sie zu unterscheiden von der sogenannten "schnellen" Abkühlungsgeschwindigkeit einer unten in dem Herstellungsverfahren einer erfindungsgemäßen martensitischen ODS-Legierung beschriebenen martensitischen Umwandlung.

[0032] Diese langsame Abkühlung induziert eine Umwandlung der austenitischen Phase, die eine Hochtemperaturphase ist, in die ferritische Phase, die für das Kornwachstum günstiger ist als die martensitische.

[0033] Die langsame Abkühlungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel unter 280°C/h betragen, zum Beispiel für eine wie oben beschriebene Legierungszusammensetzung. Für zum Beispiel einen thermischen Behandlungszyklus kann sie unter 250°C/h liegen, zum Beispiel unter oder gleich ungefähr 100°C/h, zum Beispiel unter oder gleich ungefähr 20°C/h. Außerdem ist festzustellen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht nur von der Zusammensetzung der hergestellten Legierung abhängt, sondern auch von der Austenitisierungstemperatur dieser Legierung. Es versteht sich von selbst, dass der Fachmann je nach den industriellen Fabrikationszwängen und der Legierungszusammensetzung die Austenitisierungstemperatur und die langsamen Abkühlungsgeschwindigkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens anpassen kann.

[0034] Die Erfinder haben festgestellt, dass bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit, die niedriger ist als die kritische Phasenumwandlungsgeschwindigkeit des Austenits, in der Legierung ein Korngrößenwachstum stattfindet. Sie haben überraschenderweise auch festgestellt, dass das Kornwachstum in der Legierung um so höher ist, je niedriger die Abkühlungsgeschwindigkeit ist.

[0035] Ein sehr gutes Kornwachstum wurde durch die Erfinder zum Beispiel mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von ungefähr 5 bis ungefähr 20°C/h festgestellt. Für zum Beispiel eine der wie oben beschriebenen Legierungszusammensetzungen findet bei einer langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit von weniger als 100°C/h in der hergestellten ferritischen Legierung ein solches Korngrößenwachstum statt, dass die mittlere Korngröße in dieser Legierung 3 bis 8 µm erreicht.

[0036] Diese Abkühlung kann bei den oben genannten Zusammensetzungen zum Beispiel bis 650°C kontrolliert werden, das heißt bis zu einer Temperatur, bei der die Phasenumwandlung beendet ist.

[0037] In diesem Beispiel, unter 650°C, kann eine schnellere Abkühlung angewendet werden.

[0038] Nach einem ersten erfindungsgemäßen thermischen Zyklus ist der martensitische ODS-Rohling umgewandelt in eine Legierung mit ferritischer ODS-Struktur mit einer Korngröße über dem früheren Austenitkorn.

[0039] Nach der Erfindung kann der thermische Zyklus mehrmals wiederholt werden, mit gleichen oder unterschiedlichen langsamen Abkühlungsgeschwindigkeiten, was ermöglicht, ein zusätzliches Korngrößenwachstum der im Laufe eines ersten Zyklus gebildeten Legierung mit ferritischer ODS-Struktur zu erhalten. Er kann wiederholt werden, bis dieses Wachstum aufhört, das heißt bis zu einer Optimierung der Korngröße der ODS-Legierung. Nach der Erfindung kann der thermische Zyklus mit einer der wie oben beschriebenen Legierungen zum Beispiel zwei-, drei- oder viermal wiederholt werden, wobei die Optimierung in diesem Beispiel am Ende von vier Zyklen erreicht wird.

[0040] Für zum Beispiel eine der wie oben beschriebenen Legierungen und für einen einzigen Zyklus mit einer Abkühlung mit einer langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit von ungefähr 6°C/h kann die erfindungsgemäß hergestellte ferritische Legierung eine mittlere Korngröße von ungefähr 8 µm haben. Zum Beispiel kann die erfindungsgemäß hergestellte ferritische Legierung für eine selbe Zusammensetzung der Legierung und für einen solchen viermal wiederholten Zyklus eine mittlere Korngröße von bis zu 10 µm und sogar mehr haben.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also, eine optimierte ferritische Struktur mit großen Kör-

uern zu erhalten.

[0042] Nach einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen ferritischen ODS-Legierung wenigstens zwei erfindungsgemäße thermische Behandlungszyklen umfassen, wobei diese Zyklen getrennt sind durch wenigstens eine Verformungsbearbeitung der erhaltenen Legierung mit ferritischer ODS-Struktur.

[0043] Einerseits, und wie oben beschrieben, ermöglicht der erfindungsgemäße thermische Behandlungszyklus ein Korngrößenwachstum der Legierung. Andererseits ermöglicht dieser – wenigstens ein – thermischer Zyklus, eine ferritische ODS-Struktur zu erhalten, die insbesondere durch ihre Dehnbarkeit die Durchführbarkeit der Verformungsbearbeitung gemäß der Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht. Dieser – wenigstens ein – thermischer Zyklus ermöglicht nämlich zum Beispiel bei einer Legierung mit einer der wie oben beschriebenen Zusammensetzungen eine Härte zu erhalten, die kleiner als oder gleich 240 ist.

[0044] Die erfindungsgemäße Verformungsbearbeitung umfasst eine Verformung der ferritischen ODS-Legierung und eventuell eine thermische Entspannungsbehandlung dieser Legierung. Die Verformung der ferritischen ODS-Legierung kann zum Beispiel ein Extrudieren bzw. Fließpressen (filage), ein Hämmern, ein Ziehen, ein Walzen und generell jede Verformung sein, die ermöglicht, aus dieser Legierung bei einer Temperatur bis zum Beispiel 800°C zum Beispiel Bleche, Rohre oder andere Elemente zu formen. Diese Formung kann zum Beispiel der Herstellung von Kernbrennstoffhülsen durch Ziehen oder Walzen dienen. Nach der Erfindung ist die hergestellte ferritische ODS-Legierung ausreichend dehnbar, um kalt verformt zu werden.

[0045] Dank des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Verformung zum Beispiel bei Umgebungstemperatur stattfinden.

[0046] Nach der Erfindung kann die Verformung außerdem eine thermische Entspannungsbehandlung der verformten Legierung umfassen, bei einer Temperatur unter AC1.

[0047] Die thermische Entspannungsbehandlung kann zum Beispiel ein klassisches Weichglühen einer Legierung sein. Es ermöglicht insbesondere eine Entspannung der Restspannungen nach der Verformung der Legierung, ohne Entwicklung der Struktur von dieser.

[0048] Die AC1-Temperatur ist die Temperatur, bei der das Austenit sich im Laufe einer Erwärmung auszubilden beginnt. Zum Beispiel beträgt AC1 im Falle einer der wie oben beschriebenen Legierungszusammensetzungen 775°C. Auch in diesem Beispiel kann die thermische Entspannungsbehandlung bei einer Temperatur unter ungefähr 775°C durchgeführt werden, zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 720°C bis ungefähr 750°C.

[0049] Nach der Erfindung kann die thermische Entspannungsbehandlung ungefähr 15 bis ungefähr 120 Minuten dauern, zum Beispiel ungefähr 60 Minuten.

[0050] Dieser Zwischenschritt zur Verformung der ferritischen ODS-Legierung ermöglicht also, für eine der wie oben beschriebenen Legierungszusammensetzungen eine zum Beispiel zu Rohren oder Blechen geformte Legierung mit einer Korngröße über oder gleich ungefähr 1 µm, zum Beispiel ungefähr 3 µm, zu erhalten.

[0051] Nach der Erfindung kann diese wenigstens einer Verformungsbearbeitung unterzogene Legierung mit ferritischer ODS-Struktur anschließend wenigstens einem erfindungsgemäßen thermischen Zyklus unterzogen werden, um die Korngröße ihrer Struktur zu optimieren, zum Beispiel bis auf ungefähr 10 µm in dem vorhergehenden Beispiel.

[0052] Vorteilhafterweise, nach der Erfindung, kann diese – wenigstens ein – Verformungsbearbeitung der erhaltenen ferritischen ODS-Legierung ein thermischer Zyklus mit langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit sein, zum Beispiel ungefähr 50 bis 250°C/h, und der – wenigstens ein – thermischer Zyklus, der auf die Verformungsbearbeitung der Legierung folgt, kann eine noch langsamere Abkühlungsgeschwindigkeit haben, mit zum Beispiel ungefähr 20 bis ungefähr 5°C/h. So ermöglicht der – wenigstens ein – Zyklus vor der Verformung der Legierung, schnell eine dehnbare ferritische Legierung zu bilden, und der – wenigstens ein – thermischer Zyklus nach der Verformung ermöglicht eine Optimierung der Korngröße der Legierung.

[0053] Nach einem Realisierungsbeispiel dieser ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein martensitischer ODS-Rohling mit einer der wie oben genannten Zusammensetzungen zum Beispiel einem ers-

ten erfindungsgemäßen thermischen Zyklus mit einer langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit von ungefähr 100°C/h unterzogen werden, um eine dehnbare Legierung mit ferritischer ODS-Struktur zu erhalten, die eine mittlere Korngröße von ungefähr gleich 3 µm hat. Die dehnbare Legierung kann anschließend einer oder mehreren Formungsbearbeitungen unterzogen werden, die zum Beispiel eine Kaltverformung und eine typische Weichglühbehandlung bei 720-750°C während einer Stunde umfassen. Die geformte Legierung kann dann einem oder mehreren thermischen Zyklen mit einer langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit von ungefähr 10°C/h unterzogen werden, um die Korngröße dieser Legierung zu optimieren, in diesem Beispiel zum Beispiel vier thermischen Zyklen.

[0054] Dieses Realisierungsbeispiel ermöglicht zum Beispiel, eine geformte Legierung mit einer optimierten ferritischen Struktur mit großen Körnern herzustellen, die eine Größe von ungefähr 10 µm haben.

[0055] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen martensitischen ODS-Legierung, wobei das genannte Verfahren ein Verfahren zur Herstellung einer Legierung mit ferritischer ODS-Struktur nach der Erfindung umfasst, gefolgt von einem Schritt zur martensitischen Umwandlung und einem Anlassen (revenu) der hergestellten martensitischen ODS-Legierung, wobei der martensitische Umwandlungsschritt eine Austenitisierung der genannten Legierung mit ferritischer ODS-Struktur bei einer Temperatur über oder gleich dem AC3-Punkt dieser Legierung umfasst, um ein Austenit zu erhalten, gefolgt von einer Abkühlung mit einer schnellen Abkühlungsgeschwindigkeit, über oder gleich der kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit, um das Austenit umzuwandeln in Martensit, wobei die schnelle Abkühlungsgeschwindigkeit aufgrund eines Phasenumwandlungsdiagramms dieser Legierung unter kontinuierlicher Abkühlung bestimmt wird.

[0056] Dieses erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, aufgrund einer Legierung mit einer ferritischen ODS-Struktur, wie die weiter oben beschriebene, eine Legierung mit martensitischer ODS-Struktur mit großen Körnern zu erhalten. Der Übergang zu einer erfindungsgemäßen ferritischen ODS-Struktur ermöglicht eine Verformung sogar bei Umgebungstemperatur.

[0057] Nach der Erfindung kann die Austenitisierung der großkörnigen Legierung mit ferritischer Struktur bei einer Temperatur über oder gleich dem AC3-Punkt so wie die oben beschriebene sein.

[0058] Nach der Erfindung kann die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit für eine Umwandlung des Austenits in Martensit aufgrund eines TRC-Diagramms, wie oben beschrieben bzw. erwähnt, bestimmt werden. Diese Geschwindigkeit wird in der vorliegenden Erfindung aus dem weiter oben genannten Grund als "schnell" bezeichnet. Diese schnelle Geschwindigkeit kann für eine Zusammensetzung wie die oben beschriebenen zum Beispiel größer als oder gleich ungefähr 700°C/h sein.

[0059] Nach der Erfindung kann das Anlassen (revenu) eine klassische Behandlung dieser Art sein, zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 750°C während ungefähr 1 Stunde. Sie ermöglicht eine Entspannung der Struktur.

[0060] Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung einer martensitischen ODS-Legierung mit einer isotropen Mikrostruktur und einer ausreichenden mittleren Korngröße, um eine mechanische Festigkeit zu garantieren, die kompatibel ist mit einem Einsatz dieser Legierung bei hoher Temperatur, zum Beispiel über 400°C, zum Beispiel zwischen 400 und 700°C und/oder unter Neutronenbestrahlung. Diese mittlere Korngröße entspricht der durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung in der ferritischen ODS-Struktur erhaltenen.

[0061] Das Verfahren ermöglicht also zum Beispiel, eine Legierung herzustellen, um Bauteile von Kernkraftwerken zu fertigen, die hohen Temperaturen und/oder Neutronenbestrahlungen ausgesetzt sind, zum Beispiel Kernbrennstoffhüllen. Aber sie beschränkt sich nicht auf die Herstellung dieser Bauteile, sondern ermöglicht auch, generell alle Bauteile herzustellen, die während ihres Einsatzes starken mechanischen und thermischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, wie zum Beispiel Turbinenschaufeln in der Luftfahrt, Bauteile in Wärmekraftwerke, Elemente für die Glas-, Gasindustrie, usw.

[0062] Die Erfindung betrifft auch eine Legierung mit einer chromhaltigen ferritischen ODS-Struktur oder einer chromhaltigen martensitischen ODS-Struktur, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden kann und die eine mittlere Korngröße über 1 µm hat, und eine solche Legierung, die eine mittlere Korngröße über 5 µm hat, sowie eine Legierung, die eine mittlere Korngröße hat, die bis 10 mm oder darüber hinaus geht.

[0063] Nach der Erfindung kann diese Legierung mit ferritischer oder martensitischer ODS-Struktur zum Beispiel ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend eine 9Cr-Legierung, eine 9Cr-Mo-Legierung, eine

9Cr-W-Legierung oder eine 9Cr-Mo-W-Legierung. Die Legierungen des 9Cr-W-Typs werden "Legierungen mit schwacher Aktivierung" genannt, denn sie umfassen Elemente mit kurzer radioaktiver Halbwertszeit bzw. Zerfallsperiode. Diese mit der vorliegenden Erfindung konformen Legierungen sind also insbesondere vorteilhaft für die Herstellung der in Kernkraftwerken verwendeten Elemente.

[0064] Nach der Erfindung können diese Legierungen außerdem zum Beispiel wenigstens ein aus folgender Gruppe ausgewähltes Element enthalten: Cr, Mo, W, Mn, Si, C, O, N, Y und Ti, Ta, V, Nb, Zr. Die Konzentration jedes dieser Elemente in der Legierung kann der entsprechen, die weiter oben in dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben wurde.

[0065] Die erfindungsgemäße Legierung kann also zum Beispiel benutzt werden, um eine Kernbrennstoffhülse und generell Bauteile wie die oben beschriebenen herzustellen.

[0066] Die Legierungen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere mechanisch und chemisch bei hoher Temperatur und/oder unter Neutronenbestrahlung sehr widerstandsfähig. Sie haben zudem eine isotrope Struktur mit großen Körnern und einer reduzierten Chrommenge.

[0067] Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung gehen noch aus der nachfolgenden, erläuternden und nicht einschränkenden Beschreibung hervor, die sich auf die beigefügten Figuren bezieht.

Kurzbeschreibung der Figuren

[0068] – Die [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das thermische Behandlungszyklen mit verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten, um eine Umwandlung eines Austenits in Ferrit zu bewirken,

[0069] – die [Fig. 2](#) ist ein Diagramm, das die Entwicklung der mittleren Korngröße in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit zeigt,

[0070] – die [Fig. 3](#) ist ein Diagramm, das mehrere Anwendungen eines thermischen Behandlungszyklus mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 6°C/h zeigt,

[0071] – die [Fig. 4](#) ist ein Diagramm, das die Entwicklung der mittleren Korngröße und die Dauer in Abhängigkeit von der Anzahl der in der [Fig. 3](#) dargestellten thermischen Behandlungszyklen zeigt.

Beispiel 1: Herstellung von ferritischen-martensitischen Legierungen und Beispiele von Legierungen des Typs Fe-9 Cr-1 Mo

[0072] Die in diesem Beispiel nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Legierungen sind Legierungen des Typs 9 Cr-1 Mo auf Eisenbasis (base fer), in der Folge mit EM10 bezeichnet, gehärtet durch Yttriumoxidteilchen.

[0073] Jede dieser Legierungen wird durch ein mechanisches Syntheseverfahren hergestellt. Ein Block mit der erwünschten Zusammensetzung der Legierung wird unter Argon atomisiert bzw. zerstäubt, um ein vorlegiertes 9 Cr-1 Mo-Pulver zu erhalten. Dieses vorlegierte Pulver wird zermahlen und in einer Zerreibungsvorrichtung (attriteur) unter Argonatmosphäre mit pulverförmigem Yttriumoxid (Y_2O_3) vermischt. Das resultierende Pulver wird dann durch Extrudieren bzw. Fließpressen (filage) bei 1100°C mit einem Fließpressverhältnis zwischen **15** und **30** kompaktiert bzw. verdichtet, um einen martensitischen Rohling zu erhalten, der Chrom enthält und durch die Dispersion von Oxidteilchen gehärtet ist.

[0074] Es werden mehrere Legierungen hergestellt. Die chemische Zusammensetzung dieser Legierungen ist in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Wenn die Legierung dispergierte Oxide wie Y_2O_3 enthält, werden diese während der mechanischen Synthese zugegeben, wenn das vorlegierte Pulver in der Zerreibungsvorrichtung (attriteur) zermahlen wird. Diese Legierungen sind unten mit EM10+ Y_2O_3 -ODS und EM10+ Y_2O_3 +Ti-ODS bezeichnet. Die kein Oxid enthaltende Legierung ist unten mit "EM10 atomisiert" bezeichnet.

[0075] Die nachfolgende Tabelle 1 gibt auch die Zusammensetzung einer konventionellen Legierung EM10 an, das heißt einer durch ein anderes Verfahren als der mechanischen Synthese hergestellten Legierung, zum Beispiel durch ein Schmelzverfahren, und die Zusammensetzung einer Legierung des Typs mit Dispersion von Fe-13Cr-Oxiden der Firma INCO ALLOYS (USA), im Handel erhältlich und unten mit ODS-MA957 (Schutzmar-

ke) bezeichnet.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Legierungen, einer konventionellen Legierung und einer Legierung ODS-MA957

Materialien bzw. Werkstoffe	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	C	O	N	Y	Ti
EM 10 konventionell	9,0	1,1	0,6	0,6	0,4	0,11	<0,004	0,025		
EM 10 atomisiert	8,50	1,00	0,53	0,47	0,37	0,088	0,019	0,015	-	-
EM 10 + Y ₂ O ₃ -ODS	8,40	1,14	0,53	0,49	0,37	0,103	0,129	0,025	0,17	-
EM 10 + Y ₂ O ₃ + TiO ₂ -ODS	8,38	1,13	0,52	0,50	0,37	0,122	0,133	0,024	0,15	0,23
ODS-MA957	12,6	0,3	-	-	-	0,012	0,18	-	0,18	0,88

[0076] Die Temperaturen AC1 und AC3 der Legierung ODS-EM10+Y₂O₃, deren Zusammensetzung in der Tabelle 1 angegeben ist, sind jeweils in den Bereichen 775-800°C und 815-840°C enthalten.

[0077] Ein Diagramm der Phasenumwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung (TRC) nach Austenitisierung bei 1000°C während 30 Minuten dieser Legierung EM10+Y₂O₃-ODS hat ermöglicht, kritische Abkühlungsgeschwindigkeiten zur Herstellung eines total martensitischen Produkts zu bestimmen, in der Folge Vr(m) genannt, höher als oder gleich 700°C/h, und kritische Abkühlungsgeschwindigkeiten für eine Totalumwandlung des Austenits in Ferrit oder (α)-Ferrit, in der Folge Vr(α) genannt, niedriger als oder gleich 280°C/h.

[0078] Charakteristische Härtewerte dieser Legierung EM10+Y₂O₃-ODS mit ferritischer oder martensitischer Struktur, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sind gemessen worden. Für die Legierung mit ferritischer Struktur ist die unten mit HV(α) bezeichnete Härte niedriger als oder gleich 244, und für die Legierung mit martensitischer Struktur ist die unten mit HV(m) bezeichnete Härte höher als oder gleich 460.

Beispiel 2: Auswirkung der erfindungsgemäßen Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße der Legierung EM10+Y₂O₃-ODS mit ferritischer Struktur

[0079] In diesem Beispiel ist die hergestellte Legierung eine Legierung mit ferritischer Struktur.

[0080] Eine Serie von Versuchen werden auf der Grundlage eines martensitischen EM10+Y₂O₃-ODS-Rohlings mit den in der Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen durchgeführt, um die Auswirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße der hergestellten Legierung zu messen.

[0081] Vier Muster der Legierung EM10+Y₂O₃-ODS wurden einem ersten erfindungsgemäßen thermischen Zyklus ausgesetzt, der eine Austenitisierung mit einer Temperatur von 1000°C während 30 Minuten umfasste, gefolgt von einer Abkühlung mit einer für jedes Muster anderen Geschwindigkeit bis 650°C, und einer schnellen Abkühlung mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit von 3°C pro Sekunde ab 650°C.

[0082] Die folgende Tabelle 2 gibt die Abkühlungsgeschwindigkeiten jedes Musters, bezeichnet mit E₁, E₂, E₃ und E₄, bis 650°C an.

Tabelle 2: Thermischer Behandlungszyklus mit unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten nach der Austenitisierung

Muster	Abkühlungsgeschwindigkeit bis auf 650°C (°C/h)
E ₁	100
E ₂	20
E ₃	10
E ₄	6

[0083] Die [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das die in diesem Beispiel durchgeführten thermischen Zyklen darstellt.

[0084] In dieser Figur stellt die mit A-B-C bezeichnete Linie die Austenitisierung des martensitischen Rohlings dar, hergestellt durch die mechanische Synthese von EM10+Y₂O₃-ODS, durch Erhitzen bis auf 1000°C (Linie A-B), dann die Legierung während 30 Minuten auf dieser Temperatur halten (Linie B-C). Diese letztere Temperatur entspricht einer Temperatur über dem AC3-Punkt der Legierung.

[0085] Die Kurven E₂, E₃ und E₄ stellen jeweils Abkühlungsgeschwindigkeiten der Muster E₂, E₃ und E₄ dar, die bis 650°C verschieden sind und ab dieser Temperatur gleich sind.

[0086] Die Korngrößen der Muster wurden mittels einer Bildanalysetechnik gemessen, in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit, die jedes von ihnen charakterisiert.

[0087] Die folgende Tabelle 3 fasst die Resultate dieser Messungen zusammen.

Tabelle 3 : Auswirkung der erfindungsgemäßen Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße während der Umwandlung von Austenit in ODS-Ferrit

Abkühlungsgeschwindigkeit Vr in °C/h	100	20	10	6
Größe der Körner α (µm)	3	4,2	4,9	8

[0088] Die [Fig. 2](#) ist ein Diagramm, das die Auswirkung der erfindungsgemäßen Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Korngröße der hergestellten Legierung zeigt, wobei insbesondere die mit I bezeichnete Kurve eine graphische Darstellung der Werte der obigen Tabelle 3 ist.

[0089] Diese Resultate zeigen, dass die Korngröße der Legierung um so mehr zunimmt, je niedriger die erfindungsgemäße Abkühlungsgeschwindigkeit ist.

[0090] Diese Resultate müssen mit einer Korngröße der Größenordnung 1 µm oder weniger verglichen werden, die man nach einer klassischen Behandlung der ODS-EM10+Y₂O₃-Legierung erhält, unabhängig von der innerhalb eines Bereichs von 1000 bis 1250°C benutzten Temperatur, gefolgt von einer schnellen Abkühlung.

Beispiel 3: Wiederholung eines erfindungsgemäßen thermischen Behandlungszyklus bei einer Legierung mit ferritischer ODS-Struktur

[0091] Dieses Beispiel wird mit einer EM10+Y₂O₃-ODS-Legierung wie der in der obigen Tabelle 1 beschriebenen realisiert.

[0092] Ein thermischer Zyklus mit einer langsamen Abkühlung wird bei dieser Legierung wiederholt angewendet, um die Auswirkung dieser Wiederholung auf die Korngröße der Legierung zu messen.

[0093] Die [Fig. 3](#) zeigt schematisch dieses Beispiel 3, wobei das Bezugszeichen 1 einen langsamen thermischen Behandlungszyklus anzeigt. Dieser thermische Zyklus umfasst eine Austenitisierung, die darin besteht, die Legierung auf eine Temperatur von 1000°C zu erhitzen, bezeichnet durch das Bezugszeichen 2, und die Legierung während 30 Minuten auf dieser Temperatur zu halten, mit 3 bezeichnet; dann diese Legierung mit einer langsamen Geschwindigkeit von 6°C/h abzukühlen, mit 4 bezeichnet. In dieser Figur wird dieser Zyklus dreimal wiederholt.

[0094] Messungen der mittleren Korngröße durch eine Bildanalysetechnik zeigen, dass die Wiederholung des erfindungsgemäßen thermischen Zyklus ein zusätzliches Wachstum des Korns der Legierung bewirkt. Zudem zeigen Messungen der Härte der Legierung in Abhängigkeit von der Anzahl der thermischen Zyklen, denen sie unterzogen wird, dass die Härte der Legierung abnimmt mit der Anzahl thermischer Zyklen. Die folgende Tabelle 4 fasst diese Messungen zusammen.

Tabelle 4 : Messungen der Korngröße und der Härte der Legierung in Abhängigkeit von der Anzahl der thermischen Behandlungszyklen, denen sie unterzogen wird

Anzahl Zyklen N	0	1	2	3	4	5	6
Korngröße α (μm)	2,5	8	8,5	9	10	10	10
Härte HV (α)	-	208	195	190	187	185	185

[0095] Die [Fig. 4](#) zeigt die Resultate dieser Tabelle. In dieser Figur stellt die Bezugskurve **10** die Entwicklung der mittleren Korngröße in Abhängigkeit von der Anzahl der thermischen Behandlungszyklen dieser Legierung dar, und die mit **20** bezeichnete Kurve stellt die Entwicklung der Härte der Legierung in Abhängigkeit von der Anzahl der thermischen Behandlungszyklen dieser Legierung dar.

[0096] Diese Resultate zeigen, dass das zusätzliche Korngrößenwachstum nach vier erfindungsgemäßen thermischen Zyklen endet (Kurve **10**) und dass die Härte der Legierung mit jeder Anwendung eines erfindungsgemäßen thermischen Zyklus abnimmt (Kurve **20**) und sich ebenfalls nach vier Zyklen stabilisiert. Die mit sechs erfindungsgemäßen Zyklen erreichte Korngröße beträgt 10 μm und die mit derselben Anzahl von Zyklen erreichte Härte beträgt 185.

Beispiel 4: Erlangung einer erfindungsgemäßen martensitischen ODS-Struktur

[0097] Eine martensitische ODS-Struktur erlangt man aufgrund einer ferritischen ODS-Struktur mit einer Korngröße von 8 μm , hergestellt in dem vorhergehenden Beispiel. Die ferritische Struktur wird einer erfindungsgemäßen thermischen Behandlung unterzogen, die eine Austenitisierung bei einer Temperatur von ungefähr 1000°C während 30 Minuten und eine schnelle Abkühlung mit einer Geschwindigkeit höher als $V_r(m)$ – in diesem Beispiel 700°C/h – umfasst.

[0098] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, eine Legierung mit einer Matrix mit einer martensitischen Einphasenstruktur herzustellen, mit Lattenlängen (longueurs de lattes), die viel größer sind als die, welche man nach einer Austenitisierung einer rohen Fließpress- bzw. Strangpress- bzw. Extrusionsstruktur (structure brut de filage) der EM10+Y₂O₃-ODS-Legierung erhält. Der Gang bzw. Weg über eine ferritische ODS-Struktur mit großen Körnern ermöglicht, die Korngröße des früheren Austenitkorns zu erhöhen, das heißt die Korngröße der Hochtemperaturphase, welche die Lattenlänge (longueur de lattes) der martensitischen Phase definiert.

[0099] Eine Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop hat ermöglicht, zu verifizieren, dass die Verteilung der Y₂O₃-Oxidteilchen durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht modifiziert wird.

[0100] Außerdem ist die Mikrostruktur der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Legierung, charakterisiert durch das Vorhandensein gleichachsiger bzw. gleichgerichteter Körner, isotrop sowohl in parallelen wie senkrechten Schnitten in Bezug auf Extrusionsrichtung der aus dieser Legierung hergestellten Blöcke.

[0101] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also, die in den nach dem Stand der Technik hergestellten Legierungen vorhandene Anisotropie zu beseitigen und ein äquivalentes, von der Beanspruchungsrichtung der Legierung unabhängiges mechanisches Verhalten zu garantieren. Die erfindungsgemäß hergestellte martensitische Legierung hat nach Austenitisieren und Anlassen eine Härte über oder gleich 300.

[0102] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Legierung kann also je nach Anwendung in der ferritischen Phase oder in der angelassenen martensitischen Phase verwendet werden.

Beispiel 5: Auswirkung der Korngröße auf die Zugeigenschaften der martensitischen EM10+Y₂O₃-ODS-Legierungen

[0103] Die in dem obigen Beispiel 4 hergestellten Legierungen wurden Zugfestigkeitsmessungen bei hoher Temperatur ausgesetzt. Diese Messungen wurden bei 650 und 750°C realisiert, mit Formstäben, die verschiedene Größen des früheren austenitischen Korn aufwiesen.

[0104] Die folgende Tabelle 5 fasst die Messungen dieses Beispiels zusammen. In dieser Tabelle ist $R_{p0,2\%}$ die Elastizitätsgrenze bei 0,2% und R_m ist die maximale Zugfestigkeit. Die Legierung ODS-MA957 wurde rekristallisiert, das heißt sie einer spezifischen thermischen Behandlung unterzogen wurde, um ihre mechanische Warmfestigkeit zu verbessern. Die Werte der Messungen dieser Legierung entsprechen Messungen, die in einer Richtung gemacht wurden, die parallel ist zu der Bearbeitungs- bzw. Formungsrichtung der Rohre oder der Stäbe, dort wo aufgrund ihrer Anisotropie der mechanische Widerstand maximale für die Legierung ODS-MA957 erhaltene Werte aufweist.

Tabelle 5: Zugfestigkeitsmessungen bei hoher Temperatur

Materialien	650 °C		750 °C	
	R _{p0,2%} (MPa)	R _m (MPa)	R _{p0,2%} (MPa)	R _m (MPa)
EM10 konventionell ohne Dispersion von Oxiden	190	223	-	-
EM10+Y ₂ O ₃ -ODS Korngröße ≤1µm	233	285	117	152
EM10+Y ₂ O ₃ -ODS gemäß Erfindung	305	331	188	205
ODS-MA957 rekristallisiert	290	295	180	190

[0105] Diese Werte zeigen, dass die erfindungsgemäße martensitische EM10+Y₂O₃-ODS-Legierung im warmen Zustand bessere mechanische Eigenschaften hat als die Legierung ODS-MA957 aus dem Stand der Technik, wobei diese Letztere außerdem die oben erwähnten Nachteile der Anisotropie und der Versprödung unter Neutronenbestrahlung aufweist.

Anwendungsbeispiel

[0106] Das in diesem Patent beanspruchte Verfahren betrifft direkt die Herstellung von Rohren, die zum Beispiel als Kernbrennstoffhülsen für einen klassischen schnellen Reaktor oder für zukünftige Generationen von hybriden Reaktoren dienen können, für die ein Material bzw. Werkstoff gefordert wird, das eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Neutronenbestrahlung in dem Bereich 400-700°C hat. Im Gegensatz zu den austenitischen Stählen, die gegenwärtig als Bezugsmaterial verwendet werden, zum Beispiel die austenitischen Stähle des Typs 15-15Ti, können die in diesem Patent beanspruchten martensitischen ODS-Legierungen die erforderlichen, sehr hohen Neutronenstrahlungsdosen – über 200 dpa – aushalten.

[0107] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann zur Herstellung von Strukturen benutzt werden, die dicker sind als Hülsen. Insbesondere eignet sich die beanspruchte martensitische ODS-Legierung für alle Nuklearanwendungen, wo gute mechanische Eigenschaften unter Neutronenbestrahlung notwendig sind, zum Beispiel für die internen Schraubverbindungen eines Druckwasserreaktors und für eine stark beanspruchte Struktur eines Fusionsreaktors.

[0108] Für alle diese Anwendungen kann man andere auf den Werkstoffen des Typs 9 Cr-Mo und den Varianten mit der sogenannten "schwachen Aktivierung" des Typs 9 Cr-W basierende chemische Zusammensetzungen vorsehen, ohne den Schutzbereich der beigefügten Ansprüche zu verlassen.

[0109] Schließlich eignen sich die erfindungsgemäßen ferritischen-martensitischen ODS-Legierungen für jede Anwendung, bei der eine hohe mechanische Festigkeit bei hoher Temperatur notwendig ist, und insbesondere zur Herstellung von Bauteilen für Wärmekraftwerke und für die Glas-, Gas- und Luftfahrtindustrie.

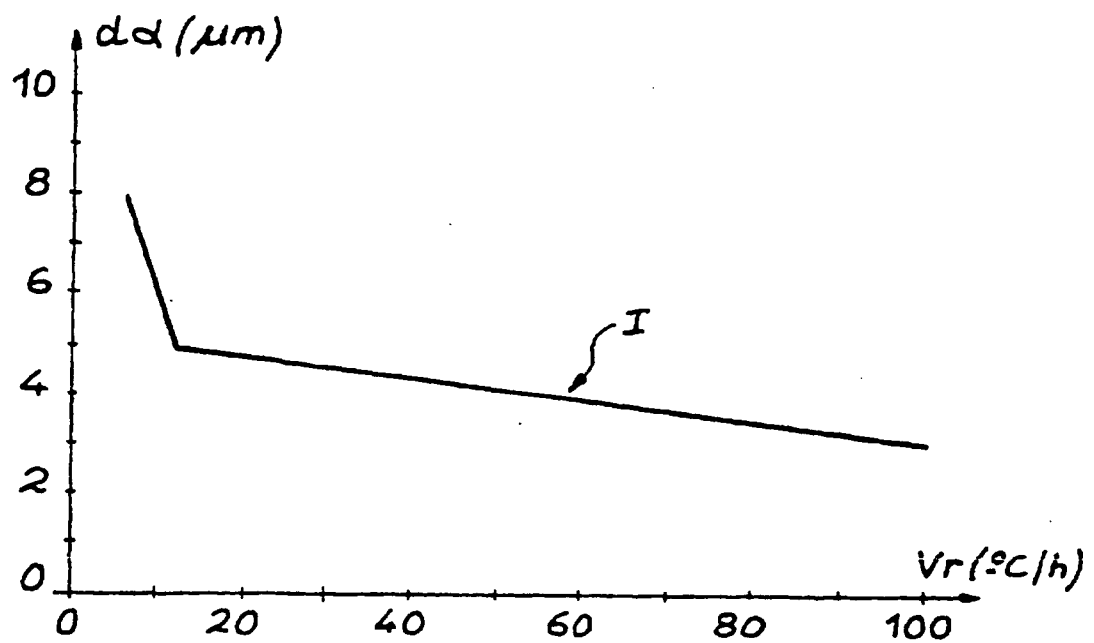
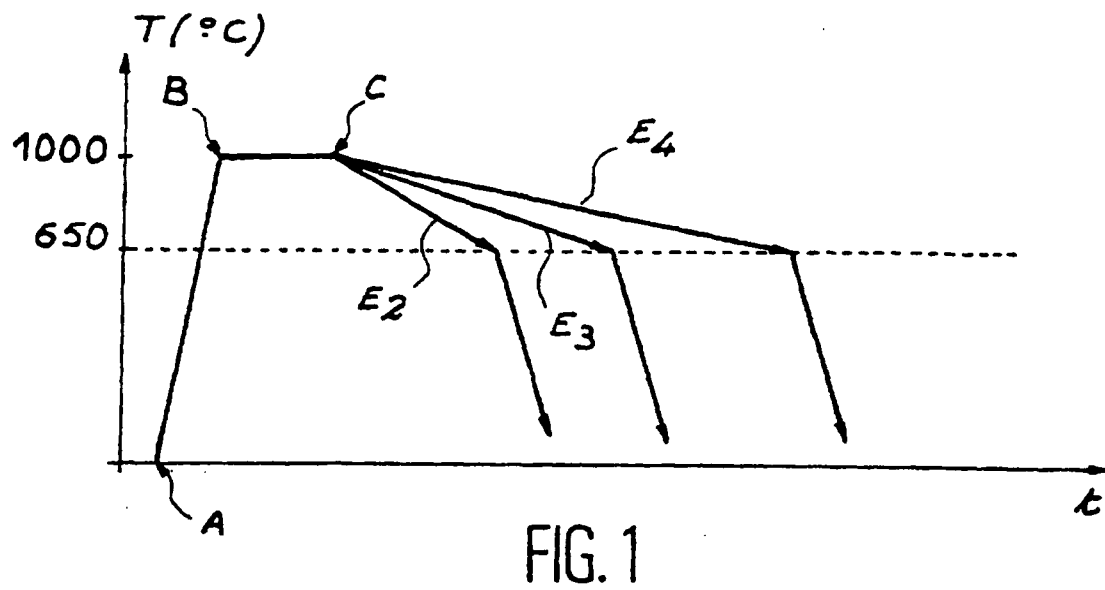
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oxid-dispersionsgehärteten (ODS)-Legierung mit Ferritstruktur (Ferritgefüge), die Chrom enthält, wobei das Verfahren umfasst die Herstellung eines martensitischen ODS-Rohlings, der Chrom enthält, und eine Stufe, die darin besteht, dass der martensitische ODS-Rohling mindestens einem thermischen Behandlungscyclus unterworfen wird, der umfasst eine Austenitisierung des martensitischen ODS-Rohlings bei einer Temperatur \geq dem AC3-Punkt dieser Legierung, sodass man einen Austenit erhält, woran sich eine Abkühlung dieses Austenits mit einer niedrigen Abkühlungsgeschwindigkeit anschließt, die niedriger als oder gleich ist der kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit für eine Umwandlung dieses Austenits in Ferrit, sodass man eine ODS-Legierung mit Ferrit-Struktur (Ferritgefüge) erhält, wobei die kritische niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt wird anhand eines Phasenumwandlungsdiagramms dieses Austenits bei kontinuierlicher Abkühlung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Chrom enthaltende martensitische ODS-Rohling außerdem einen oder mehrere Vertreter umfasst, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die umfasst Y_2O_3 , TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, HfO_2 , ThO_2 und ZrO_2 .
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Chrom enthaltende martensitische ODS-Rohling außerdem ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Mo, W, Ni, Mn, Si, C, O, N, Y, Ti, Ta, V, Nb und Zr, umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Chrom enthaltende martensitische ODS-Rohling etwa 7 bis etwa 12 Gew.-% eines Chromäquivalents in der Legierung umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem Cr in einer Konzentration von etwa 7 bis etwa 12 Gew.-%, Mo in einer Konzentration von etwa 0,3 bis etwa 1,5 Gew.-%, W in einer Konzentration von etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-%, Ni in einer Konzentration bis zu etwa 1 Gew.-%, Mn in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-%, Si in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-%, C in einer Konzentration von etwa 0,02 bis etwa 0,2 Gew.-%, O in einer Konzentration von etwa 0,02 bis etwa 0,3 Gew.-%, N in einer Konzentration von bis zu etwa 0,15 Gew.-%, Y in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-% und Ti in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-% in der Legierung vorliegen, wobei der Rest Eisen ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das mindestens zwei thermische Behandlungszyklen umfasst, die mindestens einmal durch mindestens eine Behandlung zum Formen der erhaltenen ODS-Legierung mit Ferritstruktur (Ferritgefüge) voneinander getrennt sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Behandlung zum Formen der ODS-Legierung mit Ferritstruktur (Ferritgefüge) das Formen der Legierung mit Ferritstruktur und eine sich daran anschließende thermische Entspannungsbehandlung der geformten Legierung bei einer Temperatur unterhalb des AC1-Punktes umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Formen der Legierung ein Kaltverformen ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die Entspannungsbehandlung eine thermische Entfestigungs-Behandlung (weichmachende Behandlung) bei einer Temperatur unterhalb etwa 775 °C ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit mindestens eines thermischen Behandlungscyclus \leq etwa 280 °C/h beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit mindestens eines thermischen Behandlungscyclus \leq etwa 100 °C/h beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die niedrige Abkühlungsgeschwindigkeit mindestens eines thermischen Behandlungscyclus \leq etwa 20 °C/h beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung einer Chrom enthaltenden martensitischen ODS-Legierung, das umfasst die Herstellung einer ODS-Legierung mit Ferrit-Struktur (Ferritgefüge) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, woran sich eine Stufe zur martensitischen Umwandlung und das Anlassen der gebildeten martensitischen ODS-Legierung anschließen, wobei die Stufe der martensitischen Umwandlung eine Austenitisierung der ODS-Legierung mit Ferrit-Struktur (Ferritgefüge) bei einer Temperatur \geq dem AC3-Punkt dieser Legierung umfasst zur Bildung eines Austenits, woran sich ein Abkühlen dieses Austenits mit einer hohen Abkühlungsgeschwindigkeit anschließt, die gleich der oder höher ist als die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit für eine Umwandlung von

Austenit in Martensit, wobei die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt wird anhand eines Phasenumwandlungsdiagramms dieser Legierung bei kontinuierlicher Abkühlung.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit \geq etwa 700 °C/h beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei dem das Anlassen (Aushärten) bei einer Temperatur von etwa 750 °C etwa 1 h lang durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 15, bei dem die Austenitisierung bei einer Temperatur von etwa 1000 bis etwa 1250 °C für eine Zeitspanne von etwa 15 bis etwa 120 min durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Austenitisierung bei einer Temperatur von etwa 1000 °C für eine Zeitspanne von etwa 30 min durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Herstellung des Chrom enthaltenden martensitischen ODS-Rohlings durchgeführt wird durch mechanische Synthese eines vorlegierten Pulvers, das durch Zerstäuben eines Blockes hergestellt worden ist, der eine Zusammensetzung hat, die derjenigen der hergestellten Legierung entspricht, und Zugabe von Oxiden.
19. Verfahren zur Herstellung einer Kernbrennstoff-Hülse, die eine Chrom enthaltende ODS-Legierung mit Ferritstruktur (Ferritgefüge) umfasst, wobei das Verfahren die Herstellung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 umfasst.
20. ODS-Legierung mit Ferritstruktur (Ferritgefüge), die Chrom enthält und nach dem Verfahren nach Anspruch 1 herstellbar ist, wobei diese Legierung eine isotrope Struktur und eine mittlere Korngröße von $> 1 \mu\text{m}$ aufweist.
21. ODS-Legierung mit Martensitstruktur (Martensitgefüge), die Chrom enthält und nach dem Verfahren nach Anspruch 13 herstellbar ist, wobei die Legierung eine isotrope Struktur und eine mittlere Korngröße von $> 1 \mu\text{m}$ aufweist.
22. Legierung nach Anspruch 20 oder 21, die eine mittlere Korngröße aufweist, die bis zu etwa 10 μm beträgt.
23. Legierung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die umfasst eine 9 Cr-Legierung, eine 9 Cr-Mo-Legierung, eine 9 Cr-W-Legierung oder eine 9 Cr-Mo-W-Legierung.
24. Legierung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, die außerdem mindestens ein Element umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die umfasst Cr, Mo, W, Ni, Mn, Si, C, O, N, Y, Ti, Ta, V, Nb und Zr.
25. Legierung nach Anspruch 24, in der Cr in einer Konzentration von etwa 7 bis etwa 12 Gew.-%, Mo in einer Konzentration von etwa 0,3 bis etwa 1,5 Gew.-%, Ni in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-%, Mn in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-%, Si in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-%, C in einer Konzentration von etwa 0,02 bis etwa 0,2 Gew.-%, O in einer Konzentration von etwa 0,02 bis etwa 0,3 Gew.-%, N in einer Konzentration von bis zu etwa 0,15 Gew.-%, Y in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-% und Ti in einer Konzentration von bis zu etwa 1 Gew.-% in der Legierung vorliegen, wobei der Rest Eisen ist.
26. Kernbrennstoff-Hülse, die besteht aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 20 bis 25.
27. Kernreaktor-Element, das gegenüber Neutronenstrahlung und gegenüber einer Temperatur von etwa 400 bis etwa 700 °C beständig ist, das besteht aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 20 bis 25.
28. Element, das gegenüber einer Temperatur von mehr als etwa 400 °C beständig ist, das besteht aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 20 bis 25.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



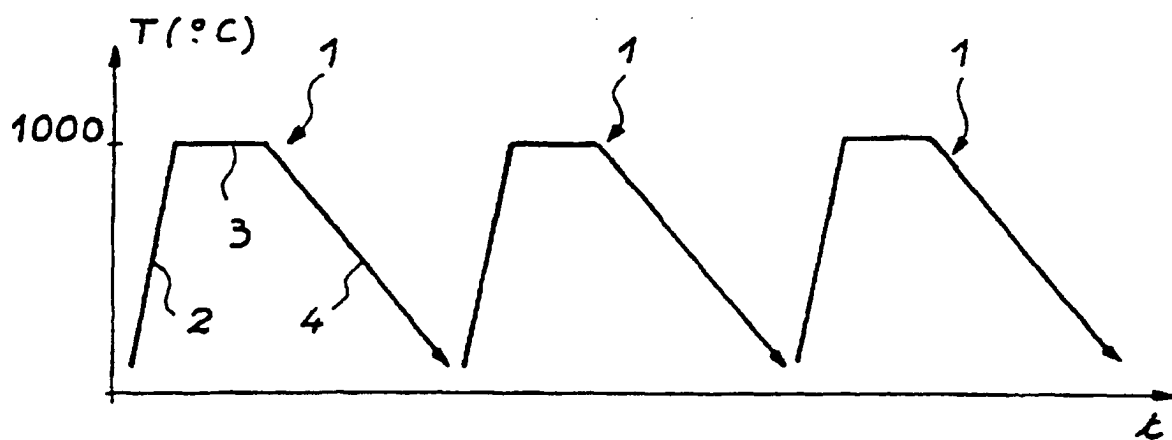


FIG. 3

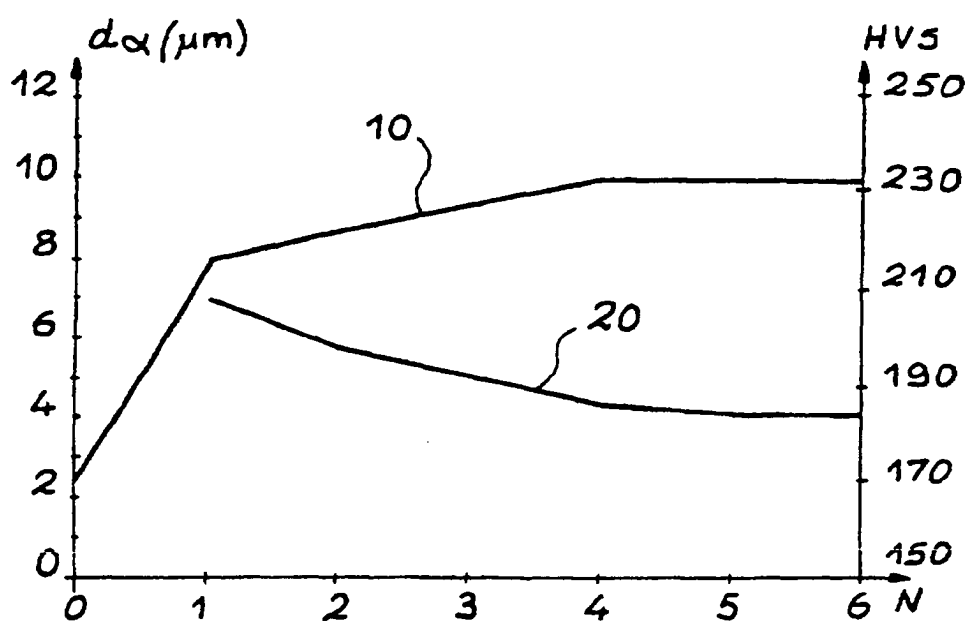


FIG. 4