

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 264 357 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **29.07.92**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 38/50, C22C 19/05,
C21D 8/00**

21 Anmeldenummer: **87890201.4**

22 Anmeldetag: **02.09.87**

54 **Hochwarmfeste, austenitische Legierung und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

30 Priorität: **08.09.86 AT 2399/86**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
29.07.92 Patentblatt 92/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 154 600
EP-A- 0 154 601
GB-A- 1 071 449
GB-A- 2 138 446
US-A- 4 359 349

**E. HOUDREMONT; "Handbuch der Sonder-
stahlkunde", Band 1, 1956, Auflage 3, Seiten
486-490, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf,
DE; "Karbidbilden den Elemente"**

**E. HOUDREMONT; "Handbuch der Sonder-
stahlkunde", Band 2, 1956, Auflage 3, Seite
1298, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf,**

DE; "Stickstoff im Stahl"

73 Patentinhaber: **BÖHLER Gesellschaft m.b.H.**
Elisabethstrasse 12
A-1010 Wien(AT)

72 Erfinder: **Aigner, Herbert, Dipl.-Ing.**
Liesling 37
A-2630 Buchbach(AT)
Erfinder: **Degischer, Hans-Peter, Dr.**
Am Steig 23
A-2454 Trautmannsdorf/L(AT)
Erfinder: **Danzer, Robert, Dr.**
Ortweingasse 5
A-8010 Graz(AT)
Erfinder: **Mitter, Werner, Dr.**
Laintal 15
A-8793 Trofaiach(AT)

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwarmfesten, im wesentlichen austenitischen Legierungen bzw. Werkstücken oder Bauteilen aus denselben, die für einen Einsatz bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel im Bereich von über 500 °C, vorgesehen sind, mit mindestens 15 Gew.-% Chrom, mindestens 25 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bis zu 18 Gew.-% Molybdän, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie karbid- und nitridbildenden Elementen und höchstens 60 Gew.-% Eisen und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei nach der Erschmelzung in der jeweils gewünschten Zusammensetzung und Erstarrung eine Formgebung zu einer gewünschten Vorform des Werkstückes oder Bauteiles und zumindest ein Lösungsglühvorgang mit nachfolgender Abkühlung, Kaltverformung und Warmauslagerung erfolgt.

Weiters betrifft die Erfindung hochwarmfeste auf schmelzmetallurgischem Wege erhaltene, im wesentlichen austenitische Legierungen bzw. Vormaterial, Halbzeug, Werkstücke, Bauteile oder dgl. aus diesen Legierungen, die für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen im Bereich von über 550 °C vorgesehen sind, mit mindestens 15 Gew.-% Chrom, mindestens 25 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bis zu 18 Gew.-% Molybdän, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie karbid- und nitridbildende Elemente und höchstens 60 Gew.-% Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Legierungen dieser Art sind insbesondere für Bauteile in Anlagen mit hohen Dauerbetriebstemperaturen geeignet. Sie sollen bei diesen, gegebenenfalls auch wechselnden, hohen Temperaturen ihre Festigkeit und Maßhaltigkeit sowie weiters Korrosionsbeständigkeit über möglichst lange Einsatzzeiträume beibehalten und finden insbesondere für Rohrleitungen, Druckbehälter, Reaktoren, Wärmetauscher, Motoren, Turbinen, Armaturen und dgl. Einsatz, vor allem in der Chemie- und Erdölindustrie, sowie bei der Energieerzeugung und bei Fahr- und Flugzeugantrieben. Es bestand seit jeher das Bestreben, die Fortschritte bei den Erkenntnissen über das Langzeitkriechverhalten metallischer Werkstoffe bei erhöhten Temperaturen für den praktischen Einsatz zu nutzen und bekannte, Warmfestigkeit aufweisende Werkstoffe in Richtung auf erhöhte Standzeit, Festigkeit und Kriechresistenz weiter zu verbessern bzw. sie für den Einsatz bei noch höheren Temperaturen geeignet zu machen. Derartige Eigenschaftsverbesserungen können z.B. mit einer gezielten Modifizierung der Legierungsbestandteile und deren Mengenverhältnisse oder durch gezielte Änderungen der Struktur oder Substruktur von Korn und Matrix erhalten werden. Werkstücke und Bauteile, welche die eingangs global mit ihren Basiskomponenten angegebenen Legierungen aufweisen, zu denen eine Anzahl von bekannten und handelsüblichen hochwarmfesten Legierungen zu rechnen ist, können im für den Einsatz vorgesehenen Erzeugungszustand, üblicherweise nach einem jeweils auf ihren Grundcharakter abgestellten Lösungsglühen und gesteuerter Abkühlung, oft durchaus wirtschaftlich vertretbare Standzeiten bei den entsprechenden Temperaturen aufweisen. Die Betriebsdauer der Anlagen und/oder die Höhe der Betriebstemperatur werden jedoch durch das Zeit-Dehn-Verhalten der Legierungen begrenzt.

Durch eine Erhöhung der Werkstofffestigkeit bei hohen Temperaturen könnten Werkstücke und Anlagenteile mit geringeren Materialstärken, z.B. Wandstärken, ausgeführt werden, womit Kosten eingespart werden können. Bei Gleichhalten der Materialstärken kann durch die Erhöhung der Standzeiten oder durch die Erhöhung der Betriebstemperatur ebenfalls ein wirtschaftlicher Vorteil erzielt werden, und schließlich ist auch die Erhöhung der Sicherheit der Anlagen ein wesentlicher Faktor.

Es ist an sich bekannt, daß bei unter mechanischer Belastung erfolgenden Kriechvorgängen im metallischen Werkstoff im Korn und an den Korngrenzen Gleitvorgänge auftreten und daß solche Gleitvorgänge durch eingelagerte Partikel behindert werden. Z.B. können durch gezieltes Zulegieren von Stickstoff feine Teilchen im warmfesten Werkstoff ausgeschieden werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Werkstoff über längere Zeit höherer Temperatur auszusetzen, ihn rasch abzukühlen bzw. abzuschrecken und danach bei erhöhter Temperatur auszulagern. Nachteile beim Zulegieren des Stickstoffes sind die hierbei auftretenden schmelzmetallurgischen Probleme und Probleme bei der Verformung, während beim Abschrecken und Auslagern nachteilige Grobkornbildungen und damit Verschlechterung der Eigenschaften des Werkstoffes auftreten.

Zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften von Eisen- Nickel- Chrom- Legierungen wurde bereits vorgeschlagen (US-A- 4 359 349), durch Zulegieren von Titan und Aluminium eine Härtebarkeit infolge Ausscheidung der γ' - Phase im Gefüge zu bewirken und den Werkstoff nach einem Lösungsglühen einer Kaltverformung mit hohem Verformungsgrad und nachfolgend einer Warmauslagerung zur Bildung von γ' - Ausscheidungen in zumindest bimodaler Verteilung zu unterwerfen. Für mechanisch hoch beanspruchte Bauteile ist weiters die Verwendung einer korrosionsbeständigen Eisen- Chrom- Nickel- Stickstoff- Legierung vorgeschlagen worden (EP-A-0 154 600), wobei hohe Streckgrenzen durch eine Kombination von Ultrafeinkorn-, Mischkristall- und Ausscheidungshärtung erreicht werden sollen. Dabei ist vorgesehen, die hohe Stickstoffgehalte aufweisende Legierung nach dem Durchlaufen eines Bereiches hoher Temperatur zur

Lösung einer möglichst großen Stickstoffmenge abzukühlen und mit hohem Verformungsgrad kalt umzuformen sowie anschließend so zu glühen, daß sich Ausscheidungen bilden und ein ultrafeinkörnig rekristallisiertes Gefüge entsteht.

Die Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, für das beschriebene breite Einsatzgebiet ein Verfahren zur Herstellung hochwarmfester Legierungen und derartiger Legierungen selbst im Rahmen der eingangs genannten Kriterien der Zusammensetzung, der hohe Warmfestigkeit aufweisenden Werkstoffe im Vergleich mit bisher wesentlich verbesserten Langzeiteigenschaften wie Standzeit und insbesondere wesentlich geringere Kriechrate bzw. erniedrigter Langzeitdehnung bei den höheren Standzeiten ohne eine nachteilige Beeinflussung deren Herstellbarkeit und/oder der übrigen Eigenschaften zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von hochwarmfesten, im wesentlichen austenitischen Legierungen bzw. Werkstücken oder Bauteilen aus denselben, die für einen Einsatz bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel im Bereich von über 550 °C, vorgesehen sind, mit mindestens 15 Gew.-% Chrom, mindestens 25 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bis zu 18 Gew.-% Molybdän, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie karbid- und nitridbildenden Elementen und höchstens 60 Gew.-% Eisen und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei nach der Erschmelzung in der jeweils gewünschten Zusammensetzung und Erstarrung eine Formgebung zu einer gewünschten Vorform des Werkstückes oder Bauteiles und zumindest ein Lösungsglühvorgang mit nachfolgender Abkühlung, Kaltverformung und Warmauslagerung erfolgt, mit der Maßgabe, daß das Vorwerkstück nach der Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur von über 900 °C zumindest einer zumindest die Bereiche des Werkstückes oder Bauteiles, welche beim späteren Einsatz höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, im wesentlichen alle Volumsbereiche des Werkstückes oder Bauteiles erfassenden Kaltverformung mit einem Gesamtverformungsgrad von mindestens 1% und höchstens 10% unterworfen wird, wonach ein Warmauslagern des Werkstückes bzw. Bauteiles bei Temperaturen von zumindest 550 °C über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde erfolgt.

Es wurde gefunden, daß durch eine mit geringem Gesamtverformungsgrad erfolgte Kaltverformung nach dem Lösungsglühen innerhalb des angegebenen Bereiches, wobei im bevorzugten Bereich besonders hohe Sicherheit bei der Erreichung der für das hohe Eigenschaftsniveau wesentlichen Struktur und Dichte der Ausscheidungen gewährleistet ist, eine besonders hohe Anzahl bzw. Dichte von intrakristallinen, Ausscheidungs-Latenz aufweisenden Keimzentren geschaffen und mit der Warmauslagerbehandlung an praktisch allen diesen Zentren die manifeste Ausbildung der feindispersen Sekundärausscheidungen veranlaßt wird. Die Kaltverformung kann auf übliche Weise durch Walzen, Ziehen, Pressen, Pilgern oder dgl. erfolgen. Ganz wesentlich ist dabei, daß jeweils das Werkstück an den beim Einsatz hoher mechanischer Beanspruchung ausgesetzten Stellen bzw. insgesamt in allen Volumsbereichen erfaßt wird, wodurch sichergestellt ist, daß jedenfalls diese Bereiche oder das Werkstück insgesamt die wesentlich erhöhte Standzeit aufweist. Es muß also die Gefügeeinstellung durch ganz gezielt reproduzierbare Verformung erhalten werden. Übliche Richtvorgänge können gegebenenfalls in verschiedenen Bereichen des einzelnen Werkstückes unterschiedliche Verformungen bewirken, wobei z.B. nicht von einer Verformung erfaßte Bereiche nur die nach dem Lösungsglühen vorliegenden Zeitstandseigenschaften aufweisen. Solche Unterschiede können auch innerhalb der verschiedenen Lose der Werkstücke, z.B. Rohre, auftreten. Somit können also Richtvorgänge zu einer gezielt reproduzierbaren Erhöhung der Warmfestigkeit, wie sie mit den erfindungsgemäßen Legierungen gefertigte Bauteile aufweisen, nichts beitragen.

Der Schritt des Warmauslagerns nach dem Einbringen einer hohen Zahl von Versetzungen in die Kristalle des Werkstoffes mittels der dem Lösungsglühen nachgeschalteten Kaltverformung ist wesentlich, da durch Wachsen der Teilchen an den Versetzungen eine Sekundärausscheidung unter definierten Bedingungen gewährleistet ist. Es wird damit in über allen für höhere Beanspruchung vorgesehenen Volumseinheiten des Werkstückes gleichmäßigweise eine Fixierung der durch das Kaltverformen eingebrachten Versetzungen in den Körnern der austenitischen Matrix erreicht, wobei durch diesen im wesentlichen homogenen, fixierten inneren Spannungszustand an sich eine erhöhte Festigkeit bei Beibehaltung der Duktilität erreicht wird.

Wird dieser Schritt des Warmauslagerns weggelassen und der Werkstoff im nach dem Lösungsglühen kaltverformten Zustand gleich unter Betriebsbedingungen eingesetzt, besteht infolge der von vornherein einwirkenden, gleichzeitigen mechanischen Belastung und der Beweglichkeit der nicht durch die erfindungsgemäßen Ausscheidungen blockierten Versetzungen die Gefahr einer Erholung der Legierung und damit eine wesentliche Verringerung der Zahl der Keimzentren und der Partikeldichte und damit der Warmfestigkeit.

Bei z.B. rotierenden und/oder unterschiedliche Querschnitte aufweisenden Bauteilen können im Betrieb bei hohen Temperaturen unterschiedliche Materialspannungen auftreten. Bei diesen Bauteilen ist die Variante günstig, die Kaltverformung insbesondere in die beim späteren Einsatz mechanisch hoch bean-

spruchten Bereiche einzubringen.

Typische Zeiten für wirtschaftliches Warmauslagern sind etwa 1- 48 Stunden. Besonders ausgeprägte Hochtemperatureigenschaften werden erreicht, wenn in der austenitischen Matrix der Legierungen zumindest in den beim Einsatz für erhöhte mechanische Beanspruchungen vorgesehenen Volumsbereichen der Werkstücke bzw. Bauteile intrakristallin sekundär ausgeschiedene Partikel von Karbiden und/oder Nitriden und/oder Karbonitriden mit einem Einzelteilchenvolumen von 10^3 bis 10^6 nm³ in homogener Verteilung in einer Dichte von höher als 10^{11} Teilchen/mm³ vorliegen und die Legierungen gegenüber den Werten nach der Lösungsglühbehandlung bei oberhalb der homologen Temperatur von $\theta,5$ liegender Temperatur zumindest zweifache Werte der Standzeit bis zum Bruch bei Spannungen bis 150 N/mm² sowie zumindest dreifache Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1% Kriechdehnung bei Spannungen bis 150 N/mm² jeweils bei Prüfung nach DIN 50 118 sowie erhöhte Werte der Zugfestigkeit und zumindest 20 % erhöhte Werte der $\theta,2$ Dehngrenze, bei zumindest gleichbleibender Duktilität aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe bzw. aus diesen gefertigte Bauteile weisen, wie sich überraschend zeigte, eine weit über die bei üblicher Fertigung und Ausscheidung von Teilchen in der Matrix zu erwartende Zunahme der Zeitstandfestigkeit hinausgehende erhöhte Standzeit und insbesondere ganz wesentlich verbesserte Kriechfestigkeit auf. Es konnten teilweise sogar über dem Zehnfachen der bisher im Lösungsglühzustand erreichten Standzeiten der Legierungen beobachtet werden. Durch das Einstellen der feindispersen PartikelAusscheidungen mit Dichten von 10^{11} - 10^{12} /mm³ tritt- wie sich unerwartet zeigte- ein überproportionaler Effekt der Kombination Teilchen- Größe und - Verteilung auf die intrakristallinen Kriechvorgänge bei den hohen Temperaturen ein, wobei sich überraschend bei der Erhöhung der Zugfestigkeit die Duktilität der Legierung nicht verschlechtert. Besonders überraschend war weiters, daß Werkstücke aus den neuen Legierungen bzw. Werkstoffe auch gegen lokale Erhitzung praktisch unempfindlich sind und auch für Bauteile und Werkstücke, welche beim Zusammenbau bzw. Einbau, einem Schweißvorgang, der an sich zwingend eine wesentliche Änderung der Gefügestruktur erwarten läßt, unterworfen werden müssen, Einsatz finden können. In der Nähe der Schweißnähte im die erfindungsgemäße Legierung aufweisenden Werkstück tritt praktisch keine Verminderung der Festigkeit und keine Verringerung der Zeit-Dehn-Grenze auf, lediglich die Duktilität der Legierung wird geringfügig vermindert.

Bevorzugt ist es, wenn die mit der erfindungsgemäßen Legierung gebildeten Werkstücke oder Bauteile über ihr gesamtes Volumen die oben genannte Struktur und Langzeiteigenschaften aufweisen, wie das z.B. bei Rohren, Reaktoren und Behältern, die bei hohen Temperaturen im Einsatz sind, von Vorteil ist.

Bei z.B. rotierenden und/oder unterschiedliche Querschnitte aufweisenden Bauteilen können im Betrieb bei hohen Temperaturen unterschiedliche Materialspannungen auftreten. Bei solchen Teilen ist es wirtschaftlich, die oben beschriebenen Gefüge- und Zeitstandsparameter im wesentlichen jedenfalls in den mechanisch hoch beanspruchten Bereichen einzuhalten.

Die homologe Temperatur ist der Wert aus dem Verhältnis aus einer Temperatur zur Schmelztemperatur der Legierung jeweils in Grad Kelvin.

Die Untergrenze der Prüfspannungen bei den Untersuchungen betrug 10 bis 25 N/mm².

Homogene Verteilung der Partikel bedeutet, daß in jedem Volumselement zumindest in den beim Einsatz höheren mechanischen Beanspruchungen unterliegenden Bereichen der Werkstücke im wesentlichen die gleiche Anzahl von Teilchen vorhanden ist. Sie können jedoch räumlich isotrop oder anisotrop verteilt sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, daß die Legierung bei einer Zusammensetzung von in Gew.-% $0,04$ - $0,18$ C, bis 1 Si, bis $1,5$ Mn, 19 - 23 Cr, 30 - 34 Ni, $0,1$ - $0,6$ Ti, bis $0,6$ Al, Rest Fe und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen bei den Temperaturen ihres späteren Einsatzes, insbesondere bei 750 - 850 °C bei Prüfspannungen von bis zu 150 N/mm² gegenüber den entsprechenden Werten im lösungsgeglühten Zustand zumindest 3-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch und zumindest 5-fache, insbesondere zumindest 10-fache, Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1% Kriechdehnung aufweist. Diese sehr breit einsetzbare Legierung erbringt hinsichtlich der Warmfestigkeitseigenschaften einen Synergismus auf Basis von Zusammensetzung, Partikelgröße und dichte.

Weiters hat sich eine Legierung mit erhöhter Warmfestigkeit als vorteilhaft erwiesen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei einer Zusammensetzung von in Gew.-% $0,05$ - $0,1$ C, $0,5$ - 1 Si, $0,5$ - 1 Mn, 19 - 23 Cr, 15 - 19 Fe, 1 - 2 Co, $0,5$ - $1,5$ W, 8 - 10 Mo, Rest Ni und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen bei den Temperaturen ihres späteren Einsatzes, insbesondere bei 750 - 850 °C bei Prüfspannungen von bis zu 150 N/mm² gegenüber den entsprechenden Werten im lösungsgeglühten Zustand zumindest 3-fache Werte der Standzeit und zumindest 5-fache, insbesondere zumindest 8-fache, Werte der Standzeit bis zur Erreichung der 1% Kriechdehnung aufweist. Dieser Werkstoff ist besonders für Turbinenschaufeln geeignet.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1:

Aus einem im Lichtbogenofen umgeschmolzenen Block einer Legierung 1 (Tabelle 1) mit der Zusammensetzung in Gew.% 0,07 C, 20,3 Cr, 31,1 Ni, 0,31 Ti, 0,34 Al, 0,01 N, Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen wurde Stabmaterial mit einem Durchmesser von 20 mm gewalzt und dieses bei 1130 °C 2 h lang lösungsgeglüht und danach mit 8 °C/sec (Wasser) abgekühlt. Das erhaltene Stabmaterial wurde durch Kaltwalzen unter 150 °C um 4,2 %, 6,2 % und 10 % querschnittsreduziert. Danach erfolgte innerhalb 2 Stunden Erwärmung auf 800 °C, 16-stündiges Halten bei dieser Temperatur und Luft-Abkühlung. Dem nur lösungsgeglühten und dem unterschiedlich kaltverformten und ausgelagerten Stabmaterial, dessen austenitische Matrix durch Sekundärausscheidung gebildete Teilchen mit Größen im Bereich von $10^3 - 10^6 \text{ nm}^3$ in einer Dichte von $(3 = 1) \times 10^{11} \text{ Teilchen/mm}^3$, wie auch aus Fig. 11 (4,2 % verformt) ersichtlich, aufwies, wurde Material entnommen und es wurden Proben mit 5 mm Durchmesser und 50 mm Länge der Prüfung nach DIN 50118 bei verschiedenen Prüfspannungen zwischen 25 und 120 N/mm² bei Temperaturen von 750, 800 und 850 °C unterworfen. Die Schaubilder der Figuren 1 bis 6 zeigen die erhaltenen Ergebnisse der Zeitstandfestigkeit und 1 %-Zeit-Dehngrenze. Anhand des Vergleiches der Prüfwerte von Proben des Stabmaterials, das keiner Kaltverformung mit nachfolgender Warmauslagerung (durchgehende Linien) unterworfen wurde, mit solchen (unterbrochene Linien), welche die erfindungsgemäß vorgesehene Sekundärausscheidungsstruktur aufwiesen, wird der Effekt dargelegt. Die Kurven zeigen die wesentliche Erhöhung der Standzeit bis zum Bruch mit einem Faktor von ca. 10 und der 1 %-Zeit-Dehngrenze mit einem Faktor von ca. 20 der erfindungsgemäß hergestellten Teile gegenüber der Legierung im lösungsgeglühten Zustand bei verschiedenen Prüftemperaturen.

Die Bruchdehnung bei 800 °C betrug bei dem nur lösungsgeglühten Material 45 % bei einer Festigkeit von 250 N/mm², bei dem erfindungsgemäßen 47 % bei 261 N/mm². Die 0,2 %-Dehngrenze erhöhte sich bei der erfindungsgemäßen Legierung um 22,6 %.

Beispiel 2:

Aus Rohrmaterial aus Legierung 2 mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 wurden jeweils nach dem Lösungsglühen bei einer Temperatur von 1150 °C und Abkühlen an Luft ohne weitere Behandlung und mit einer nachgeschalteten Kaltverformung von 5,5 % Materialquerschnittreduktion mit anschließender Warmauslagerung bei 800 °C über 6 h Rohrstreifenproben entnommen und bei einer Prüfspannung von 70 N/mm² bei 800 °C der Prüfung nach DIN 50118 unterworfen.

Die Schaubilder der Figuren 7 und 8 zeigen die erhaltenen Ergebnisse der Zeitstandfestigkeit und 1 %-Zeit-Dehngrenze. Anhand des Vergleiches der Prüfwerte von Streifenproben des Rohrmaterials, das keiner Kaltverformung mit nachfolgender Warmauslagerung (durchgehende Linien) unterworfen wurde, mit solchen (unterbrochene Linien), welche die erfindungsgemäß vorgesehene Sekundärausscheidungsstruktur aufwiesen, wird der vorteilhafte Effekt dargelegt. Die Kurven zeigen die wesentliche Erhöhung der Standzeit bis zum Bruch mit einem Faktor von ca. 5 und der 1 %-Zeit-Dehngrenze mit einem Faktor von ca. 13 der erfindungsgemäß hergestellten Teile gegenüber der Legierung im lösungsgeglühten Zustand bei verschiedenen Prüftemperaturen.

Die Bruchdehnung bei 800 °C betrug bei dem nur lösungsgeglühten Material 57 % bei einer Festigkeit bei 800 °C von 420 N/mm², bei dem erfindungsgemäßen 59 % bei 433 N/mm². Bei dieser Erprobung wurde eine Erhöhung der 0,2 %-Dehngrenze von 21 % am erfindungsgemäßen Material festgestellt.

Beispiel 3:

An geschmiedetem Stabmaterial der Legierung 3 mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1, wurde nach einer Lösungsglühung bei 1130 °C und anschließender Luftabkühlung eine Kaltverformung von 6,7 % aufgebracht und anschließend bei 800 °C 10 Stunden ausgelagert. Die Prüfung des Zeitstandverhaltens erfolgte bei einer Prüfspannung von 70 N/mm² bei 800 °C nach DIN 50118.

Die Schaubilder der Figuren 9 und 10 zeigen die erhaltenen Ergebnisse der Zeitstandfestigkeit und 1 %-Zeit-Dehngrenze. Anhand des Vergleiches der Prüfwerte von Proben des lösungsgeglühten Schmiedematerials, das keiner Kaltverformung mit nachfolgender Warmauslagerung (durchgehende Linien) unterworfen wurde, mit solchen (unterbrochene Linien), welche die erfindungsgemäß vorgesehene Sekundärausscheidungsstruktur aufwiesen, wird der vorteilhafte Effekt dargelegt. Die Kurven zeigen die wesentliche Erhöhung der Standzeit bis zum Bruch mit einem Faktor von ca. 4 und der 1 %-Zeit-Dehngrenze mit einem Faktor von ca. 10 des erfindungsgemäß hergestellten Materials gegenüber der Legierung im lösungsgeglühten Zustand bei verschiedenen Prüftemperaturen.

Die Bruchdehnung bei 800 °C betrug bei der nur lösungsgeglühten Legierung 53 % bei einer Festigkeit bei 800 °C von 410 N/mm², bei dem erfindungsgemäßen 53 % bei 429 N/mm². Bei der erfindungsgemäßen

Legierung wurde eine um 21,5 % höhere 0,2 %-Dehngrenze ermittelt.

Die Tabelle 2 zeigt den jeweils für die Legierungen gefundenen Quotienten von Zeitstandfestigkeit "verformt" zu "unverformt" (Q_s) und von der Standzeit bis zum Erreichen der 1 %-Kriechdehnung "verformt" zu "unverformt" (Q_z) jeweils bei 800 °C.

Tabelle 1:

Zusammensetzung Legierung Nr.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	W	Mo	Fe	Ti	Al	N
1	0,07	0,5	0,7	20,3	31,1	-	-	-	Rest	0,31	0,34	0,01
2	0,09	0,8	0,8	22,0	Rest	1,5	0,6	9,0	18,5	-	-	0,003
3	0,12	0,6	0,7	25,1	Rest	-	-	7,9	19,1	-	-	

Tabelle 2:

Quotient Legierung Nr.	Q_s	Q_z
1	9,1	21
2	5,2	13,1
3	4,2	9,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochwarmfesten, im wesentlichen austenitischen Legierungen bzw. Werkstücken oder Bauteilen aus denselben, die für einen Einsatz bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel im Bereich von über 550 ° C, vorgesehen sind, mit mindestens 15 Gew.-% Chrom, mindestens 25 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bis zu 18 Gew.-% Molybdän, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie karbid- und nitridbildenden Elementen und höchstens 60 Gew.-% Eisen und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei nach der Erschmelzung in der jeweils gewünschten Zusammensetzung und Erstarrung eine Formgebung zu einer gewünschten Vorform des Werkstückes oder Bauteiles und zumindest ein Lösungsglühvorgang mit nachfolgender Abkühlung, Kaltverformung und Warmauslagerung erfolgt, mit der Maßgabe, daß das Vorwerkstück nach der Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur von über 900 ° C zumindest einer zumindest die Bereiche des Werkstückes oder Bauteiles, welche beim späteren Einsatz höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, im wesentlichen alle Volumsbereiche des Werkstückes oder Bauteiles erfassenden Kaltverformung mit einem Gesamtverformungsgrad von mindestens 1% und höchstens 10 % unterworfen wird, wonach ein Warmauslagern des Werkstückes bzw. Bauteiles bei Temperaturen von zumindest 550 ° C über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur von über 1100 ° C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das lösungsgeglühte Vorwerkstück einer im wesentlichen dessen endgültige Gestalt und Dimension herbeiführenden Kaltverformung unterworfen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kaltverformung des Vorwerkstückes mit einem Verformungsgrad von 3 bis 10 % durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Warmauslagern des Werkstückes bzw. Bauteiles bei Temperaturen im Bereich zwischen 700 und 950 ° C erfolgt.
6. Hochwarmfeste auf schmelzmetallurgischem Wege erhaltene, im wesentlichen austenitische Legierungen bzw. Vormaterial, Halbzeug, Werkstücke, Bauteile oder dgl. aus diesen Legierungen, die für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen im Bereich von über 550 ° C vorgesehen sind, mit mindestens 15 Gew.-% Chrom, mindestens 25 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt, bis zu 18 Gew.-% Molybdän, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie karbid- und nitridbildende Elemente und höchstens 60 Gew.-% Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, hergestellt gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der austenitischen Matrix der Legierungen zumindest in den beim Einsatz für erhöhte mechanische Beanspruchungen vorgesehenen Volumsbereichen der Werkstücke bzw. Bauteile intrakristallin sekundär ausgeschiedene Partikel von Karbiden und/oder Nitriden und/oder Karbonitriden mit einem Einzelteilchenvolumen von 10^3 bis 10^6 nm³ in homogener Verteilung in einer Dichte von höher als 10^{11} Teilchen/mm³ vorliegen und die Legierungen gegenüber den Werten nach der Lösungsglühbehandlung bei oberhalb der homologen Temperatur von 0,5 liegender Temperatur zumindest zweifache Werte der Standzeit bis zum Bruch bei Spannungen bis 150 N/mm² sowie zumindest dreifache Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1% Kriechdehnung bei Spannungen bis 150 N/mm² jeweils bei Prüfung nach DIN 50 118 sowie erhöhte Werte der Zugfestigkeit und zumindest 20 % erhöhte Werte der 0,2% Dehngrenze, bei zumindest gleichbleibender Duktilität aufweisen.
7. Legierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Zusammensetzung von in Gew.-% 0,04 - 0,10 C, bis 1 Si, bis 1,5 Mn, 19 -23 Cr, 30 -34 Ni, 0,1 bis 0,6 Ti, bis 0,6 Al, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen gegenüber den entsprechenden Werten im lösungsgeglühten Zustand bei Einsatztemperatur von 750 bis 850 ° C und einer Spannung von bis zu 150 N/mm² mindestens 3-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch und zumindest 5-fache Werte der Standzeit bis Erreichung der 1 %-Kriechdehnung aufweist.
8. Legierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Zusammensetzung von in Gew.-% 0,05 - 0,1 C, 0,5 -1 Si, 0,5 -1 Mn, 19 -23 Cr, 15 -19 Fe, 1-2 Co, 0,5 -1,5 W, 8 -10 Mo, Rest Ni

und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen bei den Einsatztemperaturen von 750 - 850 °C bei Prüfspannungen von bis zu 150 N/mm² gegenüber den entsprechenden Werten im lösungsgeglühten Zustand zumindest 3-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch und zumindest 5-fache Werte der Standzeit bis zur Erreichung der 1 %-Kriechdehnung aufweist.

5

Claims

1. Process for producing heat-resistant, substantially austenitic alloys or workpieces or components therefrom, which are provided for use at elevated temperatures, for example in the range above 550 °C, having at least 15% by weight of chromium, at least 25% by weight of nickel and/or cobalt, up to 18% by weight of molybdenum, up to 0.15% by weight of carbon and/or nitrogen and carbide- and nitride-forming elements and at most 60% by weight of iron and smelting impurities, with, after smelting in the respectively desired composition and solidification, shaping to give a desired preform of the workpiece or component and at least one solutionizing procedure with subsequent cooling, cold working and hot exposure taking place, with the proviso that the pre-workpiece is subjected, after the solutionizing treatment at a temperature of above 900 °C, to at least one cold forming, including at least the regions of the workpiece or component which are exposed to relatively high mechanical stresses during later use and substantially all the volume regions of the workpiece or component, with an overall degree of working of at least 1% and at most 10%, after which a hot exposure of the workpiece or component takes place at temperatures of at least 550 °C over a period of at least one hour.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the solutionizing treatment is carried out at a temperature above 1100 °C.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the solutionized pre-workpiece is subjected to a cold working which substantially brings about its final shape and dimensions.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the cold working of the pre-workpiece is carried out with a degree of working of 3 to 10%.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the hot exposure of the workpiece or component takes place at a temperature in the region between 700 and 950 °C.
6. Heat-resistant, substantially austenitic alloys obtained by melt-metallurgical means, or basic material, semi-finished product, workpieces, components or the like from these alloys, which are provided for use at elevated temperatures in the range above 550 °C, having at least 15% by weight of chromium, at least 25% by weight of nickel and/or cobalt, up to 18% by weight of molybdenum, up to 0.15% by weight of carbon and/or nitrogen and carbide- and nitride-forming elements and at most 60% by weight of iron and smelting impurities, produced in accordance with a process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that in the austenitic matrix of the alloys, at least in the volume regions of the workpieces or components provided for high mechanical stresses during use, particles, precipitated in transcrystalline secondary manner, of carbides and/or nitrides and/or carbonitrides having a single particle volume of 10³ to 10⁶ mm³ are present in homogeneous distribution at a density of greater than 10¹¹ particles/mm³, and the alloys have, by comparison with the values after the solutionizing treatment, at a temperature 0.5 above the homologous temperature, at least twice the values of the life time to rupture at tensions up to 150 N/mm² and at least three times the life time until 1% creep elongation is reached at tensions up to 150 N/mm² in each case when tested to DIN 50 118 and increased values of tensile strength and values increased by at least 20% of the 0.2% elongation limit, with at least the same ductility.
7. Alloy according to Claim 6, characterized in that it has, with a composition in % by weight of 0.04 - 0.10 of C, up to 1 of Si, up to 1.5 of Mn, 19 - 23 of Cr, 30 - 34 of Ni, 0.1 to 0.6 of Ti, up to 0.6 of Al, the remainder being iron and smelting impurities, by comparison with the corresponding values in the solutionized state at a use temperature of 750 to 850 °C and a tension of up to 150 N/mm² at least 3 times the values of the life time to rupture and at least 5 times the values of the life time until 1% creep elongation is reached.
8. Alloy according to Claim 6, characterized in that it has, with a composition in % by weight of 0.05 - 0.1

of C, 0.5 - 1 of Si, 0.5 - 1 of Mn, 19 - 23 of Cr, 15 - 19 of Fe, 1 - 2 of Co, 0.5 - 1.5 of W, 8 - 10 of Mo, the remainder being Ni and smelting impurities, at use temperatures of 750 - 850 °C at test tensions of up to 150 N/mm² by comparison with the corresponding values in the solutionized state at least 3 times the values of the life time to rupture and at least 5 times the life time until 1% creep elongation is reached.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'alliages réfractaires, essentiellement austénitiques, ainsi que de pièces ou d'éléments à base de ces alliages, qui sont prévus pour être employés à des températures élevées, au-delà de 550 °C par exemple, et qui comportent, quant à leur pourcentage en poids, 15 % de chrome au moins, 25 % de nickel et/ou de cobalt au moins, jusqu'à 18 % de molybdène, jusqu'à 0,15 % de carbone et/ou d'azote, ainsi que des éléments générateurs de carbures et de nitrures et 60 % au plus de fer et d'impuretés entraînées par la fusion, tandis qu'après celle-ci, ont lieu dans la composition respective et solidification souhaitées un façonnage selon un préformage souhaité de la pièce ou de l'élément et au minimum un processus de recuit d'homogénéisation, au stade solidus comportant un refroidissement subséquent, une mise à la forme par déformation à froid et un durcissement secondaire à chaud, procédé dans lequel, après le traitement par recuit d'homogénéisation au stade solidus à une température de plus de 900 °C au moins, la pièce en cours de traitement est soumise à une mise à la forme par déformation à froid comportant un degré de façonnage, total de 1 % au moins et de 10 % au plus et concernant pour l'essentiel l'ensemble de la pièce ou de l'élément et au minimum les zones, qui, lors de l'emploi ultérieur, sont exposées aux sollicitations mécaniques les plus sévères, après quoi, a lieu un durcissement secondaire à chaud de la pièce ou de l'élément à des températures d'au moins 550 °C pendant un laps de temps d'une heure au moins.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement par recuit d'homogénéisation au stade solidus est effectué à une température de plus de 1100 °C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pièce en cours de traitement par recuit d'homogénéisation au stade solidus est soumise à une mise à la forme par déformation à froid entraînant pour l'essentiel sa configuration et ses dimensions finales.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la mise à la forme par déformation à froid de la pièce en cours de traitement est effectué avec un degré de façonnage de 3 à 10 %.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le durcissement secondaire à chaud de la pièce ou de l'élément a lieu dans une zone de températures comprises entre 700 et 950 °C.
6. Alliages réfractaires obtenus par voies métallurgiques de fusion, essentiellement austénitiques ou ébauches, demi-produits, pièces, éléments ou analogues à base de ces alliages, qui sont prévus pour être employés à des températures élevées, au-delà de 550 °C par exemple, et qui comportent, quant à leur pourcentage en poids, 15 % de chrome au moins, 25 % de nickel et/ou de cobalt au moins, jusqu'à 18 % de molybdène, jusqu'à 0,15 % de carbone et/ou d'azote, ainsi que des éléments générateurs de carbures et de nitrures et 60 % au plus de fer et d'impuretés entraînées par la fusion, obtenus selon un procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que dans la matrice austénitique des alliages, au moins dans les zones de pièces ou d'éléments prévues pour être, lors de l'emploi, soumises à des sollicitations mécaniques sévères, il existe, secrétées de manière intracristalline secondaire, des particules de carbure et/ou de nitrures et/ou de carbonitrures d'un volume individuel de 10³ à 10⁶ nm³, en répartition homogène, sous une densité supérieure à 10¹¹ particules /mm³ et en ce qu'après traitement par recuit d'homogénéisation au stade solidus pour une température s'élevant de la moitié au-dessus de la température homologue, les alliages présentent, par rapport aux valeurs correspondantes, lors du contrôle respectif selon la norme DIN 50 118, une durabilité deux fois supérieure au moins jusqu'à rupture, pour des tensions allant jusqu'à 150 N/mm², ainsi que trois fois supérieures au moins jusqu'à obtention de 1 % d'allongement de fluage pour des tensions allant jusqu'à 150 N /mm² et présentent des valeurs accrues de résistance à la rupture et une valeur ajoutée de 20 % au moins de la limite d'élasticité 0,2 pour une ductilité au minimum constante.

7. Alliage selon la revendication 6, caractérisé en ce que pour une composition, quant au pourcentage en poids, de 0,04 - 0,10 C, jusqu'à 1. Si jusqu'à 1,5 Mn, 19-23 Cr, 30-34 Ni, 0,1 à 0,6 Ti, jusqu'à 0,6 Al, pour le reste du fer et des impuretés entraînées par la fusion, par rapport aux valeurs correspondantes, il présente à l'état traité par recuit d'homogénéisation au stade solidus, pour une température d'emploi de 750 à 850 ° C et une tension allant jusqu'à 150 N/mm², une durabilité au moins trois fois supérieure jusqu'à rupture et cinq fois supérieure au moins jusqu'à obtention de 1 % d'allongement de fluage.
8. Alliage selon la revendication 6, caractérisé en ce que pour une composition, quant au pourcentage en poids, de 0,05-0,1 C, 0,5-1 Si, 0,5-1 Mn, 19-23 Cr, 15-19 Fe, 1-2 Co, 0,5-1,5 W, 8-10 Mo, pour le reste Ni et des impuretés entraînées par la fusion, par rapport aux valeurs correspondantes, il présente à l'état traité par recuit d'homogénéisation au stade solidus, pour une température d'emploi de 750 à 850 ° C et des tensions de contrôle allant jusqu'à 150 N/mm², une durabilité au moins trois fois supérieurs jusqu'à rupture et cinq fois supérieure jusqu'à obtention de 1 % d'allongement de fluage.

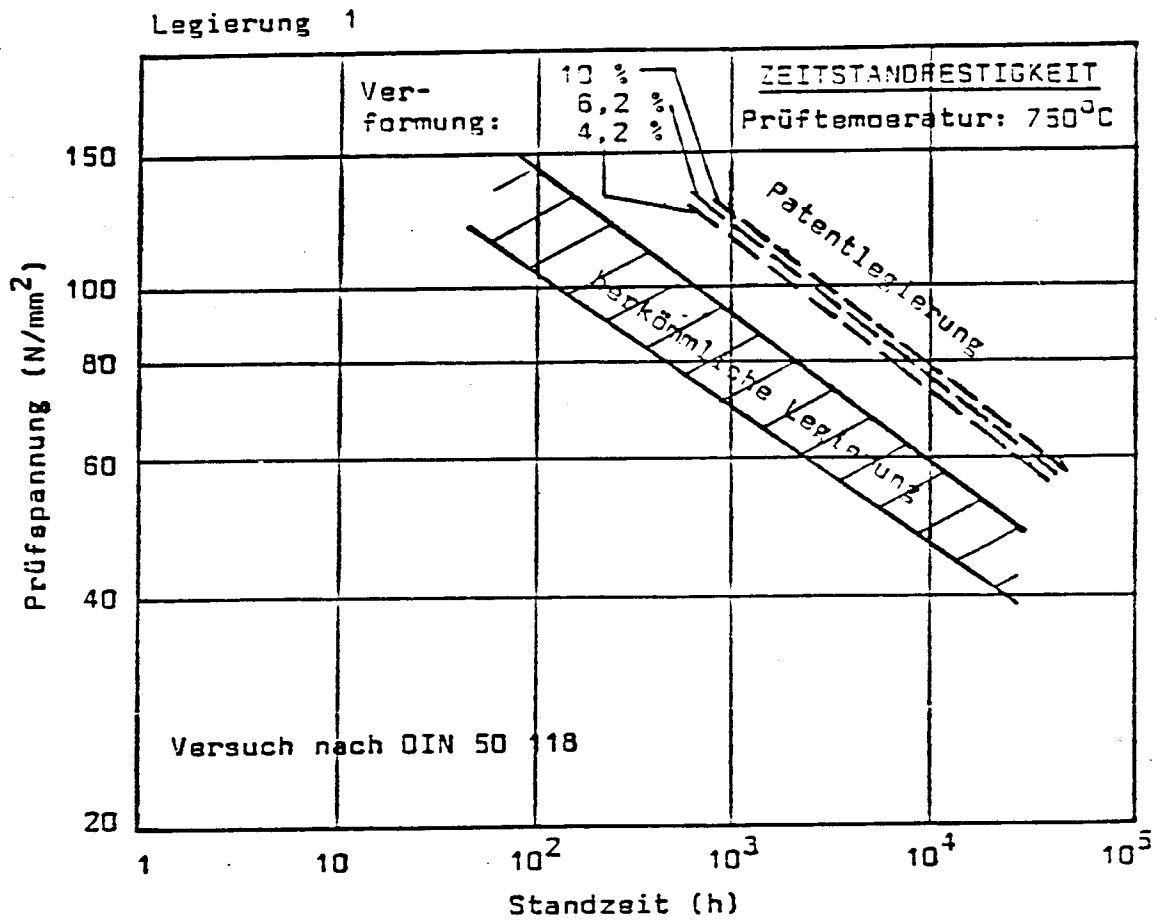


Fig. 1

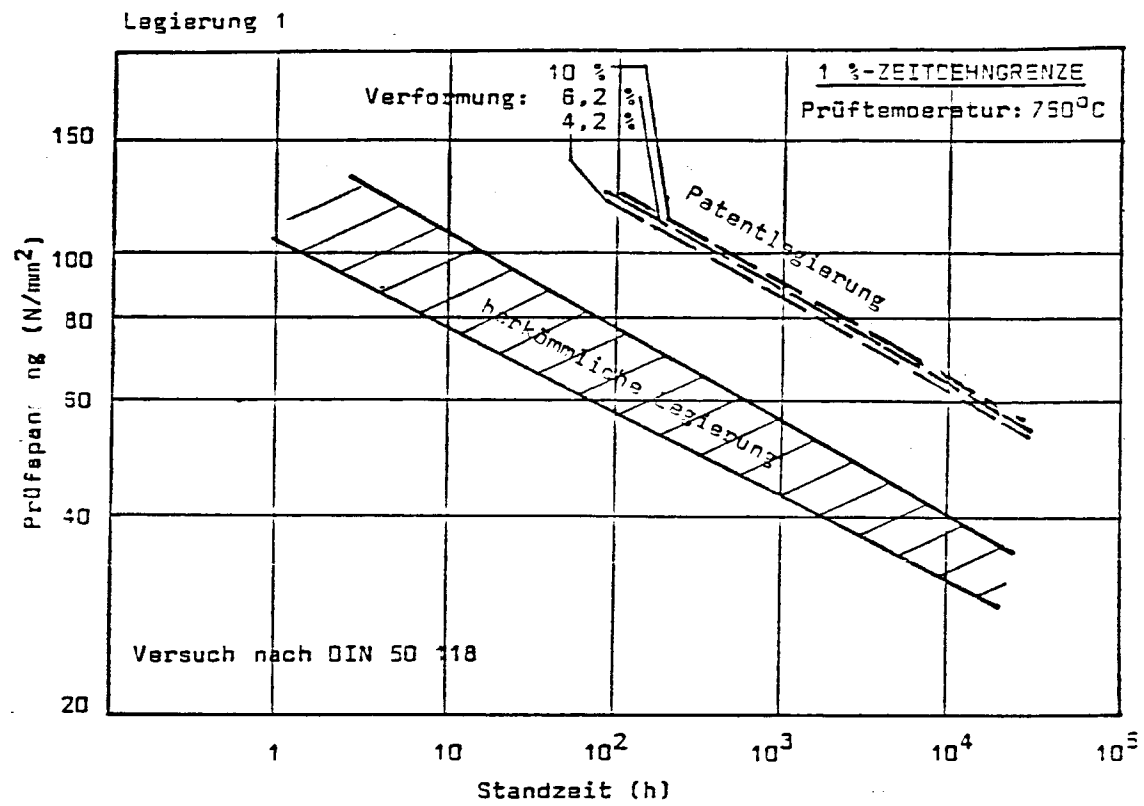


Fig. 2

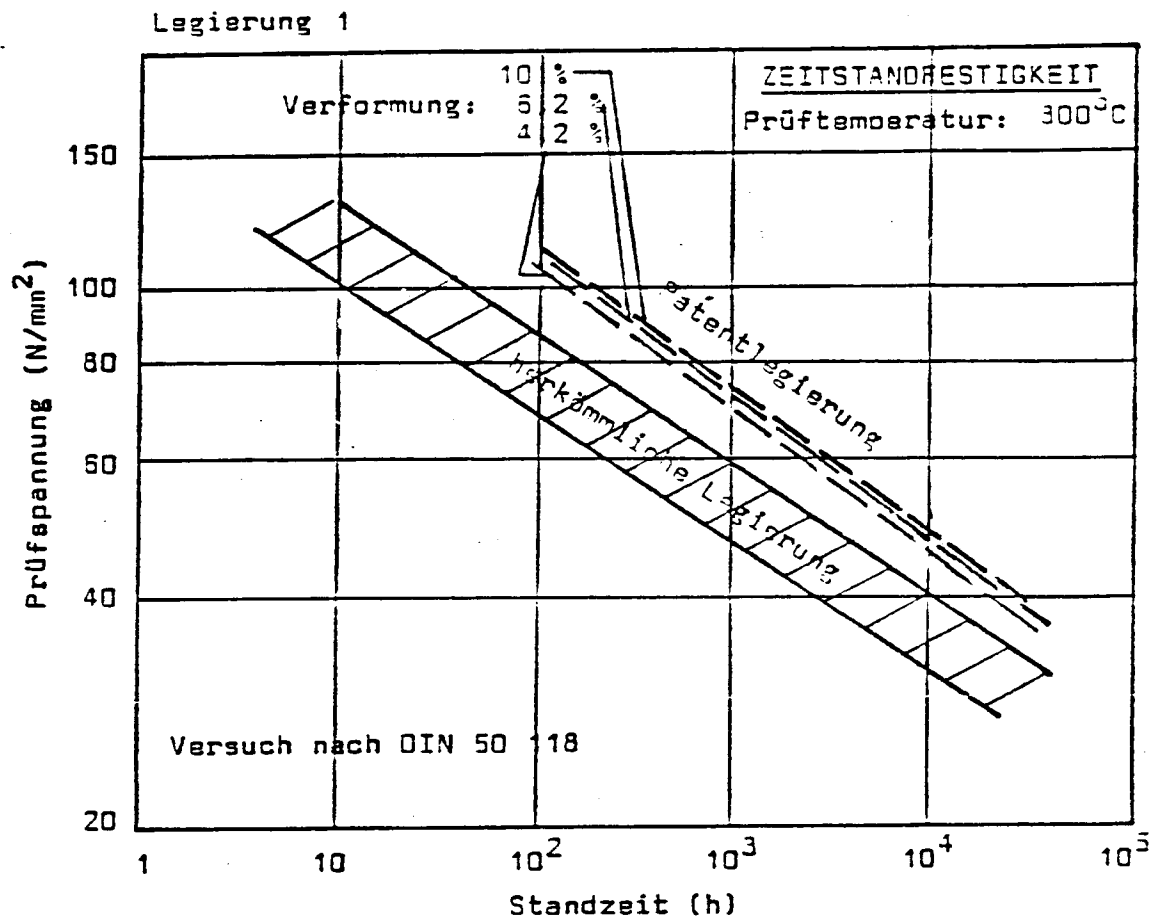


Fig. 3

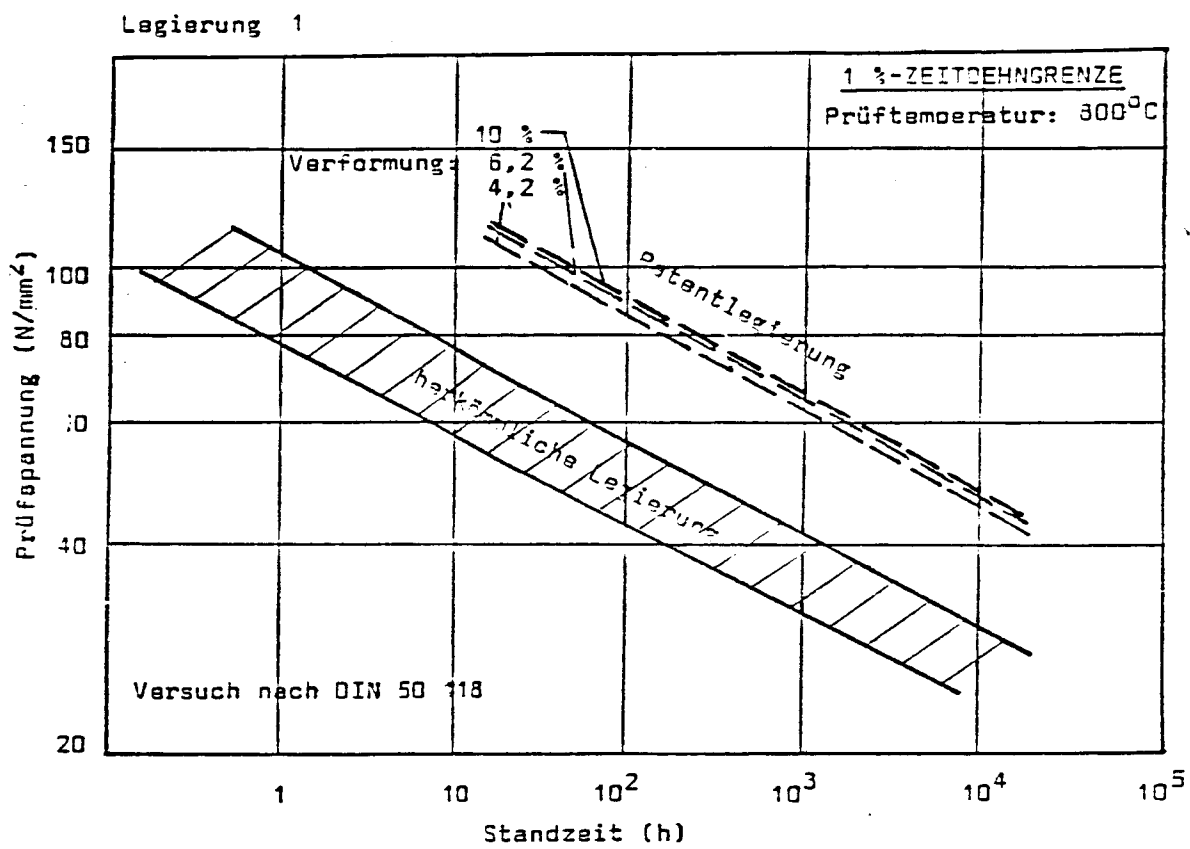


Fig. 4

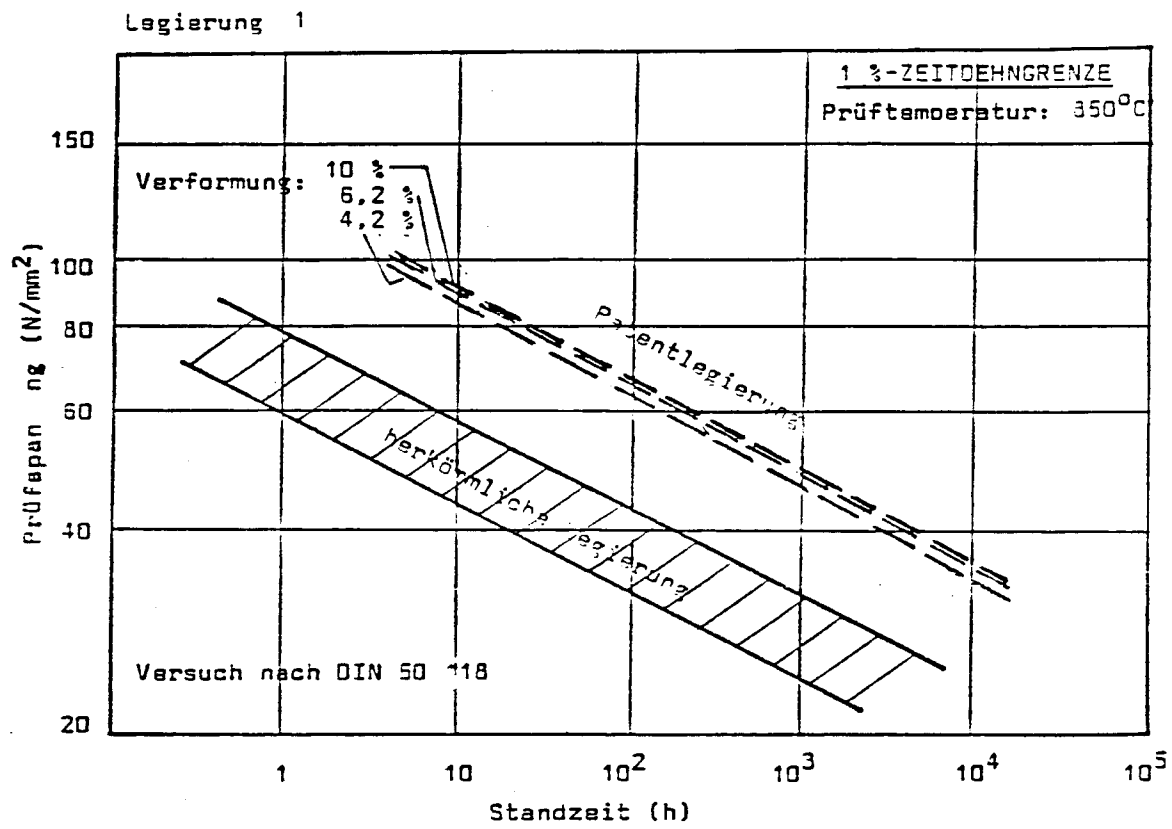


Fig. 5

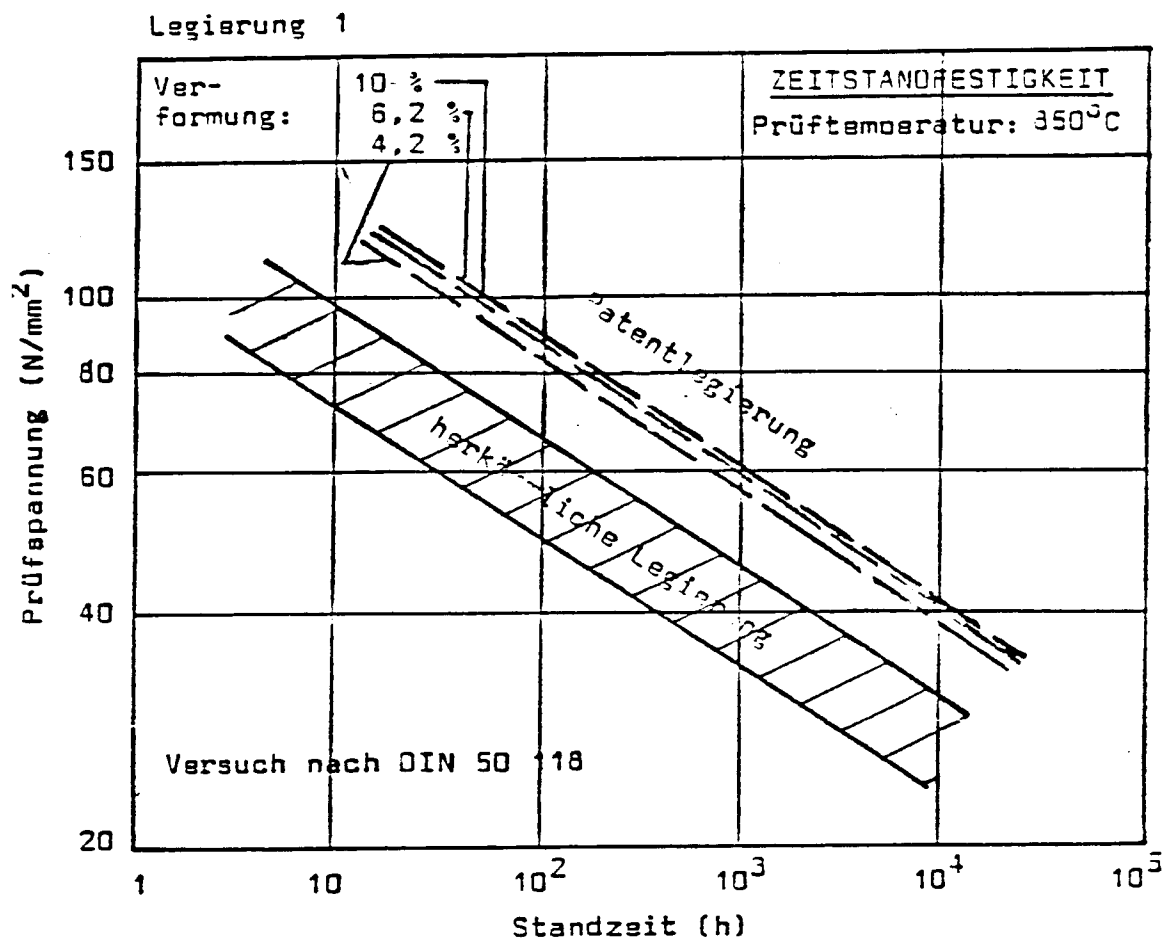


Fig. 6

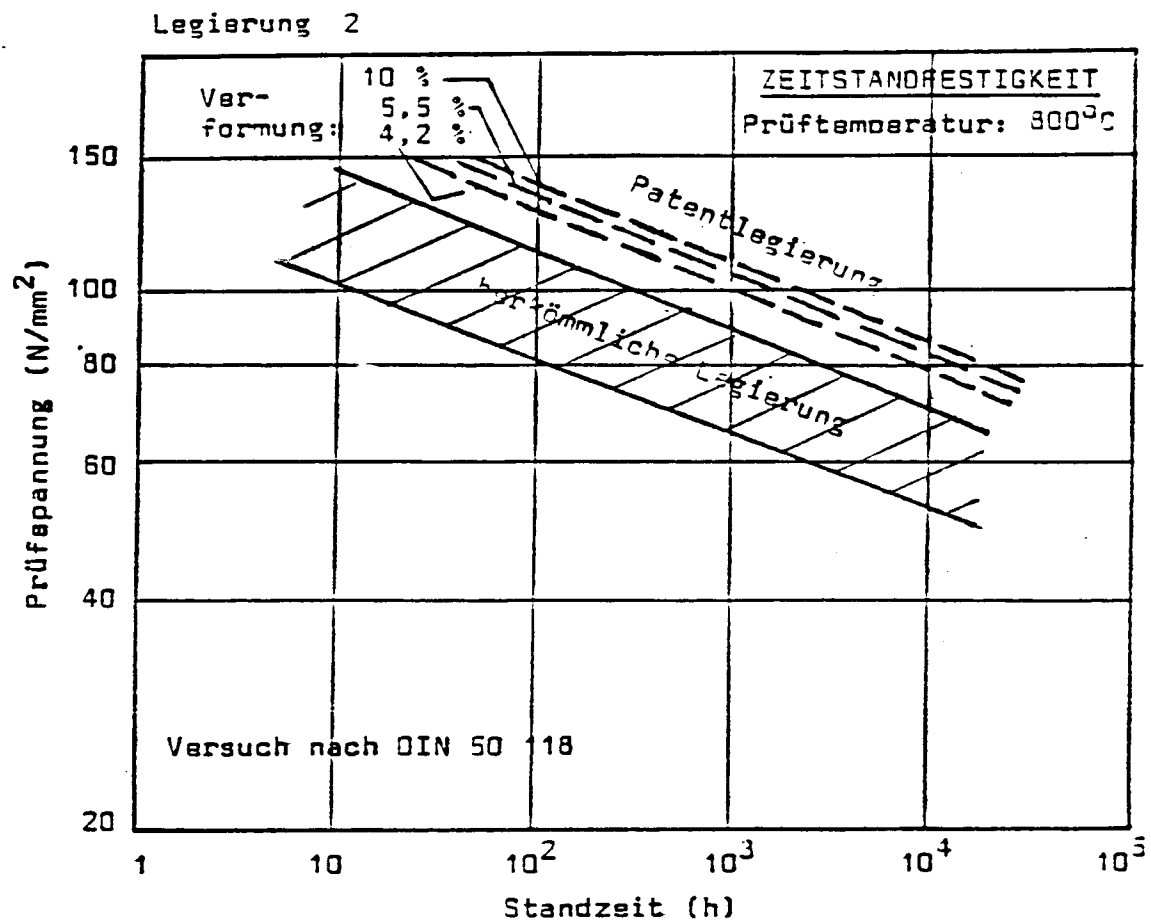


Fig. 7

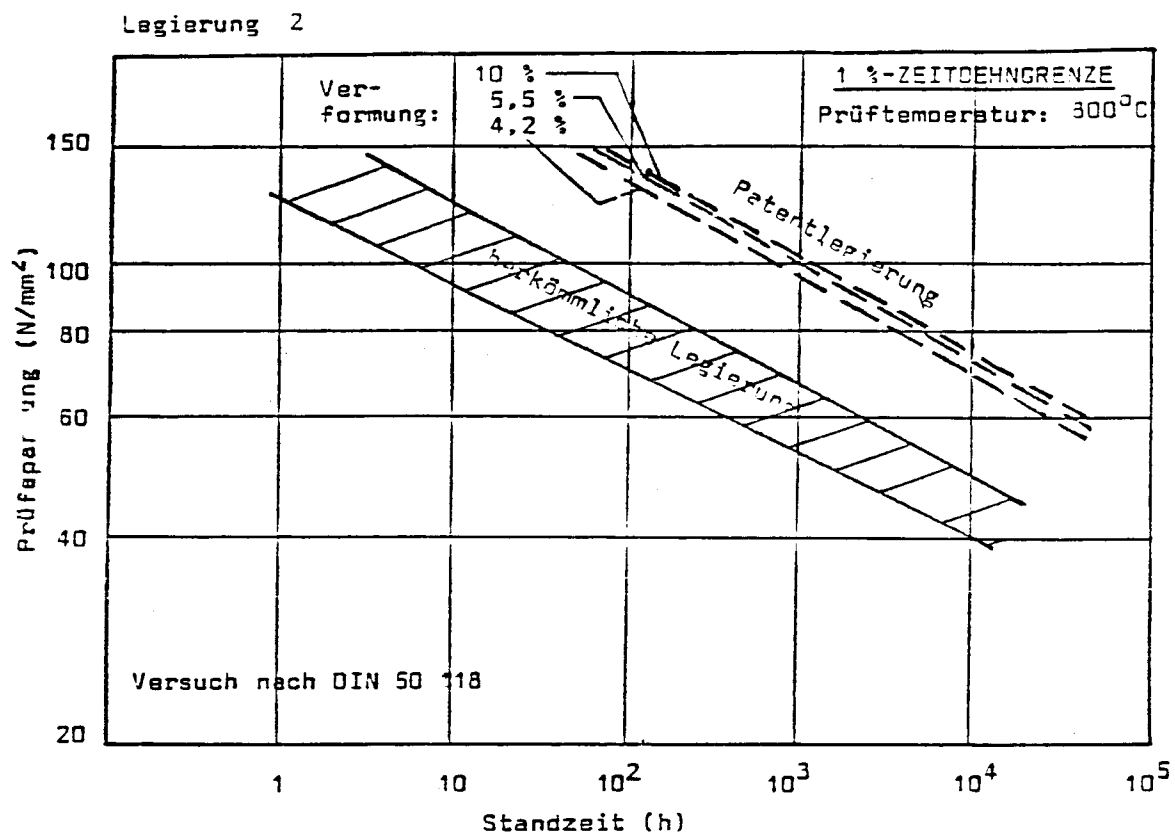


Fig. 8

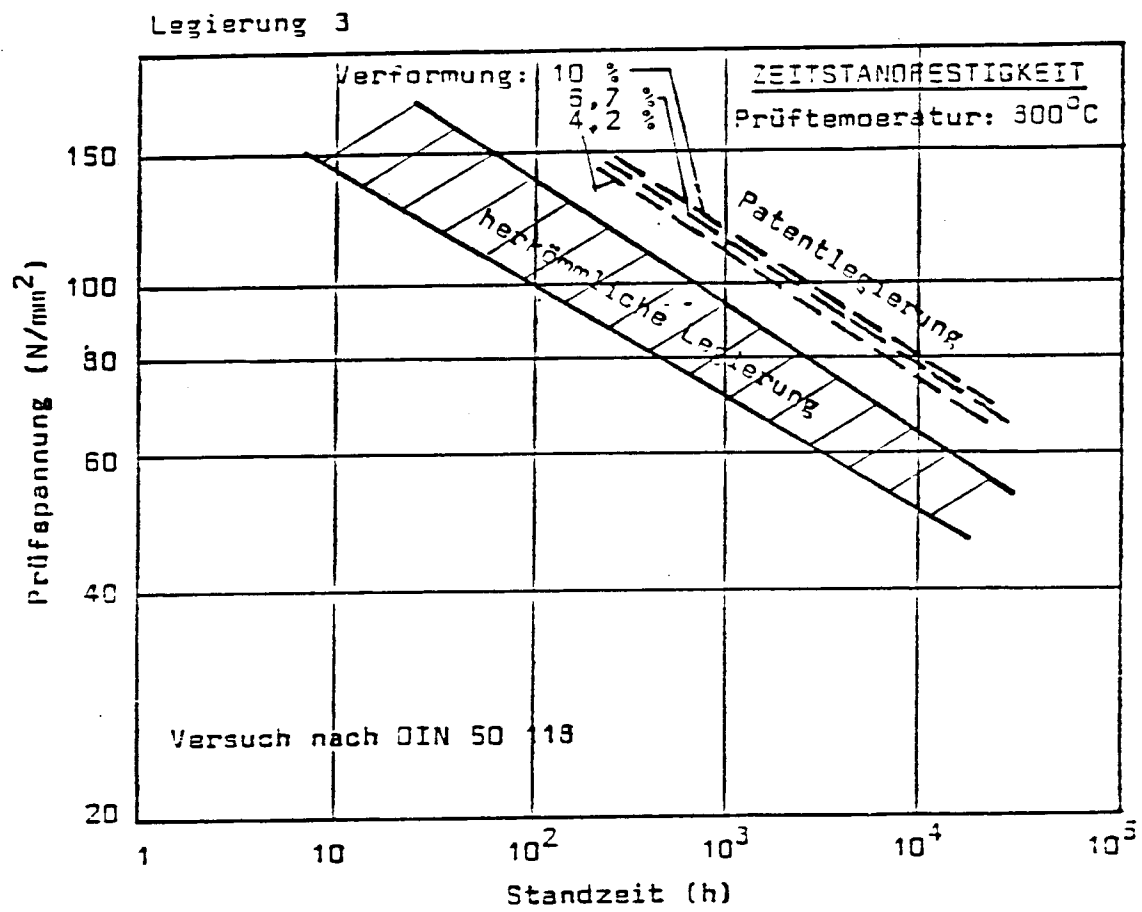


Fig. 9

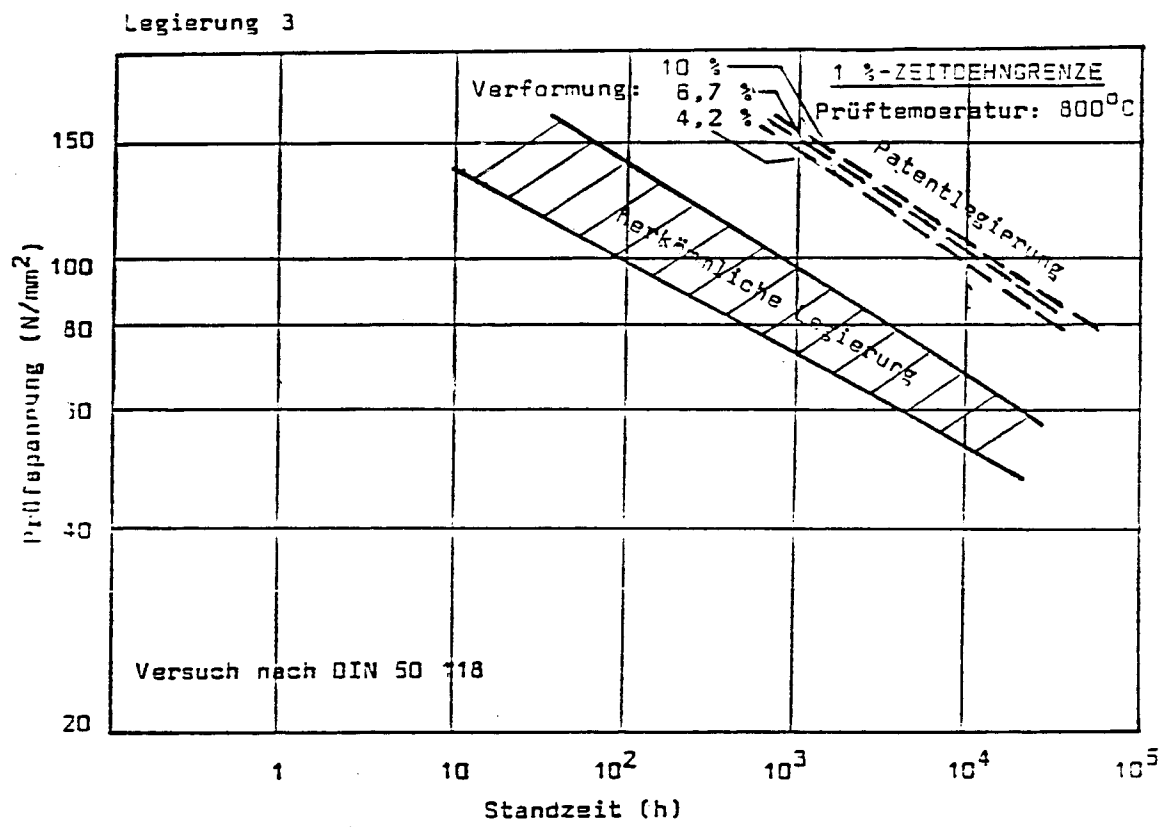
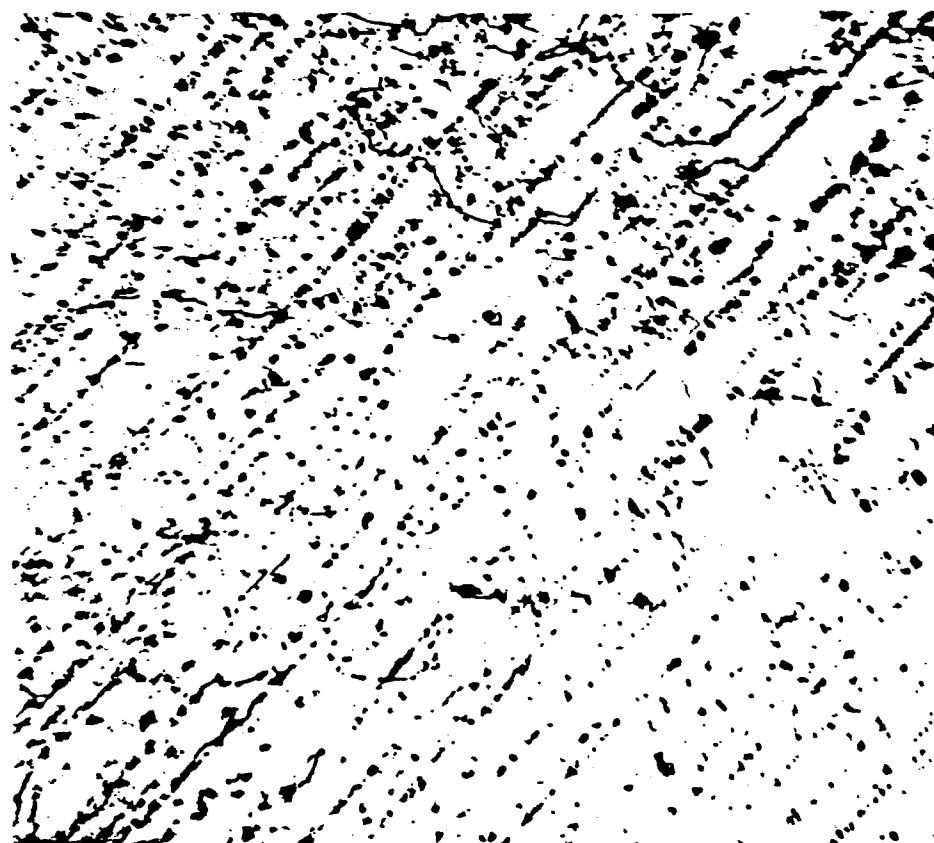


Fig. 10



1 μm

Zustand: 4,2 % kaltverformt + 800 °C 16^h/Lu

Fig. 11