

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Januar 2010 (28.01.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/009700 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22C 38/06 (2006.01) *C22C 38/52* (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01)

(74) Anwalt: MEISSNER, Peter, E.; MEISSNER & MEISSNER, Hohenzollerndamm 89, 14199 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/000953

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2009 (03.07.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 034 817.1 23. Juli 2008 (23.07.2008) DE
10 2009 031 576.4 30. Juni 2009 (30.06.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): V & M DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Rather Kreuzweg 106, 40472 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

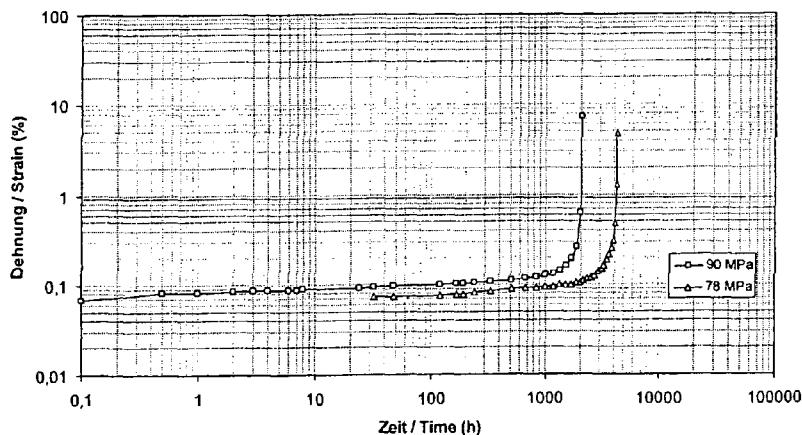
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Bernd [DE/DE]; Cromforder Allee 20, 40878 Ratingen (DE). KONRAD, Joachim [DE/DE]; Ellerbitweg 3, 40229 Düsseldorf (DE). SCHNEIDER, André [DE/DE]; Luisental 130, 41199 Mönchengladbach (DE). STALLY-BRASS, Charles [GB/DE]; Schwelmer Str. 15, 40235 Düsseldorf (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STEEL ALLOY FOR FERRITIC STEEL HAVING EXCELLENT CREEP STRENGTH AND OXIDATION RESISTANCE AT ELEVATED USAGE TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: STAHLLEGIERUNG FÜR EINEN FERRITISCHEN STAHL MIT AUSGEZEICHNETER ZEITSTANDFESTIGKEIT UND OXIDATIONSBESTÄNDIGKEIT BEI ERHÖHTEN EINSATZTEMPERATUREN



(57) Abstract: The invention relates to a steel alloy for steel that is ferritic at the usage temperature, having excellent creep strength and corrosion resistance, particularly at usage temperatures $\leq 750^{\circ}\text{C}$, having the following chemical composition (in wt. %): C $\leq 1.0\%$; Si $\leq 1.0\%$; Mn $\leq 1.0\%$; P max. 0.05%; S max. 0.01%; 2 \leq Al $\leq 12\%$; 3 \leq Cr $< 16\%$; 2 \leq Ni $\leq 10\%$ and/or 2 \leq Co $\leq 10\%$, where $2 \leq \text{Ni} + \text{Co} \leq [\% \text{Cr}] + 2,07x[\% \text{Al}] \geq 0.95x([\% \text{Ni}] + [\% \text{Co}])$; N max. 0.0200%; the remainder being iron with steel production-related impurities, with the optional addition of one or more elements of V, Ti, Ta, Zr and Nb; with the optional addition of one or both elements of Mo and W; with the optional addition of one or more elements of Hf, B, Se, Y, Te, Sb, La and Zr in the range of a cumulative content of $< 0.1\%$, with the proviso that the steel structure comprises uniformly distributed coherent precipitations based on a chromium-stabilized (Ni, Co)Al-B2 intermetallic order phase.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/009700 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft eine Stahllegierung für einen bei Einsatztemperatur ferritischen Stahl mit ausgezeichneter Zeitstandfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, insbesondere bei Einsatztemperaturen ≤ 750 °C, mit folgender chemischer Zusammensetzung (in Gew.-%): C $\leq 1,0$ %; Si $\leq 1,0$ %; Mn $\leq 1,0$ %; P max. 0,05 %; S max. 0,01 %; 2 \leq Al ≤ 12 %; 3 \leq Cr < 16 %; 2 \leq Ni ≤ 10 % und/oder 2 \leq CO ≤ 10 % mit $2 \leq$ NI+Co $\leq [\%Cr] + 2,07x[\%Al] \geq 0,95x([\%Ni] + [\%Co])$; N max. 0,0200 %; Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, mit optionaler Zugabe eines oder mehrerer Elemente von V, Ti, Ta, Zr und Nb; mit optionaler Zugabe eines oder beider Elemente von Mo und W; mit optionaler Zugabe eines oder mehrerer Elemente von Hf, B, Se, Y, Te, Sb, La und Zr im Bereich eines Summengehaltes von < 0,1 % mit der Maßgabe, dass das Stahlgefüge gleichmäßig verteilte kohärente Ausscheidungen auf Basis einer Chrom stabilisierten (Ni, Co)Al-B2 intermetallischen Ordnungsphase enthält.

Stahllegierung für einen ferritischen Stahl mit ausgezeichneter Zeitstandfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit bei erhöhten Einsatztemperaturen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Stahllegierung für einen ferritischen Stahl mit ausgezeichneter Zeitstandfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit bei erhöhten Einsatztemperaturen gemäß Patentanspruch 1.

Insbesondere betrifft die Erfindung nahtlose oder geschweißte Rohre aus dieser Stahllegierung, die z. B. als Wärmetauscherrohre in Erhitzern oder Kraftwerkskesseln in Temperaturbereichen von über 620°C bis etwa 750°C eingesetzt werden.

Hochtemperaturwerkstoffe mit hoher Zeitstandfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit für beispielsweise die Anwendung in Kraftwerken basieren im Allgemeinen entweder auf ferritischen, ferritisch/martensitischen oder austenitischen Eisenbasislegierungen oder auf Nickelbasislegierungen. Die spezifischen Anforderungen in den unteren Temperaturstufen der Wärmetauscherrohre bestehen insbesondere in einer geringen Wärmedehnung.

Austenitische Güten sind nicht einsetzbar, da ihre thermische Ausdehnung im beschriebenen Temperaturbereich zu hoch ist. Für die erhöhten Temperaturen im Kessel kommen die bislang verfügbaren ferritisch/martensitischen Werkstoffe auch nicht mehr in Frage, da bei ausreichender Korrosionsbeständigkeit deren Zeitstand- bzw. Warmfestigkeit nicht mehr genügt.

Eine hinreichende Eigenschaftskombination aus Korrosionsbeständigkeit und Warmfestigkeit bieten Nickelbasislegierungen mit Nickelgehalten von über 50 Gew.-%. Die Stähle sind dadurch extrem teuer und die Verarbeitung zu nahtlosen Rohren ist zudem recht problematisch.

Für Kraftwerkskessel-Komponenten mit geringeren Anforderungen an die thermische Ausdehnung werden bislang Rohre aus austenitischen Stählen eingesetzt. Von Nachteil sind hier die hohen Legierungskosten (Ni bis 30%), schlechte Verarbeitbarkeit und mangelnde Wärmeleitfähigkeit.

Chromreicher ferritischer Stahl ist im Vergleich zu austenitischem rostfreiem Stahl deutlich preisgünstiger und weist dazu noch einen höheren Wärmleitungskoeffizienten und einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten auf. Außerdem besitzt chromreicher ferritischer Stahl auch noch eine hohe Oxidationsbeständigkeit, die vorteilhaft für einen Heißdampfeinsatz, z. B. in Erhitzern oder Kesseln, ist.

Wenn sich jedoch Oxidfilme als Belag (Zunder oder Zunderschicht) ausbilden, können sich diese bei entsprechenden Kesseltemperatur- und/oder Kesseldruck-Veränderungen ablösen, in den Stahlrohren festsetzen und diese verstopfen.

Die Unterdrückung von Dampfoxidation ist daher neben der geforderten Zeitstandfestigkeit bzw. Warmfestigkeit eines der vordringlich zu lösenden Probleme.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades bei der Energieerzeugung in Kraftwerksanlagen besteht zunehmend die Anforderung, die Dampftemperatur auf über 620°C und auch den Dampfdruck im Kessel zu erhöhen.

Vom Markt werden daher ferritische Eisenbasislegierungen für Rohre bzw. Rohrleitungen gefordert, die auch bei höheren Einsatztemperaturen oberhalb von 620°C die benötigten Zeitstand- und Korrosionseigenschaften bieten. Beispielsweise sollten Zeitstandsfestigkeiten von 105 Stunden bei dieser Temperaturbeanspruchung für eine Last von 100 MPa ohne Bruch erreicht werden.

Stähle, die bis etwa 620°C bzw. 650°C Anwendungstemperatur zur Verfügung stehen, sind ferritisch/martensitische Stähle mit Cr-Gehalten von z. B. 8 bis 15%.

Entsprechende Stähle gehen beispielsweise aus den Schriften DE 199 41 411 A1, DE 692 04 123 T2, US 2006/0060270 A1, DE 601 10 861 T2 und DE 696 08 744 T2 hervor. Die dort offenbarten Legierungskonzepte weisen zumeist teure Legierungszusätze auf oder sind zudem für den Einsatz in Temperaturbereichen oberhalb 620°C nicht geeignet.

Konzepte, die auf inkohärenten MX oder M₂X-Ausscheidungen zur Steigerung der Kriechfestigkeit beruhen (DE 199 41 411 A1, DE 601 10 861 T2, US 2006/0060270 A1) haben mehrere Nachteile.

Die genannten Ausscheidungsphasen sind nicht in ausreichenden Volumenanteilen darstellbar, da eine Erhöhung des Gehalts der metallischen (z. B. Ti, Nb oder V) wie auch der nichtmetallischen Komponenten (C oder N) nicht nur zur Erhöhung des Phasenanteiles führt, sondern auch die Lösungstemperatur der Phase erhöht. Dadurch liegt die Entstehungstemperatur der Ausscheidungen oberhalb einer sinnvollen Wärmebehandlungstemperatur und zum Teil sogar über der Solidustemperatur der Legierung.

Da die Entstehungstemperatur der Ausscheidungen direkt mit ihrer Größe zusammenhängt, erhält man entweder einen relativ geringen Volumenanteil wirksamer Verstärkungsteilchen (<1%) oder aber einen hohen Volumenanteil grober Teilchen (>1µm), die wirkungslos hinsichtlich der Kriechfestigkeit bleiben. Die MX und M₂X-Teilchen scheiden sich bevorzugt im Korninneren aus. Es ist zu erwarten, dass bei Einsatztemperaturen >630°C der Einfluss des Korngrenzenkriechens im Verhältnis zum Versetzungskriechen ansteigt.

Eine Verarmung an Verstärkungsphasen an Korngrenzen ist daher als besonders kritisch zu betrachten.

Des Weiteren neigen die inkohärenten Ausscheidungen stärker zur Vergrößerung als kohärente, da zum Einen die Grenzflächenenergie als Triebkraft zur Grenzflächenminimierung höher ist als bei kohärenten Teilchen und zum Anderen leicht diffundierende Elemente wie C und N Bestandteil dieser Teilchen sind.

Andere bekannte Legierungskonzepte die intermetallische Phasen zur Steigerung der Kriechfestigkeit ferritischer oder martensitischer Stähle verwenden (DE 698 08 744 T2) basieren auf teuren Legierungsmitteln.

Für die Einstellung eines ausreichend hohen Volumenanteils intermetallischer Phasen mit der Struktur L10 oder L12 sind die extrem teuren und bislang nur in geringen Mengen verfügbaren Legierungselemente Pt und Pd in Gehalten um 1 Gew.-% notwendig.

Die in der WO 03/029505 beschriebene Legierung ist eine Weiterentwicklung der unter dem Namen Kanthal bekannten FeCrAl-Legierung, die z. B. für Heizelemente für Temperaturen

oberhalb von 1000°C eingesetzt wird. Diese Legierung weist einen hohen Chrom- und Aluminiumgehalt auf, um eine möglichst effiziente Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme zu gewährleisten.

Die Kombination von hohen Chrom- und Aluminiumgehalten führt dazu, dass diese Legierungen bei Chromgehalten oberhalb von 16% und Aluminiumgehalten oberhalb von 4% auch bei Temperaturen oberhalb von 750 °C voll ferritisch sind, also eine Austenit-Ferrit-Umwandlung allenfalls eingeschränkt möglich ist. Für den Einsatz im Kraftwerksbereich sind solche Stähle nicht geeignet, zudem verschlechtern Chromgehalte oberhalb von 16% das Verformungsvermögen bei typischen Verarbeitungstemperaturen beim Walzen von nahtlosen Rohren (900 – 1200 °C). Dieses verminderte Verformungsvermögen kann zur Bildung von Rissen beim Walzen führen. Dadurch sind solche Legierungen nicht zur Herstellung von Rohren und Blechen geeignet.

Die US 6,332,936 B1 beschreibt ausschließlich pulvermetallurgisch erzeugte intermetallische Legierungen zur Herstellung von Blechen auf der Basis des Systems Fe-Al und enthält die intermetallischen Phasen Fe₃Al, Fe₂Al₅, FeAl₃, FeAl, FeAlC, Fe₃AlC und Kombinationen dieser Phasen. Eine ungeordnete Phase, wie z. B. Ferrit, ist darin nicht enthalten. Die beschriebene FeAl-B₂-Phase findet in diesen Schriften ausschließlich als Matrix ihre Anwendung. Die pulvermetallurgische Herstellung einer derartigen intermetallischen Legierung ist für die großtechnische Herstellung von Rohren und Blechen ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine kostengünstige Stahllegierung für einen bei Einsatztemperatur ferritischen Stahl anzugeben, die auch bei Einsatztemperaturen bis ca. 750°C die genannten Anforderungen hinsichtlich Zeitstandfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit sicher erfüllt.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, aus dieser Stahllegierung hergestellte Werkstücke, wie z. B. warmgewalzte nahtlose oder geschweißte Rohre, Bleche, Gusswerkstücke oder Werkzeugstähle, bereitzustellen.

Die Hauptaufgabe wird mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen. Erfindungsgemäße Werkstücke werden durch Anspruch 7 bereitgestellt.

Nach der Lehre der Erfindung wird eine Stahllegierung mit folgender chemischer Zusammensetzung (in Gew.-%) vorgeschlagen:

C ≤ 1,0 %

Si ≤ 1,0 %

Mn ≤ 1,0 %

P max. 0,05 %

S max. 0,01 %

2 ≤ Al ≤ 12 %

2 ≤ Cr < 16 %

2 ≤ Ni ≤ 10 % und/oder

2 ≤ Co ≤ 10 %

mit

2 ≤ Ni+Co ≤ 15 % und

$$0,11x[\%Cr] + 2,07x[\%Al] \geq 0,95x([\%Ni] + [\%Co])$$

N max. 0,0200 %

Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen,

- mit optionaler Zugabe eines oder mehrerer Elemente von V, Ti, Ta, Zr und Nb,
- mit optionaler Zugabe eines oder beider Elemente von Mo und W
- mit optionaler Zugabe eines oder mehrere Elemente von Hf, B, Se, Y, Te, Sb, La und Zr im Bereich eines Summengehaltes von < 0,1 %

mit der Maßgabe, dass das Stahlgefüge gleichmäßig verteilte kohärente Ausscheidungen auf Basis einer Chrom stabilisierten (Ni,Co)Al-B2 intermetallischen Ordnungsphase enthält.

Das erfindungsgemäße Legierungskonzept unterscheidet sich grundsätzlich von den bekannten Legierungskonzepten. Die bei Einsatztemperatur bis etwa 750°C voll ferritische Legierung erhält ihre hervorragenden Zeitstand- und Korrosionseigenschaften gemäß dem neuen innovativen Ansatz durch kohärente fein verteilte Ausscheidungen von Nanopartikeln einer mittels Chrom stabilisierten (Ni,Co)Al-B2 intermetallischen Ordnungsphase.

Die Ausscheidungen sind kohärent zur ferritischen Matrix und gleichmäßig und fein im Gefüge verteilt sowohl im Korninneren als auch nahe an Körngrenzen.

Vorteile dieser Stahllegierung sind die deutlich geringeren Kosten und außerdem bewirken die kohärenten Ausscheidungen der intermetallischen (Ni,Co)Al-B2-Phase eine gegenüber bekannten Legierungskonzepten deutliche Steigerung der Zeitstandfestigkeit bei Temperaturen oberhalb 620°C und sogar oberhalb 650°C bis etwa 750°C.

Das dieser Erfindung zugrundeliegende Konzept verzichtet auf teure oder schwer verfügbare Elemente zur Erzeugung einer intermetallischen Verstärkungsphase. Die (Ni,Co)Al-Phase mit B2-Struktur benötigt deutlich geringere Ni- bzw. Co-Gehalte als verfügbare austenitische Stähle.

Die Besonderheit der B2-Phase im Fe-Cr-Al(Ni,Co)-System liegt in der ausgeprägten und über den Cr-Gehalt steuerbaren Mischungslücke für (Ni,Co)Al.

Damit kann über die Variation der Gehalte an Cr, Al und Ni bzw. Co gezielt ein hoher Volumenanteil bei Einsatztemperatur und eine prozesstechnisch sinnvolle Lösungstemperatur eingestellt werden.

Verschiedene Versuchsschmelzen (VS) sind in der nachfolgenden **Tabelle** aufgeführt.

B2-Phasengehalte im Stahl oberhalb von 8 mol% (VS2) sind ungünstig wegen der damit verbundenen Verringerung der Zähigkeit und der schlechteren mechanischen Bearbeitbarkeit des Stahls und sollten deshalb vermieden werden.

Aufgrund der Kohärenz der B2-Phase im ferritischen Kristallgitter kann außerdem eine sehr feine und gleichmäßige Verteilung der Ausscheidungen erzielt werden. Aufgrund der geringen Grenzflächenenergie ergibt sich eine geringe Triebkraft zur Vergrößerung (**Figur 1**).

	VS1	VS2	VS3
C	0,21	0,02	0,02
Si	0,187	0,23	0,2
Mn	0,168	0,05	0,05
P	0,025	0,02	0,02
S	0,006	0,002	0,002
Al	4,2	6,0	5,1
Cr	18,1	13,0	11
Ni	4,09	5,0	4
Ti	0,02	0,024	-
Nb	-	-	0,1
N	0,006	0,005	0,005
B	0,005	0,005	0,005
B2 bei 650°C	5,6 mol%	8,1 mol%	5,9 mol%
B2 sol	852°C	988°C	869°C

Tabelle: Versuchsschmelzen mit Angaben der chemischen Zusammensetzungen (in Gew.-%) und der thermodynamisch berechneten Werte für den molaren Anteil der B2-Phase sowie ihre Auflösungstemperatur (B2 sol)

Diese feine Verteilung der B2-Phase führt zu einer Steigerung der Kriechbeständigkeit und einer sehr niedrigen Kriechrate im Bereich des sekundären Kriechens (**Figur 2**).

In der B2-Phase konnten die Elemente Ni, Al und geringe Mengen Fe nachgewiesen werden. In der Matrix konnten Fe, Cr, Al und Si nachgewiesen werden. Der mittlere Teilchenradius der B2-NiAl-Phase liegt bei etwa 40 nm, der molare Phasenanteil bei etwa 5,6%.

Die Vergrößerung der Teilchen der B2-NiAl-Phase wurde mit Hilfe eines Programms zur Berechnung von Ausscheidungs- und Wachstumsverhalten von Phasen berechnet. Bei einer simulierten Auslagerung bei 650°C wird nach 100.000 h ein mittlerer Teilchenradius von 147 nm berechnet.

Damit liegt die Vergrößerung im Zeitraum üblicher Qualifizierungen deutlich unterhalb des als maximalem wirksamen mittleren Teilchenradius zu bezeichnenden Wert von ca. 500 nm.

Damit die B2-Phase bei Anwendungstemperaturen oberhalb 620°C bis etwa 750°C ausreichend stabilisiert werden kann, wird dem Stahl erfindungsgemäß Cr in Gehalten von 2 bis < 16 Gew.-% zulegiert.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erhält man durch die Einstellung eines Überschusses an Al im Verhältnis zu Ni bzw. Co (überstöchiometrisch zur Einstellung von NiAl bzw. CoAl) zudem eine weitere signifikante Steigerung des Oxidationswiderstandes.

Die Überschussanteile an Al werden dabei abhängig von den Cr-Gehalten zusätzlich zum stöchiometrischen Anteil der B2-(Ni,Co)Al-Bildung wie folgt festgelegt:

2% Cr: >8% Al,

5% Cr: >3% Al,

15,9% Cr: ≥2,5% Al,

bei Zwischenwerten des Cr gilt lineare Interpolation des Al-Überschussgehaltes.

Grundsätzlich sollte die Zusammensetzung so gewählt werden, dass bei der Anwendungstemperatur ein stabiles Gefüge aus ferritischer Struktur und der (Ni,Co)Al-B2-Phase als Hauptbestandteile gegeben ist.

Zur Gewährleistung der ferritischen Struktur bei Einsatztemperatur ist folgende Zusammensetzung in Gew.-% einzuhalten:

$$0,11x[\%Cr] + 2,07x[\%Al] \geq 0,95x([\%Ni] + [\%Co])$$

Wegen der hohen Grundhärte der erfindungsgemäßen Stahllegierung bei Raumtemperatur ist es zur Gewährleistung der mechanischen Bearbeitbarkeit und der mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Zähigkeit, vorteilhaft B2-Phasengehalte von < 8 mol.% einzustellen. Dies wird durch eine Begrenzung der Summe der Ni- und Co-Gehalte auf Werte $\leq 15\%$ erreicht.

Die Elemente Si und Mn können sowohl als nur im Rahmen stahlüblicher Begleitelemente vorhanden sein oder für eine zusätzliche Mischkristallhärtung in Gehalten von jeweils bis zu 1% zulegiert werden. Als günstig haben sich Gehalte von max. 0,4 % für Si und 0,5 % für Mn herausgestellt. Si dient der leichten Erhöhung der Warmfestigkeit. Falls diese im Vordergrund der Anwendung liegt, sind höhere Gehalte empfehlenswert. Mn wirkt sich in höheren Gehalten negativ auf das Dampfoxidationsverhalten aus. Besteht dieses Risiko nicht im Anwendungsfall, kann Mn als zusätzliches Element zur Steigerung der Festigkeit bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen verstärkt zulegiert werden.

Falls zur Desoxidation des Stahls kein zusätzliches Si zulegiert wird, erfolgt die Desoxidation über den bereits sehr hohen Gehalt an Al.

Der C-Gehalt ist für das vorliegende Legierungskonzept von untergeordneter Bedeutung, sollte aber einen Wert von 1,0 % nicht überschreiten. Als günstig haben sich maximale Gehalte von 0,5 % erwiesen. Gehalte oberhalb 1% erschweren die Verarbeitbarkeit und begünstigen die Entstehung von groben und damit schädlichen Sonderkarbiden. Bei C-Gehalten unterhalb 0,5 % ist die Entstehung der Sonderkarbide bereits stark vermindert. Abhängig von der Einsatztemperatur muss allerdings der C-Gehalt angepasst werden, um bei Anwendung ein starkes Ausscheiden und Wachstum dieser Sonderkarbide zu vermeiden.

Eine Verschlechterung der Verarbeitbarkeit wurde auch bei Cr-Gehalten oberhalb von 16% beobachtet, so dass der Cr-Gehalt erfindungsgemäß auf unter 16% begrenzt ist. Weiterhin wird durch Gehalte Cr-Gehalte über 16 % außerdem die Ferrit-Austenit-Phasenumwandlung behindert, die bei der erfindungsgemäßen Legierung oberhalb der Anwendungstemperatur

einsetzt. Diese Phasenumwandlung erlaubt in vorteilhafter Weise eine Modifikation des Gefüges und damit der mechanischen Eigenschaften. Zusätzlich kann durch die Zugabe von Cr, das bevorzugt in der ferritischen Phase gelöst ist, der Unterschied im Gitterparameter zwischen der ferritischen Phase und den B2-Ausscheidungen gesteuert werden. Co hingegen ist bevorzugt in der B2-Phase gelöst und gestattet es, den Gitterparameter dieser Phase zu steuern, so dass durch beide Effekte die Kinetik der Vergrößerung der Ausscheidung beeinflusst werden kann.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung wird zur Steigerung der Grundfestigkeit und Zähigkeit des Stahls eine homogene und feine Kornstruktur eingestellt, die über eine Mikrolegierung eines oder mehrere Elemente von V, Ti, Ta, Zr oder Nb erreicht wird, wobei der im Stahl vorhandene Kohlenstoff in Form feiner MX-Karbide abgebunden wird. Als günstig haben sich folgende maximalen Gehalte herausgestellt:

max. 0,3 % V,
max. 0,1 % Ti,
max. 1,0 % Ta,
max. 0,05 % Zr,
max. 0,2 % Nb

wobei sich als günstig ein maximaler Gesamtgehalt von 0,5 % herausgestellt hat.

Weitere Elemente, die in Frage kommen, um die Festigkeit/Zeitstandfestigkeit auf dem Wege der Mischkristallhärtung oder der Ausscheidung feiner intermetallischer Phasen zu erhöhen, sind Mo und W, die mit maximalen Gehalten von 1 % (Mo) bzw. 2 % (W) zulegiert werden können.

Wegen der unerwünschten Bildung von primären AlN sollte der N-Gehalt so gering wie möglich eingestellt werden und ist auf max. 0,0200 % zu begrenzen.

Darüber hinaus können vorteilhaft grenzflächenaktive Elemente zulegiert werden, um sowohl innere Grenzflächen, wie Korngrenzen und Phasengrenzen, wie auch die Grenzflächen zur schützenden Oxidschicht; gezielt zu beeinflussen. Dazu gehören die Elemente Hf, B, Y, Se, Te, Sb, La und Zr, die im Bereich des Summengehaltes von < 0,1 % zulegiert werden.

Wenngleich die Stahllegierung vorteilhaft z. B. für Wärmetauscherrohre im Kraftwerksbereich angewendet werden kann, ist der Einsatz jedoch nicht hierauf beschränkt. Neben der Herstellung von Rohren, die nahtlos warmgewalzt oder geschweißt sein können, ist diese Stahllegierung auch für die Herstellung von Blechen, Guss-, Schleudergussteilen oder

Werkzeugen zur mechanischen Bearbeitung (Werkzeugstähle) einsetzbar, wobei sich das Anwendungsgebiet über Druckbehälter; Kessel, Turbinen, Kernkraftwerke oder den chemischen Apparatebau, d. h. auf alle Bereiche mit entsprechenden Temperaturanforderungen und Korrosionsbeanspruchungen, erstreckt.

Auch wenn die erfindungsgemäße Stahllegierung wegen der hervorragenden Zeitstandfestigkeit und Oxidationseigenschaften besonders vorteilhaft oberhalb von 620°C bis etwa 750°C einsetzbar ist, so ist der Einsatz beispielsweise auch schon bei Temperaturen oberhalb 500°C vorteilhaft wenn es mehr auf die Festigkeit des Werkstoffs ankommt.

Erläuterungen zu den Figuren

In Fig. 1 ist dargestellt ein Bild der Mikrostruktur, erzeugt mittels STEM, sowie die mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Matrix und der B2-Phase von VS1.

In Fig. 2 sind dargestellt die Ergebnisse von isothermen Kriechversuchen bei 650 Grad Celsius und konstanter Spannung an Proben der Laborschmelze VS3.

Patentansprüche

1. Stahllegierung für einen bei Einsatztemperatur ferritischen Stahl mit ausgezeichneter Zeitstandfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, insbesondere bei Einsatztemperaturen $\leq 750^{\circ}\text{C}$, mit folgender chemischer Zusammensetzung (in Gew.-%):

C $\leq 1,0\%$

Si $\leq 1,0\%$

Mn $\leq 1,0\%$

P max. 0,05 %

S max. 0,01 %

2 $\leq \text{Al} \leq 12\%$

3 $\leq \text{Cr} < 16\%$

2 $\leq \text{Ni} \leq 10\%$ und/oder

2 $\leq \text{Co} \leq 10\%$

mit

2 $\leq \text{Ni+Co} \leq 15\%$ und

$0,11x[\% \text{Cr}] + 2,07x[\% \text{Al}] \geq 0,95x([\% \text{Ni}] + [\% \text{Co}])$

N max. 0,0200 %

Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen,

- mit optionaler Zugabe eines oder mehrerer Elemente von V, Ti, Ta, Zr und Nb,
- mit optionaler Zugabe eines oder beider Elemente von Mo und W
- mit optionaler Zugabe eines oder mehrere Elemente von Hf, B, Se, Y, Te, Sb, La und Zr im Bereich eines Summengehaltes von $< 0,1\%$

mit der Maßgabe, dass das Stahlgefüge gleichmäßig verteilte kohärente Ausscheidungen auf Basis einer Chrom stabilisierten (Ni,Co)Al-B2 intermetallischen Ordnungsphase enthält.

2. Stahllegierung nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikelgröße der Ausscheidungen im Mittel kleiner als 500 nm ist.

3. Stahllegierung nach Anspruch 2
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikelgröße der Ausscheidungen im Mittel kleiner als 50 nm ist.
4. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 - 3
dadurch gekennzeichnet,
dass die optional zulegierten Elemente folgende Gehalte aufweisen:
max. 0,3 % V,
max. 0,1 % Ti,
max. 1,0 % Ta,
max. 0,05 % Zr,
max. 0,2 % Nb,
max. 1,0 % Mo,
max. 2,0 % W
5. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 - 4
dadurch gekennzeichnet,
dass der C-Gehalt max. 0,5 %, der Si-Gehalt max. 0,4 % und der Mn-Gehalt max. 0,5 % beträgt.
6. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 - 5
dadurch gekennzeichnet,
dass der maximale Anteil der B2-Phase im Stahl 8 mol.% beträgt.
7. Nahtloses oder geschweißtes Stahlrohr, Stahlblech oder durch Gießen hergestelltes Werkstück oder Werkzeugstahl mit ausgezeichneter Zeitstandfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit insbesondere bei Einsatztemperaturen $\leq 750^{\circ}\text{C}$, hergestellt aus einer Stahllegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.

1 / 2

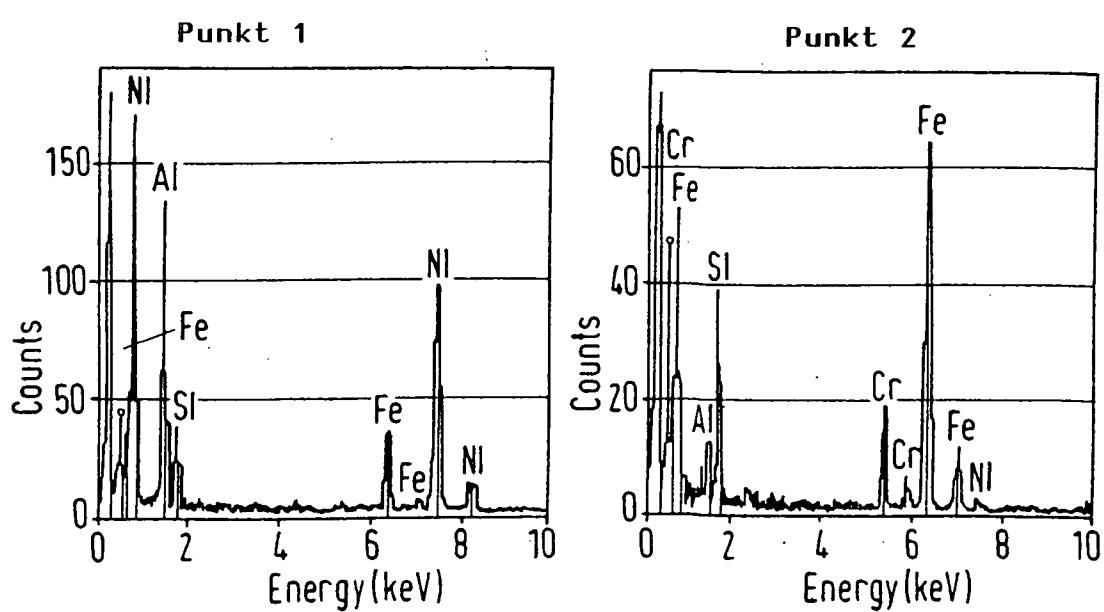
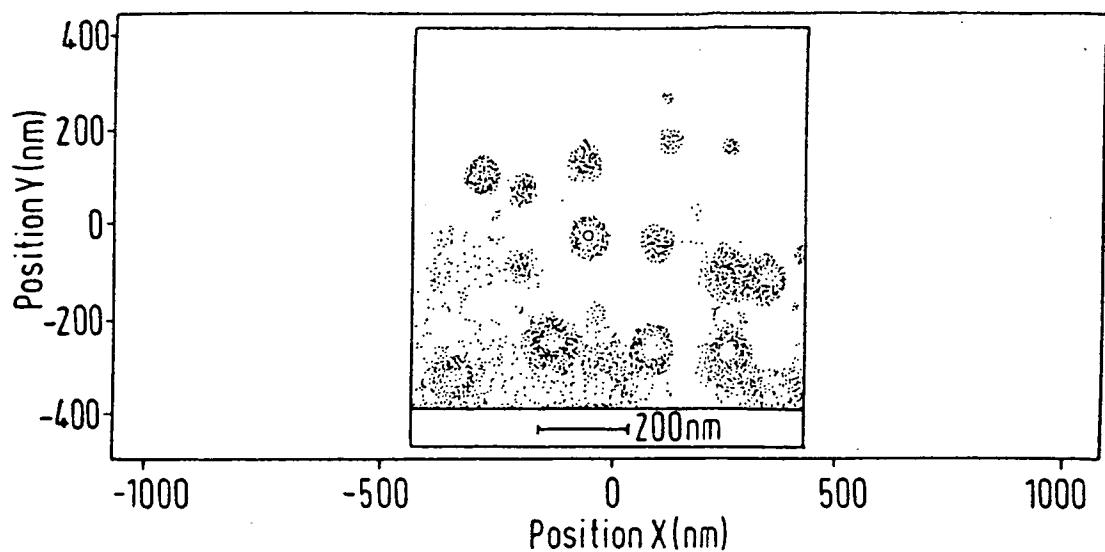


Fig. 1

ERSATZBLATT (REGEL 26)

2 / 2

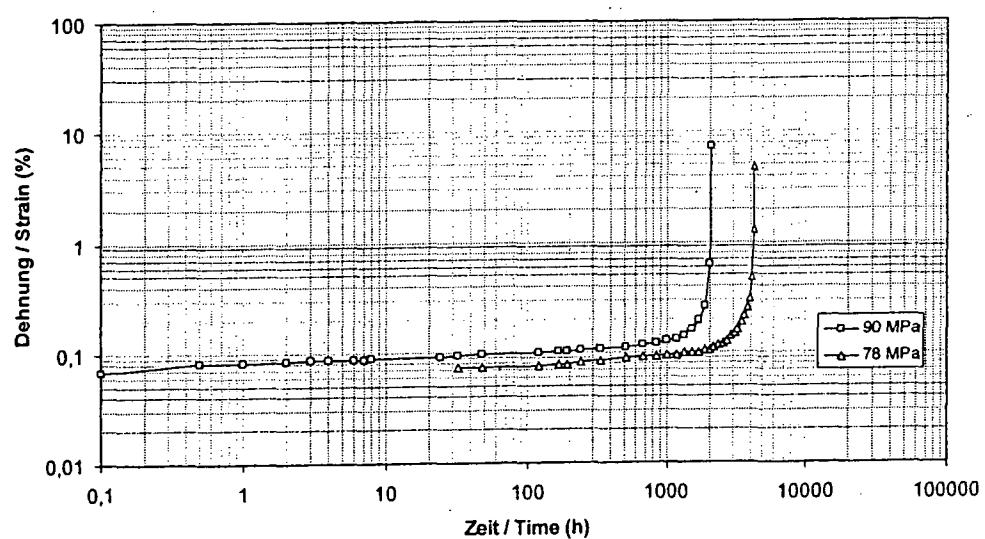


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2009/000953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C38/06 C22C38/40 C22C38/52

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>STALLYBRASS C ET AL: "Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS:PROPERTIES, MICROSTRUCTURE & PROCESSING, LAUSANNE, CH, vol. 387-389, 15 December 2004 (2004-12-15), pages 985-990, XP004664336 ISSN: 0921-5093 abstract; examples 7,8; table 1 paragraph [03.1]</p> <p>-----</p> <p>JP 03 236449 A (SUMITOMO METAL IND) 22 October 1991 (1991-10-22) abstract; examples F,P,Q; table 1</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-7
A		1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

04/11/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Catana, Cosmin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/DE2009/000953

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STALLYBRASS C ET AL: "The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys" INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 13, no. 12, 1 December 2005 (2005-12-01), pages 1263-1268, XP004989700 ISSN: 0966-9795 abstract; table 1 -----	1-7
A	US 2002/124913 A1 (UEHARA TOSHIHIRO [JP] ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) table 1 -----	1-7
A	WO 03/029505 A (SANDVIK AB [SE]) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application page 5, line 7 - page 7, line 3; table 1 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2009/000953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 3236449	A 22-10-1991	NONE		
US 2002124913	A1 12-09-2002	DE 10159408 A1		06-06-2002
WO 03029505	A 10-04-2003	BR 0213084 A		13-10-2004
		CN 1599803 A		23-03-2005
		EP 1438440 A1		21-07-2004
		JP 2005504176 T		10-02-2005
		SE 520617 C2		29-07-2003
		SE 0103310 A		03-04-2003
		US 2003086809 A1		08-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2009/000953

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22C38/06 C22C38/40 C22C38/52

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22C

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>STALLYBRASS C ET AL: "Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS: PROPERTIES, MICROSTRUCTURE & PROCESSING, LAUSANNE, CH, Bd. 387-389, 15. Dezember 2004 (2004-12-15), Seiten 985-990, XP004664336 ISSN: 0921-5093 Zusammenfassung; Beispiele 7,8; Tabelle 1 Absatz [03.1]</p> <p>-----</p> <p>JP 03 236449 A (SUMITOMO METAL IND) 22. Oktober 1991 (1991-10-22) Zusammenfassung; Beispiele F,P,Q; Tabelle 1</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-7
A		1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2009	04/11/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Catana, Cosmin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2009/000953

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>STALLYBRASS C ET AL: "The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys" INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 13, Nr. 12, 1. Dezember 2005 (2005-12-01), Seiten 1263-1268, XP004989700 ISSN: 0966-9795 Zusammenfassung; Tabelle 1</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>US 2002/124913 A1 (UEHARA TOSHIHIRO [JP] ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) Tabelle 1</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>WO 03/029505 A (SANDVIK AB [SE]) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 7 – Seite 7, Zeile 3; Tabelle 1</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2009/000953

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 3236449	A 22-10-1991	KEINE	
US 2002124913	A1 12-09-2002	DE 10159408 A1	06-06-2002
WO 03029505	A 10-04-2003	BR 0213084 A CN 1599803 A EP 1438440 A1 JP 2005504176 T SE 520617 C2 SE 0103310 A US 2003086809 A1	13-10-2004 23-03-2005 21-07-2004 10-02-2005 29-07-2003 03-04-2003 08-05-2003