

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 761 826 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.⁶: **C21D 8/10**, C22C 38/18,
C22C 19/05, C22F 1/10

(21) Anmeldenummer: **96202345.3**

(22) Anmeldetag: **23.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT SE

(72) Erfinder: **Sporer, Dieter, Dr.**
6675 Tannheim (AT)

(30) Priorität: **28.08.1995 AT 457/95**

(74) Vertreter: **Lohnert, Wolfgang, Dr.**
Plansee Aktiengesellschaft
6600 Reutte (AT)

(71) Anmelder: **PLANSEE Aktiengesellschaft**
6600 Reutte, Tirol (AT)

(54) **Eisen modifizierte Phosphorbronze**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre aus Werkstoffen, die durch mechanische Umformung in Kombination mit einer rekristallisierenden Wärmebehandlung ein stark gestrecktes Grobkorngefüge ausbilden, wie beispielsweise dispersionsverfestigte Legierungen auf Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis. Erfindungsgemäß wird ein napf- oder büchsenförmiges Ausgangsteil in unrekristallisiertem Zustand durch Drückwalzen nach DIN 8583, T2 mit einem Umformgrad von mindestens 30 % in die gewünschte Rohrform gebracht. Durch eine Zwischenglühung zwischen einzelnen Verformungsschritten oder durch eine Endglühung nach Abschluß der Verformung wird der Werkstoff grobkörnig rekristallisiert.

EP 0 761 826 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre aus Werkstoffen, die durch mechanische Umformung in Kombination mit einer rekristallisierenden Wärmebehandlung ein stark gestrecktes Grobkorngefüge ausbilden.

Derartige Werkstoffe sind dispersionsverfestigte Metalle, Metallegierungen oder intermetallische Phasen, die aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen, insbesondere für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte Bauteile verwendet werden. Eine wichtige Gruppe dieser Werkstoffe sind die sogenannten ODS-Superlegierungen auf Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis, bei denen als Dispersoide Oxidteilchen verwendet werden. Die ODS-Superlegierungen erweitern das Temperatureinsatzgebiet von hitzebeständigen Werkstoffen bis auf etwa 1350°C.

Allen diesen Werkstoffen ist gemeinsam, daß sie ihre guten Hochtemperatureigenschaften, insbesondere ihre gute Kriechfestigkeit, durch die Ausbildung eines langgestreckten Grobkorngefüges erreichen. Zur Ausbildung dieses Grobkorngefüges müssen die Werkstoffe mit einem hohen Umformgrad mechanisch umgeformt werden und einer anschließenden Glühbehandlung zur Rekristallisation unterzogen werden. Durch diese direktionale Rekristallisation zeigen die Werkstoffe je nach Legierung und Herstellungsart eine ziemlich ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, beispielsweise der Hochtemperatur-Kriechfestigkeit. Die besten Festigkeitseigenschaften werden immer in Richtung der Hauptumformrichtung, also parallel zur Gefügestreckung, beobachtet. In den Richtungen orthogonal zu dieser Hauptumformrichtung zeigen bisher auch diese Werkstoffe nur vergleichsweise ungünstige Festigkeitswerte bei hohen Temperaturen.

Bei innendruckbeaufschlagten Rohren liegt die größte mechanische Beanspruchung in Umfangsrichtung vor. Die Materialspannungen in Umfangsrichtung sind doppelt so hoch wie jene in Rohrlängsrichtung. Für innendruckführende Rohre, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind, bieten sich daher die genannten Werkstoffe mit einem gestreckten Grobkorngefüge dann an, wenn dabei sichergestellt ist, daß die hohe Gefügestreckung in Rohrumfangsrichtung eingestellt wird, um das Warmfestigkeitspotential dieser Werkstoffe voll auszunützen.

Bisher wurden nahtlose Rohre aus den genannten Werkstoffen beispielsweise durch Tieflochbohren aus Stangenmaterial oder durch Warmstrangpressen mit oder ohne anschließendes Kaltreduzieren, wie etwa das Rohrziehen oder Rohrpilgerschrittwalzen hergestellt. Der Nachteil dieser Verfahren liegt jedoch darin, daß die Hauptumformrichtung in axialer Richtung des Rohres liegt und damit auch die starke Gefügestreckung bzw. Gefügeorientierung in dieser Richtung liegt, was mit einer relativ geringen Festigkeit in der am höch-

sten beanspruchten Rohrumfangsrichtung verbunden ist.

In "Development of Ferritic ODS Tubes for Heat Exchangers Operating Above 1100°C", B. Kazimierzak, J. M. Prignon et al., "Structural Applications of Mechanical Alloying", ASM, Ohio (1990), Seiten 137 - 145 wird ein Heißstrangpreßverfahren zur Herstellung von nahtlosen Rohren aus ODS-Werkstoffen beschrieben, die die gewünschte hochgestreckte Gefügestruktur in Rohrumfangsrichtung zeigen.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß dessen erfolgreiche Anwendung von einer Vielzahl von Parametern abhängt. Der Prozeß, vor allem die Temperaturführung, muß in sehr engen Grenzen kontrolliert werden, um die Kornstreckung in Umfangsrichtung in reproduzierbarer Weise zu erhalten. Dadurch wird das Verfahren aufwendig und teuer.

Darüberhinaus schränkt das Verfahren die erzeugbaren Rohrformate über die maximal zur Verfügung stehenden Preßkräfte industrieller Strangpressen sowohl nach oben als auch nach unten stark ein. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens liegt aber darin, daß nur relativ dickwandige Rohre hergestellt werden können, was aus Wärmeleitungsgründen für Rohre in Rohrbündel-Wärmetauschern oder einfach aus Gründen des erhöhten Materialaufwandes trotz optimierter Gefügestruktur häufig keine technisch oder wirtschaftlich befriedigende Rohrfertigung erlaubt.

Heute lassen sich über das Heißstrangpreßverfahren mit oder ohne nachgeschaltete Kaltverarbeitungsverfahren Rohre mit Außendurchmessern zwischen 25 und 40 mm bei Wandstärken zwischen 2,5 und 5 mm herstellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung nahtloser Rohre, bei denen ein stark gestrecktes Gefüge in Rohrumfangsrichtung orientiert ist, das auf einfache Weise eine gute Reproduzierbarkeit dieser Gefügestrukturen gewährleistet und mit dem auch dünnwandige Rohre mit Wandstärken unterhalb von 2,5 mm über einen großen Durchmesserbereich hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein napf- oder büchsenförmiges Ausgangsteil in unrekristallisiertem Zustand durch Drückwalzen nach DIN 8583, T2 mit einem Umformgrad von mindestens 30 % in die gewünschte Rohrform gebracht wird und der Werkstoff durch eine Zwischenglühung zwischen einzelnen Verformungsschritten oder durch eine Endglüfung nach Abschluß der Umformung grobkörnig rekristallisiert wird.

Erfindungsgemäß wird das napf- oder rohrförmige Ausgangsteil auf einer konventionellen Drückmaschine auf einen Dorn aufgebracht und mittels einer oder vorzugsweise mehrerer Drückrollen in einem oder mehreren Überläufen im Außendurchmesser reduziert. Dadurch wird die Wandstärke verringert und gleichzeitig die Länge des Ausgangsnapfes bzw. der Ausgangsbüchse erhöht, wodurch ein rohrförmiger Körper

entsteht. Auf diese Art und Weise sind Rohre mit Wandstärken zwischen 0,3 und 2,5 mm und Durchmessern im Bereich von 20 bis 450 mm herstellbar.

Die Kinematik des Zylinder-Drückwalzprozesses ist derart, daß der Materialfluß während der Umformung fast ausschließlich in axialer Richtung erfolgt. Um Teile mit möglichst maßgenauem Innendurchmesser zu erhalten muß der tangentielle Materialfluß (Materialfluß in Rohrumfangsrichtung) durch Abstimmung der Abmessungen des Ausgangsteiles auf die verwendeten Drückwalzen und die Anzahl der Überläufe auf ein Minimum reduziert werden.

Für den Fachmann völlig überraschend war es, daß es trotz der Tatsache, daß der Materialfluß beim Zylinder-Drückwalzen hauptsächlich in axialer Richtung erfolgt, die Rohre die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, nach der Rekristallisationsglühung ein hochgestrecktes Grobkorngefüge aufweisen, das in Rohrumfangsrichtung verläuft. Dies wird durch einfache Anwendung des Zylinder-Drückwalzens innerhalb der bekannten Verfahrensgrenzen ohne Anwendung zusätzlicher oder ohne aufwendige Optimierung einzelner Verfahrensparameter erreicht, sodaß eine gute Reproduzierbarkeit der Rohre durch das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet darüber hinaus den Vorteil, daß hohe Querschnittsreduktionen pro Drückwalzdurchgang sowie auch hohe Gesamtquerschnittsabnahmen ohne Anwärmung und ohne Zwischenglühungsschritte erreicht werden können. Dies war insbesondere bei Anwendung des Verfahrens bei ferritischen ODS-Werkstoffen nicht zu erwarten, da diese Werkstoffe ein spröde-duktil Übergangsverhalten zeigen, sodaß derartige Werkstoffe für die Umformung normalerweise stets auf mindestens 60 - 100° vorgewärmt werden müssen, um nach der Umformung mit Sicherheit rißfreie Teile zu ergeben. Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren praktisch bei allen Werkstoffen bei Raumtemperatur angewandt werden kann, ohne daß Werkstück und Drückdorn aufwendig vorgewärmt werden müssen, ergibt sich eine wirtschaftliche Herstellung und ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Rohre. Die gute Reproduzierbarkeit betrifft dabei sowohl die gute Maßhaltigkeit als auch die metallurgische Qualität im Hinblick auf das in Rohrumfangsrichtung gestreckte Grobkorngefüge nach der Rekristallisationsglühung.

Neben der Rekristallisationsglühung können zwischen einzelnen Verformungsschritten auch Zwischenglühungen in Form von Entspannungs- bzw. Erholungsglühungen eingelegt werden.

Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren auf Werkstoffe in Form von Metallen, Metallegierungen oder intermetallischen Phasen anwendbar, die mit Oxid- und/oder Nitrid- und/oder Karbidteilchen verfestigt sind.

Als verfestigende Teilchen haben sich insbesondere die Oxide eines oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Yttrium, Aluminium, Lanthan, Cer und Zirkon

bewährt.

Eine Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Werkstoffes ist es, die verfestigenden Teilchen im Werkstoff derart auszubilden, daß zum Werkstoff reaktive metallische Zusätze zugegeben werden, die während der Verarbeitung des Werkstoffes und/oder während einer Wärmebehandlung in die entsprechenden Oxid-, Nitrid- oder Karbidteilchen umgewandelt werden.

Als Metallegierungen haben sich insbesondere solche auf der Basis von Eisen, Nickel oder Kobalt bewährt.

Als Eisenbasislegierungen haben sich jene mit der Zusammensetzung

6 - 30 Gew.% Cr, 0 - 10 Gew.% Al, 0 - 2 Gew.% Ti,
0 - 10 Gew.% Mo, 0 - 10 Gew.% W, 0 - 10 Gew.% Ta, 0,1 - 2 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden aus der Gruppe Y, Al, La, Ce und Zr, sowie Fe als Rest und als Nickelbasislegierungen jene mit der Zusammensetzung

6 - 38 Gew.% Cr, 0,1 - 7 Gew.% Al,
0 - 2 Gew.% Ti, 0 - 5 Gew.% Mo, 0 - 5 Gew.% W, 0 - 5 Gew.% Ta, 0,1 - 2 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden aus der Gruppe Y, Al, La, Ce und Zr, sowie Ni als Rest, insbesondere bewährt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Figuren näher erläutert:

Es zeigen:

- Figur 1 Querschliff von einzelnen Abschnitten des nach Beispiel 1 hergestellten Rohres in 16-facher Vergrößerung
Figur 2 Querschliff von einzelnen Abschnitten des nach Beispiel 2 hergestellten Rohres in 16-facher Vergrößerung

BEISPIEL 1:

Aus einer ODS-Legierung mit der chemischen Zusammensetzung 19 Gew.% Cr, 5,5 Gew.% Al, 0,5 Gew.% Ti, 0,5 Gew.% Y_2O_3 und Rest Fe wurde in der Schrittfolge Mechanisches Legieren der Pulverausgangsstoffe, heißsostatisches Verdichten der Pulver, anschließende Warmumformung durch Rundschmieden, Aufbohren des geschmiedeten Zylinders und abschließendes Überdrehen der inneren und äußeren Mantelflächen, ein büchsenförmiger Rohling mit Innendurchmesser 60 mm und Wandstärke 5 mm angefertigt. Dieser Rohling wurde auf einer konventionellen 3-Rollen-CNC-Drückmaschine in nur zwei Überläufen bei gleichbleibendem Innendurchmesser von der Ausgangswandstärke auf eine Endwandstärke von 1,25 mm umgeformt. Das so hergestellte Rohr zeigte eine hervorragende Oberflächenqualität sowie Maßhaltigkeit. Es wurde anschließend ohne Befund mit dem Farbeindringverfahren auf Risse untersucht. Schließlich wurde das Rohr bei einer Temperatur von 1380 °C während einer Stunde rekristallisierend an Luft geglüht. Während dieser Glühung bildete sich eine sehr dünne und fest anhaftende Al_2O_3 -Schicht aus. Eine metallographische Untersuchung des geglühten Rohres ergab

ein grobkörniges Rekristallisationsgefüge mit hoher Gefügestreckung in Rohrumfangsrichtung entsprechend Figur 1.

BEISPIEL 2:

Aus einer ODS-Legierung derselben Zusammensetzung wie im Beispiel 1 wurde durch Mechanisches Legieren der Pulverausgangsstoffe, heißisostatisches Pressen und anschließendes konventionelles Lochpressen ein Hohlformat hergestellt. Aus diesem Rohling wurde in der Folge durch Überdrehen ein büchsenförmiger Rohling mit 60 mm Innendurchmesser und 5 mm Wandstärke hergestellt. Der so erhaltene Rohling zeigt eine feinkörnige Gefügestruktur. Er wurde durch Drückwalzen in nur drei Überläufen von der Ausgangswandstärke 5 mm auf eine Endwandstärke von 0,7 mm umgeformt. Dies entspricht einem Gesamtumformgrad von 84 % relativer Querschnittsabnahme, der ohne Anwärmung und ohne Zwischenglühen erreicht wurde. Das Rohr wurde anschließend ohne Befund sowohl mit dem Farbeindringverfahren als auch mit Wirbelstromprüfung auf Risse untersucht. In der Folge wurde das Rohr bei 1380 °C während einer Stunde rekristallisierend an Luft geglüht. Dabei bildete sich die in Figur 2 dargestellte Gefügestruktur aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre aus Werkstoffen, die durch mechanische Umformung in Kombination mit einer rekristallisierenden Wärmebehandlung ein stark gestrecktes Grobkorngefüge ausbilden,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein napf- oder büchsenförmiges Ausgansteil in unrekristallisiertem Zustand durch Drückwalzen nach DIN 8583, T2 mit einem Umformgrad von mindestens 30 % in die gewünschte Rohrform gebracht wird und der Werkstoff durch eine Zwischenglühung zwischen einzelnen Verformungsschritten oder durch eine Endglüfung nach Abschluß der Verformung grobkörnig rekristallisiert wird.
2. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff ein mit Oxid- und/oder Nitrid- und/oder Karbidteilchen verfestigtes Metall, Metallegierung oder intermetallische Phase verwendet wird.
3. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verfestigenden Teilchen Oxide eines oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Yttrium, Aluminium, Lanthan, Cer und Zirkon sind.
4. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ver-

festigenden Teilchen aus reaktiven metallischen Zusätzen gebildet werden, die während der Verarbeitung des Werkstoffes und/oder während einer Wärmebehandlung in die entsprechenden Oxid-, Nitrid- oder Karbidteilchen umgewandelt werden.

5. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallegierung eine dispersionsverfestigte Legierung auf Basis Eisen, Nickel oder Kobalt verwendet wird.
6. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung aus 6 - 30 Gew.% Cr, 0 - 10 Gew.% Al, 0 - 2 Gew.% Ti, 0 - 10 Gew.% Mo, 0 - 10 Gew.% W, 0 - 10 Gew.% Ta, 0,1 - 2 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden der Metalle aus der Gruppe Y, Al, La, Ce und Zr, sowie Fe als Rest besteht.
7. Verfahren zur Herstellung nahtloser Rohre nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung aus 6 - 38 Gew.% Cr, 0,1 - 7 Gew.% Al, 0 - 2 Gew.% Ti, 0 - 5 Gew.% Mo, 0 - 5 Gew.% W, 0 - 5 Gew.% Ta, 0,1 - 2 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden der Metalle aus der Gruppe Y, Al, La, Ce und Zr, sowie Ni als Rest besteht.



Figur 1



Figur 2