

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 87890201.4

Int. Cl.⁴: **C 22 C 38/50**

Anmeldetag: 02.09.87

C 22 C 19/05, C 21 D 8/00

Priorität: 08.09.86 AT 2399/86

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

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

Anmelder: **VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT (VEW)**
Elisabethstrasse 12
A-1010 Wien (AT)

Erfinder: **Aigner, Herbert, Dipl.-Ing.**
Liesling 37
A-2630 Bubach (AT)

Degischer, Hans-Peter, Dr.
Am Steig 23
A-2454 Trautmannsdorf/L (AT)

Danzer, Robert, Dr.
Ortweingasse 5
A-8010 Wien (AT)

Mitter, Werner, Dr.
Laintal 15
A-8793 Trofaiach (AT)

54 Hochwarmfeste, austenitische Legierung und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 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, insbesondere 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, wobei in der austenitischen Matrix der Legierung zumindest in den beim Einsatz für erhöhte mechanische Beanspruchung 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 und gegenüber den Werten nach einer Lösungsglühbehandlung bei oberhalb der homologen Temperatur von 0,5 der Legierung liegender Temperatur, insbesondere bei 800°C, zumindest 2-fache, insbesondere zumindest 4-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch bei Spannungen bis 150 N/mm², sowie zumindest 3-fache, insbesondere 5-fache Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1 %-Kriechdehnung bei Spannungen bis 150 N/mm² jeweils bei Prüfung nach DIN 50118 sowie erhöhte

Werte der Zugfestigkeit, insbesondere zumindest 20 % erhöhte Werte der 0,2 %-Dehngrenze, bei zumindest gleichbleibender Duktilität der Legierung.

EP 0 264 357 A2

Beschreibung

Hochwarmfeste, austenitische Legierung und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft hochwarmfeste auf schmelzmetallurgischem Wege erhaltene, im wesentlichen austenitische Legierungen bzw. Vormaterial, Halbzeug, Werkstücke oder Bauteile aus diesen Legierungen, die für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 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, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

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 Einsatz-Zeiträume 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 ihrem 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 hiebei auftretenden schmelzmetallurgischen Probleme und Probleme bei der Verformung, während beim Abschrecken und Auslagern nachteilige Grobkornbildungen und damit Verschlechterung der Eigenschaften des Werkstoffes auftreten.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, für das beschriebene breite Einsatzgebiet hochwarmfeste Legierungen im Rahmen der eingangs genannten Kriterien, der Zusammensetzung, der hohen Warmfestigkeit aufweisende Werkstoffe mit im Vergleich mit bisher wesentlich verbesserten Langzeiteigenschaften, wie Standzeit und insbesondere wesentlich geringere Kriechrate bzw. erniedrigter Langzeit-Dehnung bei den höheren Standzeiten ohne eine nachteilige Beeinflussung deren Herstellbarkeit und/oder der übrigen Eigenschaften zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung sind somit hochwarmfeste auf schmelzmetallurgischem Wege erhaltene, im wesentlichen austenitische Legierungen bzw. Vormaterial, Halbzeug, Werkstücke oder Bauteile aus diesen Legierungen, die für den Einsatz bei höheren Temperaturen, insbesondere 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 und/oder bis zu 10 Gew.-% Wolfram, bis zu 0,15 Gew.-% Kohlenstoff und/oder Stickstoff, sowie karbid- und nitridbildenden Elementen und höchstens 60 Gew.-% Eisen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in der austenitischen Matrix der Legierung zumindest in den beim Einsatz für erhöhte mechanische Beanspruchung vorgesehenen Volumsbereichen der Werkstücke bzw. Bauteile intrakristallin sekundär ausgeschiedene Partikel von Karbiden und/oder Nitriden und/oder Karbonitriden mit einem Einzelpartikelvolumen von 10^3 bis 10^6 nm³ in homogener Verteilung in einer Dichte von höher als 10^{11} Teilchen/mm³ vorliegen und daß gegenüber den entsprechenden Werten im Zustand nach einer Lösungsglühbehandlung die Legierungen bei oberhalb der homologen Temperatur von 0,5 der Legierung liegender Temperatur, insbesondere bei 800°C, zumindest zweifache, insbesondere zumindest vierfache Werte der Standzeit bis zum Bruch bei Prüfspannungen bis 150 N/mm² sowie zumindest dreifache, insbesondere zumindest fünffache Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1 %-Kriechdehnung bei Prüfspannungen bis 150 N/mm², jeweils bei Prüfung nach DIN 50118, sowie erhöhte Werte der Zugfestigkeit, insbesondere um zumindest 20 % erhöhte Werte der 0,2 %-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 Lösungsglüh-Zustand erreichten Standzeiten der Legierungen beobachtet werden. Durch das Einstellen der feindispersen Partikel-Ausscheidungen mit Dichten von 10^{11} - $10^{12}/\text{mm}^3$ 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 hochbeanspruchten 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 - 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.

Es hat sich zu einer hochreproduktiven Erreichung der erfindungsgemäßen vorgesehenen Struktur als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn nach Erschmelzung in der jeweils gewünschten Zusammensetzung und Erstarren eine Formgebung zu einer gewünschten Werkstück-Zwischenform und zumindest ein Lösungsglühvorgang mit nachfolgendem Abkühlen erfolgt, wobei das Werkstück der Lösungsglühbehandlung, vorzugsweise bei Temperaturen über 900°C, insbesondere über 1100°C nachfolgend, zumindest einer gegebenenfalls im wesentlichen dessen endgültige Gestalt und Dimension herbeiführenden, zumindest alle beim späteren Einsatz erhöhter mechanischer Beanspruchung unterliegender Volumsbereiche, gegebenenfalls im wesentlichen alle Volumsbereiche des Werkstückes erfassenden Kaltverformung mit einem Gesamtverformungsgrad im Bereich von mindestens 1 %, insbesondere von 3 bis 10 %, unterworfen wird, wonach ein Warmauslagern des Werkstückes bei Temperaturen von zumindest 550°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 700 und 950°C, gegebenenfalls bei der für das Werkstück vorgesehenen Einsatztemperatur, vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 1 h, erfolgt.

Es wurde gefunden, daß durch die 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 und Dichte der Ausscheidungen gewährleistend 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 Volums-Bereichen 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 Sekundär-Ausscheidung unter definierten Bedingungen gewährleistet ist. Es wird damit in über alle für höhere Beanspruchung vorgesehene Volumseinheiten des Werkstückes gleichmäßigerweise 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 beanspruchten Bereiche einzubringen.

Typische Zeiten für wirtschaftliches Warmauslagern sind etwa 1 - 48 Stunden.

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 $(3 \pm 1) \times 10^{11} \text{ Teilchen/mm}^3$, 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 aufweisen, 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" (Qs) und von der Standzeit bis zum Erreichen der 1 %-Kriechdehnung "verformt" zu "unverformt" (Qz) 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.	Qs	Qz
1	9,1	21
2	5,2	13,1
3	4,2	9,8

Patentansprüche

1. 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, insbesondere 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, gekennzeichnet durch in der austenitischen Matrix der Legierung zumindest in den beim Einsatz für erhöhte mechanische Beanspruchung 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 und gegenüber den Werten nach einer Lösungsglühbehandlung bei oberhalb der homologen Temperatur von 0,5 der Legierung liegender Temperatur, insbesondere bei 800°C, zumindest 2-fache, insbesondere zumindest 4-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch bei Spannungen bis 150 N/mm², sowie zumindest 3-fache, insbesondere 5-fache Werte der Standzeit bis zum Erreichen der 1 %-Kriechdehnung bei Spannungen bis 150 N/mm² jeweils bei Prüfung nach DIN 50118 sowie erhöhte Werte der Zugfestigkeit, insbesondere zumindest 20 % erhöhte Werte der 0,2 %-Dehngrenze, bei zumindest gleichbleibender Duktilität der Legierung.

2. Legierung nach Anspruch 1, 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, insbesondere bei 750 - 850°C und einer Spannung von bis zu 150 N/mm² mindestens 3-fache Werte der Standzeit bis zum Bruch und zumindest 5-fache, insbesondere zumindest 10-fache der Werte der Standzeit bis Erreichung der 1 %-Kriechdehnung aufweist.

3. Legierung nach Anspruch 1, 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, insbesondere 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, insbesondere zumindest 8-fache Werte der Standzeit bis zur Erreichung der 1 %-Kriechdehnung aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung der hochwarmfesten Legierungen bzw. Werkstücke oder Bauteile aus denselben nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei nach Erschmelzung in der jeweils gewünschten Zusammensetzung und Erstarrung eine Formgebung zu einer gewünschten Vorform eines Werkstückes oder Bauteiles und zumindest ein Lösungsglühvorgang mit nachfolgender Abkühlung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorwerkstück nach der Lösungsglühbehandlung, vorzugsweise bei Temperaturen über 900°C, insbesondere über 1100°C, zumindest einem, gegebenenfalls wesentlichen dessen endgültige Gestalt und Dimension herbeiführenden zumindest die Bereiche des Werkstückes oder Bauteiles, welche beim späteren Einsatz höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, im wesentlichen alle Volumsbereiche des Werkstückes oder Bauteile erfassenden Kaltverformung mit einem Gesamtverformungsgrad im Bereich von mindestens 1 %, insbesondere von 3 - 10 %, unterworfen wird, wonach ein Warmauslagern des Werkstückes bzw. des Bauteiles bei Temperaturen von zumindest 550°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 700 und 950°C, gegebenenfalls bei einer beim späteren Einsatz des Werkstückes bzw. Bauteiles vorgesehenen Temperatur, vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde erfolgt.

0264357

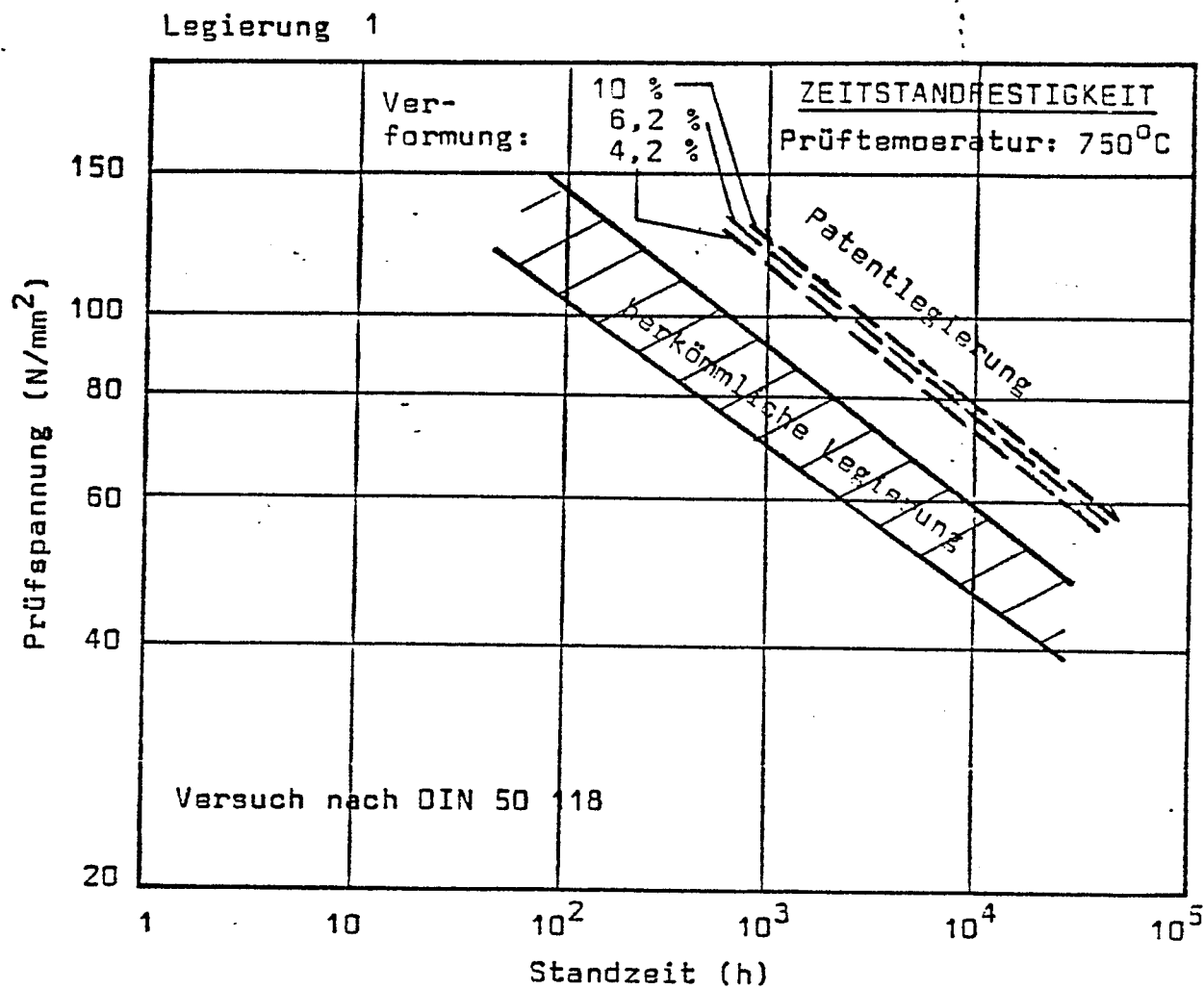


Fig. 1

0264357

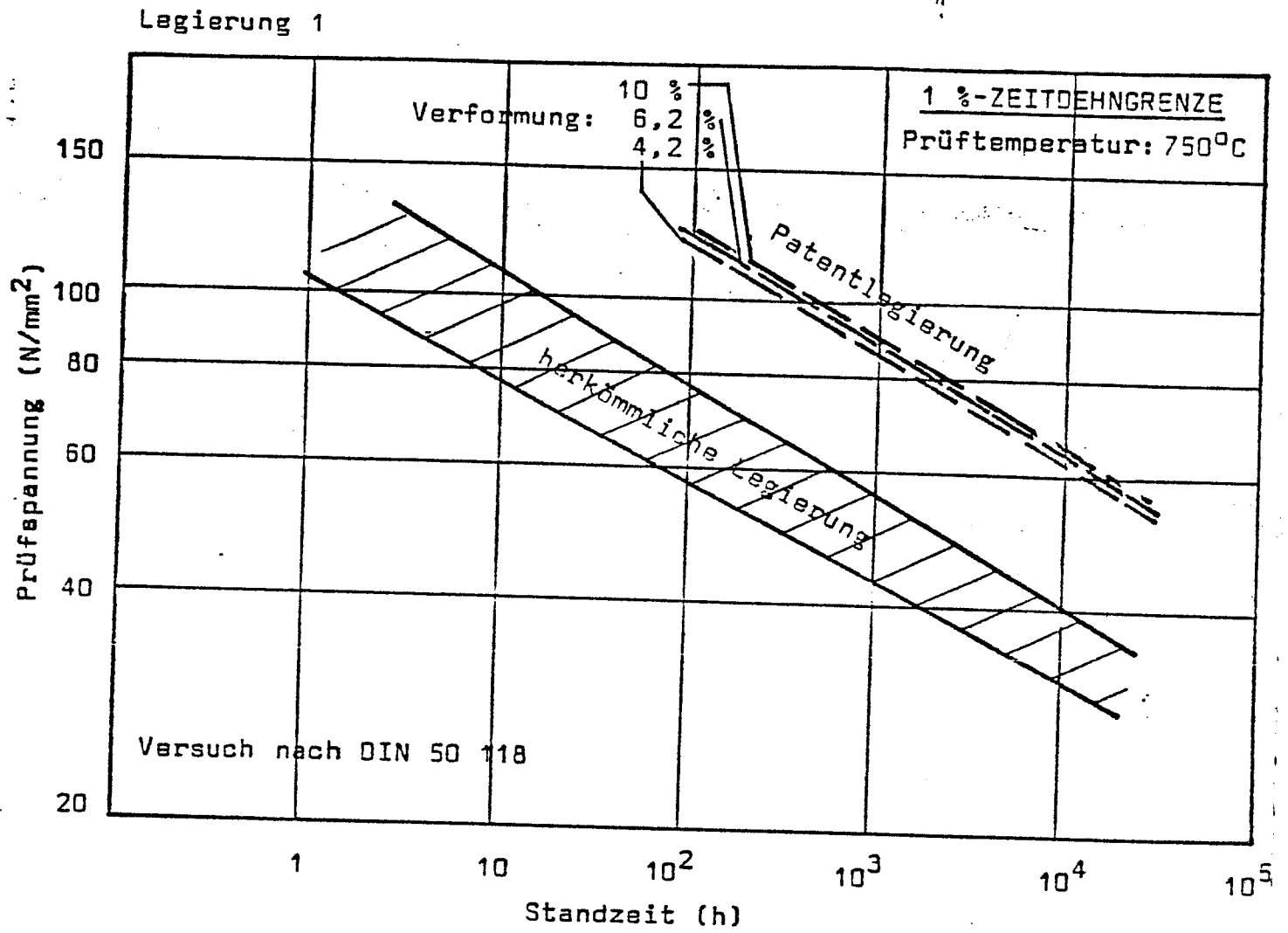


Fig. 2

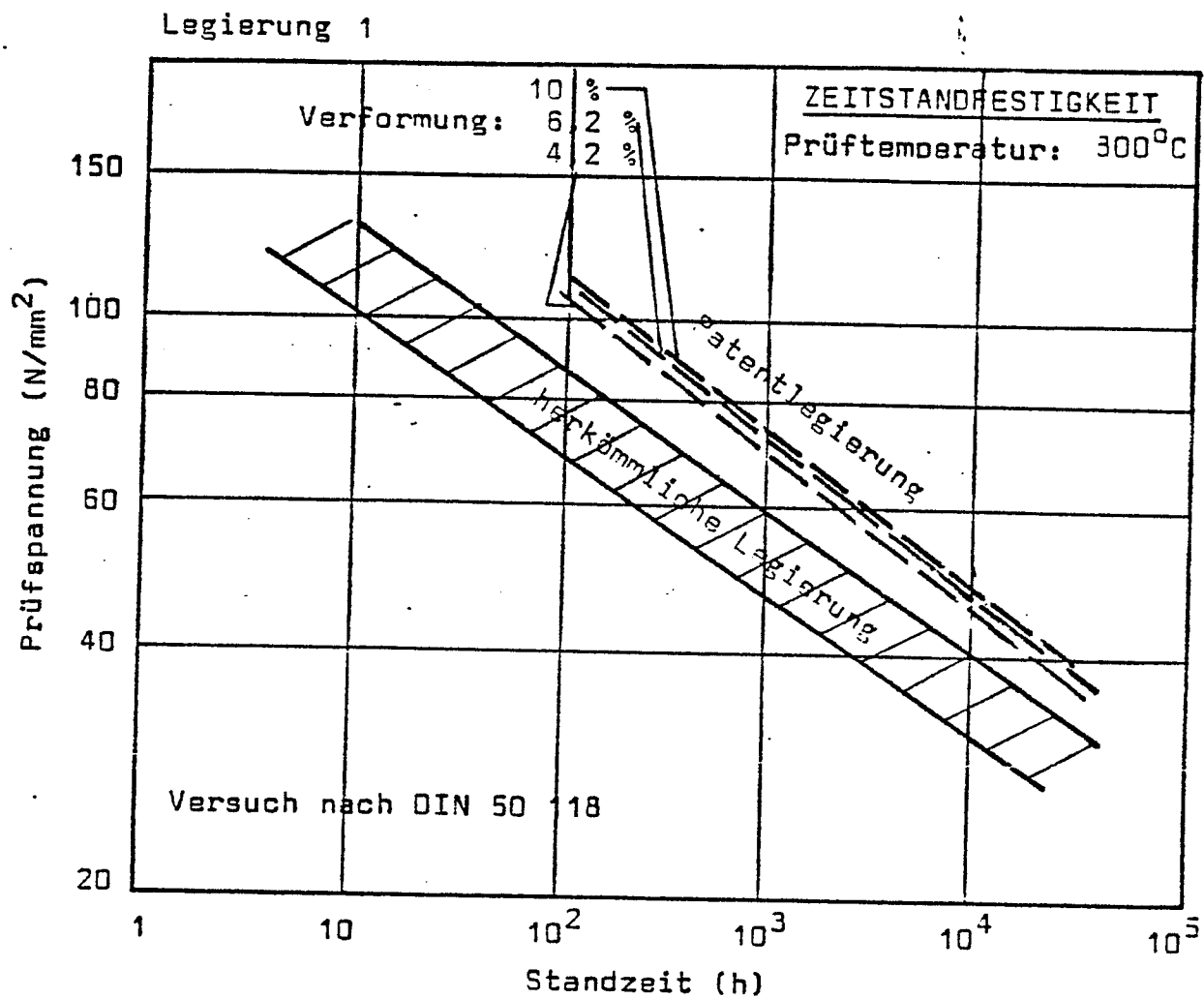


Fig. 3

0264357

Legierung 1

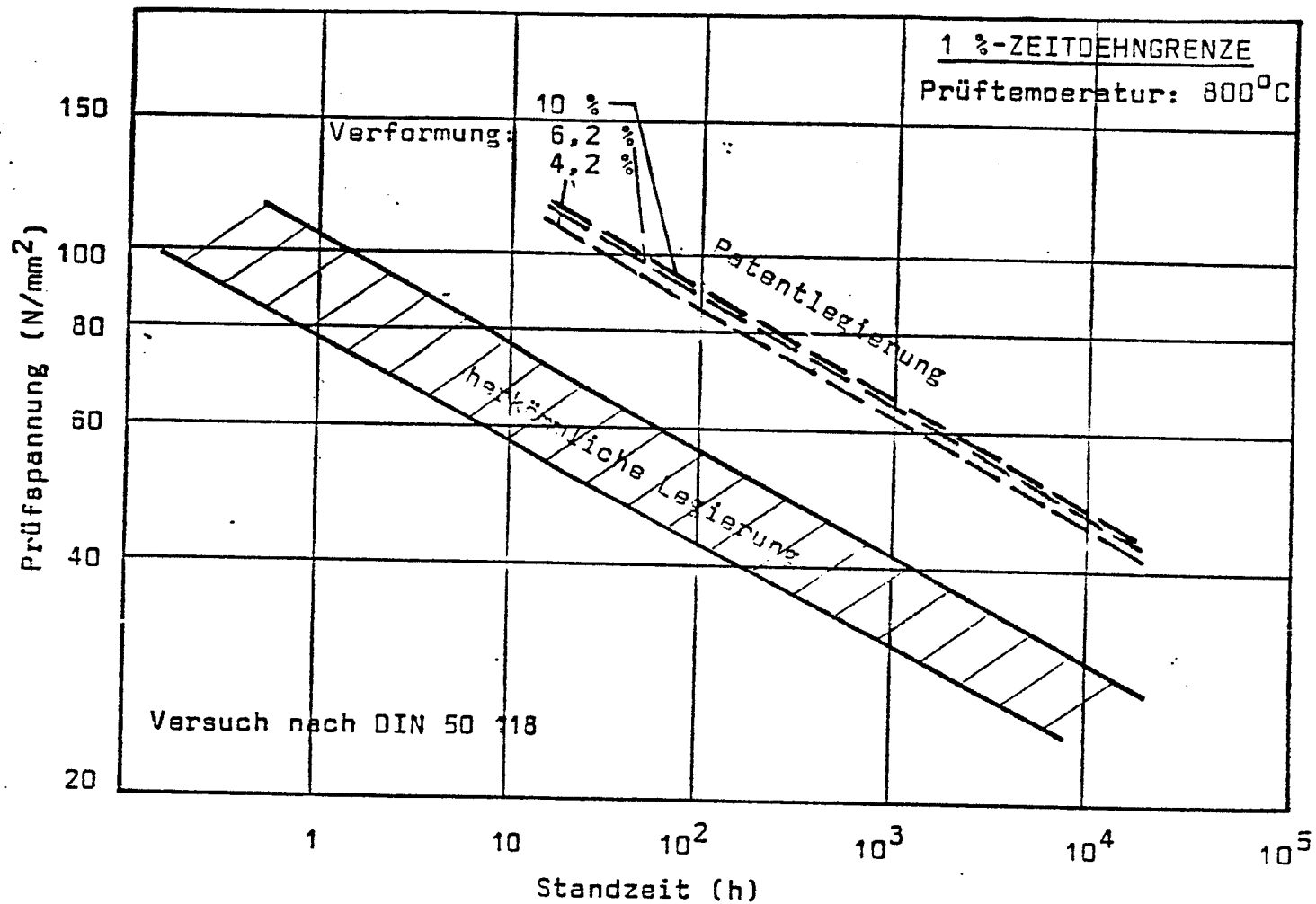


Fig. 4

0264357

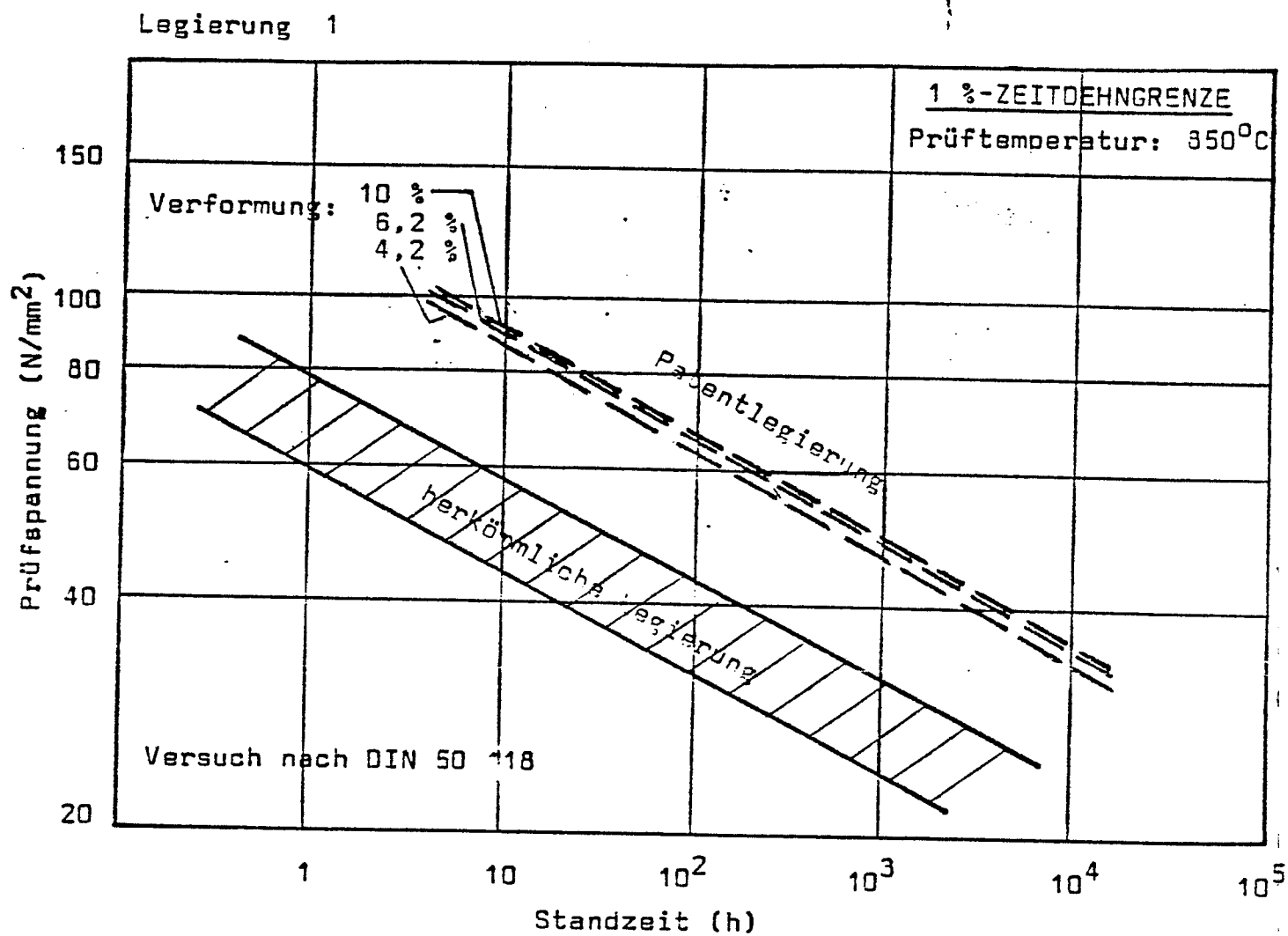


Fig. 5

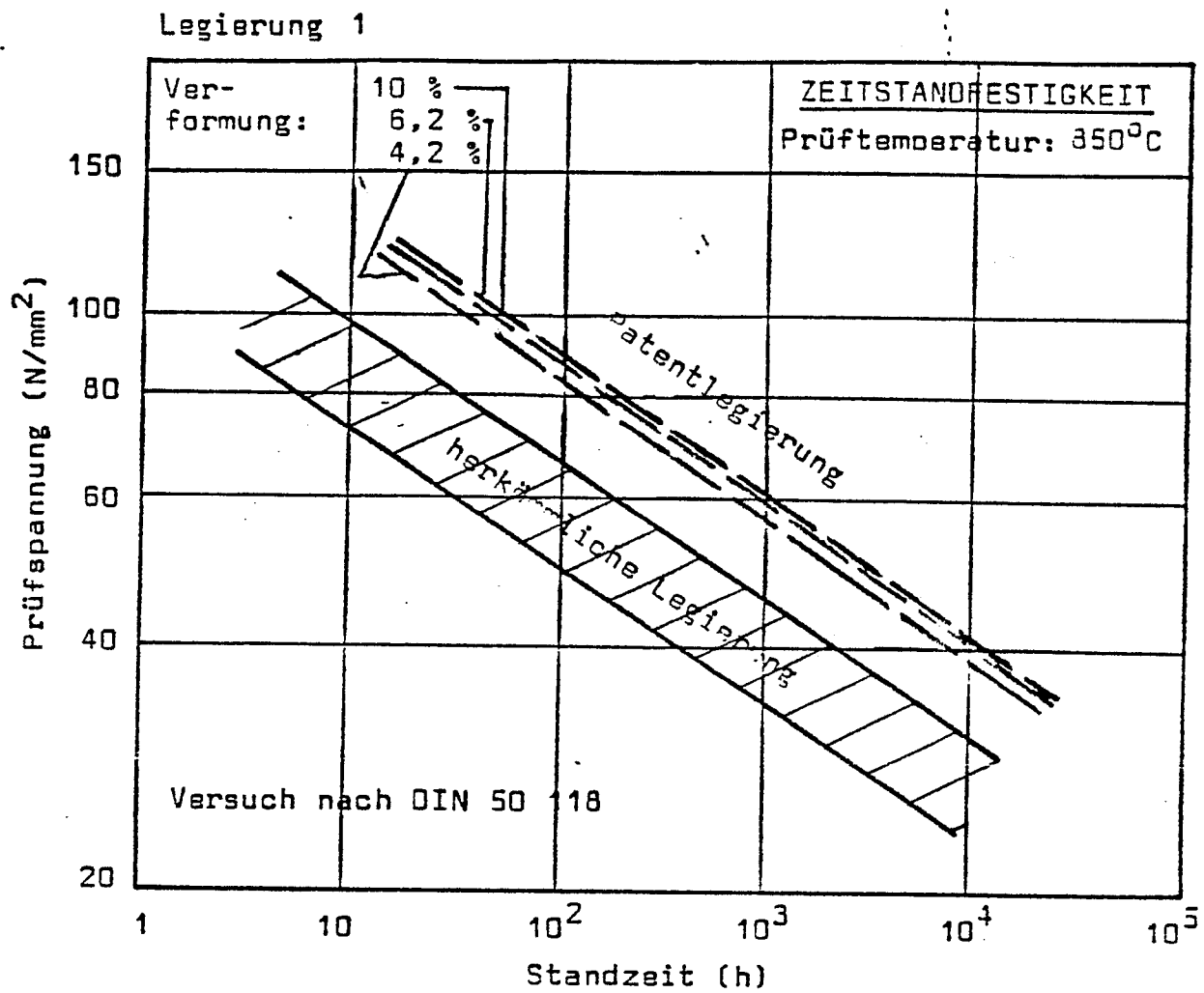


Fig. 6

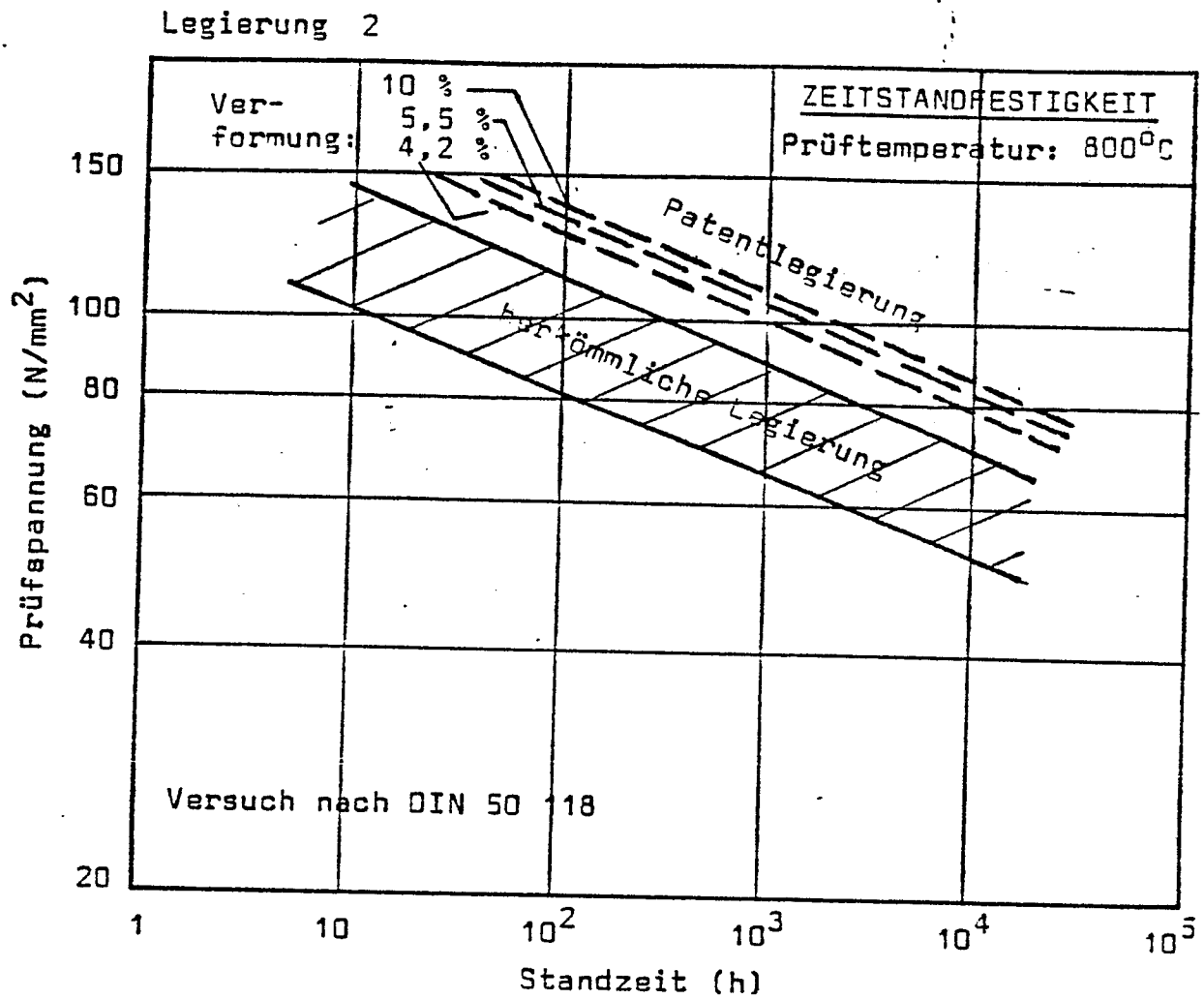


Fig. 7

0264357

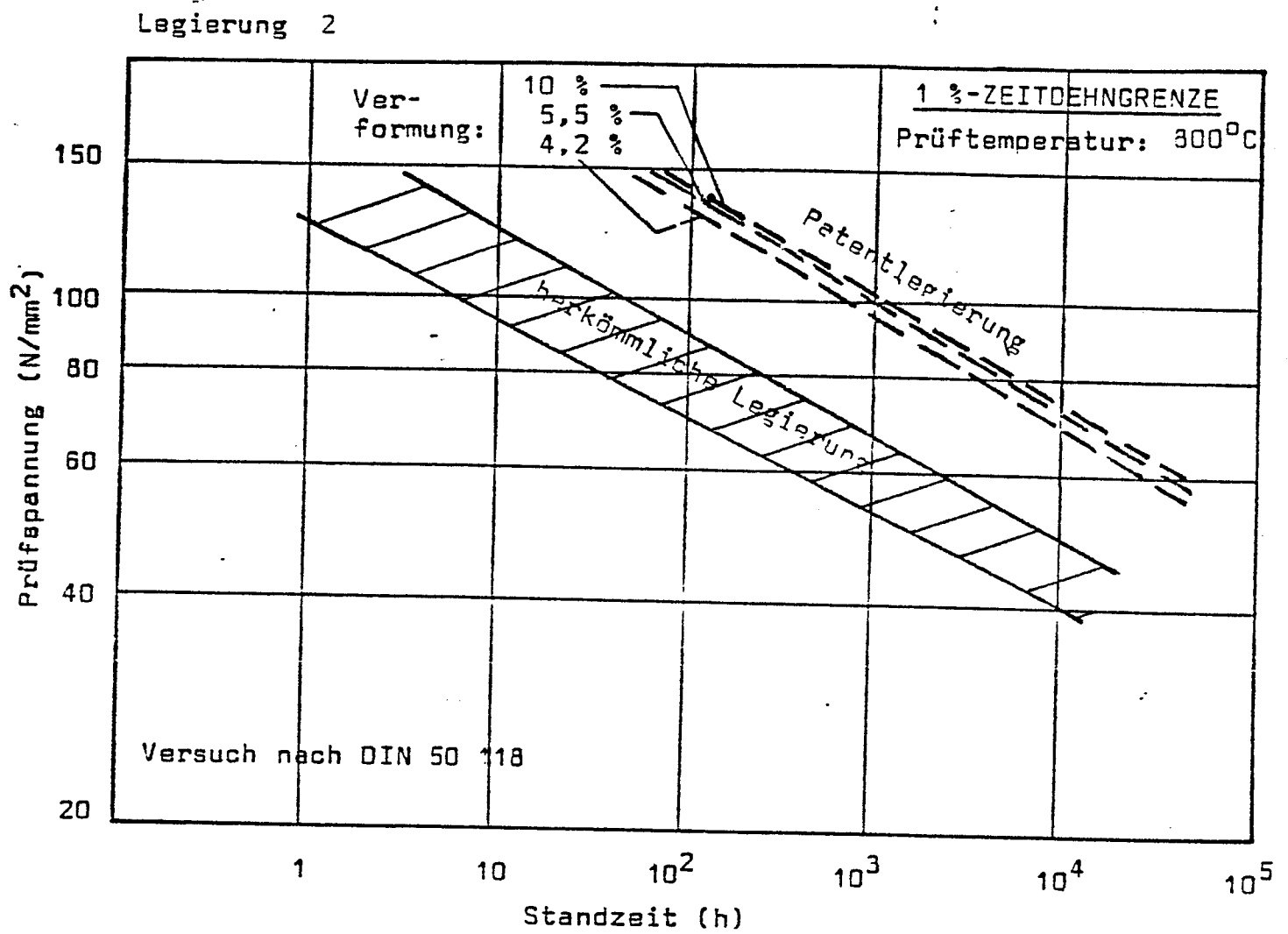


Fig. 8

0264357

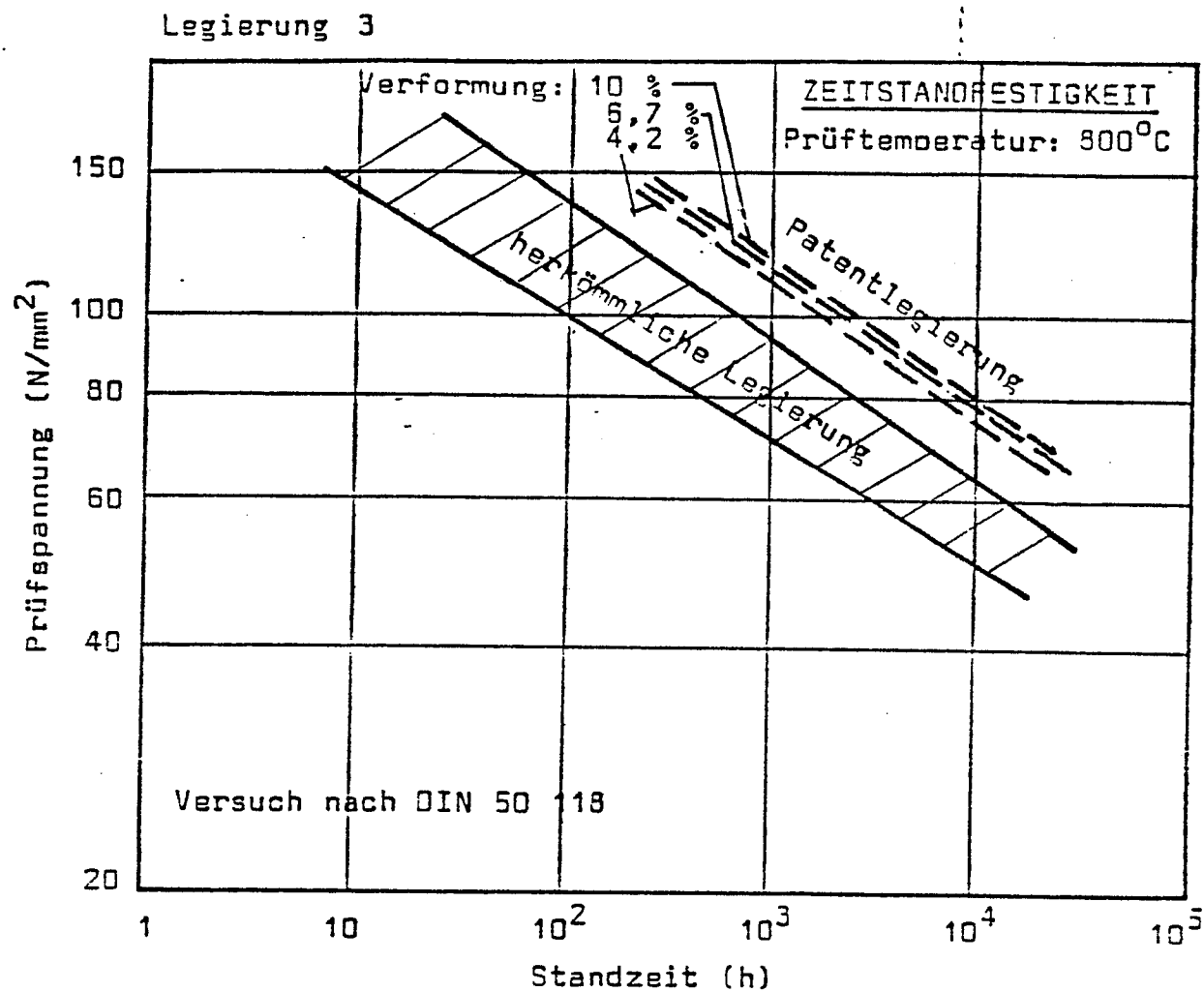


Fig. 9

0264357

Legierung 3

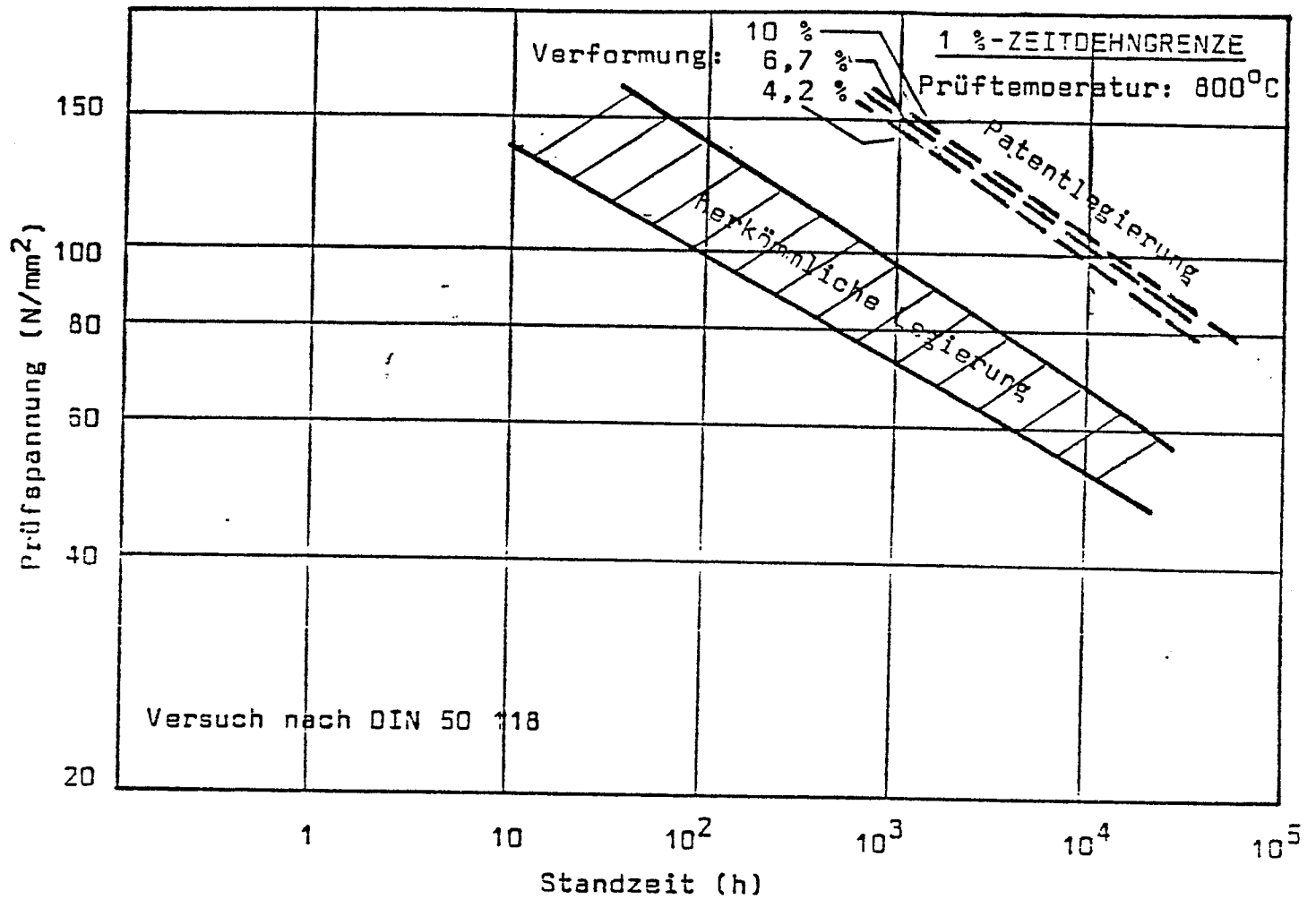
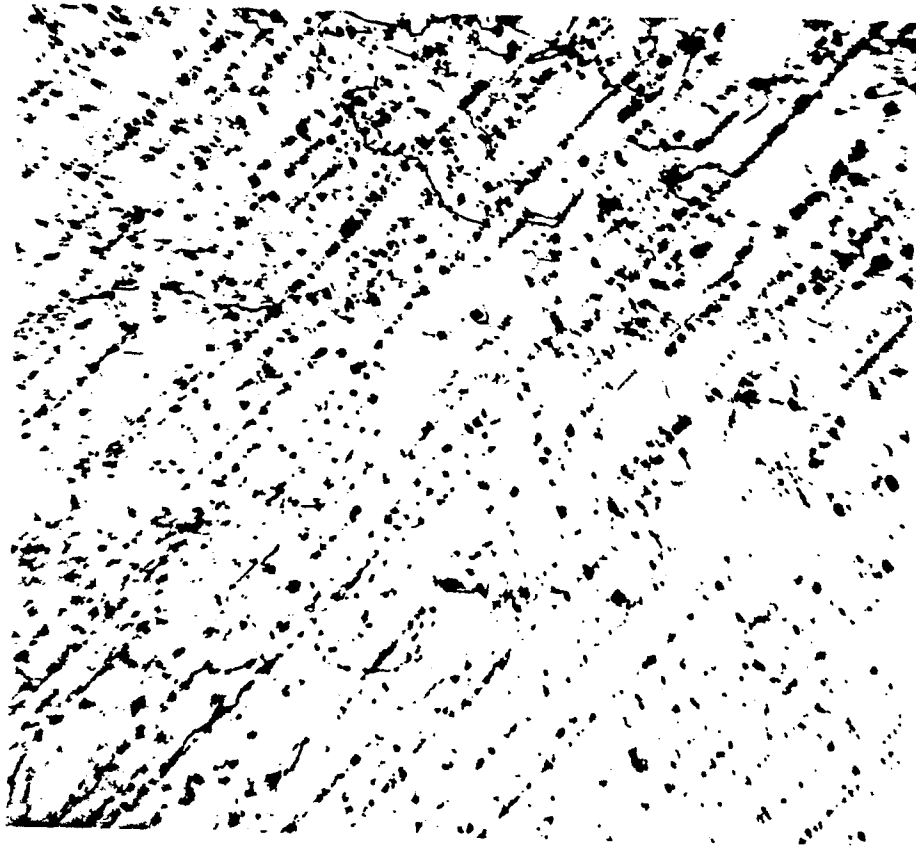


Fig. 10

0264357



1 μm

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

Fig. 11