(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 479 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 C 19/05

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 22 C / 338 513 6	(22)	08.03.90	(44)	01.08.91
(31)	P3907564.8	(32)	09.03.89	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) Brill, Ulrich, Dr., DE
(73) VDM Nickel-Technologie AG, Werdohl, DE

(54) Nickel-Chrom-Eisen-Legierung

(55) Legierung; Nickel-Chrom-Eisen, austenitisch, warmverformbar; Oxidationsbeständigkeit; Warmfestigkeit; Heizleiterlegierung; Yttrium; Zirkon; Titan

(57) Es wird eine warmverformbare, austenitische Nickel-Chrom-Eisen-Legierung mit sehr guter Oxidationsbeständigkeit und Warmfestigkeit, wie sie für fortgeschrittene Heizleiteranwendungen erwünscht sind, vorgeschlagen, die von der bekannten Heizleiterlegierung NiCr 60 15 ausgeht und bei der durch aufeinander abgestimmte Modifikationen der Zusammensetzung erhebliche Verbesserungen der Gebrauchseigenschaften erzielt werden konnten. Die Legierung unterscheidet sich vom bekannten Werkstoff NiCr 6015 insbesondere dadurch, daß die Seltenerdmetalle duch Yttrium ersetzt sind, daß sie zusätzlich Zirkon und Titan enthält und daß der Stickstoffgehalt auf die Gehalte an Zirkon und Titan in besonderer Weise abgestimmt ist.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Patentansprüche:

1. Nickel-Chrom-Eisen-Legierung, warmverformbar, austenitisch mit sehr guter Oxidationsbeständigkeit und Warmfestigkeit, **gekennzeichnet durch**

	17	bis 25	% Fe	
	14	bis 20	% Cr	
	0,5	bis 2,0	% Si	
	0,1	bis 2,0	% Mn	
	0,04	bis 0,10	% C	
	0,02	bis 0,10	% Ca	
	0,010	bis 0,080	% N	
	0,025	bis 0,045	% Ti	
	0,04	bis 0,17	% Zr	
	0,03	bis 0,08	% Y	
	weniger als	0,010	% S	
je	weniger als	0,1	% Mo, W, Co	
	weniger als	0,015	% P	
je	weniger als	0,05	% Nb, Ta, Al, V, Cu	
		Rest	Ni	

mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\% N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}30) \times \% Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}60) \times \% Ti$$

eingestellt ist.

2. Nickel-Chrom-Eisen-Legierung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch**

	19	bis 25	% Fe	
	14	bis 20	% Cr	
	0,5	bis 2,0	% Si	
	0,1	bis 0,4	% Mn	
	0,04	bis 0,08	% C	
	0,02	bis 0,05	% Ca	
	0,018	bis 0,06	% N	
	0,035	bis 0,045	% Ti	
	0,06	bis 0,10	% Zr	
	0,03	bis 0,08	% Y	
	weniger als	0,005	% S	
	weniger als	0,015	% P	
je	weniger als	0,1	% Mo, W, Co	
je	weniger als	0,05	% Nb, Ta, Al, V, Cu	
		Rest	Ni	

mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\% N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}30) \times \% Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}60) \times \% Ti$$

eingestellt ist.

3. Nickel-Chrom-Eisen-Legierung nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet durch**

19	bis 21	% Fe	
18	bis 20	% Cr	
1,3	bis 1,5	% Si	
0,1	bis 0,4	% Mn	
0,04	bis 0,06	% C	

	0,03 bis 0,04	%	Ca
	0,018 bis 0,042	%	N
	0,035 bis 0,045	%	Ti
	0,06 bis 0,08	%	Zr
	0,03 bis 0,08	%	Y
	weniger als 0,005	%	S
je	weniger als 0,1	%	Mo, W, Co
	weniger als 0,015	%	P
je	weniger als 0,05	%	Nb, Ta, Al, V, Cu
	Rest		Ni

mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\% N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}25) \times \% Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}45) \times \% Ti$$

eingestellt ist.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine warmverformbare, austenitische Ni-Cr-Fe-Legierung mit sehr guter Oxidationsbeständigkeit und Warmfestigkeit.
Derartige Legierungen werden zur Herstellung von Drähten und Bändern für Heizleiter-Widerstände, zur Herstellung von Stützsystemen in Brennöfen sowie für andere Ofenbauteile und in zunehmendem Maße auch für Kernreaktoren verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für Stützsysteme in Brennöfen ist aus der DD-PS 3037209 eine Legierung folgender Zusammensetzung bekannt geworden:

8	bis 25	%	Cr
2,5	bis 8	%	Al
0,005	bis 0,04	%	Y

bis zu 15% eines oder mehrerer der Elemente Mo, Rh, Hf, W, Ta, Nb
bis zu 0,5% eines oder mehrerer der Elemente C, B, Mg, Zr, Ca
bis zu 1% Si, bis zu 2% Mn, bis zu 20% Co, bis zu 5% Ti, bis zu 30% Fe, Rest Ni.
Dabei kam es vor allem auf eine gut haftende Aluminiumoxid-Schicht an, die zweckmäßigerweise durch Voroxidieren in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei über 1093°C hergestellt wird. Ein Aluminiumgehalt von 2,5 bis 8% bewirkt bei dieser Legierung jedoch eine starke γ'-Ausscheidung vorzugsweise im Temperaturbereich von 600°C bis 800°C. Dies ist mit einer starken Duktilitätsabnahme des Werkstoffs verbunden, was gerade bei Öfen, die oftmals beim Aufheizen und Abkühlen, diesen Temperaturbereich durchlaufen, zu Werkstoffschädigungen führen kann.
Hinzu kommt noch, daß Aluminiumgehalte von 2,5 bis 8% bei Chromgehalten von 8 bis 25% nicht ausreichend sind, um in NiCrAl-Legierungen ausschließlich Aluminiumoxid zu bilden. Vielmehr kommt es zur Ausbildung von Aluminiumoxid, Chromoxid, Mischoxiden und innerer Oxidation, ein Vorgang, der besonders bei thermisch-zyklischer Beanspruchung zu einer schlechteren Schutzwirkung führt als das reine Chromoxid.
Eine andere hitzebeständige und gut warmverformbare Legierung ist aus der US-PS 3865581 bekannt geworden, mit

0,01	bis 0,5	%	C	
0,01	bis 2	%	Si	
0,01	bis 3	%	Mn	
22	bis 80	%	Ni	
10	bis 40	%	Cr	
0,0005	bis 0,20	%	Br	und/oder
0,001	bis 6	%	Zr	sowie
0,001	bis 0,5	%	Ce	und/oder
0,001	bis 0,2	%	Mg	und/oder
0,001	bis 1	%	Be	
	Rest		Eisen	

Gemäß Anspruch 2 dieser Patentschrift kann die Legierung auch noch Ti, Al und Y enthalten.
Durch die dosierte Zugabe von B, Zr, Ce, Mg und Be konnte die Anzahl der bei 1050°C bis 1300°C erfolgreich überstandenen Torsionen erheblich gesteigert werden, woraus direkt auf die Verbesserung der Warmverformbarkeit geschlossen werden kann.

Bei dieser Legierung hat sich jedoch als nachteilig herausgestellt, daß die Verbesserung der Warmverformbarkeit, ermittelt im Kurzzeit-Torsionstest, zu Lasten der Langzeiteigenschaften wie z. B. der Oxidationsbeständigkeit geht. So ist beispielsweise bekannt, daß B, Mg und Be durch Modifikation der Oxidschichten das Oxidationsverhalten gerade bei thermisch-zyklischer Oxidation, der Werkstoffe verschlechtern. Die positive Wirkung von Cer geht bei Temperaturen oberhalb von 1 200°C durch die Bildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums verloren. Der positive Einfluß von Zirkon auf die Oxidationsbeständigkeit wird neutralisiert, wenn Zirkon zur Verbesserung der Warmumformbarkeit als stabiles Karbid vorliegt. Darüber hinaus kann sich der positive Einfluß von Zirkon auf die Warmverarbeitungseigenschaften ins Gegenteil kehren, wenn sich grob-dispers ausgeschiedene Zirkonkarbide durch nicht abgestimmte Zirkon- und Kohlenstoffzugaben bilden.
Schließlich ist aus DIN 17742 (Werkstoff Nr. 2.4867) eine Legierung mit

	max.	0,15	% C
	max.	0,3	% Al
14	bis	19	% Cr
	max.	0,5	% Cu
19	bis	25	% Fe
	max.	2,0	% Mn
0,5	bis	2,0	% Si und
	mind.	59	% Ni (einschließlich 1 % Co)

bekannt, die in Form von Drähten und Bändern zur Herstellung von Heizleitern und elektrischen Widerständen geeignet ist und im allgemeinen mit folgender Zusammensetzung hergestellt und angeboten wird:

	bis	0,08	% C
0,1	bis	0,2	% Al
14,0	bis	16,0	% Cr
	bis	0,5	% Cu
19,0	bis	23,0	% Fe
0,1	bis	0,8	% Mn
1,1	bis	1,6	% Si
0,001	bis	0,04	% Ca
	bis	0,05	% N
	bis	0,01	% S
	bis	0,015	% P
0,01	bis	0,04	% Lanthanide als Cer-Mischmetall
		Rest	Nickel.

Diese Heizleiter-Legierung ist unter der Kurzbezeichnung NiCr 60 15 bekannt. Sie weist unter Temperaturwechselbelastung (gemäß Fig. 1 b, s. unten) Lebensdauerwerte auf, die zwischen denen der reinen Ni-Dr-Legierung NiCr 80 20 einerseits und denen des Eisenbasiswerkstoffes NiCr 30 20 andererseits liegen (s. Fig. 2). Außerdem weist die Legierung NiCr 60 15 trotz höheren Schmelzpunktes eine niedrigere maximale Einsatztemperatur als die reine Ni-Cr-Legierung auf und hat für bestimmte Anwendungsfälle keine ausreichende Warmfestigkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die genannten Mängel zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es besteht somit die Aufgabe, die bekannte Legierung NiCr 60 15 hinsichtlich der Einsatztemperatur, der Lebensdauer und der Warmfestigkeit so zu verbessern, daß sie mit den reinen Ni-Cr-Legierungen konkurrieren kann, ohne daß ihre Herstellungskosten auf das Niveau dieser Legierungen ansteigen.
Erfindungsgemäß kann diese Aufgabe mit einer Legierung folgender Zusammensetzung gelöst werden:

	17	bis	25	% Fe
	14	bis	20	% Cr
	0,5	bis	2,0	% Si
	0,1	bis	2,0	% Mn
	0,04	bis	0,10	% C
	0,02	bis	0,10	% Ca
	0,010	bis	0,080	% N
	0,025	bis	0,045	% Ti
	0,04	bis	0,17	% Zr
	0,03	bis	0,08	% Y
	weniger als		0,010	% S
	weniger als		0,015	% P
je	weniger als		0,1	% Mo, W, Co
je	weniger als		0,05	% Nb, Ta, Al, V, Cu
			Rest	Nickel

mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\%\,N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}30) \times \%\,Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}60) \times \%\,Ti$$

eingestellt ist.
Die erfindungsgemäße Nickel-Chrom-Eisen-Legierung kann jedoch auch mit

19	bis 25	% Fe	
14	bis 20	% Cr	
0,5	bis 2,0	% Si	
0,1	bis 0,4	% Mn	
0,04	bis 0,08	% C	
0,02	bis 0,05	% Ca	
0,018	bis 0,06	% N	
0,035	bis 0,045	% Ti	
0,06	bis 0,10	% Zr	
0,03	bis 0,08	% Y	
weniger als	0,005	% S	
weniger als	0,015	% P	
je weniger als	0,1	% Mo, W, Co	
je weniger als	0,05	% Nb, Ta, Al, V, Cu	
	Rest	Ni	

hergestellt werden, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\%\,N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}30) \times \%\,Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}60) \times \%\,Ti$$

eingestellt ist.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann die erfindungsgemäße Nickel-Chrom-Eisen-Legierung auch

19	bis 21	% Fe	
18	bis 20	% Cr	
1,3	bis 1,5	% Si	
0,1	bis 0,4	% Mn	
0,04	bis 0,06	% C	
0,03	bis 0,04	% Ca	
0,018	bis 0,042	% N	
0,035	bis 0,045	% Ti	
0,06	bis 0,08	% Zr	
0,03	bis 0,08	% Y	
weniger als	0,005	% S	
weniger als	0,015	% P	
je weniger als	0,1	% Mo, W, Co	
je weniger als	0,05	% Nb, Ta, Al, V, Cu	
	Rest	Ni	

enthalten mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt nach der Formel

$$\%\,N = (0{,}15 \text{ bis } 0{,}25) \times \%\,Zr + (0{,}30 \text{ bis } 0{,}45) \times \%\,Ti$$

eingestellt ist.
Bei den umfangreichen Arbeiten zur Verbesserung der kommerziellen Legierung NiCr 6015 wurde überraschenderweise festgestellt, daß die üblicherweise auf ca. 1200°C beschränkte maximale Einsatztemperatur um ca. 50°C erhöht werden kann, wenn man die dort nach dem Stand der Technik als Legierungselemente in Form von Mischmetall zugesetzten Lanthanide durch Yttrium ersetzt. Bei derart hoher Temperaturbeanspruchung des Werkstoffs wird zweckmäßigerweise eine weitere Einengung der Legierungszusammensetzung gemäß den Ansprüchen 2 und 3 vorgenommen. Durch die Einstellung des Chromgehalts im oberen Bereich gemäß Anspruch 3 wird die verhältnismäßig hohe Chromoxidabdampfung bei höheren Temperaturen besser kompensiert und die Einengung des Schwefelgehalts bewirkt eine deutlich verbesserte Haftfestigkeit des Oxids auf der Werkstoffoberfläche, womit die Oxidationsbeständigkeit und Lebensdauer erhöht wird.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung zeigen

Fig. 1a: eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines horizontal angeordneten Heizleiters, stark vereinfacht;
Fig. 1b: eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines senkrecht hängenden Heizleiters, stark vereinfacht;

Fig. 2: einen mehr qualitativen Vergleich verschiedener Nickel-Chrom-Werkstoffe;
Fig. 3: die ermittelte Lebensdauer bei Minimaltemperatur;
Fig. 4: die Worte der Lebensdauer für NiCr 6015 „alt" und „neu" über der Belastung.

Fig. 1 a zeigt stark vereinfacht eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines horizontal angeordneten, schraubenförmig gewickelten Heizleiters (1), der endseitig in eine Halterung (2) eingespannt und mit einer Spannungsquelle (3) verbunden ist. Im vorliegenden Fall bestand der Heizleiter 1 aus einer 50 mm langen Wendel mit 12 Windungen und einem Innendurchmesser von 3 mm. Der Drahtdurchmesser betrug 0,4 mm. Der Heizleiter 1 wurde im Wechsel von je zwei Minuten ein- und ausgeschaltet, wobei mittels Strahlungspyrometer die in der Heizphase maximal erreichte Temperatur berührungslos gemessen und durch Änderung der angelegten Spannung auf einen konstanten Wert geregelt wurde.
Derartige Versuche werden in normaler Luftatmosphäre bis zum Durchbrennen des Heizleiters fortgeführt, wobei die Anzahl der Zyklen ein direktes Maß für die Lebensdauer ist. Die bei allen Werkstoffen unvermeidbare, mehr oder weniger starke Verzunderung führt dazu, daß der für die Leitung des elektrischen Stroms zur Verfügung stehende metallische Querschnitt im Laufe der Zeit immer kleiner wird, wobei sich der elektrische Widerstand entsprechend vergrößert und eine vorgegebene Maximaltemperatur bei unverändertem Schaltrhythmus nur eingehalten werden kann, wenn die Spannung heraufgesetzt wird. Die verwendete Prüfapparatur besaß eine selbsttätig arbeitende Temperatur-Regeleinrichtung, so daß die vorgegebene Maximaltemperatur während der gesamten Prüfdauer bis zum Durchbrennen unabhängig von der fortschreitenden Verzunderung des Heizleiters eingehalten werden konnte.
Fig. 1 b zeigt – ebenfalls stark vereinfacht, eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines senkrecht hängenden Heizleiterdrahtes (4) von einem Meter Länge, der mit seinem oberen Ende in eine Halterung (5) eingespannt, mit einem variablen Gewicht (6) belastet und mit einer Spannungsquelle (7) verbunden ist.
Mit dieser Einrichtung wurde ein 0,4 mm dicker Heizleiter 1 im Wechsel je zwei Minuten ein- und ausgeschaltet. Auch hier wurde, wie bei der Einrichtung nach Fig. 1 a, die maximal erreichte Temperatur berührungslos gemessen und auf einen konstanten Wert geregelt.
Während Fig. 2 nur einen mehr qualitativen Vergleich verschiedener Nickel-Chrom-Werkstoffe nach dem Stand der Technik zeigt, ist in Fig. 3 die mit einer Einrichtung nach Fig. 1 a bei einer auf 1150°C eingestellten Maximaltemperatur ermittelte Lebensdauer des erfindungsgemäßen Werkstoffs der unter gleichen Bedingungen gemessenen Lebensdauer des nicht modifizierten Werkstoffs „NiCr 6015 alt" gegenübergestellt. Die Lebensdauer konnte von 2900 Zyklen auf 4100 Zyklen gesteigert werden, was eine Verbesserung um über 40% bedeutet.
In einer anderen Testreihe wurd die Lebensdauer (Anzahl der Zyklen) bei Temperaturen von 1150, 1200 und 1250°C ermittelt. Tabelle 1 zeigt, daß die modifizierte Legierung bei allen Temperaturen deutlich besser ist. Die Unterschiede betragen +56,8% bei 1150°C, +33,9% bei 1200°C und +66,2% bei 1250°C. Ob die relative Verbesserung der Lebensdauer tatsächlich temperaturabhängig ist oder nur bei den untersuchten Proben bestanden hat, kann noch nicht gesagt werden. Wahrscheinlich wird sich bei einer entsprechend hohen Zahl von Proben herausstellen, daß die Verbesserung im statistischen Mittel bei allen Temperaturen etwa gleich groß ist, wobei ein Wert von mindestens 30% zu erwarten ist.

Tabelle 1: Lebensdauer im zyklischen Lebensdauer-Test

Temperatur °C	Lebensdauer Zyklen NiCr 6015 nach dem Stand der Technik	NiCr 6015 erfindungsgemäß
1150	2640	4140
1200	1288	1725
1250	542	901

Für die Praxis bedeutsam ist die Tatsache, daß die modifizierte Legierung bei 1200°C bzw. 1250°C noch 65 bzw. 34% der Lebensdauer der Basislegierung bei 1150°C aufweist, was insbesondere im Hinblick auf kurzfristige Überschreitungen der Einsatztemperaturen eine erhebliche Sicherheitsreserve darstellt, die in den meisten Anwendungsgebieten sehr erwünscht ist.
Für Heizleiterwicklungen wird im allgemeinen auch eine hohe Warmfestigkeit gefordert, damit bei freihängenden Wicklungen das Zusammensacken der Windungen (Sagging) vermieden werden kann. Bei der Legierung NiCr 6015 beruht die Warmfestigkeit vor allem auf einer Mischkristallverfestigung des Nickelgrundgefüges durch Cr und Fe sowie auf einer Härtung durch Karbide. Um den letztgenannten Effekt zu verstärken, wurden Ti und Zr sowie N zulegiert, so daß die modifizierte Legierung außer den Karbiden noch Nitride und Karbonitride enthält. Überraschenderweise zeigte sich, daß sich praktisch keine großen Ausscheidungen bilden und daß die Ausscheidungen sehr stabil sind und nicht zum Wachstum neigen, sofern Titan, Zirkonium und Stickstoff in den erfingungsgemäßen Verhältnissen zugesetzt werden.
In Fig. 4 sind die in einer Einrichtung gemäß Fig. 1b ermittelten Werte der Lebensdauer (Zyklen) für „NiCr 6015 alt" und „NiCr 6015 neu" über die Belastung aufgetragen, wobei die eingestellte Maximaltemperatur wiederum 1150°C betrug und „NiCr 6015 neu" im gesamten untersuchten Bereich deutlich bessere Werte aufweist als die herkömmliche Legierung „NiCr 6015 alt". Auch bei einem anwendungsorientierten Test zeigte der modifizierte Werkstoff eine deutlich höhere Lebensdauer. Es wurden zwei komplette Heizelemente, wie sie für Wäschetrockner verwendet werden, in Zyklen von 30 Sekunden mit 227 Volt beaufschlagt, womit bei einem neuwertigen Heizelement eine Maximaltemperatur von 1150°C erreicht wird. Während die Vergleichslegierung „NiCr 6015 alt" nur rund 130000 Zyklen standhielt, hat die erfindungsgemäße Legierung „NiCr 6015 neu" in dem noch nicht beendeten Versuch bisher schon mehr als 380000 Zyklen ausgehalten. Damit ist bereits fast eine Verdreifachung der Lebensdauer erreicht, was für die erhebliche wirtschaftliche Bedeutung der erfindungsgemäßen Legierung spricht.

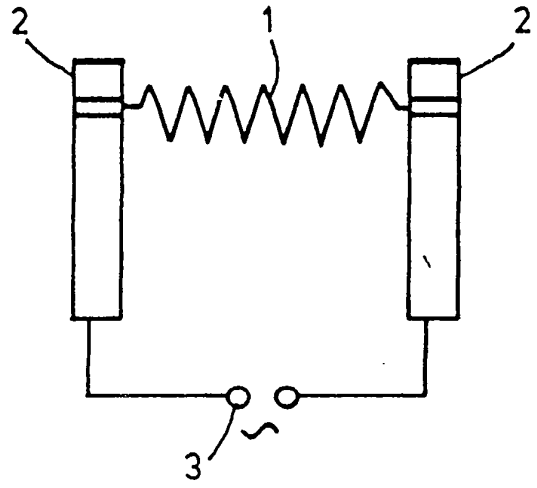


Fig. 1a

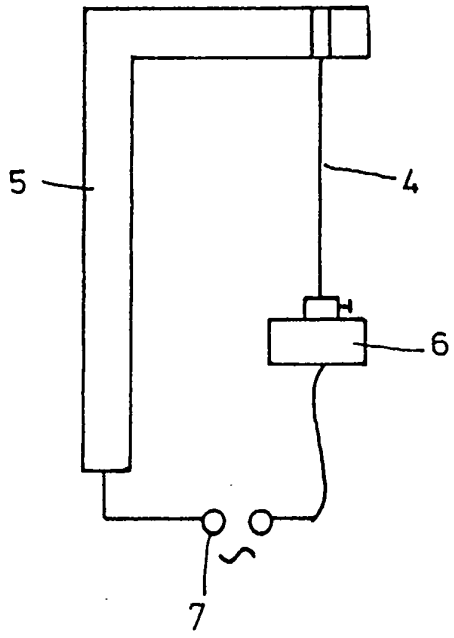


Fig. 1b

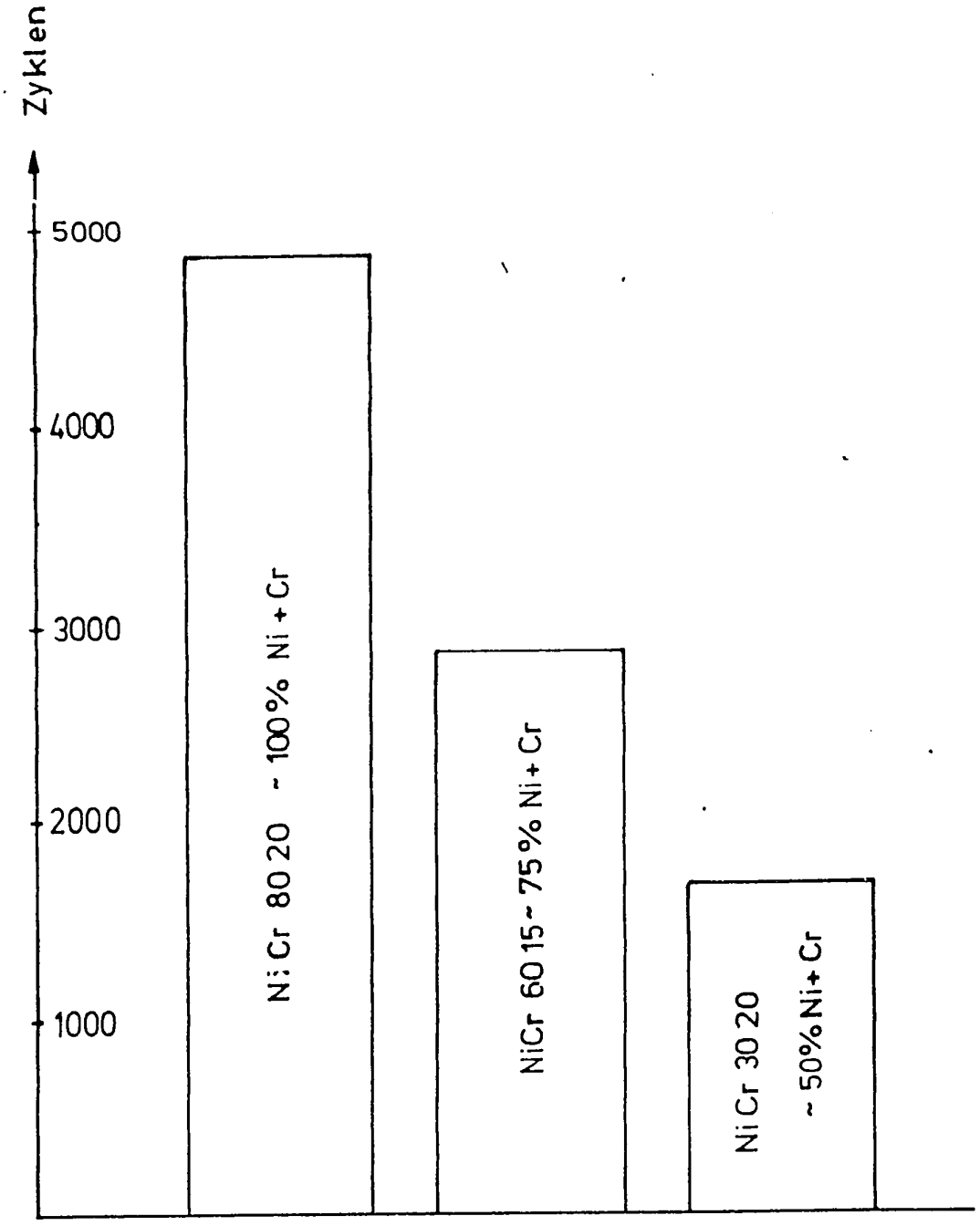

Zyklen
5000
4000
3000
2000
1000
Ni Cr 80 20 ~ 100% Ni + Cr
NiCr 60 15 ~ 75% Ni + Cr
Ni Cr 30 20
~ 50% Ni + Cr

Fig. 2

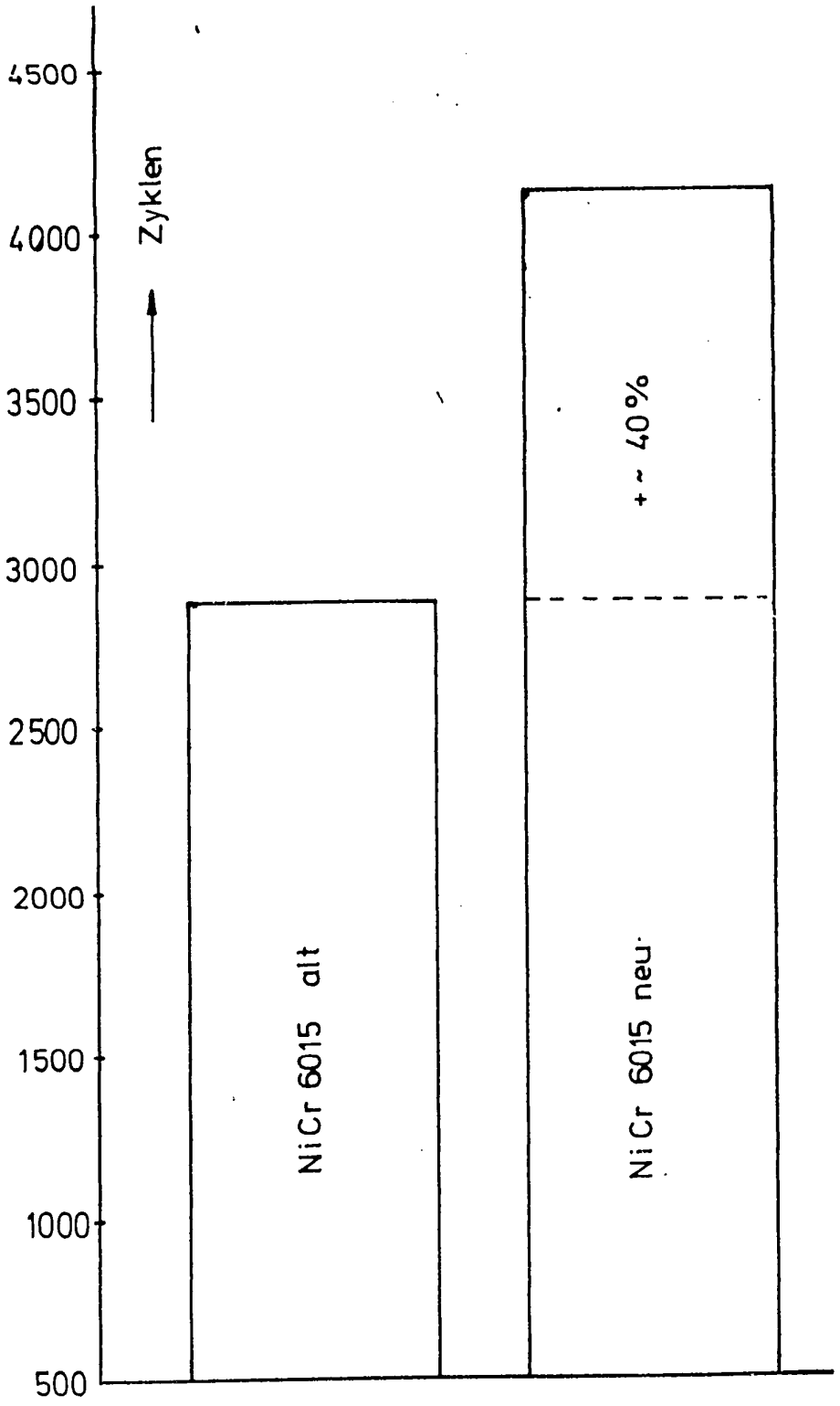

4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Zyklen
NiCr 6015 alt
NiCr 6015 neu
+ ~ 40%

Fig.3

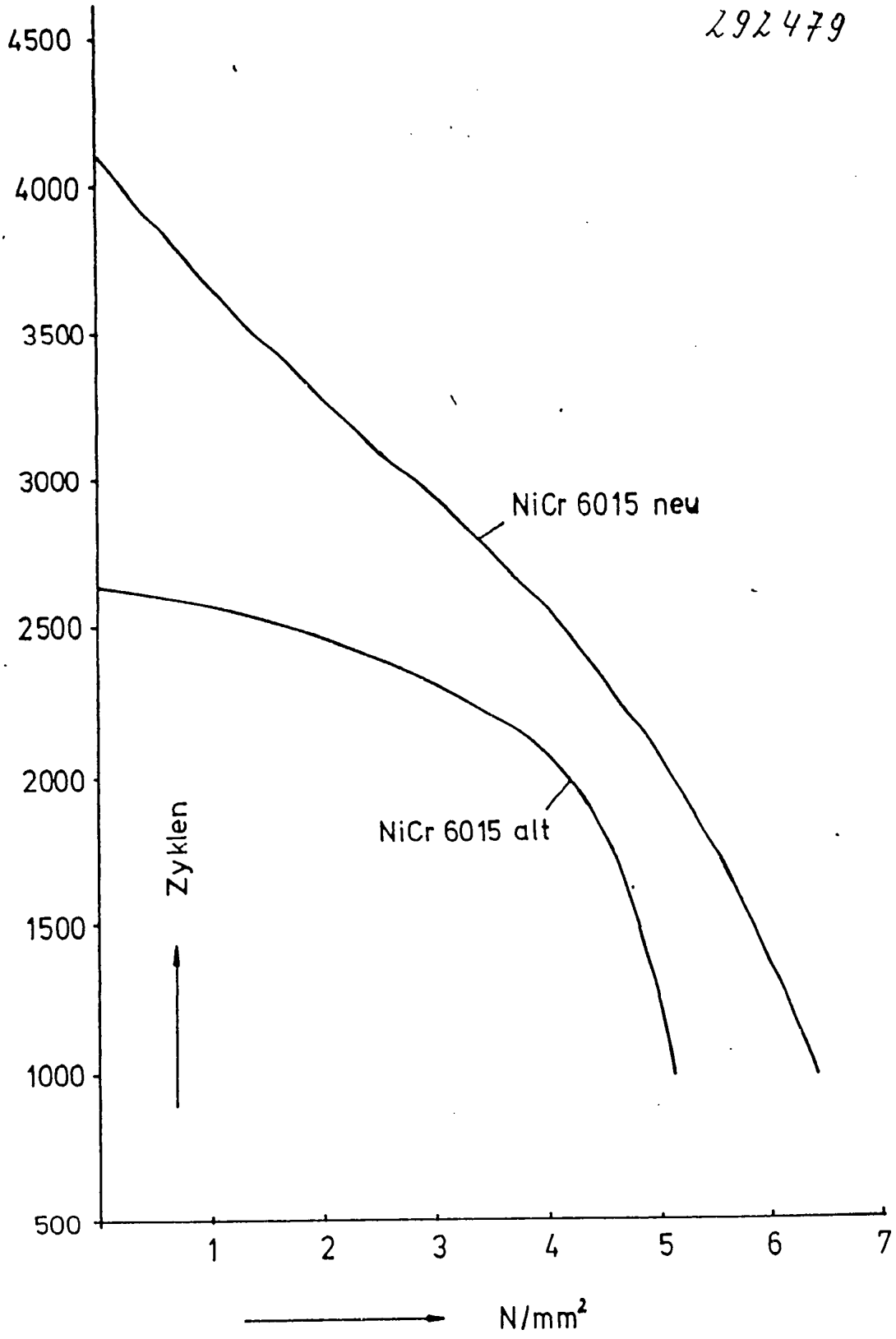

4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Zyklen
NiCr 6015 neu
NiCr 6015 alt
1
2
3
4
5
6
7
N/mm²

Fig.4