(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 02 989 A1** 2004.08.05

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 02 989.3**
(22) Anmeldetag: **25.01.2003**
(43) Offenlegungstag: **05.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C22C 19/05**
C22C 38/00

(71) Anmelder:
Schmidt + Clemens GmbH & Co. KG, 51789 Lindlar, DE

(74) Vertreter:
König Szynka von Renesse, 40549 Düsseldorf

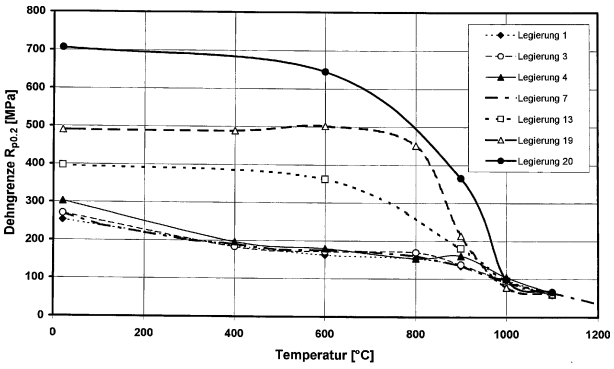
(72) Erfinder:
Kirchheiner, Rolf, Dipl.-Ing., 58644 Iserlohn, DE; Jakobi, Dietlinde, Dr., 50733 Köln, DE; Becker, Petra, Dipl.-Ing., 51067 Köln, DE; Durham, Ricky, Dr., 50677 Köln, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hitze- und korrosionsbeständige Nickel-Chrom-Gußlegierung**

(57) Zusammenfassung: Eine Nickel-Chrom-Gußlegierung mit bis 0,8% Kohlenstoff, bis 1% Silizium, bis 0,2% Mangan, 15 bis 40% Chrom, 0,5 bis 13% Eisen, 1,5 bis 7% Aluminium, bis 2,5% Niob, bis 1,5% Titan, 0,01 bis 0,4% Zirkonium, bis 0,06% Stickstoff, bis 12% Kobalt, bis 5% Molybdän, bis 6% Wolfram und 0,01 bis 0,1% Yttrium, Rest Nickel besitzt auch bei Temperaturen über 1130°C in aufkohlender und oxidierender Atmosphäre eine hohe Aufkohlungs- und Oxidationsbeständigkeit sowie eine hohe Warmfestigkeit, insbesondere Kriechfestigkeit.



Beschreibung

[0001] Hochtemperatur-Verfahren beispielsweise der Erdölchemie erfordern Werkstoffe, die nicht nur hitze-, sondern auch hinreichend korrosionsbeständig und insbesondere der Beanspruchung durch heiße Produkt- und Verbrennungsgase gewachsen sind. So werden beispielsweise die Rohrschlangen von Crack- und Reformeröfen außen von stark oxidierenden Verbrennungsgasen mit einer Temperatur bis 1100 °C und mehr beaufschlagt, während im Innern von Crackrohren bei Temperaturen bis 1100 °C eine in starkem Maße aufkohlende und im Innern von Reformerrohren bei Temperaturen bis 900 °C und hohem Druck eine schwach aufkohlende und unterschiedlich oxidierende Atmosphäre herrscht. Der Kontakt mit den heißen Verbrennungsgasen führt zudem zu einer Aufstickung des Rohrwerkstoffs und zum Entstehen einer Zunderschicht, die mit einer Zunahme des Rohraußendurchmessers um einige Prozent und einer Verringerung der Wanddicke um bis zu 10% verbunden ist.

Stand der Technik

[0002] Die aufkohlende Atmosphäre im Rohrinnern bewirkt hingegen, daß Kohlenstoff in den Rohrwerkstoff diffundiert und es dort bei Temperaturen über 900 °C zum Entstehen von Karbiden wie $M_{23}C_6$ und mit zunehmender Aufkohlung zum Entstehen des kohlenstoffreichen Karbids M_7C_3 kommt. Die Folge davon sind innere Spannungen infolge der mit der Karbidbildung bzw. -umwandlung verbundenen Volumenzunahme sowie eine Abnahme der Festigkeit und Zähigkeit des Rohrwerkstoffs. Des weiteren kann es im Innern des Rohrwerkstoffs zum Entstehen von Graphit bzw. Spaltkohlenstoff und dadurch in Verbindung mit inneren Spannungen zum Entstehen von Rissen kommen, durch die wiederum vermehrt Kohlenstoff in den Rohrwerkstoff gelangt.

[0003] Hochtemperatur-Verfahren erfordern daher Werkstoffe mit hoher Zeitstand- bzw. Kriechfestigkeit, Gefügestabilität sowie Aufkohlungs- und Oxidationsbeständigkeit. Dieser Forderung genügen – in Grenzen – Legierungen, die neben Eisen 20 bis 35% Nickel, 20 bis 25% Chrom und zur Verbesserung der Aufkohlungsbeständigkeit bis 1,5% Silizium enthalten wie beispielsweise die für Schleudergußrohre geeignete Nickel-Chrom-Stahllegierung 35Ni25Cr-1,5Si, die auch bei Temperaturen von 1100 °C noch oxidations- und aufkohlungsbeständig ist. Der hohe Nickelgehalt verringert dabei die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit des Kohlenstoffs und erhöht damit die Aufkohlungsbeständigkeit.

[0004] Infolge ihres Chromgehaltes bilden die Legierungen bei höheren Temperaturen unter oxidierenden Bedingungen eine Deckschicht aus Cr_2O_3, die als Sperrschicht gegen ein Eindringen von Sauerstoff und Kohlenstoff in den darunter befindlichen Rohrwerkstoff wirkt. Bei Temperaturen über 1050 °C wird das Cr_2O_3 jedoch flüchtig, so daß die Schutzwirkung der Deckschicht rasch verlorengeht.

[0005] Unter den Bedingungen des Crackens kommt es unvermeidbar auch zu Ablagerungen von Kohlenstoff an der Rohrinnenwand bzw. auf der Cr_2O_3 Deckschicht und bei Temperaturen über 1050 °C in Anwesenheit von Kohlenstoff und Wasserdampf zur Umwandlung des Chromoxyds zu Chromkarbid. Um die damit verbundene Beeinträchtigung der Aufkohlungsbeständigkeit zu verringern, müssen die Kohlenstoffablagerungen im Rohr von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Wasserdampf/Luftgemischs verbrannt und die Betriebstemperaturen generell unter 1050 °C gehalten werden.

[0006] Eine weitere Gefährdung der Aufkohlungs- und Oxidationsbeständigkeit resultiert aus der begrenzten Kriechfestigkeit und Duktilität der herkömmlichen Nickel-Chrom-Legierungen, die zum Entstehen von Zeitstandrissen in der Chromoxid-Deckschicht und zum Eindringen von Kohlenstoff und Sauerstoff über die Risse in den Rohrwerkstoff führen. Insbesondere bei einer zyklischen Temperaturbeanspruchung kann es zum Entstehen von Deckschichtrissen und auch zum partiellen Ablösen der Deckschicht kommen.

[0007] Versuche haben ergeben, daß offensichtlich Gefügephasenreaktionen insbesondere bei höheren Siliziumgehalten beispielsweise über 2,5% zu einem Duktilitätsverlust und zu einer Verringerung der Kurzzeitfestigkeit führen.

Aufgabenstellung

[0008] Hiervon ausgehend verfolgt die Erfindung das Ziel, den Schädigungsmechanismus: Aufkohlung – Verringerung der Zeitstand- bzw. Kriechfestigkeit – innere Oxidation mit der weiteren Folge einer verstärkten Aufkohlung und Oxidation einzudämmen sowie eine Gußlegierung zu schaffen, die auch bei extrem hohen Betriebstemperaturen in aufkohlender und/oder oxidierender Atmosphäre noch eine angemessene Lebensdauer aufweist.

[0009] Die Erfindung erreicht das mit Hilfe einer Nickel-Chrom-Gußlegierung mit bestimmten Gehalten an Aluminium und Yttrium. Im einzelnen besteht die Erfindung in einer Gußlegierung mit

	bis 0,8 %	Kohlenstoff
	bis 1 %	Silizium
	bis 0,2 %	Mangan
15	bis 40 %	Chrom
0,5	bis 13 %	Eisen
1,5	bis 7 %	Aluminium
	bis 2,5 %	Niob
	bis 1,5 %	Titan
0,01	bis 0,4 %	Zirkonium
	bis 0,06 %	Stickstoff
	bis 12 %	Kobalt
	bis 5 %	Molybdän
	bis 6 %	Wolfram
0,01	bis 0,1 %	Yttrium,

Rest Nickel.

[0010] Der Gesamtgehalt der Legierung an Nickel, Chrom und Aluminium sollte 80 bis 90 % betragen.

[0011] Vorzugsweise enthält die Legierung einzeln oder nebeneinander höchstens 0,7% Kohlenstoff, bis 30% Chrom, bis 12% Eisen, 2,2 bis 6% Aluminium, 0,1 bis 2,0% Niob, 0,01 bis 1,0% Titan, bis 0,15% Zirkonium und – für eine hohe Kriechbeständigkeit – bis 10% Kobalt, mindestens 3 % Molybdän und bis 5% Wolfram, beispielsweise 4 bis 8% Kobalt, bis 4 % Molybdän und 2 bis 4% Wolfram, wenn es nicht vorrangig auf die hohe Oxidationsbeständigkeit ankommt. Je nach der Beanspruchung im Einzelfall müssen daher die Gehalte an Kobalt, Molybdän und Wolfram innerhalb der erfindungsgemäßen Gehaltsgrenzen gewählt werden.

[0012] Besonders geeignet ist eine Legierung mit höchstens 0,7% Kohlenstoff, höchstens 0,2, besser noch höchstens 0,1% Silizium, bis 0,2% Mangan, 18 bis 30% Chrom, 0,5 bis 12% Eisen, 2,2 bis 5% Aluminium, 0,4 bis 1,6% Niob, 0,01 bis 0,6% Titan, 0,01 bis 0,15% Zirkonium, höchstens 0,06% Stickstoff, höchstens 10% Kobalt und höchstens 5% Wolfram.

[0013] Optimale Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn jeweils für sich oder nebeneinander der Chromgehalt höchstens 26,5%, der Eisengehalt höchstens 11%, der Aluminiumgehalt 3 bis 6%, der Titangehalt über 0,15%, der Zirkoniumgehalt über 0,05%, der Kobaltgehalt mindestens 0,2%, der Wolframgehalt über 0,05% und der Yttriumgehalt 0,019 bis 0,089% beträgt.

[0014] Die hohe Kriechfestigkeit der erfindungsgemäßen Legierung, beispielsweise eine Standzeit von 2000 Stunden bei einer Belastung von 4 bis 6 MPa und einer Temperatur von 1200 °C, garantiert den Erhalt einer geschlossenen und festhaftenden oxidischen Sperrschicht in Gestalt einer durch den hohen Aluminiumgehalt der Legierung bedingten, sich selbst ergänzenden bzw. nachwachsenden, gegen eine Aufkohlung und Oxidation wirksamen Al_2O_3-Schicht. Diese Schicht besteht, wie Untersuchungen gezeigt haben aus α-Al_2O_3 und enthält allenfalls punktuell Mischoxide, die den Charakter der α-Al_2O_3-Schicht nicht verändern; diese übernimmt bei höheren Temperaturen, insbesondere oberhalb 1050 °C angesichts der bei diesen Temperaturen rapide abnehmenden Beständigkeit der Cr_2O_3-Schicht herkömmlicher Werkstoffe in zunehmendem Maße den Schutz der erfindungsgemäßen Legierung gegen Aufkohlung und Oxidation. Auf der Al_2O_3-Sperrschicht kann sich – zumindest teilweise – noch eine Deckschicht aus Nickeloxid (NiO) und Mischoxiden ($Ni(Cr,Al)_2O_4$) befinden, deren Beschaffenheit und Ausdehnung jedoch ohne wesentliche Bedeutung ist, weil die darunter befindliche Al_2O_3-Sperrschicht den Schutz der Legierung gegen Oxidation und Aufkohlung übernimmt. Risse in der Deckschicht und deren bei höheren Temperaturen stattfindendes (teilweises) Abplatzen sind daher unschädlich.

[0015] Um eine möglichst reine α-Aluminiumoxidschicht zu gewährleisten, die im wesentlichen frei von Mischoxiden ist, sollte die Bedingung

$$9[\%\ Al] \geq [\%\ Cr]$$

erfüllt sein.

[0016] Wegen ihres hohen Aluminiumgehalts enthält das Gefüge der erfindungsgemäßen Legierung oberhalb 4% Aluminium zwangsläufig γ'-Phase, die bei niedrigen und mittleren Temperaturen verfestigend wirkt, jedoch auch die Zähigkeit bzw. Bruchdehnung verringert. Im Einzelfall kann es daher erforderlich sein, zwischen Zähigkeit und Oxidations/Aufkohlungsbeständigkeit einen am Verwendungszweck orientierten Kompromiss zu schließen.

[0017] Die erfindungsgemäße Sperrschicht aus α-Al_2O_3, der stabilsten Al_2O_3-Modifikation, ist bei allen Sauerstoffkonzentrationen beständig.

Ausführungsbeispiel

[0018] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten sieben Vergleichslegierungen 1 bis 7 und neun erfindungsgemäßen Legierungen 8 bis 26 sowie der Diagramme der **Fig.** 1 bis 16 des näheren erläutert.

Legierung	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	V	W	Cu	Co	Nb	Ti	Zr	Y	Al	B	N
1	0,44	1,72	1,23	0,014	0,005	34,4	25,02	0,01	35,91	0,03	0,04	0,03	0,01	0,84	0,10	0,02	n. b.	0,13	0,0003	0,039
2	0,38 0,52	0,57 2,20	0,54 1,64	0,009 0,025	0,001 0,013	32,2 36	19,9 26,52	<0,01 0,33	Rest	0,03 0,12	<0,01 0,82	0,01 0,09	n. b.	0,51 1,28	<0,01 0,26	<0,01 0,20	<0,01	<0,01 0,03	n. b.	0,018 0,115
3	0,53	2,05	0,29	0,014	0,004	30,4	29,94	0,02	35,32	0,04	0,04	0,03	0,01	1,02	0,06	0,05	n. b.	0,07	0,0004	0,072
4	0,46	2,03	1,26	0,018	0,004	45,7	34,35	0,01	14,85	0,04	0,01	0,02	0,05	0,96	0,10	0,03	n. b.	0,00	0,0018	0,107
5	0,03	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	76,5	n. b.	n. b.	3,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4,5	n. b.	n. b.
6	0,09	2,13	1,14	0,017	0,004	36,1	26,02	0,01	33,25	0,03	0,04	0,03	0,01	0,98	0,02	0,01	n. b.	0,01	0,0054	0,084
7	0,20	0,25	0,05	n. b.	n. b.	Rest	25,00	n. b.	9,50	n. b.	n. b.	0,05	n. b.	n. b.	0,15	0,05	0,085	2,1	n. b.	n. b.
8	0,42	0,09	0,06	0,004	0,001	Rest	25,70	0,01	9,70	0,01	0,13	0,01	0,06	1,06	0,15	0,08	0,019	2,3	n. b.	n. b.
9	0,42	0,10	0,06	0,005	0,001	Rest	25,35	0,01	9,95	0,01	0,12	0,02	0,06	0,99	0,13	0,06	0,055	2,5	n. b.	0,055
10	0,42	0,01	0,16	0,010	0,001	Rest	25,85	0,07	9,02	0,02	0,06	0,05	0,10	0,03	0,13	0,05	0,028	2,5	0,0033	0,052
11	0,44	0,05	0,19	0,010	0,002	Rest	30,40	0,07	10,71	0,02	0,05	0,05	0,09	0,10	0,14	0,05	0,024	2,4	0,0034	0,060
12	0,45	0,03	0,16	0,010	0,001	Rest	25,60	0,07	9,23	0,02	0,06	0,05	0,09	0,53	0,12	0,05	0,029	2,3	0,0033	0,049
13	0,45	0,06	0,16	0,010	0,001	Rest	26,70	0,08	9,25	0,02	0,06	0,05	0,09	1,00	0,14	0,05	0,028	2,4	0,0041	0,050
14	0,40	0,04	0,16	0,010	0,001	Rest	25,10	0,08	9,15	0,02	0,06	0,06	0,10	0,03	0,15	0,05	0,025	3,6	0,0038	0,039
15	0,41	0,08	0,14	0,010	0,010	Rest	25,85	0,08	9,01	0,04	0,06	0,03	0,05	1,10	0,19	0,07	0,070	3,8	0,0023	0,034
16	0,41	0,06	0,13	0,011	0,001	Rest	25,40	0,08	9,15	0,04	0,07	0,03	0,03	2,07	0,17	0,06	0,066	3,7	0,0008	0,043
17	0,48	0,06	0,13	0,010	0,001	Rest	25,80	0,08	8,95	0,04	0,07	0,03	0,04	1,15	0,18	0,06	0,061	3,9	0,0005	0,042
18	0,44	0,05	0,13	0,010	0,001	Rest	25,65	0,08	8,95	0,04	0,82	0,03	0,05	1,09	0,18	0,06	0,066	3,7	0,0005	0,038
19	0,42	0,05	0,13	0,010	0,001	Rest	25,80	0,07	8,90	0,04	0,06	0,03	0,04	1,11	0,18	0,05	0,061	3,3	0,0004	0,047
20	0,43	0,06	0,13	0,010	0,001	Rest	25,40	0,09	8,75	0,04	0,06	0,02	0,05	1,05	0,16	0,06	0,055	4,8	0,0020	0,034
21	0,51	0,08	0,13	0,010	0,001	Rest	26,15	0,07	9,05	0,04	0,08	0,03	0,05	1,10	0,16	0,07	0,047	3,0	0,0004	0,047
22	0,64	0,07	0,14	0,009	0,001	Rest	25,70	0,07	8,45	0,04	0,06	0,02	0,04	1,00	0,18	0,06	0,046	3,1	0,0004	0,033
23	0,44	0,06	0,04	0,004	0,001	Rest	26,40	0,07	0,95	0,02	0,03	0,01	0,04	1,06	0,16	0,08	0,049	3,4	0,0004	0,052
24	0,42	0,05	0,03	0,004	0,001	Rest	26,10	3,92	0,39	0,03	0,04	0,01	6,35	1,00	0,16	0,01	0,045	3,7	0,0011	0,048
25	0,47	0,06	0,04	0,005	0,001	Rest	22,30	0,11	4,30	0,02	4,50	0,01	8,20	1,00	0,22	0,05	0,047	3,6	0,0010	0,031
26	0,39	0,01	0,05	0,005	0,001	Rest	26,05	3,56	7,20	0,03	1,26	0,01	0,61	0,09	0,17	0,01	0,044	2,6	0,0012	0,058

[0019] Die Tabelle enthält als Beispiel für zwei nicht unter die Erfindung fallende Knetlegierungen mit vergleichsweise niedrigem Kohlenstoffgehalt und sehr feinkörnigem Gefüge einer Korngröße ≤ 10µm die Vergleichslegierung 5 und 7, während es sich bei allen anderen Versuchslegierungen um Gußlegierungen handelt.

[0020] Yttrium ist ein starker Oxidbildner, dessen Wirkung in der erfindungsgemäßen Legierung darin besteht, daß sich die Entstehungsbedingungen und das Haftvermögen der α-Al_2O_3-Schicht deutlich verbessern.

[0021] Dem Aluminiumgehalt der erfindungsgemäße Legierung kommt insofern eine wichtige Aufgabe zu, als Aluminium zur Bildung einer γ'-Ausscheidungsphase führt, die eine beträchtliche Erhöhung der Zugfestigkeit bewirkt. Wie sich aus den Diagrammen der **Fig.** 1 und 2 ergibt, liegen die Streckgrenze und die Zugfestigkeit der drei erfindungsgemäßen Legierungen 13, 19, 20 bis 900 °C erheblich über den Festigkeitswerten der vier Vergleichslegierungen. Die Bruchdehnung der erfindungsgemäßen Legierungen entspricht im wesentlichen derjenigen der Vergleichslegierungen; Sie nimmt oberhalb etwa 900 °C stark zu, wie sich aus dem Diagramm der **Fig.** 3 ergibt, während die Festigkeit das Niveau der Vergleichslegierungen erreicht (**Fig.** 1, 2). Dies erklärt sich dadurch, daß ab etwa 900 °C die γ'-Phase in Lösung geht und oberhalb etwa 1000 °C vollständig gelöst ist.

[0022] Das Zeitstandverhalten erfindungsgemäßer Legierungen mit unterschiedlichen Gehalten an Aluminium ist im Larson-Miller-Diagramm der **Fig.** 4 dargestellt. Durch den Larson-Miller-Parameter LMP werden absolute Temperaturen (T in °K) und Standzeit bis zum Bruch (t_B in h) miteinander verknüpft:

$$LMP = T \cdot (C + \log_{10}(t_B)).$$

[0023] Gemäß der Darstellung in **Fig.** 4 führen unterschiedliche Aluminium-Gehalte zu unterschiedlichen Standzeiten bis zum Bruch. Die erfindungsgemäßen Legierungen sind in ihrem Zeitstandverhalten gebräuchlichen oxidationsbeständigen Knetlegierungen deutlich überlegen (**Fig.** 5). Beim Vergleich von erfindungsgemäßen Legierungen mit gebräuchlichen Schleudergußwerkstoffen beobachtet man im Temperaturbereich von 1100 °C ähnliche Standzeiten bis zum Bruch.

[0024] Im Bereich von 1200 °C, d.h. bei größeren Larson-Miller-Parametern, sind für konventionelle Schleudergußwerkstoffe keine Zeitstanddaten bekannt, während für die erfindungsgemäßen Legierungen, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, für Standzeiten von 1000 h durchaus noch Zeitstandfestigkeiten von 5,5 bis 8,5 MPa beobachtet werden.

[0025] Weitere Versuche, bei denen verschiedene Proben in einer leicht oxidierenden Atmosphäre aus Wasserstoff und 5 Vol.-% CH_4 hinsichtlich ihrer Aufkohlungsbeständigkeit untersucht wurden, zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Legierung im Vergleich zu vier Standard-Legierungen bei einer Temperatur von 1100 °C. Von besonderer Bedeutung ist das Langzeitverhalten. Die Versuchsergebnisse sind im Diagramm der **Fig.** 7 grafisch dargestellt. Daraus ergibt sich, daß die beiden erfindungsgemäßen Legierungen 8 und 14 eine über die Zeit konstante Aufkohlungsbeständigkeit besitzen und daß diese bei der Legierung 14 mit 3,55% Aluminium noch besser ist als bei der Legierung 8 mit einem Aluminiumgehalt von nur 2,30%. Im Diagramm der **Fig.** 8 ist die Aufkohlung über die Zeit als Gewichtszunahme für die erfindungsgemäße Legierung 11 mit 2,40% Aluminium im Vergleich zu den vier Standard-Legierungen 1, 3, 4, 6 mit weitaus geringeren Aluminiumgehalten dargestellt. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Legierung.

[0026] Um Praxisbedingungen zu simulieren, wurden zyklische Aufkohlungsversuche durchgeführt, bei denen die Proben in einer Atmosphäre aus Wasserstoff mit 4,7 Vol.-% CH_4 und 6 Vol.-% Wasserdampf jeweils abwechselnd 45 min. auf einer Temperatur von 1100 °C und 15 min. auf Raumtemperatur gehalten wurden. Die Ergebnisse der jeweils 500 Zyklen umfassenden Versuche sind in dem Diagramm der **Fig.** 9 dargestellt. Während die erfindungsgemäßen Proben 8,14 keiner oder nur einer geringen Änderung des Gewichts unterlagen, kam es bei den Vergleichsproben 1, 3, 4, 6 infolge von Zunderbildung und einer Abblätterung des Zunders zu erheblichen Gewichtsverlusten, bei der Vergleichsprobe 1 allerdings erst nach etwa 300 Zyklen. Des weiteren zeigt die erfindungsgemäße Legierung 14 mit ihrem höheren Aluminiumgehalt wiederum ein besseres Korrosionsverhalten als die ebenfalls unter die Erfindung fallende Legierung 8.

[0027] Die Ergebnisse weiterer Versuche, bei denen die Proben in trockener Luft einer zyklischen Temperaturbeanspruchung bei 1150 °C unterworfen wurden, gibt das Diagramm der **Fig.** 10 wieder. Der Kurvenverlauf zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Versuchslegierungen (obere Kurvenschar) im Vergleich zu den herkömmlichen Legierungen (untere Kurvenschar), die schon nach wenigen Zyklen einem starken Gewichtsverlust unterlagen. Die Ergebnisse sprechen für eine stabile und fest haftende Oxidschicht bei den erfindungsgemäßen Legierungen. Um den Einfluß einer Voroxidation auf das Aufkohlungsverhalten festzustellen, wurden zehn Proben der erfindungsgemäßen Legierung 24 Stunden bei 1240 °C einer Atmosphäre aus Argon mit geringem Sauerstoffgehalt ausgesetzt und anschließend 16 Stunden bei einer Temperatur von 1100 °C in einer Atmosphäre aus Wasserstoff mit 5 Vol.-% CH_4 aufgekohlt. Die Versuchsergebnisse sind im Diagramm der **Fig.** 11 grafisch dargestellt, das auch die jeweiligen Aluminiumgehalte wiedergibt. Danach vermindert eine leicht oxidierende Glühbehandlung die Aufkohlungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Proben bis

zu einem Aluminiumgehalt von 3,25% (Probe 14); mit weiter steigendem Aluminiumgehalt verbessert sich die Aufkohlungsbeständigkeit der erfindungsgemäß geglühten Legierung (Proben 16 bis 19), während das Diagramm gleichzeitig das schlechte Aufkohlungsverhalten der Vergleichsproben 1 (0,128% Aluminium) und 4 (0,003% Aluminium) deutlich macht. Die Verschlechterung der Aufkohlungsbeständigkeit bei niedrigeren Aluminiumgehalten erklärt sich dadurch, dass die an sich schützende Oxidschicht beim Abkühlen nach dem Glühen aufreisst oder auch (teilweise) abplatzt, so dass es im Bereich der Risse und Abplatzungen zu einer Aufkohlung kommt. Bei höheren Aluminiumgehalten bildet sich unter der Oxidschicht (Deckschicht) die erwähnte Al_2O_3-Sperrschicht.

[0028] Bei einem praxisnahen Versuch wurden mehrere Proben entsprechend dem NACE-Standard einer zyklischen Aufkohlung und Entkohlung unterworfen. Jeder Zyklus bestand aus einem dreihundertstündigen Aufkohlen in einer Atmosphäre aus Wasserstoff und 2 Vol.-% CH_4 und einem anschließenden vierundzwanzigstündigen Entkohlen mit Luft und 20 Vol.-% Wasserdampf bei 770 °C. Der Versuch bestand aus vier Zyklen. Aus dem Diagramm der **Fig.** 12 ergibt sich, daß die erfindungsgemäße Probe 14 praktisch keiner Gewichtsänderung unterlag, während bei den Vergleichsproben 1, 3, 4, 6 eine erhebliche Gewichtszunahme bzw. Aufkohlung stattfand und auch beim Entkohlen nicht mehr rückgängig zu machen war.

[0029] Das Diagramm der **Fig.** 13 zeigt, dass die Gehalte der erfindungsgemäßen Legierung in der Weise aufeinander abgestimmt sein sollten, dass die Bedingung

$$9[\%\ Al] \geq [\%\ Cr]$$

erfüllt ist. Die Gerade im Diagramm der **Fig.** 13 scheidet den Bereich der Legierungen mit einer ausreichend schützenden α-Aluminiumoxidschicht oberhalb der Geraden von dem Bereich der Legierungen mit einer durch Mischoxide beeinträchtigten Beständigkeit gegen Aufkohlung bzw. katalytische Verkokung.

[0030] Das Diagramm der **Fig.** 14 veranschaulicht die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stahllegierung anhand von sechs Ausführungsbeispielen 21 bis 26 im Vergleich zu den herkömmlichen Vergleichslegierungen 1, 3, 4 6 und 7. Die Zusammensetzungen der Versuchslegierungen 21 bis 26 ergeben sich aus der Tabelle.

[0031] Um den Einfluss des Aluminiums innerhalb der erfindungsgemäßen Gehaltsgrenzen zu veranschaulichen, sind in den Diagrammen der **Fig.** 15 und 16 die der Standzeit der erfindungsgemäßen Legierung 13 mit 2,4% Aluminium als Bezugsgröße mit der Standzeit 1 jeweils bei 1100 °C (**Fig.** 15) und 1200 °C (**Fig.** 16) für drei Belastungsfälle (15,9 MPa; 13,5 MPa; 10,5 MPa) die darauf bezogenen Standzeiten der erfindungsgemäßen Legierungen 19 (3,3% Aluminium) und 20 (4,8% Aluminium) gegenüber gestellt.

[0032] Das Diagramm der **Fig.** 15 zeigt, dass sich bei der Legierung 19 mit einem mittleren Aluminiumgehalt von 3,3% die Verringerung der Standzeit mit zunehmender Belastung verstärkt, während sich bei der Legierung 20 mit ihrem hohen Aluminiumgehalt von 4,8% für alle Belastungsfälle eine starke, aber in etwa gleiche Verringerung der relativen Standzeit ergibt. Aus dem Diagramm für 1200 °C ergibt sich eine Verringerung der Standzeit bei einer Erhöhung des Aluminiumgehalts von 2,4% (Legierung 13) auf 3,3% (Legierung 19) für alle drei Belastungsfälle ein Rückgang der relativen Standzeit auf etwa zwei Drittel. Eine weitere Erhöhung des Aluminiumgehalts auf 4,8% (Legierung 20) zeigt wiederum eine belastungsabhängige Verringerung der relativen Standzeit.

[0033] Insgesamt zeigen die beiden Diagramme, dass sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt die Standzeit bis zum Bruch im Zeitstandversuch verringert. Des weiteren nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Beanspruchungsdauer bzw. mit abnehmender Beanspruchung der negative Einfluss des Aluminiums auf die Zeitstandlebensdauer ab. Anders formuliert: Die hoch aluminiumhaltigen Legierungen eignen sich insbesondere für den Langzeiteinsatz bei Temperaturen, für die bislang keine Guss- bzw. Schleudergusswerkstoffe verwendet werden konnten.

[0034] Angesichts ihrer überlegenen Festigkeitseigenschaften sowie ihrer hervorragenden Aufkohlungs- und Oxidationsbeständigkeit eignet sich die erfindungsgemäße Gußlegierung insbesondere als Werkstoff für Ofenteile, Strahlrohre zum Beheizen von Öfen, Rollen für Glühöfen, Teile von Strang- und Bandgußanlagen, Hauben und Muffeln für Glühöfen, Teile von Großdieselmotoren, Behälter für Katalysatoren sowie für Crack- und Reformerrohre.

Patentansprüche

1. Nickel-Chrom-Gußlegierung mit

	bis 0,8 %	Kohlenstoff
	bis 1 %	Silizium
	bis 0,2 %	Mangan
15	bis 40 %	Chrom
0,5	bis 13 %	Eisen
1,5	bis 7 %	Aluminium
	bis 2,5 %	Niob
	bis 1,5 %	Titan
0,01	bis 0,4 %	Zirkonium
	bis 0,06 %	Stickstoff
	bis 12 %	Kobalt
	bis 5 %	Molybdän
	bis 6 %	Wolfram
0,019	bis 0,089 %	Yttrium,

Rest Nickel.

2. Nickel-Chrom-Gußlegierung nach Anspruch 1 mit höchstens 0,7% Kohlenstoff, höchstens 1 % Silizium, bis 0,2% Mangan, 18 bis 30% Chrom, 0,5 bis 12% Eisen, 2,2 bis 5% Aluminium, 0,4 bis 1,6% Niob, 0,01 bis 0,6% Titan, 0,01 bis 0,15% Zirkonium, höchstens 0,06% Stickstoff, höchstens 10% Kobalt, mindestens 3 % Molybdän und höchstens 5% Wolfram einzeln oder nebeneinander.

3. Nickel-Chrom-Gußlegierung nach Anspruch 1 oder 2 mit höchstens 0,7% Kohlenstoff, höchstens 1 % Silizium, bis 0,2% Mangan, 18 bis 30% Chrom, 0,5 bis 12% Eisen, 2,2 bis 5% Aluminium, 0,4 bis 1,6% Niob, 0,01 bis 0,6% Titan, 0,01 bis 0,15% Zirkonium, höchstens 0,06% Stickstoff, höchstens 10% Kobalt, bis 4 % Molybdän und höchstens 5% Wolfram, Rest Nickel.

4. Nickel-Chrom-Gußlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit höchstens 26,5% Chrom, höchstens 7% Eisen, 3 bis 6% Aluminium, über 0,15% Titan, über 0,05% Zirkonium, mindestens 0,2% Kobalt, bis 4% Molybdän und über 0,05% Wolfram einzeln oder nebeneinander.

5. Nickel-Chrom-Gußlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte an Aluminium und Chrom der Bedingung

$$9\,[\%\,Al] \geq [\%\,Cr]$$

genügen.

6. Nickel-Chrom-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an Nickel, Chrom und Aluminium 80 bis 90% beträgt.

7. Verwendung einer Nickel-Chrom-Gußlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Werkstoff für Ofenteile, Strahlrohre zum Beheizen von Öfen, Rollen für Glühöfen, Teile von Strang- und Bandgußanlagen, Hauben und Muffeln für Glühöfen, Teile von Großdieselmotoren, Formkörper für Katalysatorfüllungen sowie für Crack- und Reformerrohre.

Es folgen 16 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

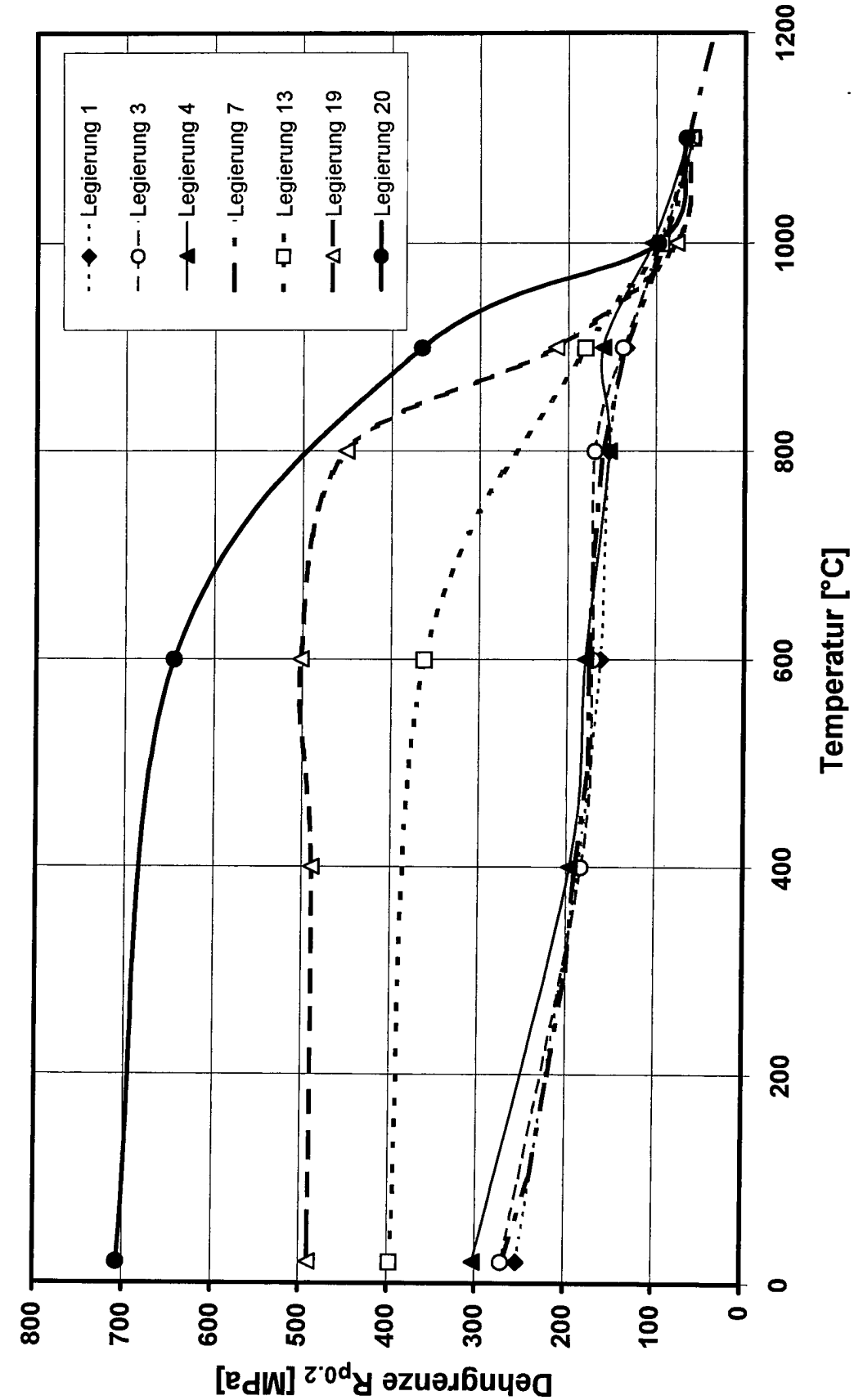


Fig. 1

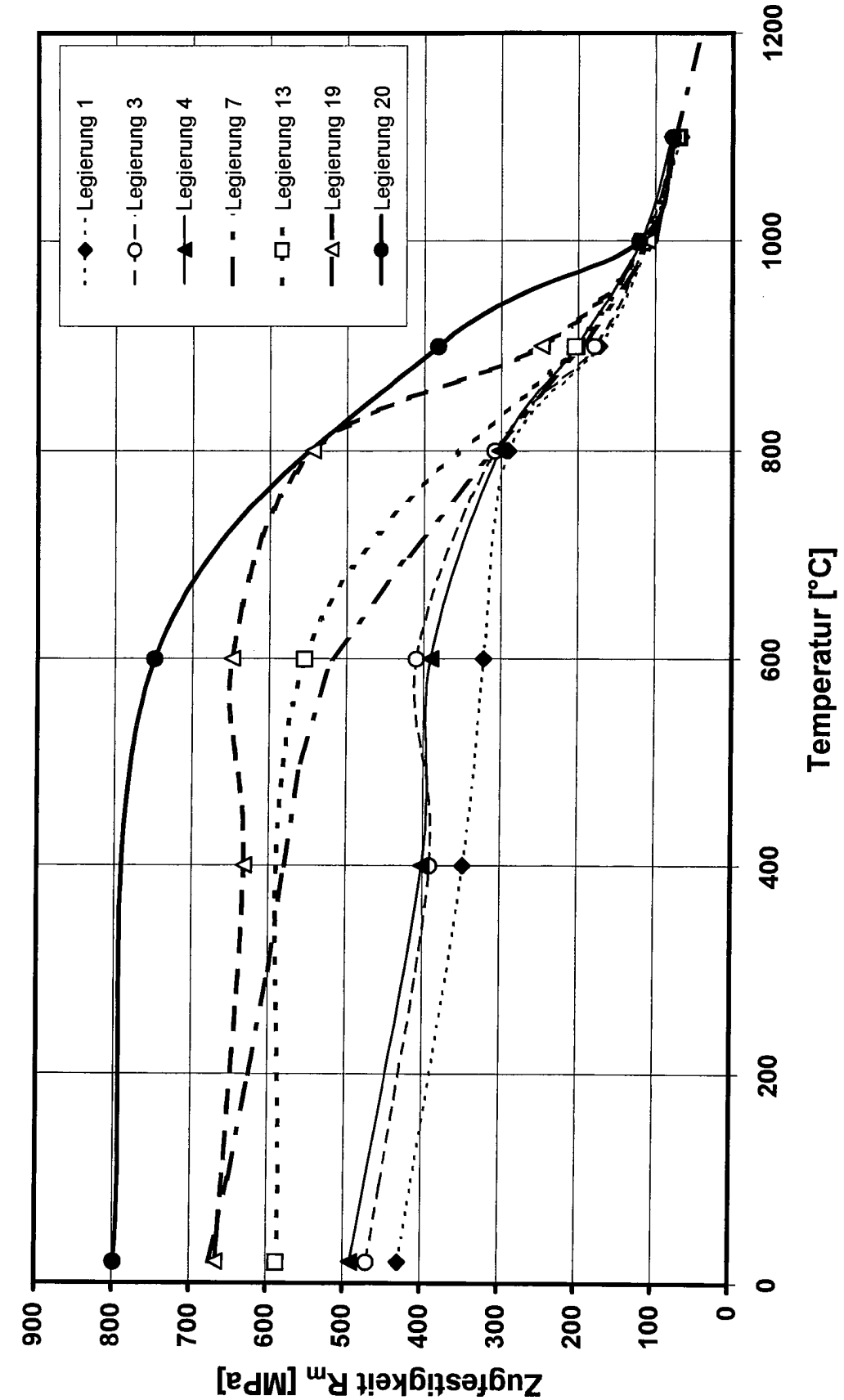

Legierung 1
Legierung 3
Legierung 4
Legierung 7
Legierung 13
Legierung 19
Legierung 20
Zugfestigkeit R_m [MPa]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
Temperatur [°C]
0
200
400
600
800
1000
1200

Fig. 2

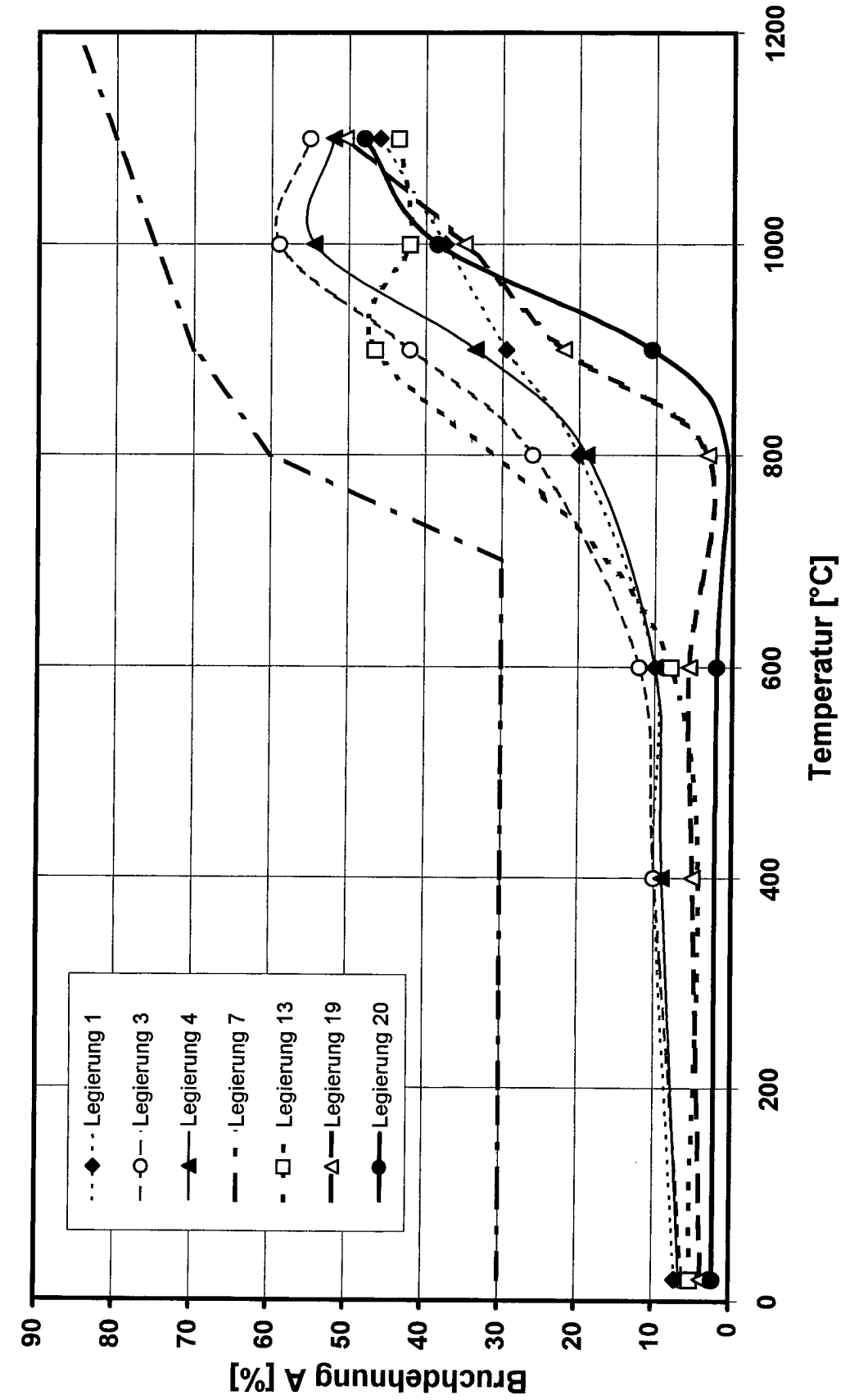

Bruchdehnung A [%]
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
200
400
600
800
1000
1200
Temperatur [°C]
Legierung 1
Legierung 3
Legierung 4
Legierung 7
Legierung 13
Legierung 19
Legierung 20

Fig. 3

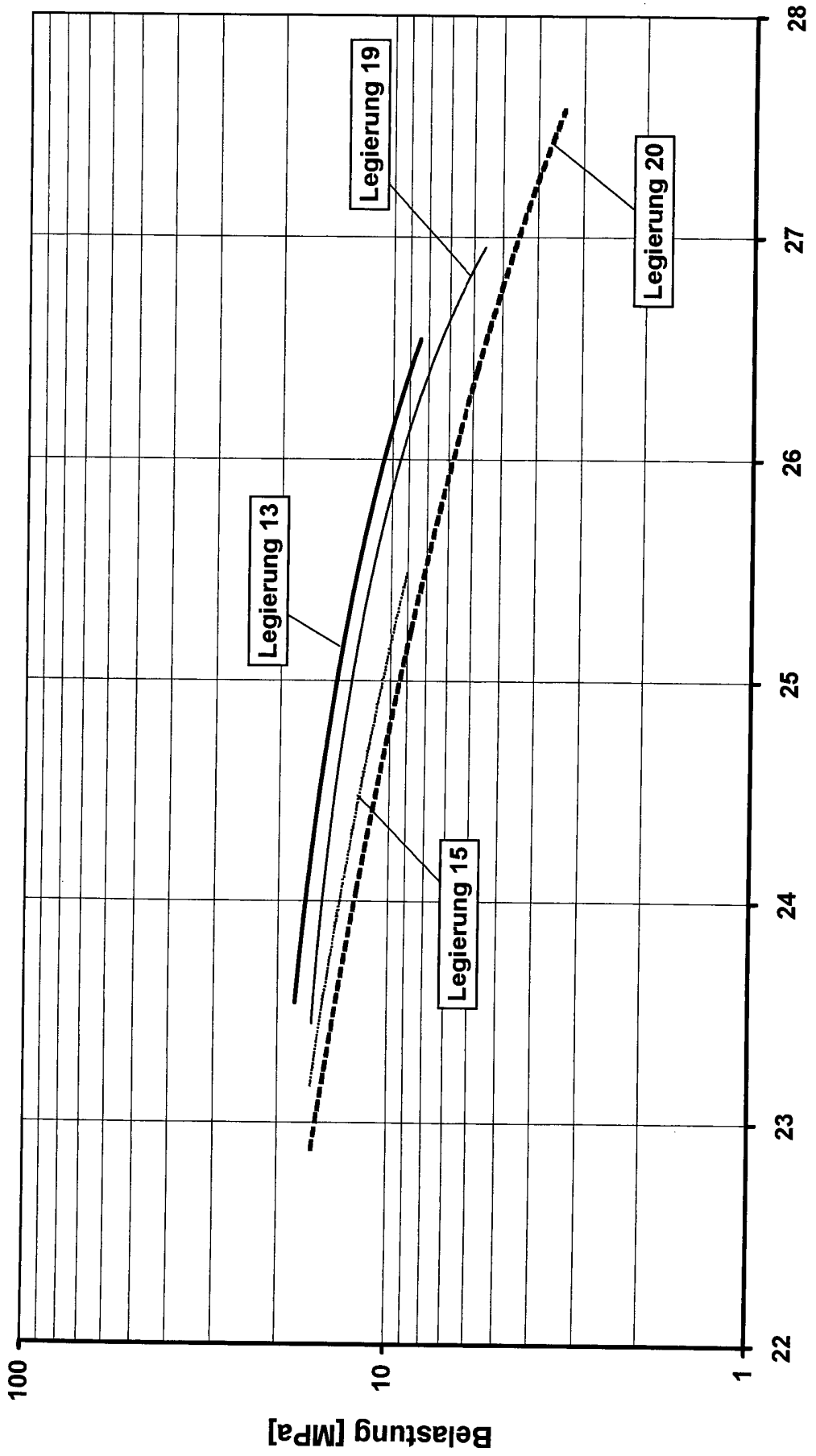

Belastung [MPa]
100
10
1
22
23
24
25
26
27
28
Larson- Miller- Parameter / 1000
(C = 15)
Legierung 13
Legierung 15
Legierung 19
Legierung 20

Fig. 4

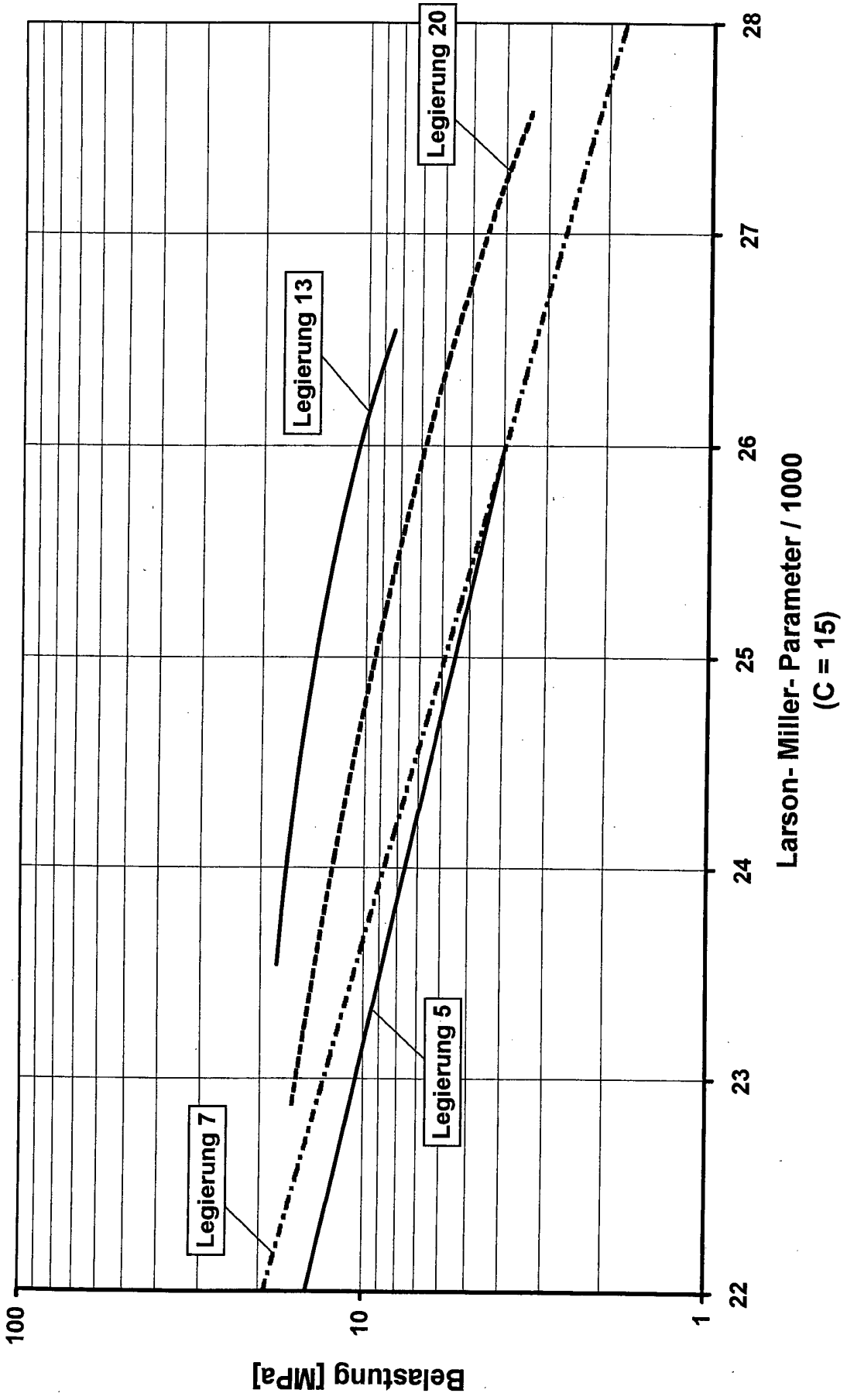

Legierung 20
Legierung 13
Legierung 7
Legierung 5
Belastung [MPa]
100
10
1
22
23
24
25
26
27
28
Larson- Miller- Parameter / 1000
(C = 15)

Fig. 5

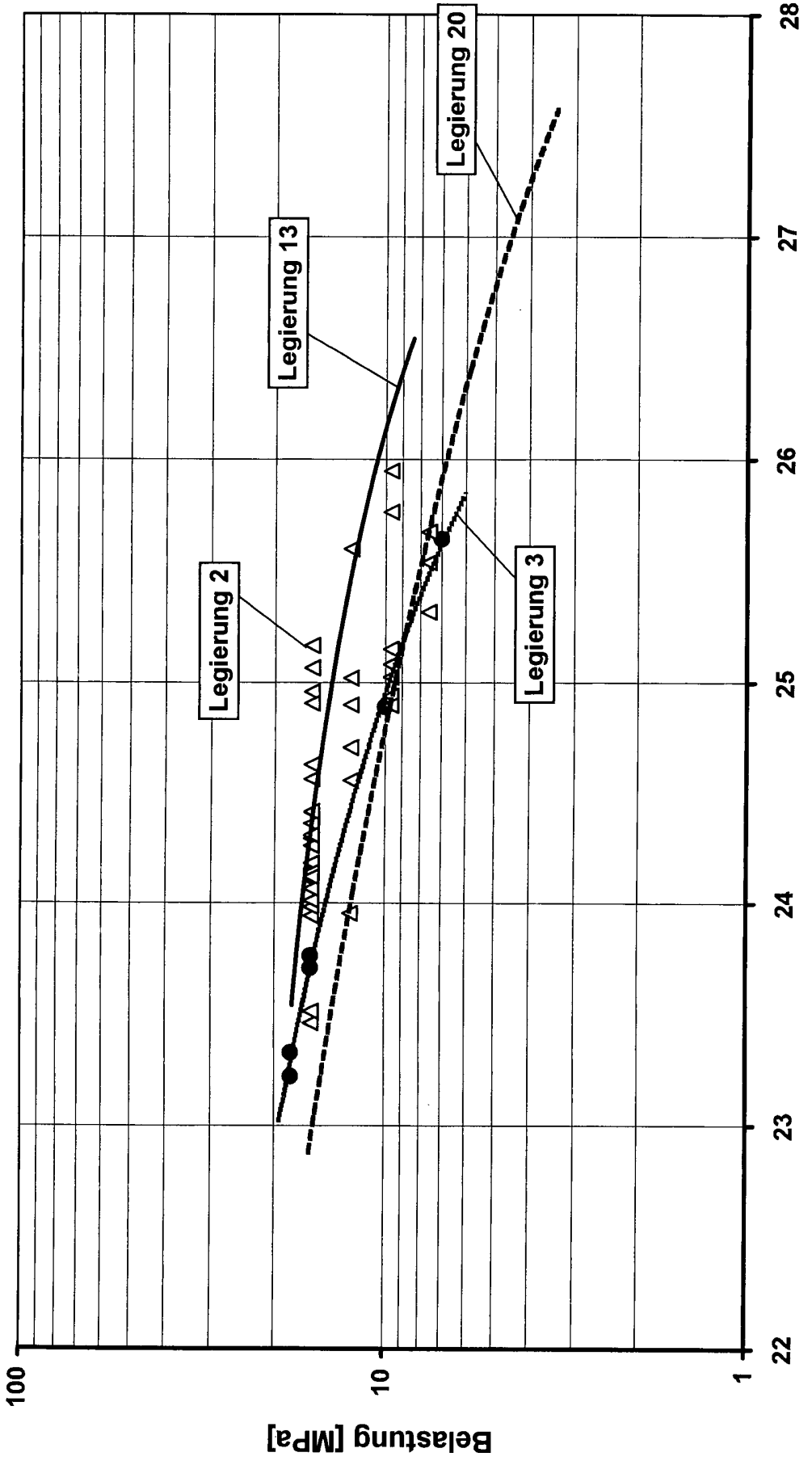
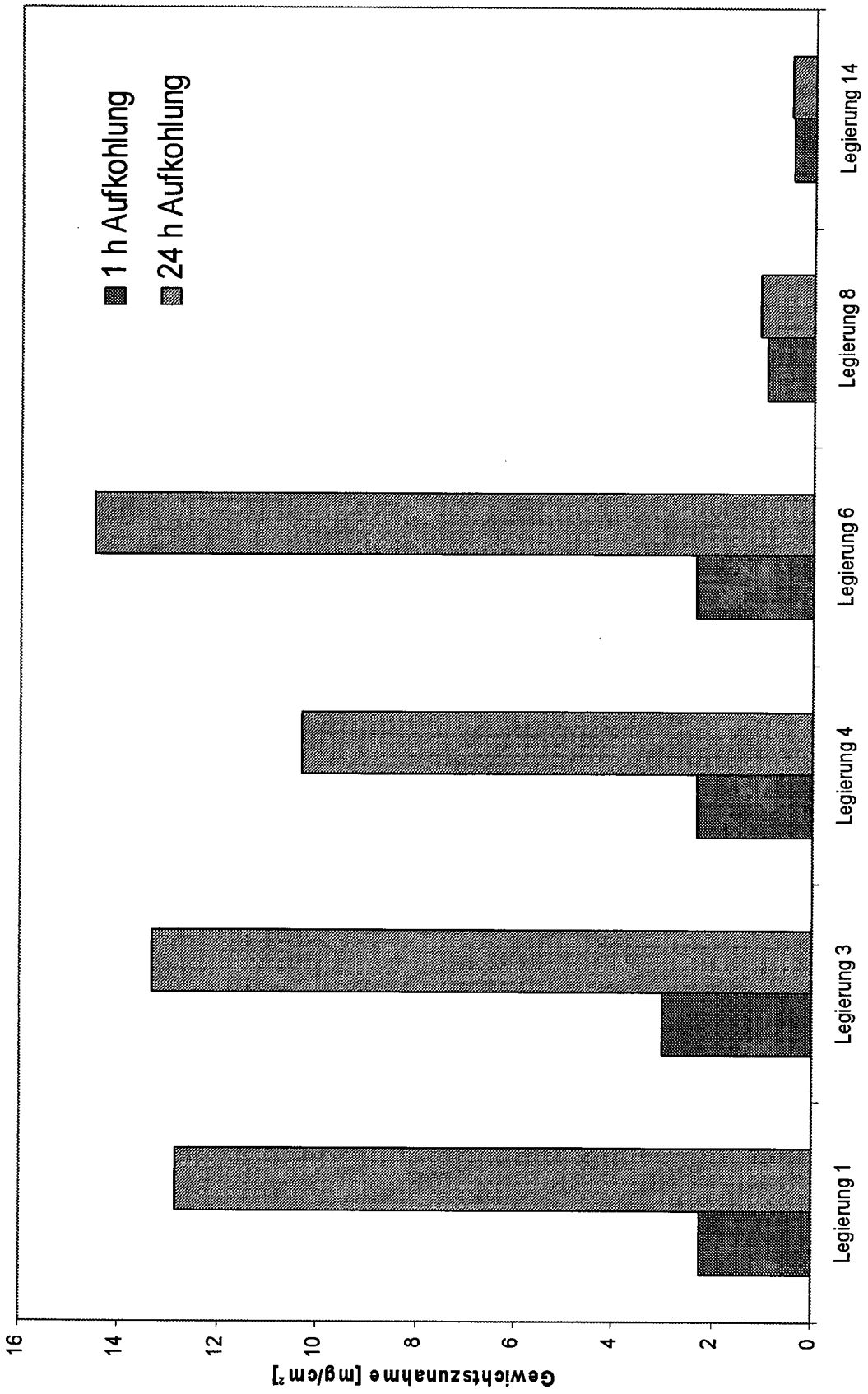

Legierung 20
Legierung 13
Legierung 2
Legierung 3
100
10
1
Belastung [MPa]
22
23
24
25
26
27
28
Larson- Miller- Parameter / 1000
(C = 15)

Fig. 6

Fig. 7


1 h Aufkohlung
24 h Aufkohlung
Gewichtszunahme [mg/cm²]
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Legierung 1
Legierung 3
Legierung 4
Legierung 6
Legierung 8
Legierung 14

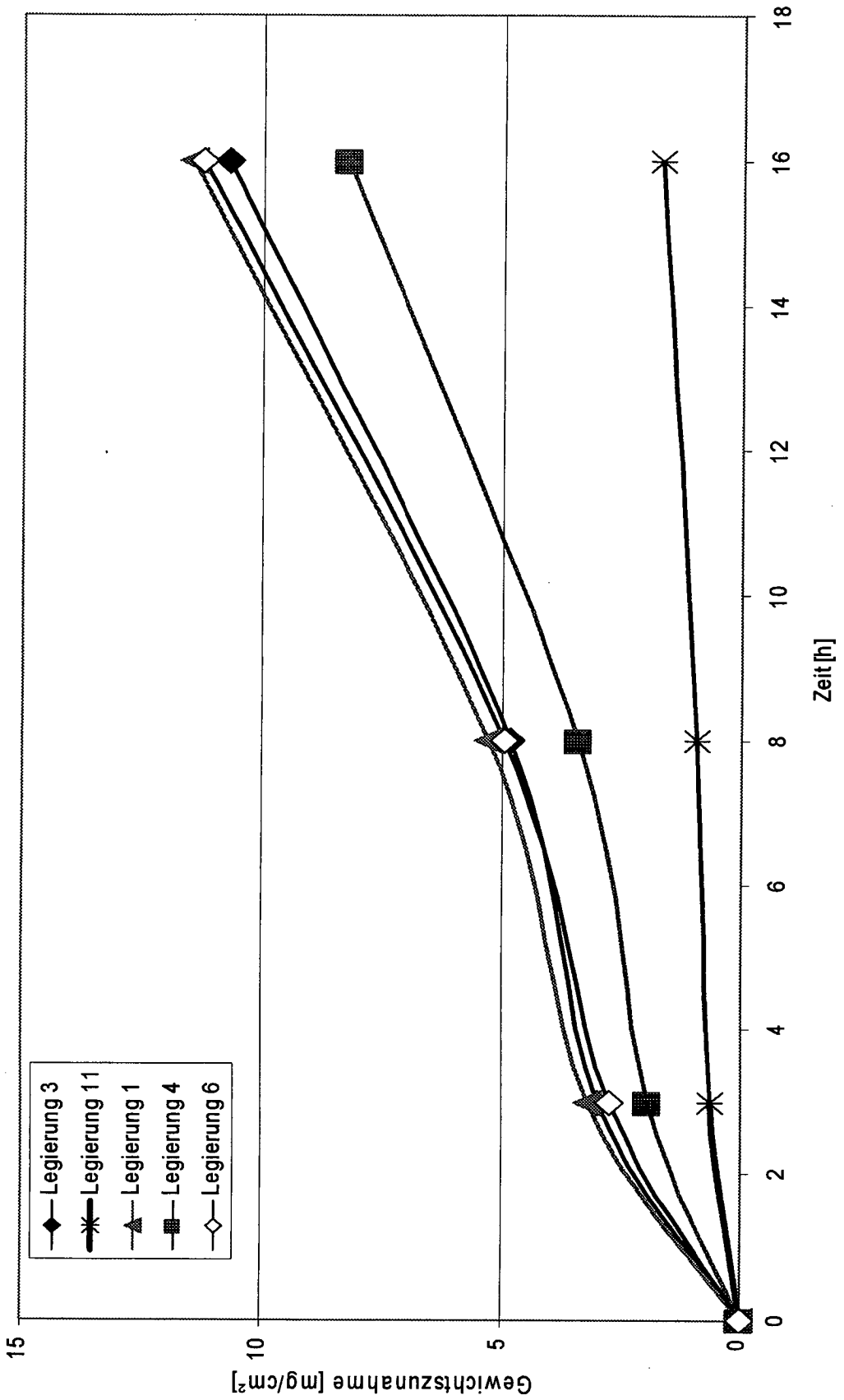

Legierung 3
Legierung 11
Legierung 1
Legierung 4
Legierung 6
Gewichtszunahme [mg/cm²]
Zeit [h]
0
5
10
15
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Fig. 8

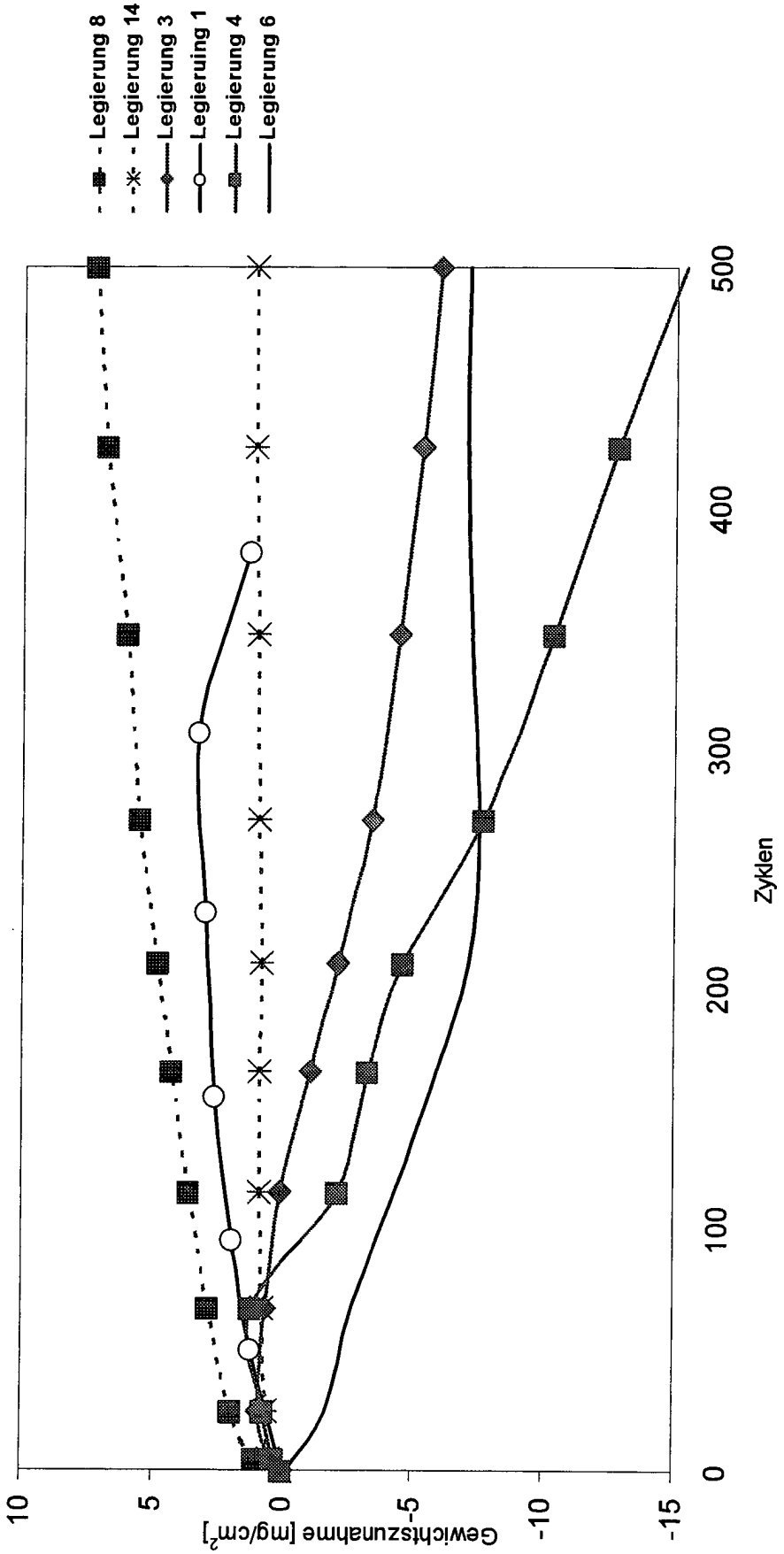

Legierung 8
Legierung 14
Legierung 3
Legieruing 1
Legierung 4
Legierung 6
10
5
0
-5
-10
-15
Gewichtszunahme [mg/cm²]
0
100
200
300
400
500
Zykien

Fig. 9

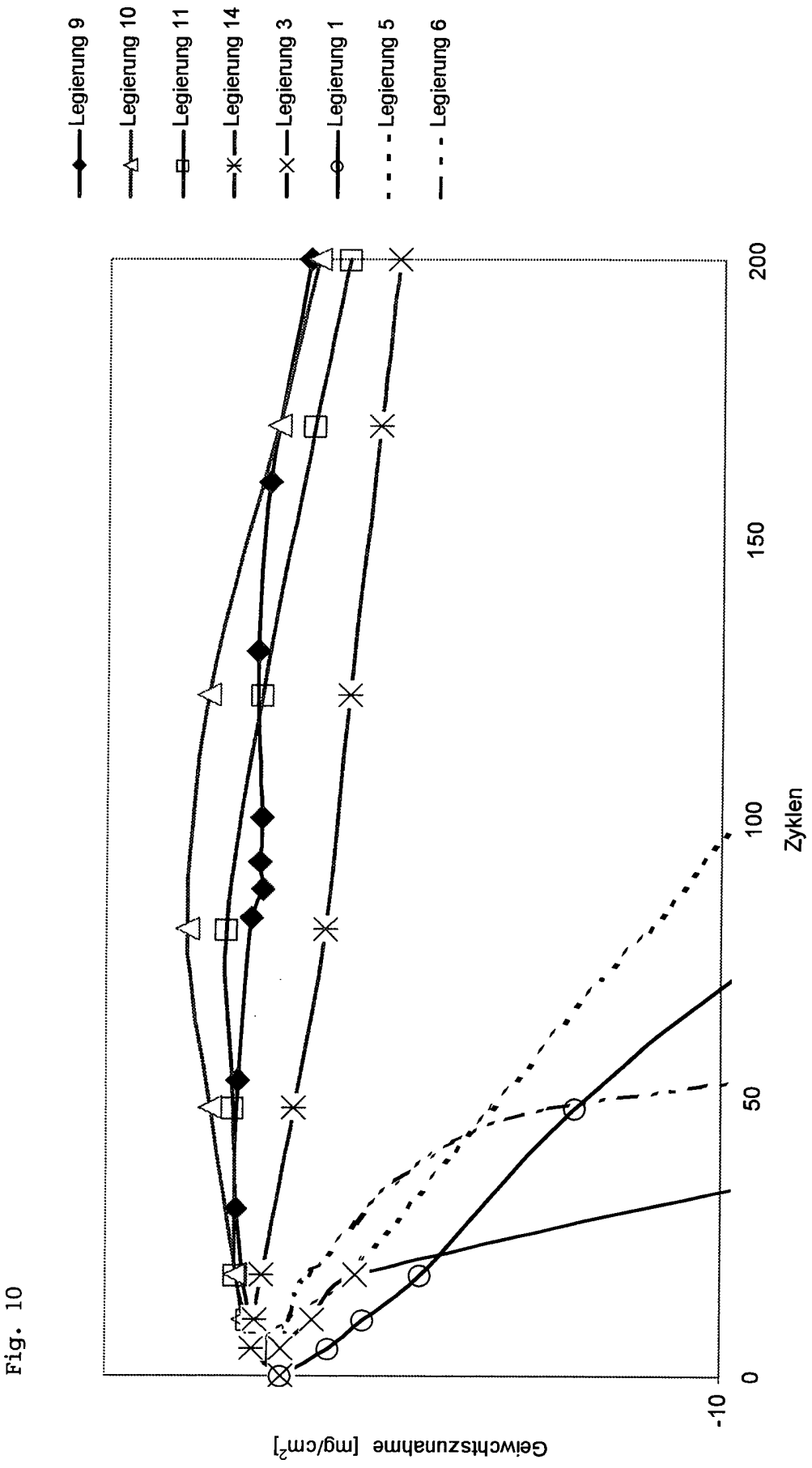

Legierung 9
Legierung 10
Legierung 11
Legierung 14
Legierung 3
Legierung 1
Legierung 5
Legierung 6
Gewichtszunahme [mg/cm²]
-10
0
50
100
150
200
Zyklen

Fig. 10

Fig. 11

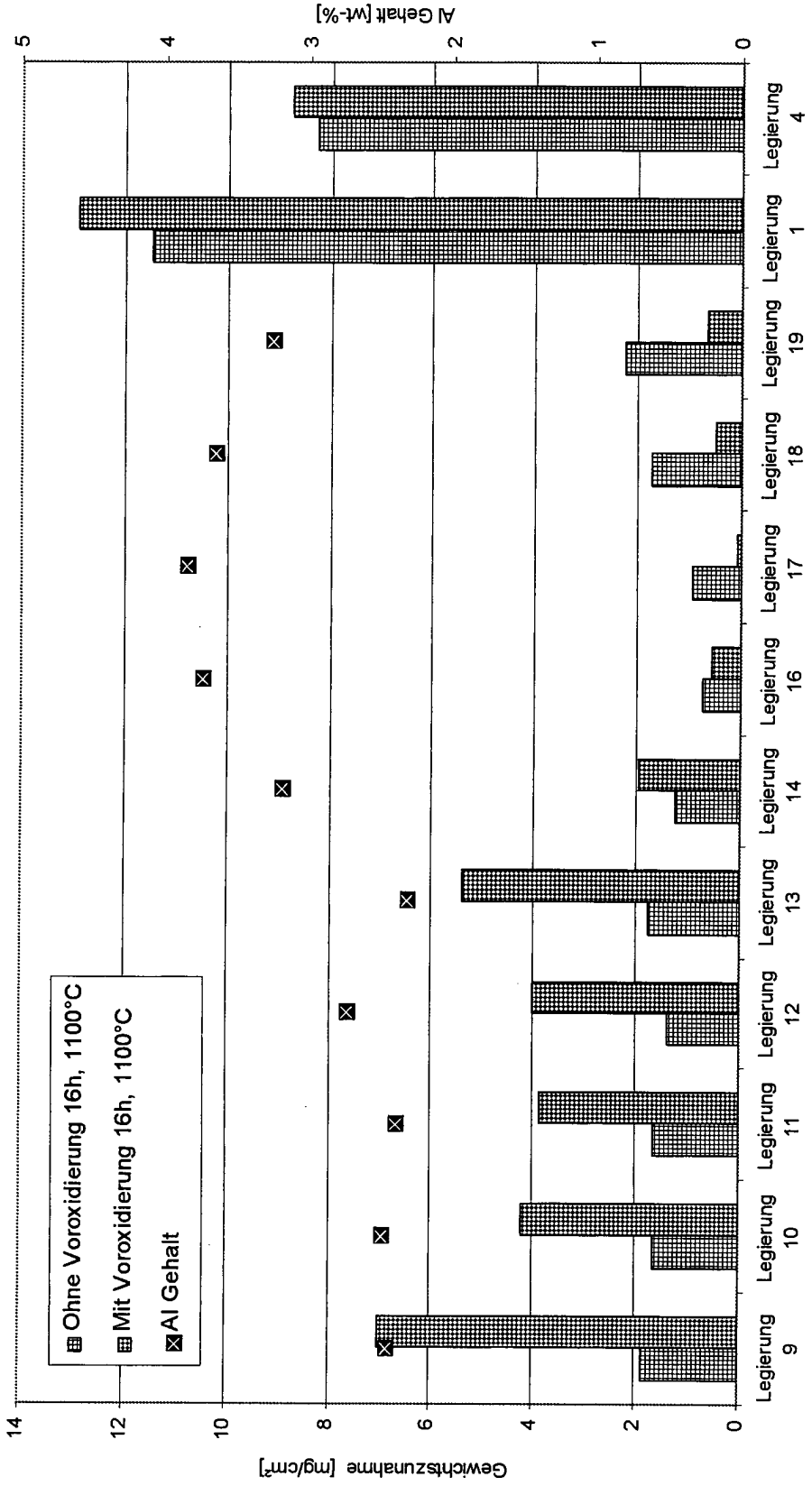
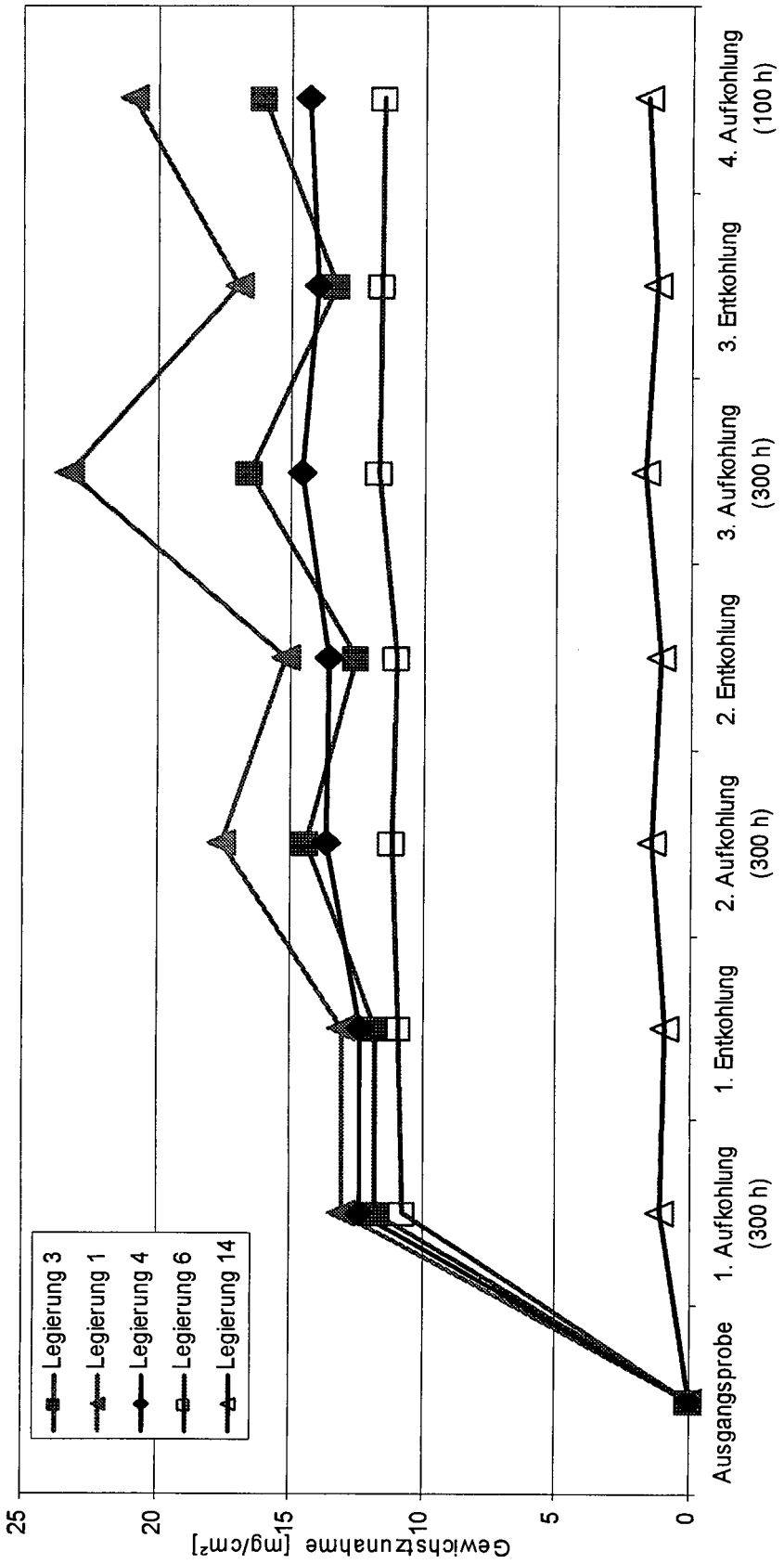

Ohne Voroxidierung 16h, 1100°C
Mit Voroxidierung 16h, 1100°C
Al Gehalt
Gewichtszunahme [mg/cm²]
Al Gehalt [Mt-%]
0
2
4
6
8
10
12
14
0
1
2
3
4
5
Legierung 9
Legierung 10
Legierung 11
Legierung 12
Legierung 13
Legierung 14
Legierung 16
Legierung 17
Legierung 18
Legierung 19
Legierung 1
Legierung 4

Fig. 12


Gewichtzunahme [mg/cm²]
25
20
15
10
5
0
Legierung 3
Legierung 1
Legierung 4
Legierung 6
Legierung 14
Ausgangsprobe
1. Aufkohlung (300 h)
1. Entkohlung
2. Aufkohlung (300 h)
2. Entkohlung
3. Aufkohlung (300 h)
3. Entkohlung
4. Aufkohlung (100 h)

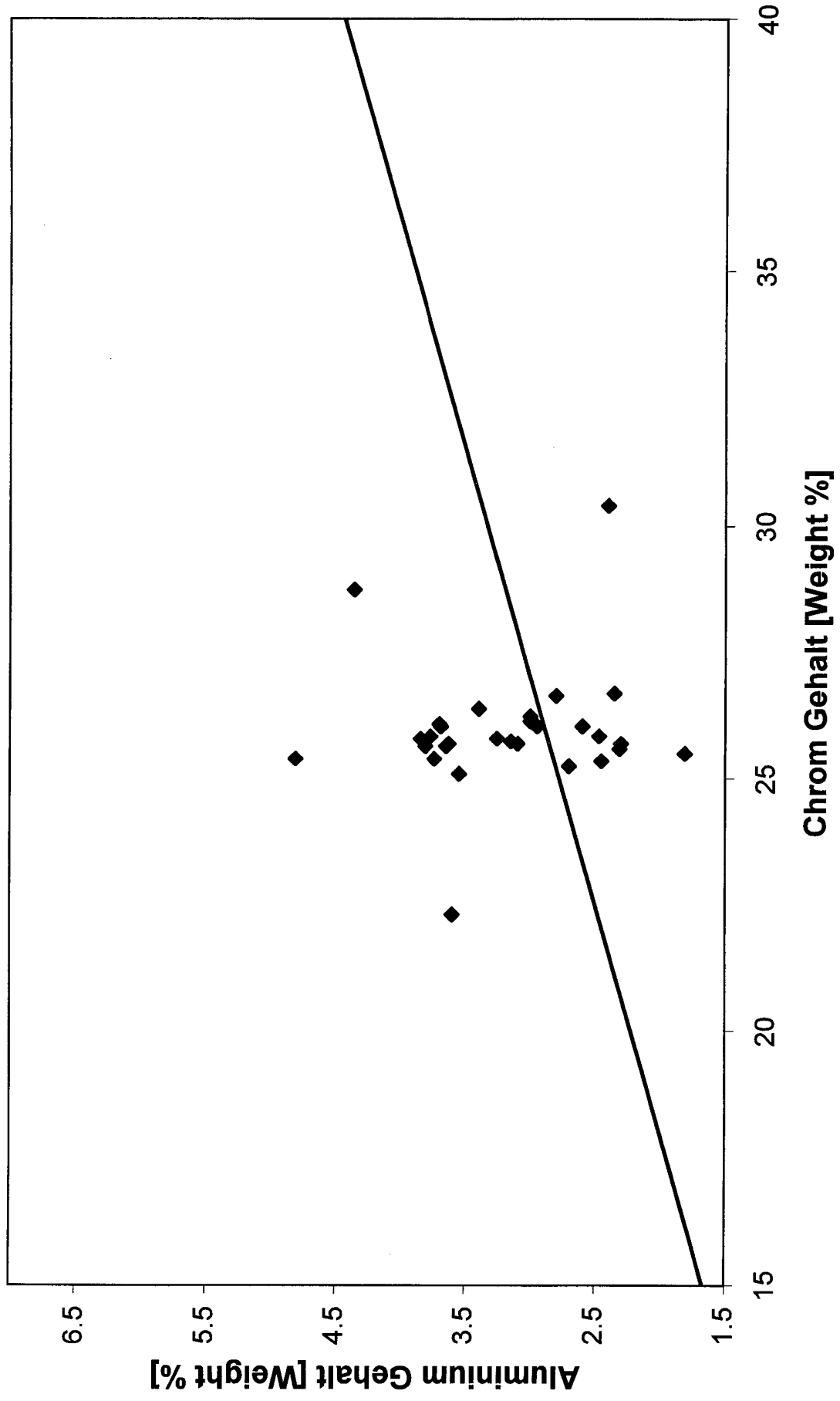

Aluminium Gehalt [Weight %]
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5
Chrom Gehalt [Weight %]
15
20
25
30
35
40

Fig. 13

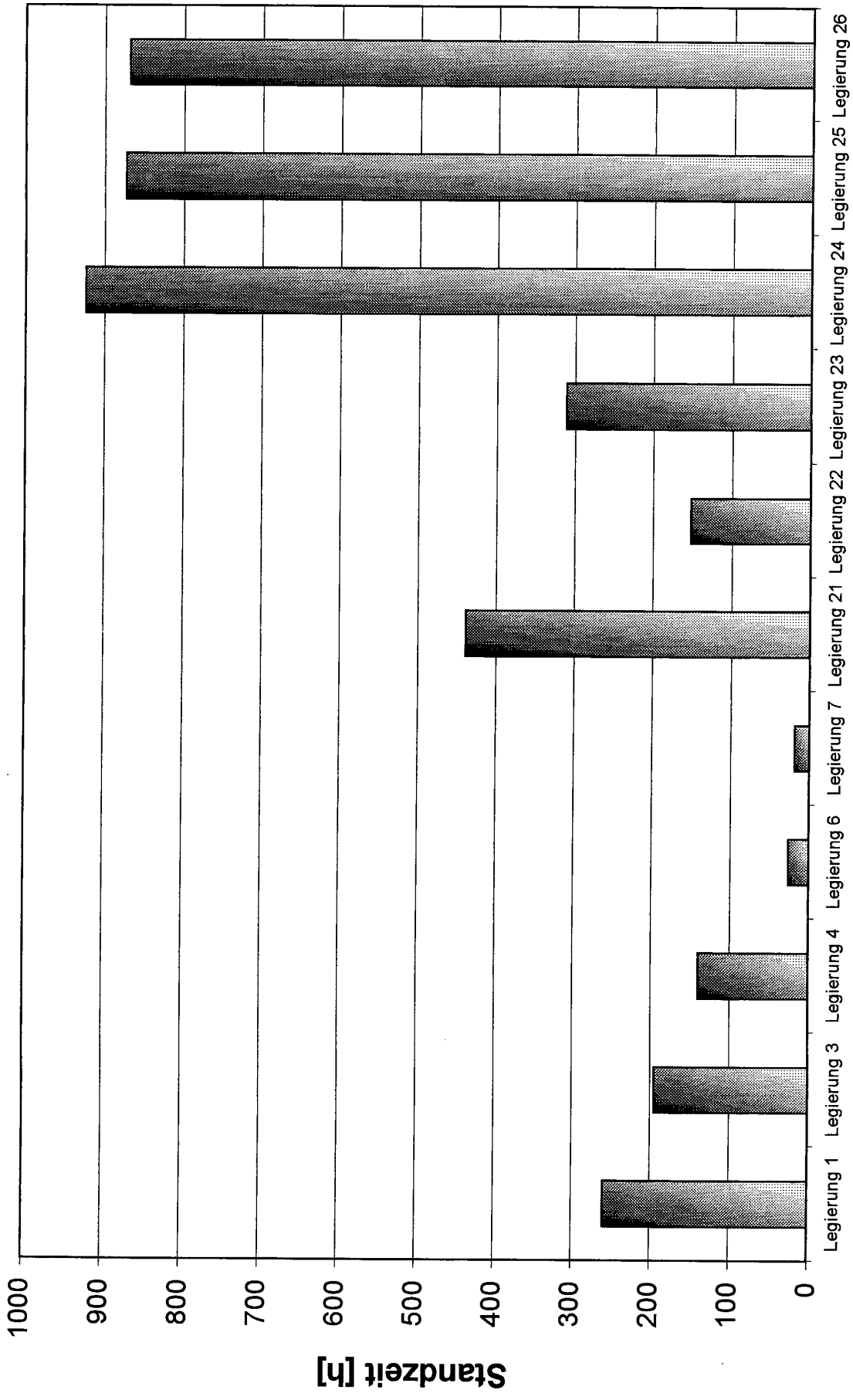

Standzeit [h]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Legierung 1
Legierung 3
Legierung 4
Legierung 6
Legierung 7
Legierung 21
Legierung 22
Legierung 23
Legierung 24
Legierung 25
Legierung 26

Fig. 14

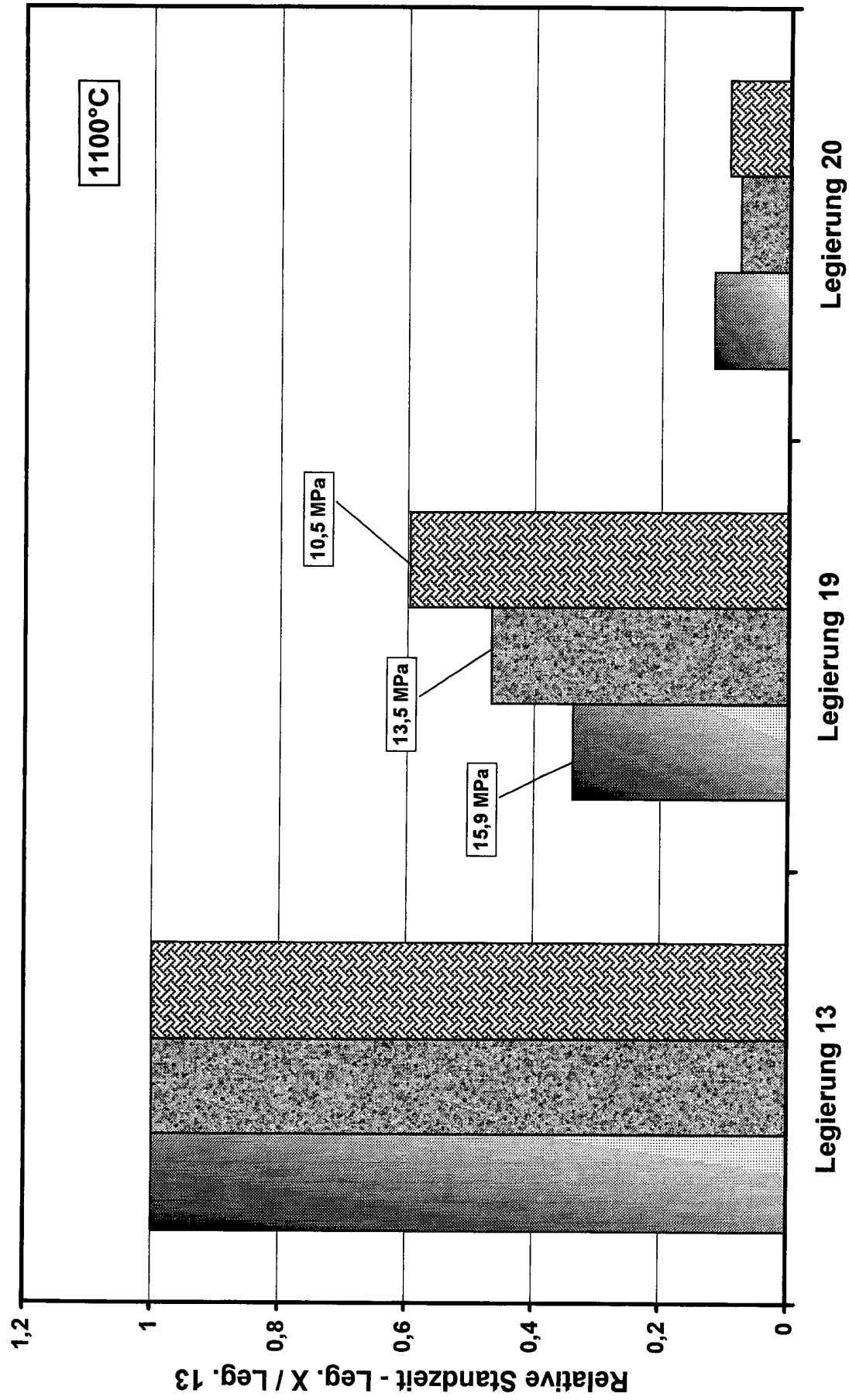

1100°C
10,5 MPa
13,5 MPa
15,9 MPa
Legierung 13
Legierung 19
Legierung 20
Relative Standzeit - Leg. X / Leg. 13
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2

Fig. 15

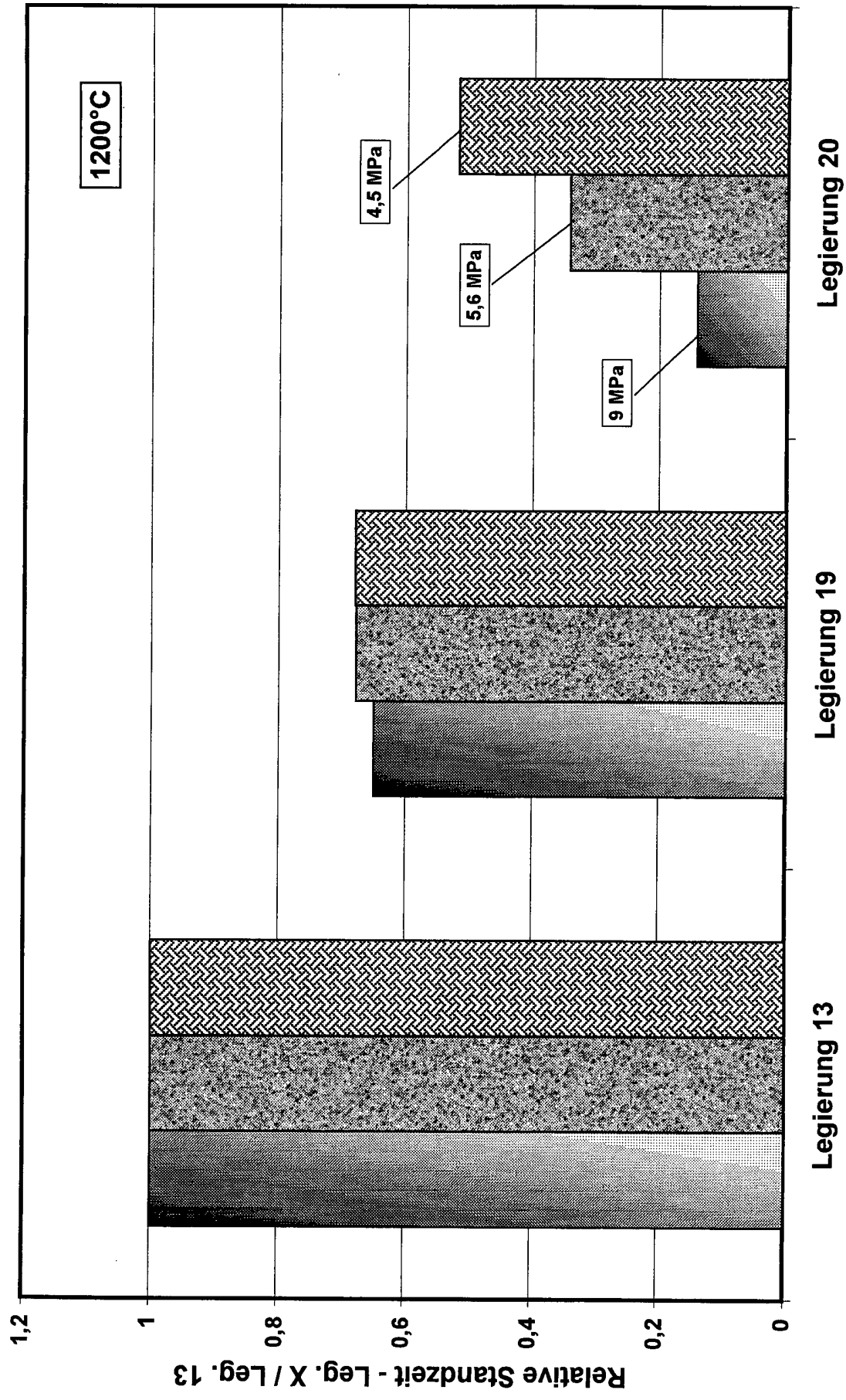

1200°C
4,5 MPa
5,6 MPa
9 MPa
Legierung 20
Legierung 19
Legierung 13
Relative Standzeit - Leg. X / Leg. 13
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0

Fig. 16