

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 531 775 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92114279.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 19/05, C22C 30/00**

(22) Anmeldetag: **21.08.92**

(30) Priorität: **11.09.91 DE 4130139**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.03.93 Patentblatt 93/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE

(71) Anmelder: **KRUPP VDM GmbH**
Plettenberger Strasse 2
W-5980 Werdohl(DE)

(72) Erfinder: **Brill, Ulrich, Dr.-Ing.**
Altmarkt 1a
W-4220 Dinslaken(DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**
Postfach 14 01 61 Schumannstrasse 97
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

(54) **Hitzebeständige, warmverformbare austenitische Nickel-Legierung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine hitzebeständige warmverformbare austenitische Nickel-Legierung, bestehend aus (in Gew.-%)

Kohlenstoff	0,05 bis 0,15
Silizium	2,5 bis 3,0
Mangan	0,2 bis 0,5
Phosphor	max. 0,015
Schwefel	max. 0,005
Chrom	25 bis 30
Eisen	20 bis 27
Aluminium	0,05 bis 0,15
Calcium	0,001 bis 0,005
Seltene Erden	0,05 bis 0,15
Stickstoff	0,05 bis 0,20

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

EP 0 531 775 A1

Die Erfindung betrifft eine hitzebeständige warmverformbare austenitische Nickel-Legierung und ihre Verwendung als Werkstoff für hitze- und korrosionsbeständige Gegenstände.

Für Gegenstände, die im Temperaturbereich von 500 bis 1000 °C beständig sein müssen gegen Aufkohlung, Sulfidierung und Oxidation, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung, ist bisher vorwiegend die Nickel-Legierung mit der Werkstoff-Hr. 2.4856 gemäß Stahleisen-Liste des Vereins deutscher Eisenhüttenleute eingesetzt worden. Sie besteht aus (in Gew.-%) max. 0,10 % Kohlenstoff, max. 0,5 % Silizium, max. 0,5 % Mangan, 20-23 % Chrom, 8-10 % Molybdän, 3,15-4,15 % Niob, max. 0,4 % Titan, max. 0,4 % Aluminium, Rest Nickel.

Diese Standardlegierung zeigt jedoch unter stark aufkohlenden Bedingungen bei Temperaturen oberhalb 900 °C starke Aufkohlungserscheinungen, die sich in einer deutlichen Gewichtszunahme durch starke Karbidausscheidungen und Kohlenstoffaufnahme ausdrücken. Hierdurch werden zusätzlich die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Langzeitfestigkeit, ungünstig beeinflusst. Auch unter oxidierend/sulfidierenden Bedingungen wie z.B. in einer Gasatmosphäre aus Stickstoff und 10 % SO₂ bei 750 °C zeigt die Standardlegierung deutliche Schädigungen durch Schwefelaufnahme.

Der aus der EP-PS 0 135 321 bekannte austenitische Stahl (Angaben in Gew.-%) mit max. 0,03 % Kohlenstoff, 20-35 % Chrom, 17-50 % Nickel sowie 2-6 % Silizium, ist zwar aufgrund seines hohen Si-Gehaltes beständig gegen Korrosion in stark oxidierenden Mineralsäuren, wie Salpetersäure, eignet sich aber nicht für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 500 °C unter aufkohlenden, sulfidierenden und oxidierenden Bedingungen.

Aus der GB-PS 734 210 sind Nickel-Chrom-Legierungen bekannt, die Nickel bzw. Nickel + Kobalt als Basis haben und mit 5-45 % Cr, nicht mehr als 1 % C, nicht mehr als 5 % Ti, nicht mehr als 5 % Si und nicht mehr als jeweils 1 % N, Ng, Co, Ca oder seltene Erdmetalle legiert sind. Aus der GB-PS 703 483 sind ferner Nickellegierungen bekannt, die 10-40 % Co, 10-30 % Cr, 2-18 % Mo, 0,2-8,6 % Al und 0,2-4,4 % Ti enthalten. Aus den Nickellegierungen werden insbesondere geschmiedete Turbinenschaufeln hergestellt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Nickel-Basislegierung zu schaffen, die unter aufkohlenden, sulfidierenden und oxidierenden Bedingungen, insbesondere unter zyklischer Beanspruchung, im Temperaturbereich von 500 bis 1000 °C ohne Einschränkung einsetzbar ist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine austenitische Nickel-Legierung, bestehend aus (Angaben in Gew.-%)

Kohlenstoff	0,05 bis 0,15
Silizium	2,5 bis 3,0
Mangan	0,2 bis 0,5
Phosphor	max. 0,015
Schwefel	max. 0,005
Chrom	25 bis 30
Eisen	20 bis 27
Aluminium	0,05 bis 0,15
Calcium	0,001 bis 0,005
Seltene Erden	0,05 bis 0,15
Stickstoff	0,05 bis 0,20

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Die erfindungsgemäße Legierung eignet sich vorteilhaft als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 1000 °C, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung, beständig sein müssen gegen Aufkohlung, Sulfidierung und Oxidation. Sie wird bevorzugt eingesetzt als Werkstoff zur Herstellung von Anlagen zur thermischen Müllentsorgung oder zur Kohlevergasung und Teilen davon. Insbesondere bei der Müllentsorgung in Verbrennungsanlagen werden die Ofenteile stark durch wechselnde Temperaturen beim Auf- und Abheizen sowie durch Schwankungen in der Abgaszusammensetzung zyklisch beansprucht.

Sie ist auch hervorragend geeignet als Werkstoff für Heizleiter, bei denen es in erster Linie auf eine gute Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen bis 1000 °C ankommt.

Da in Öfen, wie Brennöfen, die Heizgase stark aufkohlend auf Ofeneinbauteile wirken, und außerdem je nach verwendetem Brennstoff Kontaminationen durch Schwefel auftreten können, kann die erfindungsgemäße Legierung ohne Einschränkung als Werkstoff zur Herstellung von thermisch beanspruchten Ofeneinbauteilen, wie Stützgerüste für Brennöfen, Transportschienen und Transportbänder eingesetzt werden.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung werden erreicht durch:

- die Festlegung des Kohlenstoffgehaltes auf 0,05 - 0,15 Gew.-% in Verbindung mit Stickstoffgehalten von 0,05 - 0,20 Gew.-% ist ursächlich für die gute Warm- und Zeitstandfestigkeit der erfindungsgemäßen Legierung.
- Siliziumgehalte von 2,5 - 3,0 Gew.-% in Verbindung mit 25 - 30 Gew.-% Chrom wirken sich günstig auf die Sulfidierungsbeständigkeit aus. Außerdem ist bei diesen Siliziumgehalten eine noch ausreichende Warmverformbarkeit durch Walzen und Schmieden gegeben. Die gewählten Siliziumgehalte beeinträchtigen ebenfalls nicht die Schweißbarkeit des Werkstoffes.
- Der hohe Nickelgehalt, im Durchschnitt 45 - 50 Gew.-%, in Verbindung mit 2,5 - 3,0 Gew.-% Silizium bedingt die Beständigkeit in stark aufkohlenden Medien.
- Die Chromgehalte von 25 - 30 Gew.-% in Verbindung mit einem Calciumgehalt von 0,001 - 0,005 Gew.-%, sowie einem Gehalt an Seltenen Erden (wie Cer, Lanthan und den anderen Elementen der Gruppe der Aktiniden und Lanthanoiden) in Höhe von insgesamt 0,05 - 0,15 Gew.-% bewirken eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit, insbesondere unter zyklisch/thermischen Betriebsbedingungen, durch den Aufbau einer dünnen, gut haftenden und schützenden Oxidschicht.
- Die Eisengehalte von 20 - 27 Gew.-% ermöglichen den Einsatz von preiswerten Ferro-Nickel-Einsatzstoffen bei der Erschmelzung der Legierung.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Nickel-Legierung (Leg. A) im Vergleich zur bekannten Legierung 2.4856 (Leg. B) näher erläutert.

Die Ist-Analysen der Vergleichslegierungen A und B sind in Tabelle 1 aufgeführt (Angaben in Gew.-%)

Tabelle 1

	Leg. A	Leg. B
Kohlenstoff	0,086	0,021
Silizium	2,76	0,15
Mangan	0,29	0,17
Phosphor	0,011	0,007
Schwefel	0,003	0,004
Chrom	27,0	22,20
Eisen	23,3	2,71
Aluminium	0,12	0,13
Calcium	0,003	0,003
Seltene Erden	0,058	---
Stickstoff	0,08	0,02
Nickel	46,25	63
Niob	---	2,4
Molybdän	---	9,1

Figur 1 zeigt das Aufkohlungsverhalten der Leg. A im Vergleich zu Leg. B.

Dargestellt ist hier die spezifische Massenänderung in g/m² über der Zeit in Stunden. Das Prüfmedium war ein Gasgemisch aus CH₄/H₂ mit einer Kohlenstoffaktivität von a_c = 0,8. Die Prüftemperatur betrug 1000 °C. Die Prüfung erfolgte zyklisch, d. h. bei einer Zyklus-Dauer von 24 Stunden betrug die Haltezeit auf Prüftemperatur 16 Stunden bei insgesamt 8 Stunden Auf- und Abheizen.

Die erfindungsgemäße Leg. A zeichnet sich durch eine deutlich geringere Massenzunahme aus gegenüber der Vergleichslegierung B.

Figur 2

Diese Darstellung entspricht in Ausführung und Versuchsdurchführung der Darstellung in Fig. 1. Lediglich das Versuchsmedium war in diesem Fall Stickstoff + 10 % SO₂ bei 750 °C zur Prüfung der Sulfidierungsbeständigkeit. Auch in diesem Test ergibt sich eine Überlegenheit von Leg. A gegenüber Leg. B mit Bezug auf die Massenänderung.

Figur 3 beschreibt das zyklische Oxidationsverhalten der Vergleichswerkstoffe A und B in Luft bei 1000 °C. Die Versuchsbedingungen und die Darstellung der Ergebnisse entsprechen Fig. 1.

Das deutlich verbesserte Oxidationsverhalten der erfindungsgemäßen Leg. A unter zyklischer Temperaturbeaufschlagung ist ersichtlich aus der selbst nach mehr als 1000 Stunden Prüfzeit noch gemessenen Gewichtszunahme (Massenänderung = (+)), was ein Beweis für das Vorhandensein einer gut haftenden Oxidschicht ist.

Die Massenverluste der Vergleichslegierung B (Massenänderung = (-)) bedeuten, daß diese Legierung

unter den vorliegenden oxidierenden Bedingungen starke Zunderabplatzungen aufweist, somit beim praktischen Einsatz versagt.

Patentansprüche

1. Hitzebeständige warmverformbare austenitische Nickel-Legierung, bestehend aus (in Gew.-%)

Kohlenstoff	0,05 bis 0,15
Silizium	2,5 bis 3,0
Mangan	0,2 bis 0,5
Phosphor	max. 0,015
Schwefel	max. 0,005
Chrom	25 bis 30
Eisen	20 bis 27
Aluminium	0,05 bis 0,15
Calcium	0,001 bis 0,005
Seltene Erden	0,05 bis 0,15
Stickstoff	0,05 bis 0,20

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

2. Verwendung einer austenitischen Nickel-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 1000 °C, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung, beständig sein müssen gegen Aufkohlung, Sulfidierung und Oxidation.
3. Verwendung einer austenitischen Nickel-Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 2 als Werkstoff zur Herstellung von Anlagen zur thermischen Müllentsorgung und Teilen solcher Anlagen.
4. Verwendung einer austenitischen Nickel-Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 2 als Werkstoff zur Herstellung von Anlagen zur Kohlevergasung und Teilen solcher Anlagen.
5. Verwendung einer austenitischen Nickel-Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 2 als Werkstoff für Heizleiter.
6. Verwendung einer Nickel-Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 2 als Werkstoff zur Herstellung von Ofen-Einbauteilen, wie Stützgerüste für Brennöfen, Transportschienen und -bänder.

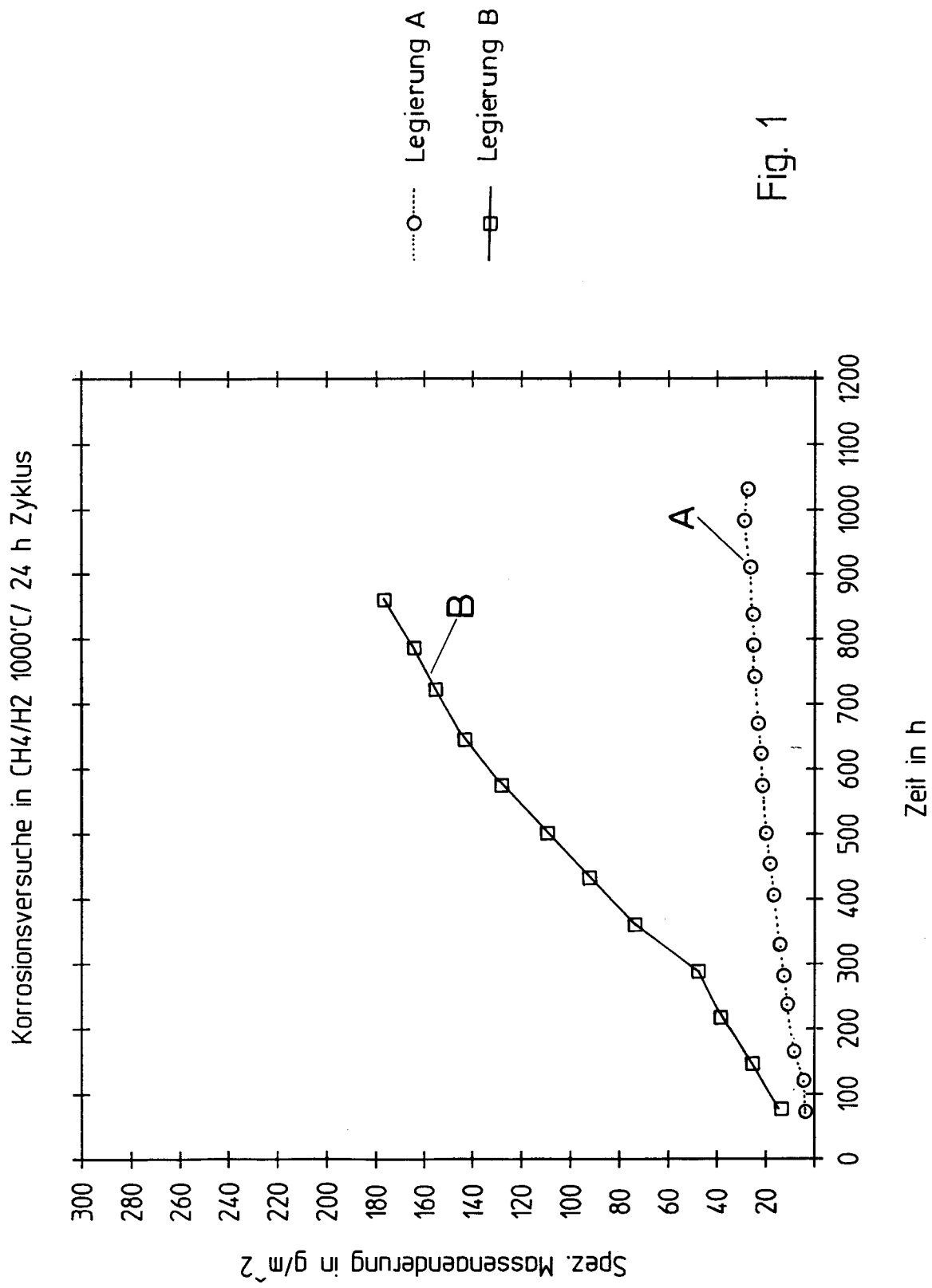


Fig. 1

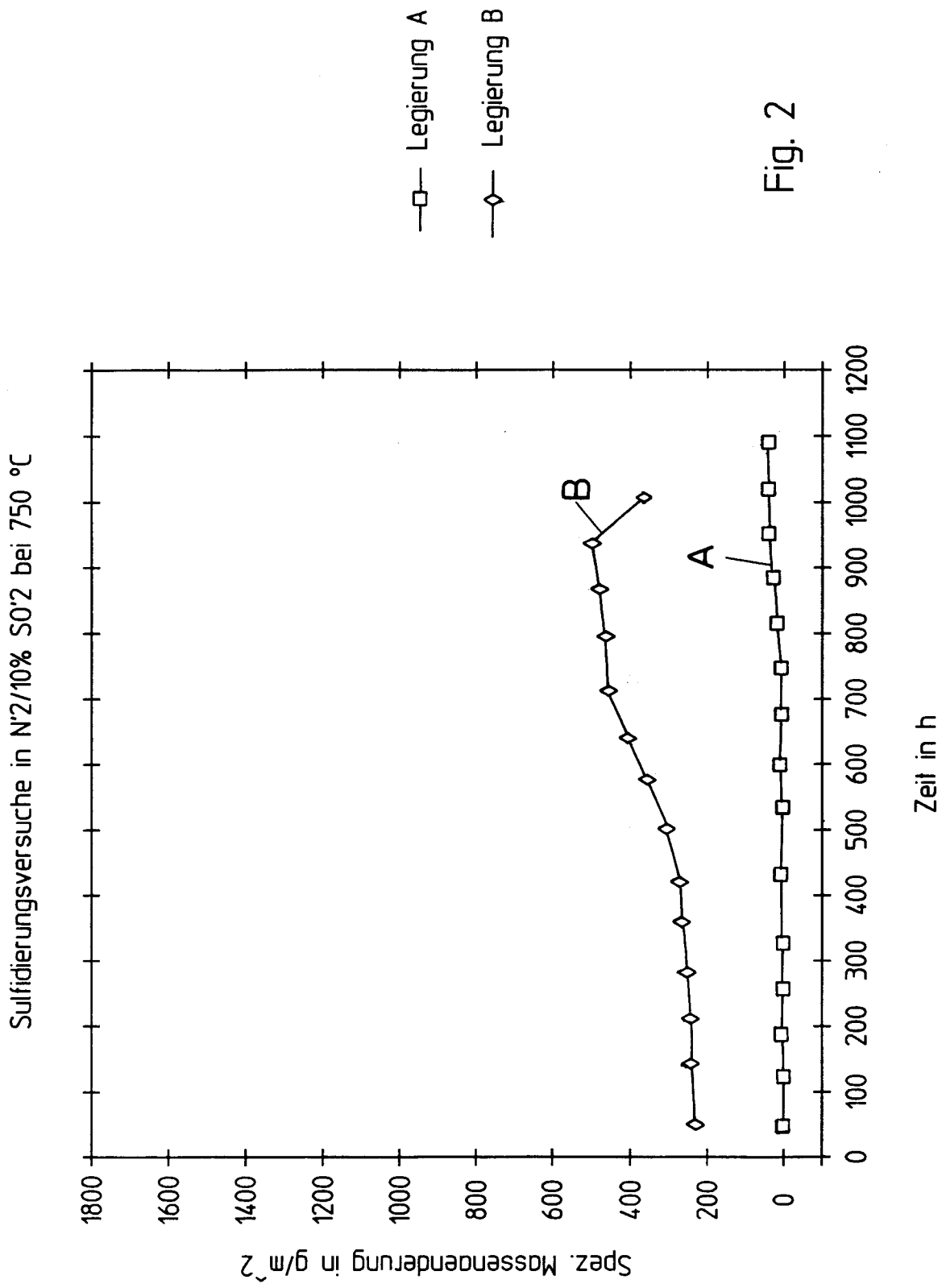


Fig. 2

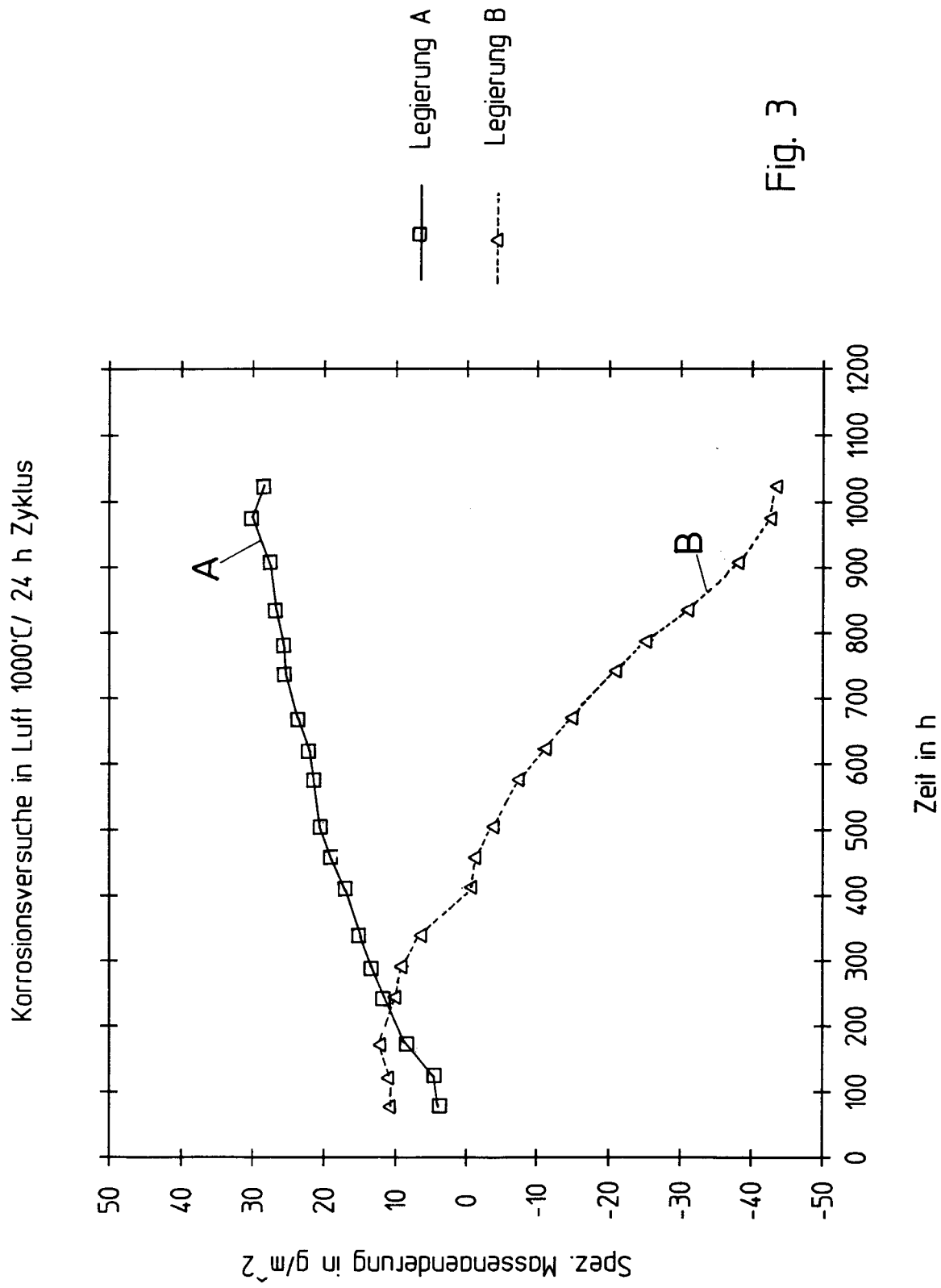


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4279

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 391 381 (KUBOTA CORPORATION) * Ansprüche 1,3 * ---	1	C22C19/05 C22C30/00
A	EP-A-0 381 121 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD) * Anspruch 1; Tabelle 1 * ---	1	
A	US-A-3 926 620 (M. KOWAKA ET AL) * Anspruch 1; Tabelle 1 * ---	1	
A	US-A-4 840 768 (H.A. DOMIAN ET AL) * Anspruch 1; Tabelle 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17 NOVEMBER 1992	Prüfer GREGG N.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	