

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 047 801 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.7: **C22C 19/05**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP98/06335

(21) Anmeldenummer: **98954347.5**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/28515 (10.06.1999 Gazette 1999/23)

(22) Anmeldetag: **05.10.1998**

(54) **HOCHWARMFESTE, OXIDATIONSBESTÄNDIGE KNETBARE NICKELLEGIERUNG**

HIGH TEMPERATURE OXIDATION RESISTANT DUCTILE NICKEL ALLOY

SUPERALLIAGE DE NICKEL MALAXABLE ET STABLE A L'OXYDATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE FR GB

(73) Patentinhaber: **Krupp VDM GmbH**

58791 Werdohl (DE)

(30) Priorität: **03.12.1997 DE 19753539**

(72) Erfinder: **BRILL, Ulrich**

D-58239 Schwerte (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

02.11.2000 Patentblatt 2000/44

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 456 119

EP-A- 0 508 058

EP-A- 0 752 481

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 047 801 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine knetbare, austenitische Nickellegierung für Gegenstände mit hoher Beständigkeit gegenüber isothermer und zyklischer Hochtemperaturoxidation, hoher Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit bis zu 1 200 °C, insbesondere aber im Temperaturbereich von 700 bis 900 °C.

[0002] So werden z.B. Bauteile in fliegenden und stationären Gasturbinen, wie Brennkammerauskleidungen, Leitschaufeln, Honey combs, Hitzeschilder und -platten sowie die rotierenden Scheiben und Laufschaufeln gerade in diesem Temperaturbereich mechanisch besonders beansprucht. Eine gute Oxidationsbeständigkeit und Heißgaskorrosionsbeständigkeit schützt den Werkstoff, ohne daß aufwendige Beschichtungssysteme aufgebracht werden müssen.

[0003] Gegenstände wie Ofenbauteile, Brenngestelle, Strahlrohre, Ofenrollen, Ofenmuffeln, Retorten, Stütz- und Befestigungselemente in Brennöfen für keramische Erzeugnisse, Katalysatorfolien, Heizleiter und Dieseldieselglühkerzen werden dagegen häufig bei deutlich höheren, bis zu 1 200 °C erreichende Temperaturen belastet. Sie müssen sich hier durch gute Zunderbeständigkeit nicht nur bei isothermer, sondern auch bei zyklischer Oxidation, sowie durch ausreichende Warm- und Zeitstandfestigkeit auszeichnen.

[0004] Aus der US-A 3,607,243 ist erstmals eine austenitische Legierung bekannt geworden mit Gehalten in Masse-% bis 0,1 % Kohlenstoff, 58 - 63 % Nickel, 21 - 25 % Chrom, 1 - 1,7 % Aluminium sowie wahlweise bis 0,5 % Silizium, bis 1,0 % Mangan, bis 0,6 % Titan, bis 0,006 % Bor, bis 0,1 % Magnesium, bis 0,05 % Calcium, Rest Eisen, wobei der Phosphorgehalt unter 0,030 %, der Schwefelgehalt unter 0,015 % liegen soll, die eine gute Beständigkeit insbesondere gegen zyklische Oxidation bei Temperaturen bis 1 093 °C aufweist.

[0005] Die Warmfestigkeitswerte werden wie folgt angegeben: 80 MPa für 982 °C, 45 MPa für 1 093 °C und 43 MPa für 1 149 °C. Die Zeitstandfestigkeit beträgt nach 1 000 Stunden 32 MPa für 871 °C, 16 MPa für 982 °C und 7 MPa für 1 093 °C.

[0006] Davon ausgehend konnte der innerhalb dieser Legierungsgrenzen liegende Werkstoff NiCr23Fe mit der deutschen Werkstoff-Nr. 2.4851 und der UNS-Bezeichnung N 06601 in die industrielle Anwendung eingeführt werden.

[0007] Dieser Werkstoff bewährt sich vor allem bei der Anwendung im Temperaturbereich oberhalb von 1 000 °C. Dies beruht auf der Bildung einer schützenden Chromoxid-Aluminiumoxidschicht und insbesondere auf der geringen Neigung der Oxidschicht zum Abplatzen bei Temperaturwechselbelastung. Der Werkstoff hat sich so zu einer wichtigen Legierung für den industriellen Ofenbau entwickelt. Typische Anwendungen sind Strahlrohre für gas- und ölbeheizte Öfen und Transportrollen in Rollenherdöfen für das Brennen von keramischen Erzeugnissen. Darüber hinaus ist der Werkstoff auch für Teile in Abgasentgiftungsanlagen und petrochemischen Anlagen geeignet.

[0008] Um die für die Anwendung dieses Werkstoffes maßgebenden Eigenschaften noch weiter - für Anwendungstemperaturen oberhalb von 1 100 °C bis 1 200 °C - zu steigern, wird gemäß der US-A 4,784,830 dem aus der US-A 3,607,243 bekannten Werkstoff Stickstoff in Mengen von 0,04 bis 0,1 % zugesetzt und gleichzeitig zwingend ein Titanteil von 0,2 bis 1,0 % gefordert. Vorteilhafterweise soll auch der Siliziumgehalt oberhalb von 0,25 % liegen und mit dem Titanteil so korreliert sein, daß sich ein Verhältnis Si : Ti = 0,85 bis 3,0 ergibt. Die Chromgehalte betragen 19 - 28 % und die Aluminiumgehalte 0,75 - 2,0 % bei Nickelgehalten von 55 - 65 %. Der Kohlenstoffgehalt soll, ebenso wie in der US-A 3,607,243 beschrieben, 0,1 % nicht überschreiten, um eine Ausbildung von Karbiden, insbesondere vom Typ $M_{23}C_6$ zu vermeiden, da diese sich nachteilig auf die Mikrostruktur des Gefüges und auf die Eigenschaften der Legierung bei sehr hohen Temperaturen auswirken.

[0009] Mit diesen Maßnahmen wird eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bei Anwendungstemperaturen bis 1 200 °C erzielt. Dadurch konnte die Lebensdauer von z.B. Ofenrollen auf 12 Monate und mehr gegenüber 2 Monaten bei Ofenrollen gefertigt aus dem Werkstoff gemäß US-A 3,607,243 gesteigert werden. Diese Verbesserung der Lebensdauer von Ofenbauteilen beruht vor allem auf einer Stabilisierung des Mikrogefüges durch Titanitride bei Temperaturen von 1 200 °C.

[0010] Für die Lebensdauer von hochhitzebeständigen Gegenständen ist jedoch nicht allein die Oxidationsbeständigkeit, ausgedrückt durch die sogenannte spezifische Massenänderung in $g/m^2 \cdot h$ in Luft bei hohen Prüftemperaturen, z.B. 1 093 °C, wie in der US-A 4,784,830 beschrieben, maßgebend, sondern auch die Warmfestigkeit und die Zeitstandfestigkeit bei den jeweiligen Anwendungstemperaturen.

[0011] Zur Erzielung verbesserter Warm- und Zeitstandfestigkeiten, insbesondere bei Temperaturen bis zu 1 200 °C, offenbart die EP-A 0 508 058 das Zulegieren von Kohlenstoffgehalten von 0,12 bis 0,30 % in Verbindung mit den stabilen Karbidbildnern Titan (0,01 bis 1,0 %), Niob (0,01 bis 1,0 %) und Zirkonium (0,01 bis 0,20 %) zu einer Nickellegierung mit 23 bis 30 % Chrom, 8 bis 11 % Eisen, 1,8 bis 2,4 % Aluminium, 0,01 bis 0,15 % Yttrium, 0,001 bis 0,015 % Magnesium, 0,001 bis 0,010 % Calcium, bei maximalen Gehalten von 0,030 % für Stickstoff, 0,50 % für Silizium, 0,25 % für Mangan, 0,020 % für Phosphor und 0,010 % für Schwefel. Zur Sicherstellung einer ausreichenden Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 1 100 °C werden Chromgehalte von mindestens 23 % vorgeschrieben.

[0012] Die mit diesem Werkstoff erzielten Warm- und Zeitstandfestigkeiten übertreffen die bisher erzielten 1 %-Zeitdehngrenzen ($R_{p1,0/104}$) und Zeitstandfestigkeiten ($R_{m/104}$) als auch die Warmfestigkeiten (R_m) und 1 %-Streckgrenze

($R_{p1,0}$) im Temperaturbereich von 850 bis 1 200 °C.

[0013] Dennoch gibt es Anwendungen, bei denen diese erzielten Festigkeiten noch nicht ausreichend sind. Insbesondere sind dies Kassetten und Brenngestelle, bei denen aus wirtschaftlichen Gründen der Materialquerschnitt sehr dünn ausgelegt werden muß; auch Auskleidungen von Brennkammern von Gasturbinen, bei denen eine signifikante Wirkungsgradverbesserung nur bei deutlich höheren Wand- bzw. Betriebstemperaturen erreicht werden kann.

[0014] Die europäische Patentanmeldung EP-A 0 752 481 versucht diese Aufgabenstellung durch eine austenitische karbidverfestigte Nickel-Chrom-Eisen-Knetlegierung zu lösen. Die Nickellegierung sollte aus Gründen einer guten Oxidationsbeständigkeit, insbesondere unter zyklischen Bedingungen, 2,3 bis 3,0 % Aluminium und 0,01 bis 0,15 % Yttrium enthalten, Zusätze von Titan (0,01 bis 0,20 %), Niob (0,01 bis 0,20 %) und Zirkonium (0,01 bis 0,10 %) dienen der primären Ausscheidung von Karbonitriden. Hohe Chromgehalte von 25,0 bis 30,0 % in Verbindung mit für Nickellegierungen außergewöhnlich hohen Kohlenstoffgehalten von 0,20 bis 0,40 % führen zur Steigerung der Warm- und Zeitstandfestigkeit durch die Ausscheidung von primärem Chromkarbid, wobei in der EP-A 0 752 481 besonders darauf hingewiesen wird, daß nicht die Spanne der o.g. Kohlenstoffgehalte ausschlaggebend ist, sondern die Menge an ausscheidungsfähigem Kohlenstoff. Dieser wird definiert als

$$C^+ = C_{\text{ges.}} - (C_{\text{gelöst.}} + C_{\text{geb.Ti}} + C_{\text{geb.Nb}} + C_{\text{geb.Zr}})$$

und mit größer gleich 0,083 % festgelegt. Hierdurch kommt es nicht mehr zu der bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten beobachteten Bildung von $M_{23}C_6$, sondern zu primär ausgeschiedenen M_7C_3 -Karbiden, deren Menge mit steigendem C^+ -Gehalt zunimmt. Desweiteren begrenzt die EP-A 0 752 481 den Magnesiumgehalt auf 0,001 bis 0,015 % und den Calciumgehalt auf 0,001 bis 0,010 %, während für die Elemente Stickstoff mit max. 0,020 % und Schwefel mit max. 0,010 % die Obergrenzen angegeben werden.

[0015] Die in der EP-A 0 752 481 beschriebenen Festigkeitszuwächse beziehen sich ausschließlich auf den Temperaturbereich 850 - 1 200 °C, während im Temperaturbereich von 700 - 900 °C keine Festigkeitssteigerung erzielt werden konnte. Gerade dieser Temperaturbereich ist es jedoch, dem Werkstoffe insbesondere in stationären und fliegenden Gasturbinen ausgesetzt sind.

[0016] Eine signifikante Wirkungsgradverbesserung dieser Komponenten ist durch höhere zulässige Betriebs- bzw. Werkstofftemperaturen möglich, dabei ist jedoch zu beachten, daß bei höheren Einsatztemperaturen stets die zumindest gleiche Festigkeit, die bisher für die konstruktive, mechanische Auslegung zugrunde gelegt wurde, erreicht wird. So sind z.B. Werkstoffe mit Festigkeitserhöhungen bei 1000 - 1200°C, auch wenn sie eine Verdopplung der Zeitstandfestigkeit ausmachen, nicht für Betriebs- bzw. Werkstofftemperaturen von 700 - 900 °C einsetzbar, da sie das für diese Temperaturen erforderliche Festigkeitsniveau nicht erreichen.

[0017] Schließlich ist durch die EP-A 456119 eine Superlegierung auf Nickelbasis bekannt geworden, die (in Gew.-%) folgende Zusammensetzung aufweist:

12 - 25, vorzugsweise 17 - 22 % Cr
 3 - 8, vorzugsweise 4,5 - 7 % Al
 0 - 0,1, vorzugsweise 0,005 - 0,05 % B
 0,01 - 0,1, vorzugsweise 0,02 - 0,07 % C
 0 - 2, vorzugsweise 0,5 - 1,5 % Y_2O_3
 0 - 3, vorzugsweise 0,2 - 2 % Hf
 0 - 7, vorzugsweise 0,5 - 5 % Nb
 0 - 10, vorzugsweise 1 - 6,5 % Ta
 0 - 5, vorzugsweise 0,5 - 3,5 % Ti
 0 - 1, vorzugsweise 0,02 - 0,3 % Zr
 0 - 10, vorzugsweise 2 - 6 % Mo
 0 - 7, vorzugsweise 1,5 - 5 % W
 Rest Nickel

[0018] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine knetbare Nickellegierung so auszugestalten, daß bei ausreichender Oxidationsbeständigkeit die Zeitstandfestigkeit und die Zeitdehngrenzen, insbesondere im Temperaturbereich von 700 - 900 °C, nachhaltig verbessert werden, wodurch entweder die Lebensdauer von aus solchen Legierungen gefertigten Gegenständen bedeutend erhöht wird oder bei gleicher Lebensdauer durch die höhere Temperaturbelastbarkeit eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit erreicht wird.

[0019] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine knetbare, austenitische Nickellegierung für Gegenstände mit hoher Beständigkeit gegenüber isothermer und zyklischer Hochtemperaturoxidation, hoher Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit bis zu 1 200 °C, insbesondere aber im Temperaturbereich zwischen 700 und 900 °C, bestehend aus (in Ge-

wichts-%)

5

10

15

20

0,20 bis	0,40 % Kohlenstoff
25 bis	30 % Chrom
7,5 bis	8,5 % Tantal
2,3 bis	3,0 % Aluminium
0,01 bis	0,15 % Yttrium
0,01 bis	0,20 % Titan
0,01 bis	0,20 % Niob
0,01 bis	0,15 % Zirkonium
0,001 bis	0,015 % Magnesium
0,001 bis	0,010 % Calcium
max.	0,030 % Stickstoff
max.	0,50 % Silizium
max.	0,25 % Mangan
max.	0,020 % Phosphor
max.	0,010 % Schwefel
max.	1% Eisen

Rest Nickel, einschließlich unvermeidbarer erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

25

30

35

40

45

50

55

[0020] Die erfindungsgemäße Tantalkarbid-verfestigte Nickel-Chrom-Knetlegierung weist entgegen dem bisherigen Stand der Technik, repräsentiert durch die EP-A 0 752 481 den Zusatz von 7,5 bis 8,5 % Tantal auf. Hierdurch kommt es überraschenderweise zur Ausscheidung von primären Tantalkarbiden des Typs TaC, die sich ebenfalls zwischen Liquidus- und Solidustemperatur bereits während der Erstarrung der Schmelze ausscheiden, aber im Vergleich zu den primär ausgeschiedenen Chromkarbiden des Typs Cr₇C₃ eine deutlich höhere Festigkeitssteigerung bewirken, da sie kleiner und gleichmäßiger verteilt sind und eine höhere thermische Stabilität aufweisen, was sich darin äußert, daß für den Einsatztemperaturbereich des neuen Werkstoffes bis 1 200 °C keine Reaktion mit der Matrix beobachtet werden konnte.

[0021] Gleichzeitig bewirkt das gelöste, d.h. nicht als Karbid abgebundene Tantal eine deutliche Steigerung der Mischkristallverfestigung, die aufgrund des im Vergleich zu Chrom deutlich größeren Atomradius des Ta-Atoms viel höher ausfällt als der durch Chrom hervorgerufene Mischkristallverfestigungsanteil. Die Untergrenze des beanspruchten Ta-Gehaltes ist bestimmt durch den Übergang von Chromkarbid zu Tantalkarbid. So liegt in der Matrix bis 7,5 % Tantal ausschließlich Chromkarbid vor, das sich bei höheren Tantalgehalten zugunsten von Tantalkarbid nicht mehr ausscheidet. Tantalgehalte über 8,5 % lassen dagegen keine Warmformgebung mehr zu.

[0022] Zur Sicherstellung einer ausreichenden Oxidationsbeständigkeit, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 1 100 °C sind Gehalte von Chrom von mindestens 25 % erforderlich. Die obere Grenze sollte 30 % nicht überschreiten, um Probleme bei der Warm- und Kaltformgebung der Legierung zu vermeiden.

[0023] Durch das Zulegieren von Yttrium in den Grenzen von 0,01 bis 0,15 % wird insbesondere die zyklische Oxidationsbeständigkeit nachhaltig verbessert. Gehalte unter 0,01 % üben dabei keinen signifikanten Einfluß auf die Haftfestigkeit der Oxidschichten aus. Andererseits können Yttriumgehalte oberhalb von 0,15 % aufgrund von lokalen Anschmelzungen zu eingeschränkter Warmformgebung führen.

[0024] Aluminium bewirkt, insbesondere im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C, den der Werkstoff im Einsatz sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen durchläuft, eine Steigerung der Warmfestigkeit durch die Ausscheidung der Phase Ni₃Al (γ-Phase). Da die Ausscheidung dieser Phase gleichzeitig mit einem Abfall der Zähigkeit verbunden ist, ist es notwendig, die Gehalte an Aluminium zu begrenzen. Die Ermittlung der Bruchdehnung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1 200 °C ließ nur eine geringe Erniedrigung der Bruchdehnung im Temperaturbereich um 800 °C erkennen, so daß der Aluminiumgehalt auf 2,3 bis 3,0 % festgelegt werden konnte.

[0025] Der Gehalt an Silizium sollte möglichst niedrig gehalten werden, um die Bildung von niedrig schmelzenden Phasen zu vermeiden. So sollte der Siliziumgehalt kleiner gleich 0,50 % sein, was heute technisch ohne Probleme beherrschbar ist.

[0026] Der Gehalt an Mangan sollte 0,25 % nicht überschreiten, um negative Auswirkungen auf die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffes zu vermeiden.

[0027] Zusätze von Magnesium und Calcium dienen der Verbesserung der Warmumformbarkeit und wirken sich auch verbessernd auf die Oxidationsbeständigkeit aus. Hierbei sollten die Obergrenzen von 0,015 % für Magnesium und 0,010 % für Calcium jedoch nicht überschritten werden, da oberhalb dieser Grenzwerte liegende Gehalte an Magnesium und Calcium das Auftreten niedrig schmelzender Phasen begünstigen und so wiederum die Warmverform-

barkeit verschlechtern.

[0028] Die erfindungsgemäße Nickellegierung ist weitestgehend frei von Eisen, das bis maximal 1 % vertreten sein darf.

[0029] Im folgenden werden die mit der erfindungsgemäßen Legierung erzielten Vorteile näher erläutert.

[0030] Tabelle 1 enthält Analysen von vier dem Stand der Technik entsprechenden Legierungen A, B, C, D und drei unter die Erfindung fallenden Legierungen E, F und G.

[0031] Die Werkstoffeigenschaften dieser Legierungen gehen aus den Figuren 1 bis 8 sowie der Tabelle 2 hervor.

[0032] Im einzelnen zeigen

Fig. 1 die Zugfestigkeiten für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1 000 °C für die Legierungen A - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G

Fig. 2 die $R_{p0,1}$ -Dehngrenzen für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1 000 °C für die Legierungen A - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G

Fig. 3 die $R_{p0,1}$ -Zeitdehngrenzen für 700 °C für die Legierungen B - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G

Fig. 4 die $R_{p0,1}$ -Zeitdehngrenzen für 800 °C für die Legierungen B - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G

Fig. 5 die $R_{p0,1}$ -Zeitdehngrenzen für 900 °C für die Legierungen B - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G

Tabelle 2 Standzeiten in den bei 815 °C und 165 MPa Belastung, 870 °C und 90 MPa Belastung sowie bei 927 °C und 75,8 MPa Belastung an den Legierungen A - D und den erfindungsgemäßen Legierungen E - G durchgeführten Stress-Rupture-Versuchen

Fig. 6 die spezifische Massenänderung in g/m² in zyklischen Oxidationsversuchen in Luft bei 1 000 °C für die Legierungen B und C sowie für die erfindungsgemäße Legierung F

Fig. 7 die spezifische Massenänderung in g/m² in zyklischen Oxidationsversuchen in Luft bei 1 100 °C für die Legierungen B und C sowie für die erfindungsgemäße Legierung F

Fig. 8 die spezifische Massenänderung in g/m² in zyklischen Oxidationsversuchen in Luft bei 1 200 °C für die Legierungen B und C sowie für die erfindungsgemäße Legierung F.

[0033] Fig. 1 zeigt die Zugfestigkeiten für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1 000 °C für die dem Stand der Technik entsprechenden Legierungen A - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G. Hiernach weisen die erfindungsgemäßen Legierungen E - G über den gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich höhere Zugfestigkeiten auf.

[0034] In Fig. 2 sind die $R_{p0,1}$ -Dehngrenzen der o.g. Werkstoffe für den gleichen Temperaturbereich vergleichend dargestellt. Auch hier zeigen die erfindungsgemäßen Legierungen E - G gegenüber dem Stand der Technik signifikant höhere 0,1 %-Dehngrenzen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis zu 1 000 °C.

[0035] Die Figuren 3 bis 5 zeigen die 0,1 %-Zeitdehngrenzen für die Legierungen B - D sowie für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G für 700 °C, 800 °C und 900 °C für Prüfzeiten bis zu 1 000 Stunden. Bei allen Prüftemperaturen erwiesen sich die erfindungsgemäßen Legierungen E - G den den Stand der Technik repräsentierenden Legierungen B - D deutlich überlegen.

[0036] Die in Tabelle 2 aufgeführten Standzeiten in den Stress-Rupture-Prüfungen bei 815 °C und 165 MPa Belastung, 870 °C und 90 MPa Belastung und 927 °C mit 75,8 MPa Belastung ergeben für die erfindungsgemäßen Legierungen E - G unter allen Prüfbedingungen die mit Abstand längsten Standzeiten, und damit die höchsten Zeitstandfestigkeiten.

[0037] Die Figuren 6 bis 8 zeigen die zeitliche Entwicklung der spezifischen Massenänderung in zyklischen Oxidationsversuchen in Luft bei 1 000 °C, 1 100 °C und 1 200 °C bis zu Prüfzeiten von ca. 1 100 Stunden. Bei den Prüftemperaturen 1 100 °C und 1 200 °C weist die erfindungsgemäße Legierung F die geringste Massenänderung bei Prüfende auf und ist damit als am oxidationsbeständigsten einzustufen. Bei 1 000 °C liegt die spezifische Massenänderung der erfindungsgemäßen Legierung F auf sehr niedrigem Niveau, jedoch höher als die der Vergleichslegierungen B und C, zeigt aber das gewünschte parabolische Verhalten der Massenänderung über der Zeit. Da die höheren Prüf-

EP 1 047 801 B1

temperaturen von 1 100 °C und 1 200 °C die höchsten Beanspruchungsbedingungen darstellen, kann man sagen, daß die erfindungsgemäße Legierung F über den gesamten Temperaturbereich bis 1 200 °C das beste Oxidationsverhalten aufweist.

[0038] Die erfindungsgemäße, austenitische, Tantalcarbidgefestigte Nickel-Chrom-Legierung eignet sich daher wegen ihrer überlegenen mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen bis zu 900 °C und ihrer guten zyklischen Oxidationsbeständigkeit bis 1 200 °C besonders für:

- Kassetten und Tragegestelle für stationäre Glühungen
- Gasturbinengehäuse und -ringe
- Leit- und Laufschaufeln von fliegenden und stationären Gasturbinen
- Honey combs
- Abgasführungssysteme in fliegenden und stationären Gasturbinen
- Hitzeschilder
- Schubumkehrklappen in fliegenden Gasturbinen.

[0039] Die genannten Gegenstände lassen sich aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff leicht fertigen, da er nicht nur gut warmverformbar ist, sondern auch für Kaltverformungsvorgänge, wie z.B. Kaltwalzen an dünne Abmessungen, Abkanten, Tiefziehen, Bördeln und Streckziehen, das nötige Umformvermögen besitzt.

[0040] Der Werkstoff ist ebenfalls ohne Probleme mit den heute zur Verfügung stehenden Techniken schweißbar.

Tabelle 1

Legierungen							
Elemente in %	A	B	C	D	E	F	G
Ni	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Cr	25,2	22,0	21,0	20,5	25,01	25,0	27,5
Mn	0,09	0,10	0,2	0,2	0,01	0,01	0,08
Si	0,03	0,10	0,35	0,2	0,07	0,08	0,09
Ti	0,16	0,40	0,09	2,2	0,04	0,04	0,10
Nb	0,01	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01
Cu	0,01	0,01	0,01	0,10	0,008	0,011	0,005
Fe	9,60	0,10	0,9	0,6	0,16	0,14	0,11
S	0,002	0,003	0,004	0,005	0,003	0,003	0,002
P	0,007	0,007	0,005	0,010	0,002	0,003	0,005
Al	2,78	1,0	0,40	0,40	2,8	2,97	2,40
Mg	0,008	0,01	0,009	0,009	0,005	0,006	0,005
C	0,225	0,06	0,09	0,05	0,247	0,244	0,315
N	0,029	-	0,005	0,01	0,007	0,006	0,020
Ca	0,002	0,01	0,002	0,008	0,001	0,001	0,002
Zr	0,070	-	0,01	0,015	0,13	0,09	0,10
Y	0,080	-	-	-	0,04	0,07	0,11
Ta	-	-	-	-	8,05	8,01	8,45
Mo	-	8,8	2,1	5,8	-	-	-
W	-	-	14,1	-	-	-	-
Co	-	11,7	0,9	19,8	-	-	-
La	-	-	0,045	-	-	-	-

Tabelle 2

Standzeit in Stunden			
Legierung	815 °C, 165 MPa	870 °C, 90 MPa	927 °C, 75,8 MPa
A	29	40	19
B	61	47	16
C	32	157	43
D	70	99	39
E	135	229	254
F	122	201	213
G	127	217	241

Patentansprüche

1. Knetbare, austenitische Nickellegierung für Gegenstände mit hoher Beständigkeit gegenüber isothermer und zyklischer Hochtemperaturoxidation, hoher Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit bis zu 1 200 °C, insbesondere aber im Temperaturbereich zwischen 700 und 900 °C, bestehend aus (in Gewichts-%)

0,20 bis	0,40 % Kohlenstoff
25 bis	30 % Chrom
7,5 bis	8,5 % Tantal
2,3 bis	3,0 % Aluminium
0,01 bis	0,15 % Yttrium
0,01 bis	0,20 % Titan
0,01 bis	0,20 % Niob
0,01 bis	0,15 % Zirkonium
0,001 bis	0,015 % Magnesium
0,001 bis	0,010 % Calcium
max.	0,030 % Stickstoff
max.	0,50 % Silizium
max.	0,25 % Mangan
max.	0,020 % Phosphor
max.	0,010 % Schwefel
max.	1 % Eisen

Rest Nickel, einschließlich unvermeidbarer erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

2. Anwendung der Nickellegierung nach Anspruch 1, als Form- und/oder Schleudergußkörper.
3. Anwendung der Nickellegierung nach Anspruch 1, als gegossene vielkristalline, einkristalline und gerichtet erstarrte Leit- und/oder Laufschaufeln in fliegenden und stationären Gasturbinen.
4. Anwendung der Nickellegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, im lösungsgeglühten und ausgehärteten Zustand, wobei die Aushärtung ein- oder mehrstufig, vorzugsweise jedoch im Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C erfolgt.

Claims

1. Ductile, austenitic nickel alloy for objects having a high resistance to isothermal and cyclic high temperature oxi-

EP 1 047 801 B1

ation, a high thermal stability and creep strength at temperatures until 1200°C, in particular within the temperature range of 700 to 900°C, consisting of (in % by mass)

0.20 to	0.40 % carbon.
25 to	30.0 % chromium
7.5 to	8.5 % tantalum
2.3 to	3.0 % aluminium
0.01 to	0.15 % yttrium
0.01 to	0.20 % titanium
0.01 to	0.20 % niobium
0.01 to	0.15 % zirconium
0.001 to	0.015 % magnesium
0.001 to	0.010 % calcium
max.	0.030 % nitrogen
max.	0.50 % silicium
max.	0.25 % manganese
max.	0.020 % phosphorous
max.	0.010 % sulphur,
max.	1 % iron,

the rest being nickel including unavoidable impurities resulting from the melting process.

2. Utilisation of the nickel alloy according to claim 1 as finished-cast and/or spun type cast body.
3. Utilisation of the nickel alloy according to claim 1 as cast, polycrystalline, monocrystalline and directionally solidified guide and/or rotor blades in flying and stationary gas turbines.
4. Utilisation of the nickel alloy according to one of the claims 1 through 3 in the solution annealed and hardened state, the hardening being carried out in one or more steps, but preferably in the temperature range from 600°C up to 900°C.

Revendications

1. Alliage de nickel pétrissable et austénitique pour des objets ayant une haute résistance à l'oxydation à haute température isothermique et cyclique, une haute résistance mécanique aux températures élevées et une haute résistance au fluage pour une durée déterminée jusqu'à 1200°C, mais notamment dans l'écart de températures compris entre 700 et 900°C, composé de (en % en poids) :

0,20 à	0,40 % de carbone
25 à	30 % de chrome
7,5 à	8,5 % de tantale
2,3 à	3,0 % d'aluminium
0,01 à	0,15 % d'yttrium
0,01 à	0,20 % de titane
0,01 à	0,20 % de niobium
0,01 à	0,15 % de zirconium
0,001 à	0,015 % de magnésium
0,001 à	0,010 % de calcium
max.	0,030 % d'azote
max.	0,50 % de silicium
max.	0,25 % de manganèse
max.	0,020 % de phosphore
max.	0,010 % de soufre

EP 1 047 801 B1

(suite)

max.	1 % de fer
------	------------

- 5 le reste étant du nickel, des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, y compris.
2. Utilisation de l'alliage de nickel selon la revendication 1 en tant que des corps coulés à modèle perdu et/ou à coulée centrifuge.
- 10 3. Utilisation de l'alliage de nickel selon la revendication 1 en tant que des aubes directrices et/ou mobiles coulées, polycristallines, monocristallines et solidifiées de manière dressée dans des turbines à gaz volantes et stationnaires.
- 15 4. Utilisation de l'alliage de nickel selon l'une des revendications 1 à 3 en état de recuit de mise en solution et en état durci, le durcissement se faisant dans une ou plusieurs étapes, mais de préférence dans l'écart de températures compris entre 600°C et 900°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

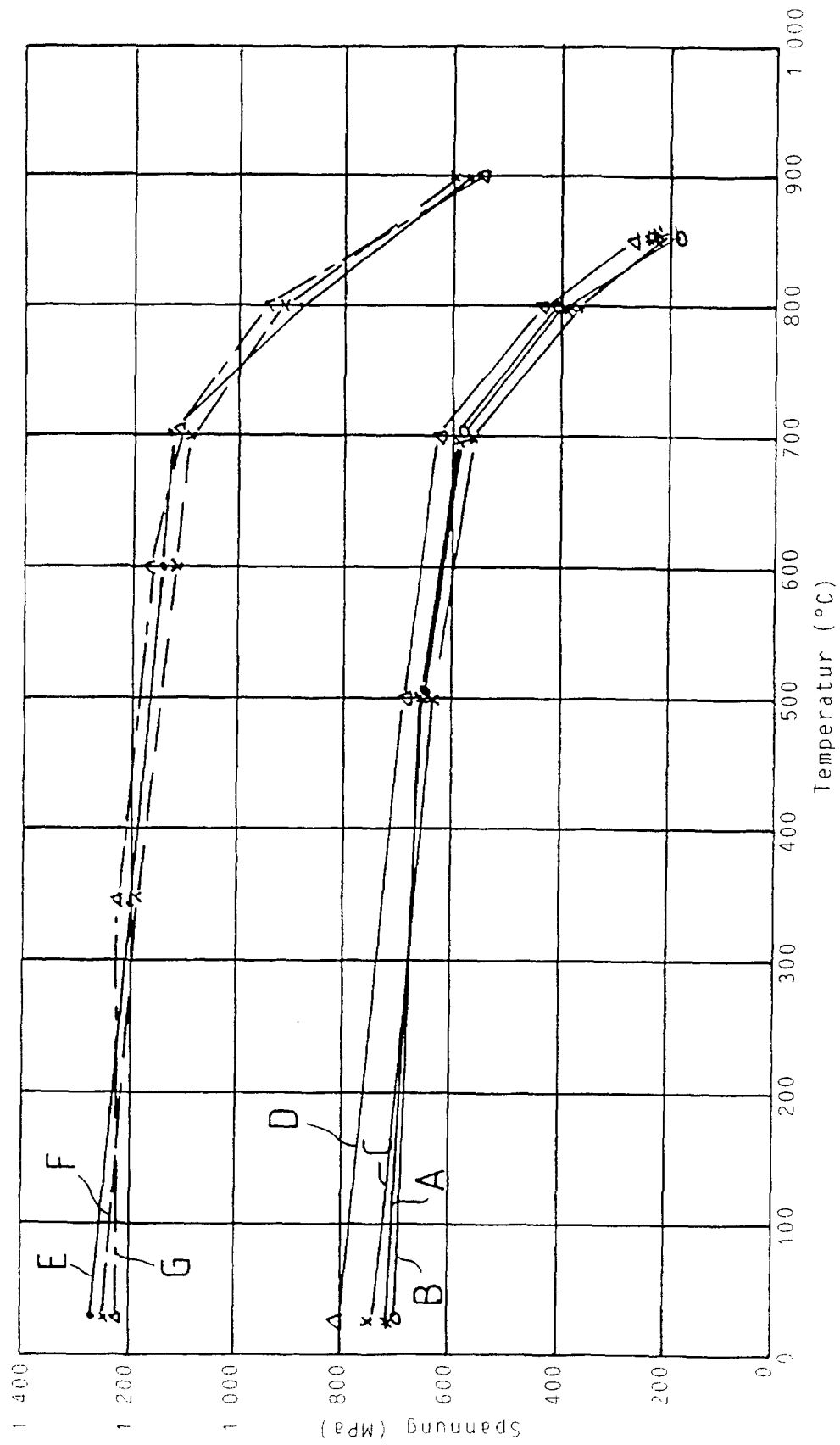
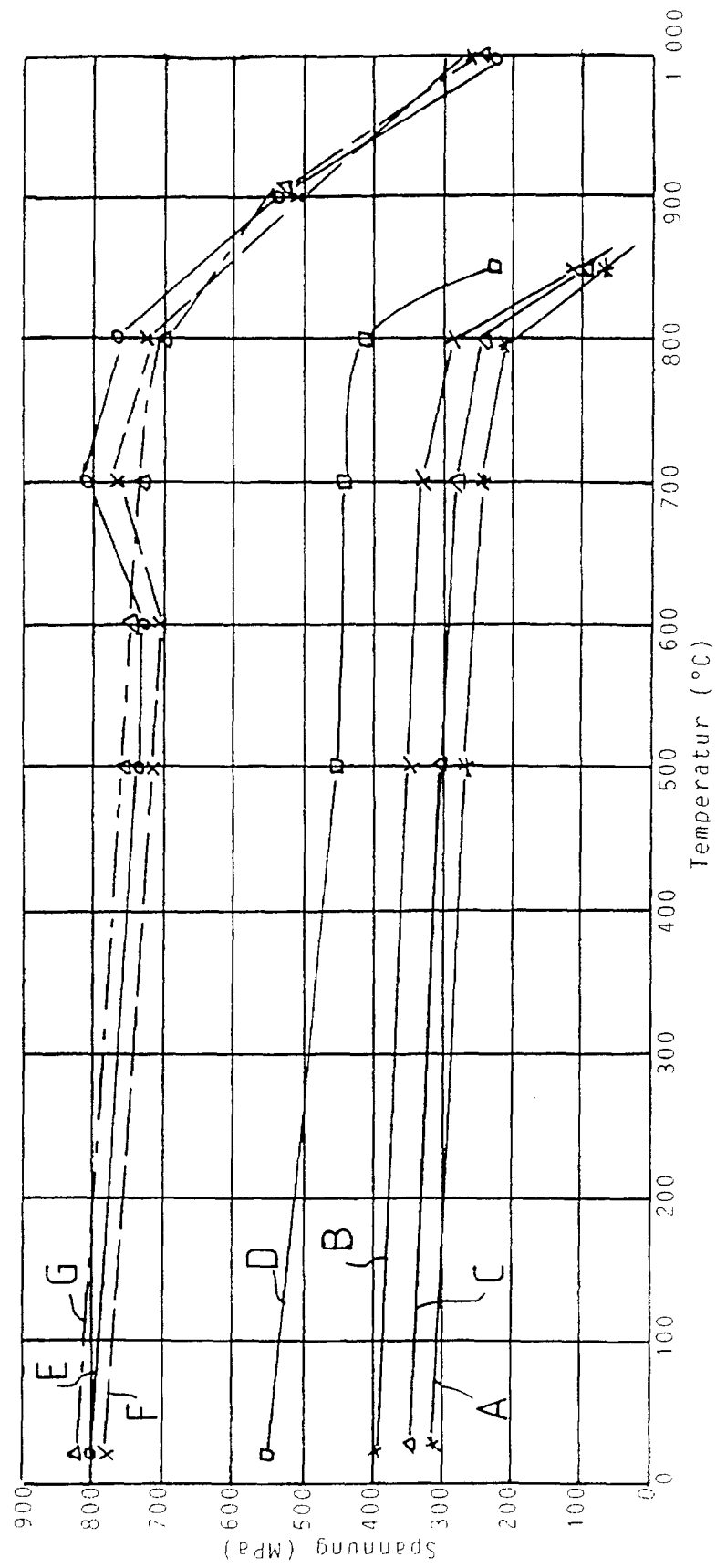
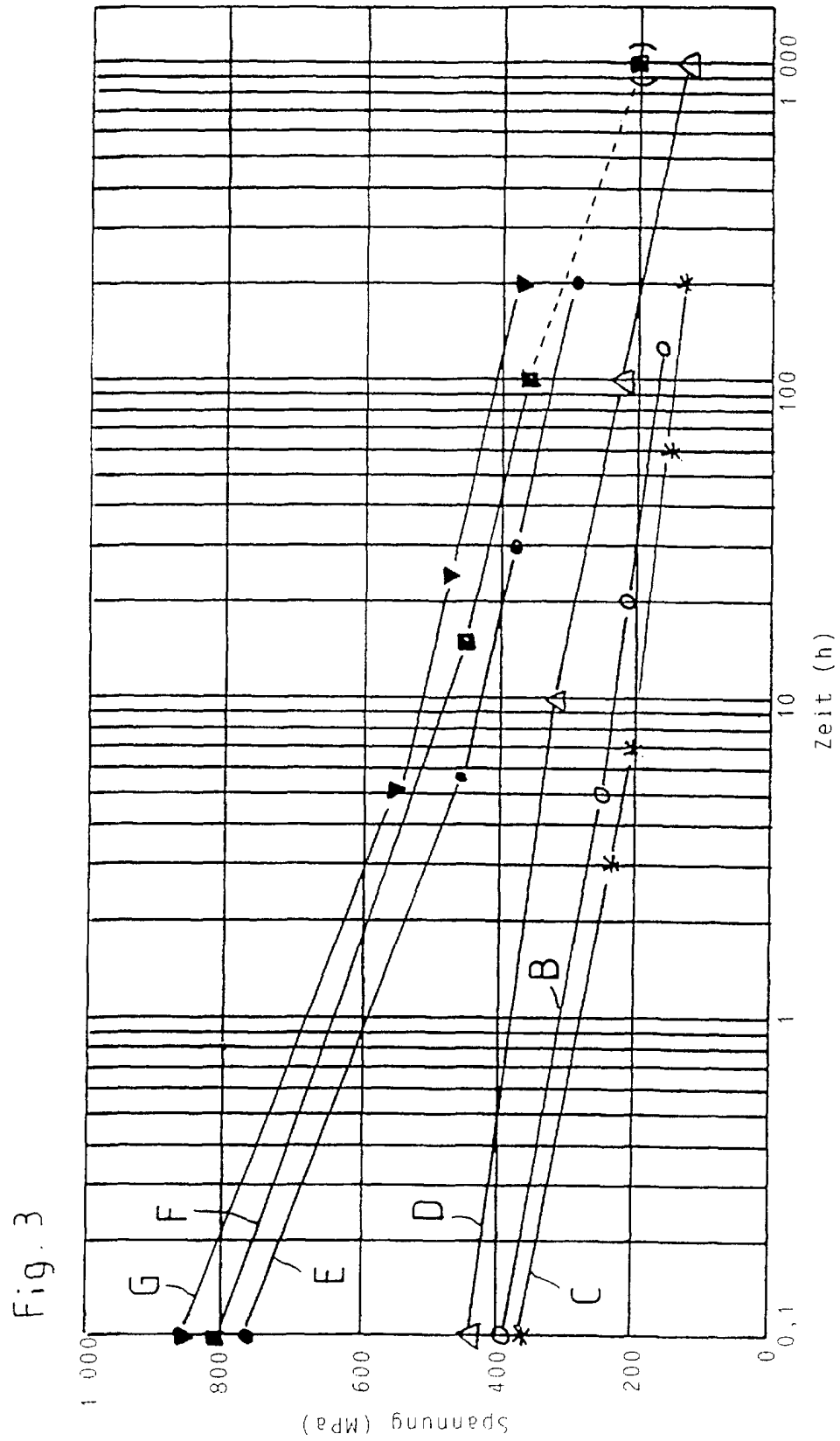


Fig. 2





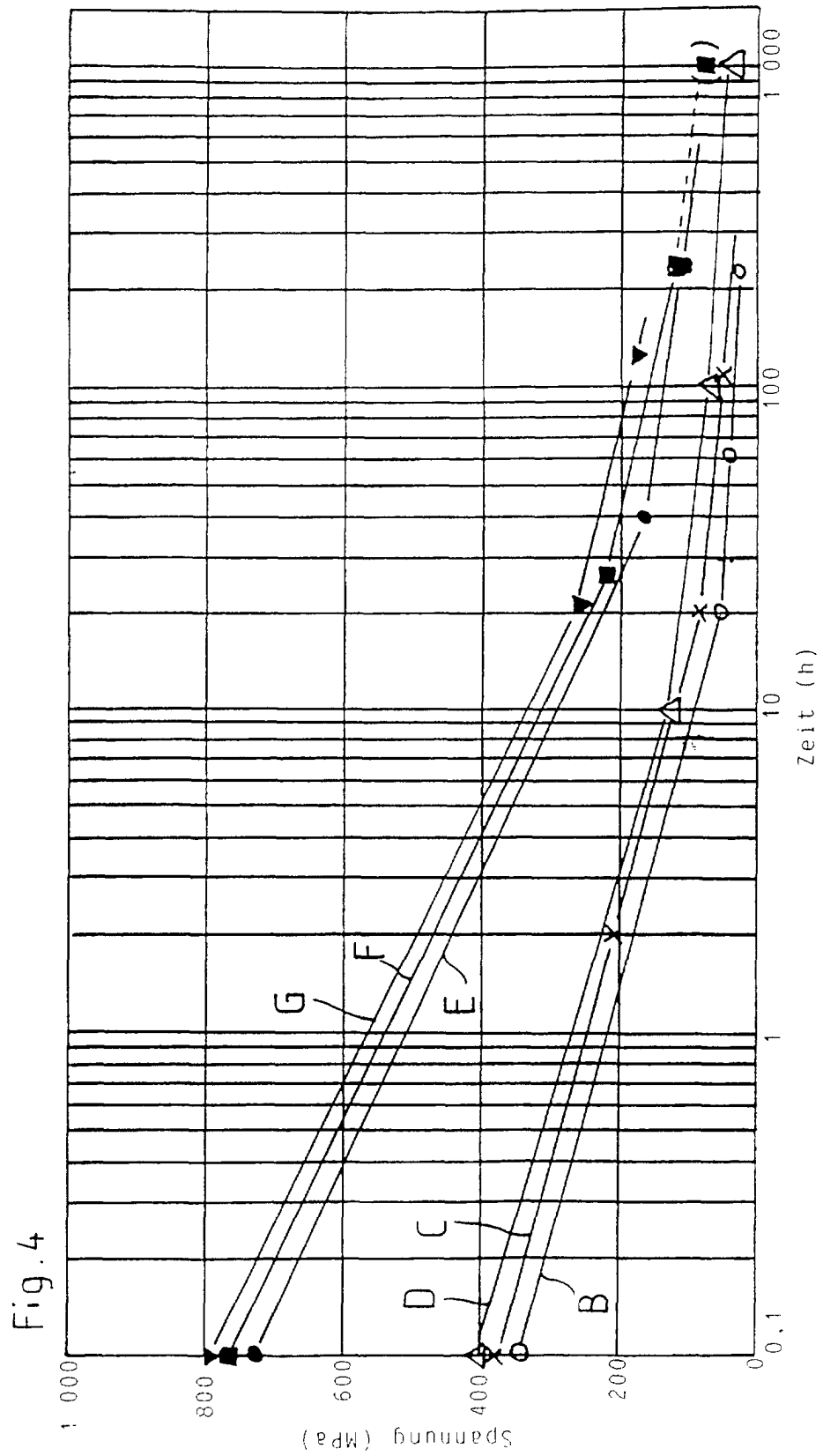


Fig. 5

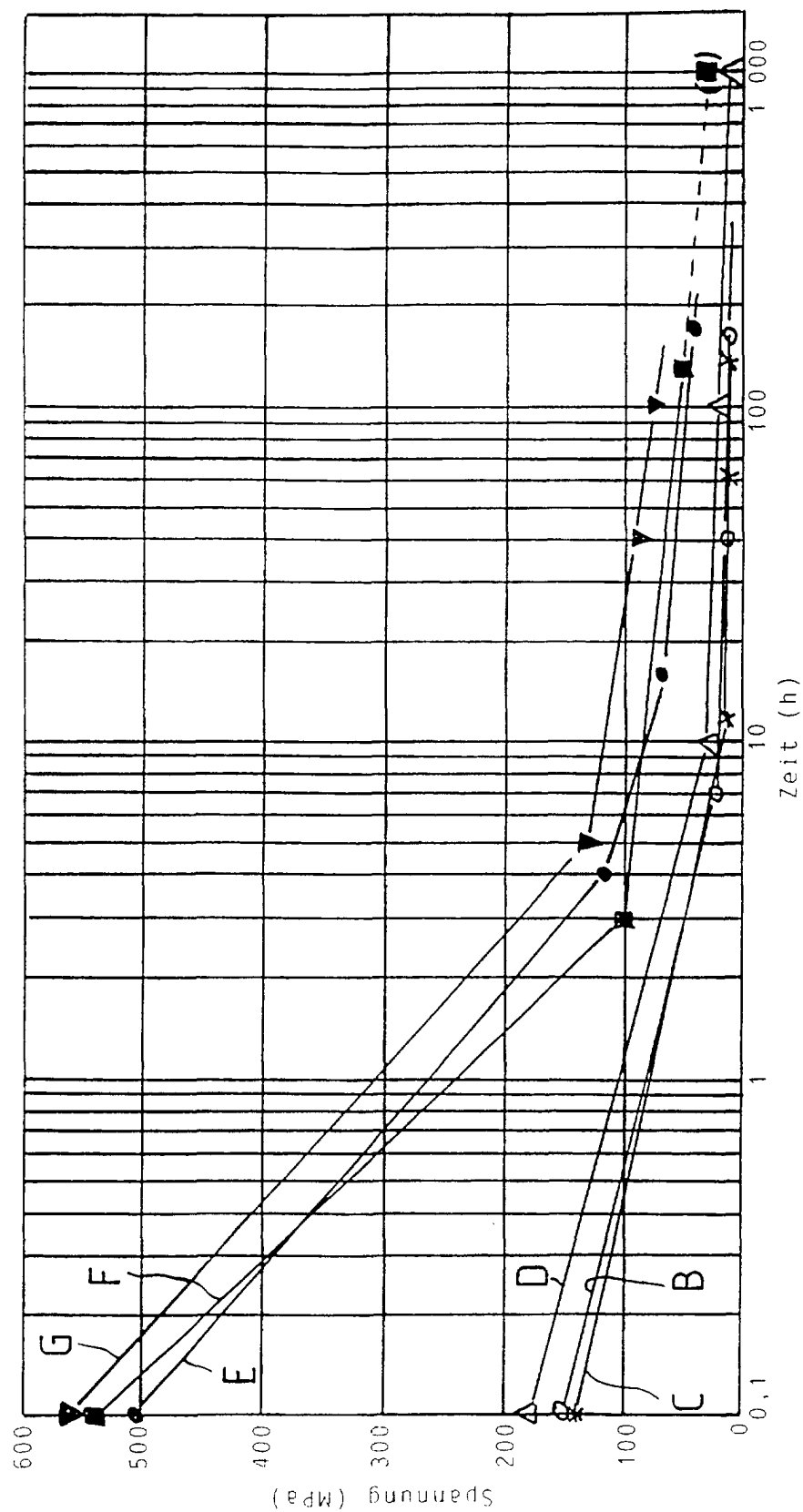
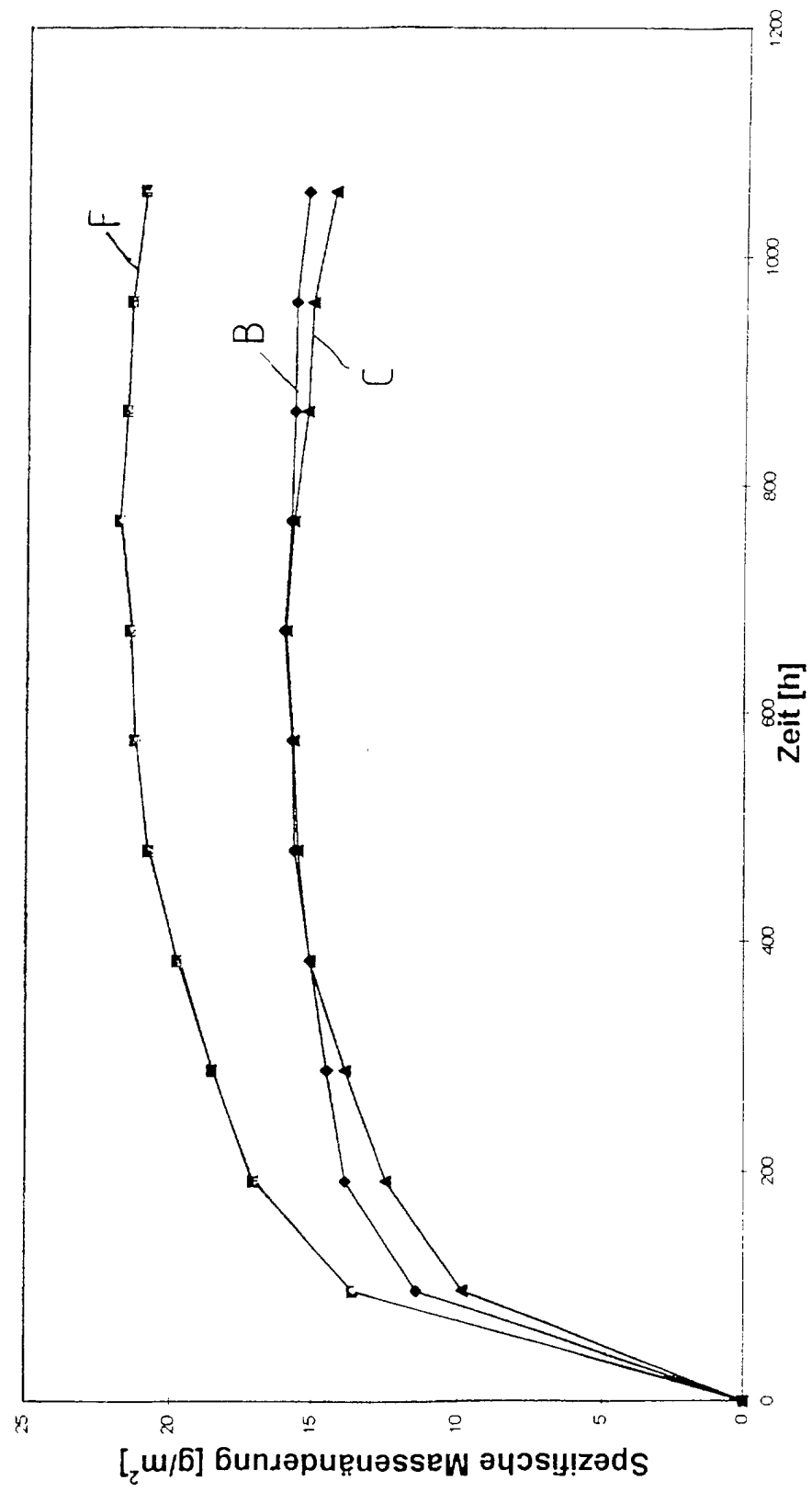


Fig. 6



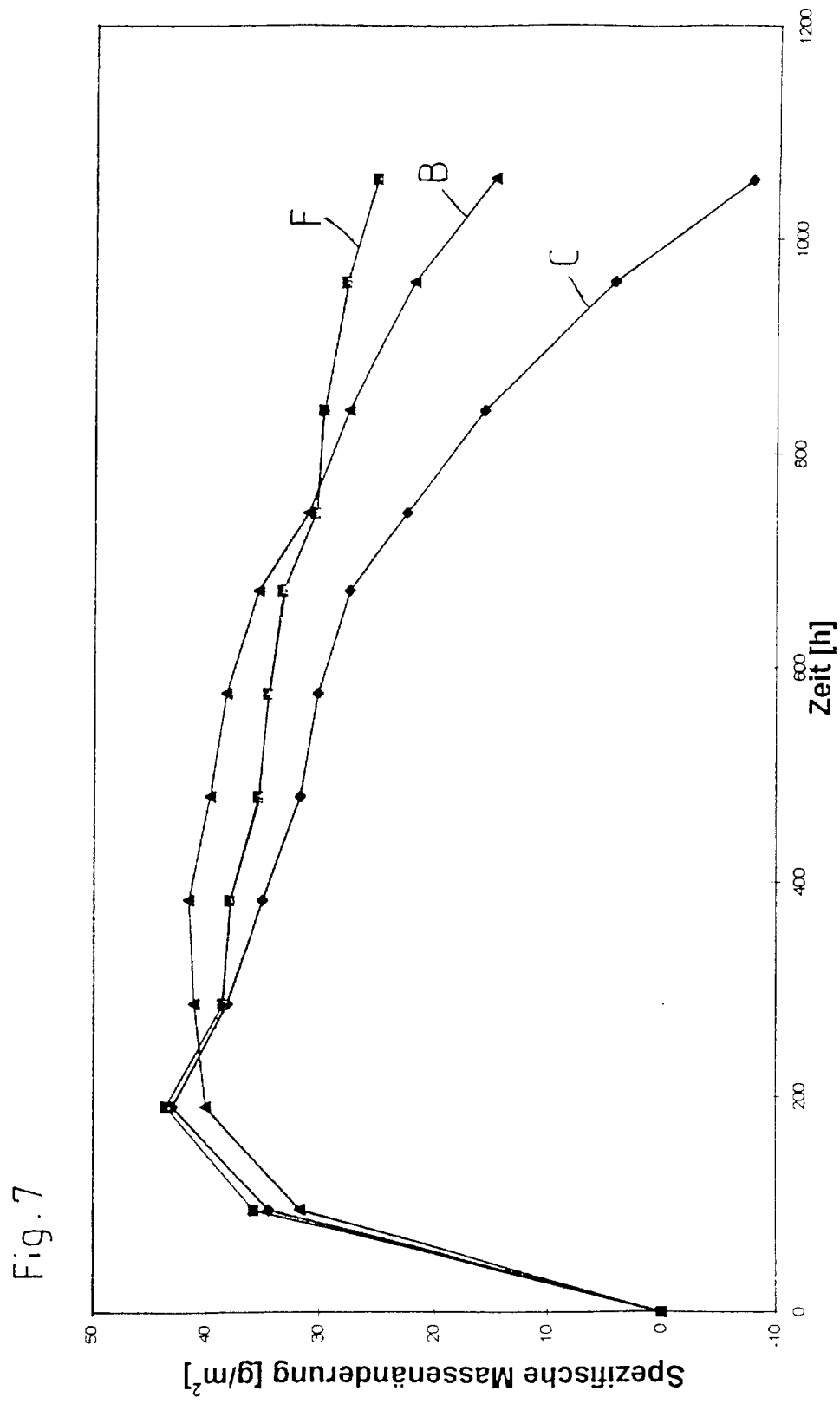


Fig. 8

