

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83101057.4

51 Int. Cl.³: C 22 C 30/00
 C 22 C 19/05

22 Anmeldetag: 04.02.83

30 Priorität: 27.02.82 DE 3207162

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.09.83 Patentblatt 83/36

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE FR GB IT

71 Anmelder: Thyssen Edelstahlwerke AG
 Thyssenstrasse 1
 D-4000 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: Brandis, Helmut, Dr.-Ing.
 Forstwaldstrasse 694
 D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: Spyra, Wolfgang, Dr.-Ing.
 Bloemersheimstrasse 12
 D-4150 Krefeld(DE)

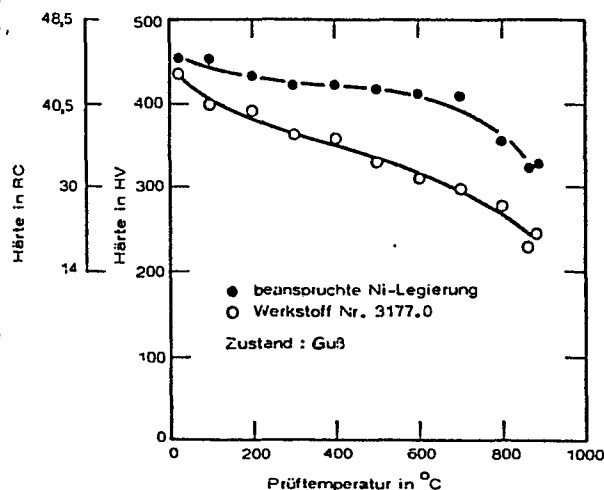
72 Erfinder: Reismann, Josef
 Köln-Berlinerstrasse 94
 D-4600 Dortmund(DE)

54 **Hochwarmfeste Nickel-Eisen-Gusslegierung mit grosser Gefügestabilität.**

57 Die Erfindung betrifft eine hochwarmfeste gegen Temperaturwechsel unempfindliche kobaltfreie Nickel-Eisen-Gußlegierung mit großer thermodynamischer Stabilität der Gefügebestandteile. Sie weist hohe Warmhärte, hervorragende Beständigkeit gegen Oxidation, Korrosion und Verschleiß sowie gute Schweiß Eigenschaften auf. Die insbesondere als Werkstoff für Kernreaktorbauteile geeignete Legierung besteht aus

1,1 bis 1,6 % C
 0,5 bis 1,5 % Si
 0,01 bis 0,2 % Mn
 22 bis 26 % Cr
 12,5 bis 14,5 % Mo
 0,2 bis 0,8 % Nb
 35 bis 40 % Ni
 18 bis 26 % Fe als Ergänzung zu 100 %
 0,1 % Co
 0,01 % B
 0,002 % Ta

Warmhärte



1 Thyssen Edelstahlwerke AG

5

Hochwarmfeste Nickel-Eisen-Gußlegierung mit
großer Gefügestabilität

10

Die Erfindung betrifft eine hochwarmfeste, gegen Tempe-
15 raturwechsel unempfindliche, kobaltfreie Nickel-Eisen-
Gußlegierung mit großer thermodynamischer Stabilität der
Gefügebestandteile, die zudem hohe Wärmehärte, hervor-
ragende Beständigkeit gegen Oxidation, Korrosion und Ver-
schleiß sowie gute Schweiß Eigenschaften aufweist und
20 sich insbesondere als Werkstoff für Kernreaktorbauteile
eignet.

An Legierungen, die beispielsweise im Flanschbereich von
Kernreaktoren einsetzbar sind, werden für bestimmte Be-
25 gleitelemente folgende Grenzwerte gefordert: $\text{Co} < 0,1\%$,
 $\text{B} < 0,01\%$, $\text{Ta} < 0,002\%$.

Eisenbasislegierungen sind in der Regel wegen geringer Warm-
festigkeit und mangelnder Korrosionsbeständigkeit nur be-
30 dingt verwendbar.

Nickel-Chrom-Bor-Silizium-Legierungen kommen wegen unge-
nüglicher Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit nicht in Be-
tracht, so daß deren Vorteile, wie niedriger Schmelztem-
35 peraturbereich, nicht ausgenutzt werden können.

- 1 Aus der DE-PS 27 14 674 ist eine für Kernreaktor-Bauteile geeignete Legierung auf Nickelbasis mit 0,2 bis 1,9% C, 18 bis 32% Cr, 1,5 bis 8% W, 6 bis 12% Mo und Fakultativ-
zusätzen von bis 2% Si, je bis 3% Mn, Nb/Ta, Zr, V und bis
5 0,9% B, Rest 15 bis 40% Ni mit guter Kalt- und Warmhärte, guter Korrosionsbeständigkeit und Reibeigenschaft sowie Schweißbarkeit und hoher Dauerfestigkeit bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine gefügestabile hochwarm-
10 feste Nickel-Eisen-Gußlegierung vorzuschlagen, die bei sonst gleichen guten Eigenschaften wie die der vorerwähnten Legierung gemäß DE-PS 27 14 674 bessere Zunderbeständigkeit ähnlich der von Kobaltlegierungen hat.

- 15 Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß eine Legierung der in den Ansprüchen gekennzeichneten Zusammensetzung vorgeschlagen. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

- 20 Von der bekannten Legierung gemäß DE-PS 27 14 674 unterscheidet sich die erfindungsgemäße in einem fehlenden Gehalt an Wolfram und einem erhöhten Gehalt an Molybdän. Wolfram ist vergleichsweise kostenaufwendiger und zudem unsicherer verfügbar als Molybdän.

- 25 Ferner kann die bekannte Legierung eisenfrei sein bzw. einen Maximalgehalt von 59,3 % Fe aufweisen, während bei der erfindungsgemäßen Legierung der Eisengehalt mit 18 bis 26 % im Hinblick auf die Erzielung der geforderten Eigenschaften eng begrenzt ist. Das gleiche gilt für den Gehalt an Chrom, das in Mengen von 22 bis 26 %
30 vorzuliegen hat. Im Mischkristall gelöstes Chrom sorgt vornehmlich für große Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, während das im Karbid abgebundene Chrom zusätzlich den Verschleißwiderstand bestimmt. Der Bildung grober Primärkarbide wurde aus Zähigkeits-
35 gründen durch die obere Grenze des Chromgehalts entgegengewirkt. Höhere Chromgehalte verschlechtern außerdem in nicht tragbarer Weise das Schweißverhalten.

1 Molybdän in Mengen von 12,5 bis 14,5 % verbessert in der erfin-
dungsgemäßen Legierung, wenn es im Mischkristall gelöst ist, die
Warmfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit und, im Karbid abge-
5 bunden, den Verschleißwiderstand. Einen Ersatz des Bildners von
Karbid und intermetallischer Phasen Wolfram durch den Bildner
nicht unbedingt gleicher Phasen Molybdän lehrt die DE-PS 27 14 674
nicht, vielmehr geht die bekannte Lehre dahin, einen Mindestgehalt
von 1,5 % Wolfram vorzusehen. Es war auch nicht vorherzusehen,
10 daß bei einem Fehlen von Wolfram in der Legierung die nachfolgend
noch näher zu schildernde beträchtliche Verbesserung der Zunderbe-
ständigkeit eintreten würde. Darüber hinaus ist der DE-PS 27 14 674
die der Erfindung zugrunde liegende Erkenntnis nicht zu entnehmen,
15 daß durch sorgfältige Begrenzung der sich gegenseitig beeinflussen-
den Elemente Nickel, Eisen, Chrom und Molybdän die an hochmolyb-
dänhaltigen Werkstoffen sonst häufig zu beobachtende katastrophale
Oxidation durch Entstehen flüchtiger Oxide unterbleibt. Es war also
nicht vorherzusehen, daß durch das Überschreiten des in der DE-PS
20 27 14 674 angegebenen Maximalgehalts für Molybdän von 12 % nicht
nur gleiche, sondern wesentlich verbesserte Zunderbeständigkeit
erzielt werden kann.

25 Der zur Karbidbildung benötigte Kohlenstoff hat einem Mindestwert
zur Erzielung guter Schweißeigenschaft zu genügen und ist auf einen
Höchstwert von 1,6 % begrenzt, um die Bildung grober Primärkar-
bide zu vermeiden und um ausreichende Härte zu gewährleisten.

30 Von besonderer Bedeutung ist auch der effektive Kohlen-
stoffgehalt, der nach der Formel

$$\% C_{\text{eff}} = \% C + 0,86 \times \% N + 1,11 \times \% B$$

35 zwischen 1,1 und 1,6 liegen soll. Dabei erreicht die Härte
bei einem effektiven Kohlenstoffgehalt von etwa 1,3% einen
Größtwert (Fig. 1).

1 Mangan dient als Desoxidations- und Entschwefelungsmittel, ist jedoch begrenzt auf maximal 0,2 %, um Porenbildung im Guß oder Schweißgut zu vermeiden.

5 Silizium erhöht die Korrosionsbeständigkeit in sauren reduzierten Lösungen und begünstigt das Fließverhalten in flüssiger Phase.

Niob/Tantal wird zur Kornverfeinerung zugesetzt.

10 Durch geeignete Desoxidationsmittel wie Kalzium, Magnesium, Aluminium, Zirkonium und seltene Erdmetalle wird die Form der Sonderkarbide gesteuert.

15 Das Gefüge der erfindungsgemäßen Legierung besteht nach metallografischer und röntgenografischer Untersuchung aus Primärndriten mit kubischflächenzentrierter Struktur und Restschmelzneutektikum, das sich aus Mischkristall und Karbiden vom Typ M_7C_3 sowie M_6C zusammensetzt.

20 Zwischen 350 und 600° C weist die erfindungsgemäße Legierung eine überraschend hohe thermodynamische Stabilität auf. Fig. 2 belegt dies. Fig. 2a zeigt das Gefüge in 1000-facher Vergrößerung für den schnell abgeschreckten Gußzustand, während Fig. 2b den Gefügezustand nach einer anschließenden 1000h-Glühung bei 600° C zeigt. Gefügeänderungen sind nicht wahrnehmbar. Die Zusammensetzung der bei den in den Figuren 1 bis 3 wiedergegebenen Versuchen eingesetzten erfindungsgemäßen Legierung (in Gew.-%) war wie folgt:

30

C	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	Fe
1,45	1,0	24,5	13,0	36	0,4	24

35

1 Die Gefügestabilität wird durch Härtemessungen bestätigt.
 Da im Flanschbereich von Kernreaktoren die Anwendungs-
 temperaturen bei 350° C und im Störfalle zeitweise so-
 gar bei 500° C liegen, wurde die Härte an Guß- und WIG-
 5 Schweißgut nach zeitlich gestaffelten Glühungen zwischen
 350 und 600° C ermittelt. Fig. 3 zeigt das relativ schmale
 Streuband der Härte mit Werten zwischen 45 und 48 HRC für
 Glühzeiten bis 1000 h. Die Härte wird demnach durch das
 Primärgefüge der erfindungsgemäßen Legierung bestimmt.
 10 Überalterungsvorgänge deuten sich bis 600° C im Härtever-
 lauf nicht an.

In weiteren Untersuchungen wurde die erfindungsgemäße Le-
 gierung mit der handelsüblichen Kobaltbasislegierung, Werk-
 15 stoff-Nr. 3177.0 verglichen. Die untersuchten Werkstoffe
 hatten folgende Zusammensetzung:

Werkstoff	Beispiel bean- spruchter Leg.	Werkstoff-Nr. 3177.0
20 C	1,45	1,-
Si	1,0	1,4
Cr	24,5	27
Mo	13	—
25 Ni	36	1,5
W	—	4,5
Co	—	Rest
Nb	0,4	—
Fe	24	< 2,0

30 Fig. 4 zeigt, daß die erfindungsgemäße Legierung gegenüber der
 bekannten Kobaltlegierung bis mindestens 900° C eine überlegene
 Warmhärte aufweist. Der vergleichsweise große Formänderungs-
 widerstand bei hoher Temperatur ist kennzeichnend für die Warm-
 35 festigkeit der erfindungsgemäßen Legierung.

1 Die Temperaturwechselbeständigkeit wird günstig beeinflusst durch
 großen Elastizitätsmodul und kleinen Ausdehnungskoeffizienten (Fig. 5).
 Im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 900°C weist die
 5 erfindungsgemäße Nickellegierung einen kleineren Ausdehnungskoeffi-
 zienten und einen größeren Elastizitätsmodul auf als die zum Vergleich
 herangezogene bekannte Kobaltlegierung.

Der Widerstand der beanspruchten Nickellegierung gegenüber Oxi-
 10 dation (Zunderbeständigkeit) ist gemäß Fig. 6 groß. Das Oxidations-
 verhalten der neuen Legierung bis 900°C ist mit dem der Kobaltle-
 gierung gleich. Demgegenüber weist die handelsübliche Legierung
 gemäß DE-PS 27 14 674 Neigung zur katastrophal Oxidation auf,
 15 wie aus dem starken Anstieg der Oxidation oberhalb von 800°C
 hervorgeht.

Eine Gegenüberstellung von Korrosionswerten ist der folgenden
 Tabelle zu entnehmen. Die Prüfergebnisse zeigen, daß die erfindungs-
 20 gemäße Nickellegierung der Kobalt-Vergleichslegierung überlegen ist
 im Widerstand gegenüber Schwefelsäure und Salzsäure.

Korrosionsverhalten

Proben: Gußstäbe 5 mm $\emptyset$

Prüftemperatur: 50 °C

Gewichtsverlust in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

Werkstoffe	50 % H_2SO_4	10 % HCL
30 beanspruchte Ni-Legierung	10,99	0,91
W. -Nr. 3177.0 Co-Legierung	62,86	49,04

35 Aufgrund ihrer Eigenschaftskombination, insbesondere von Warm-
 harte, Korrosions- und Zunderbeständigkeit eignet sich die erfin-
 dungsgemäße Legierung besonders gut für Kernreaktorbauteile
 und zum Panzern von Ventilen.

1

Ansprüche

- 5 1. Hochwarmfeste gegen Temperaturwechsel unempfindliche kobaltfreie Nickel-Eisen-Gußlegierung mit großer thermodynamischer Stabilität der Gefügebestandteile, die zudem hohe Warmehärte, hervorragende Beständigkeit gegen Oxidation, Korrosion und Verschleiß sowie gute
10 Schweiß Eigenschaften aufweist und sich insbesondere als Werkstoff für Kernreaktorbauteile eignet, bestehend aus

15
1,1 bis 1,6 % C
0,5 bis 1,5 % Si
0,01 bis 0,2 % Mn
22 bis 26 % Cr
12,5 bis 14,5 % Mo
0,2 bis 0,8 % Nb
35 bis 40 % Ni
18 bis 26 % Fe
20 < 0,1 % Co
< 0,01 % B
< 0,002 % Ta.

2. Legierung nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch

25
1,25 bis 1,55 % C
0,8 bis 1,30 % Si
0,02 bis 0,15 % Mn
24 bis 26 % Cr
12,5 bis 13,5 % Mo
0,3 bis 0,7 % Nb
35 bis 37,5 % Ni
19 bis 26 % Fe
30 < 0,1 % Co
< 0,01 % B
< 0,002 % Ta

3. Legierung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß

35 $1,1 < \% C_{\text{eff}} < 1,6$

für $\% C_{\text{eff}} = \% C + 0,86 \cdot \% N + 1,11 \cdot \% B$ ist.

- 1 4. Legierung nach Anspruch 2 mit der Maßgabe, daß

$$1,25 < \% C_{\text{eff}} < 1,50$$

für $\% C_{\text{eff}} = \% C + 0,86 \cdot \% N + 1,11 \cdot \% B$ ist.

5

5. Verwendung der Legierung nach Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff für Kernreaktor-Bauteile

- 10 6. Verwendung der Legierung nach Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zum Panzern von Verschleißteilen, wie Ventilen, Heißdampfarmaturen, Kettensägen.

15

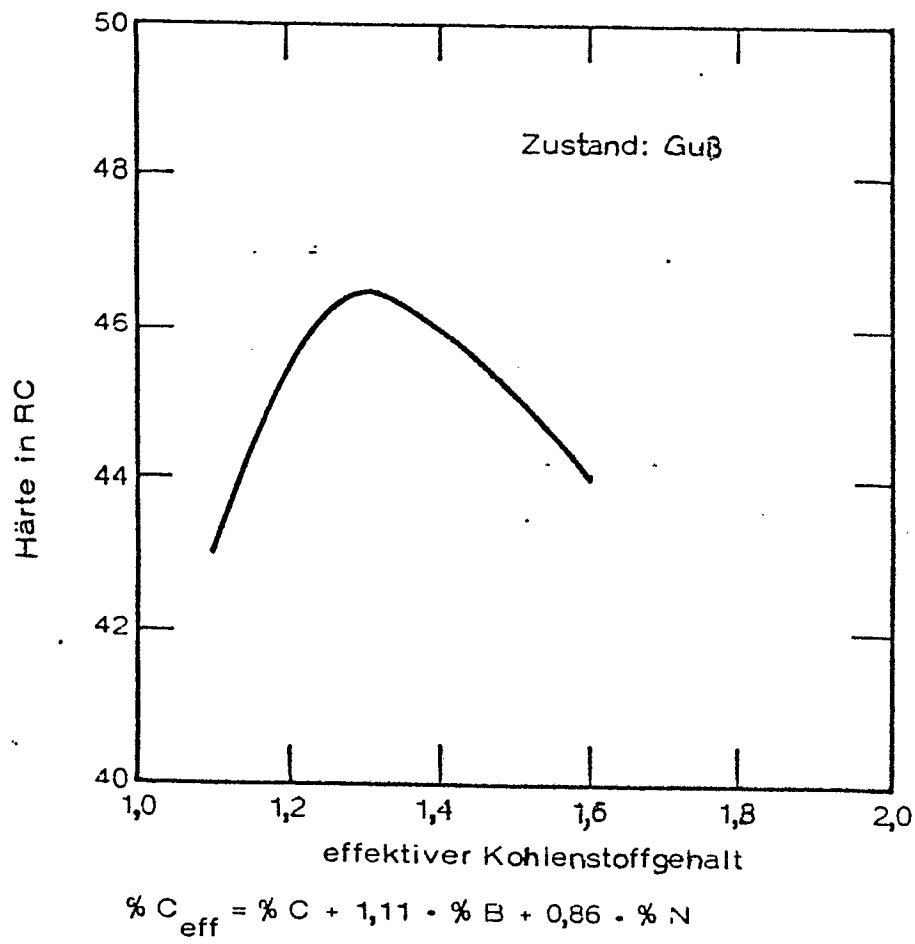
20

25

30

35

Fig. 1

Härte in Abhängigkeit vom effektiven Kohlenstoffgehalt

2/6

Fig. 2

Gefüge der erfindungsgemäßen Nickellegierung in

Schräglichtaufnahme

(Ätzung mit Mischsäure)

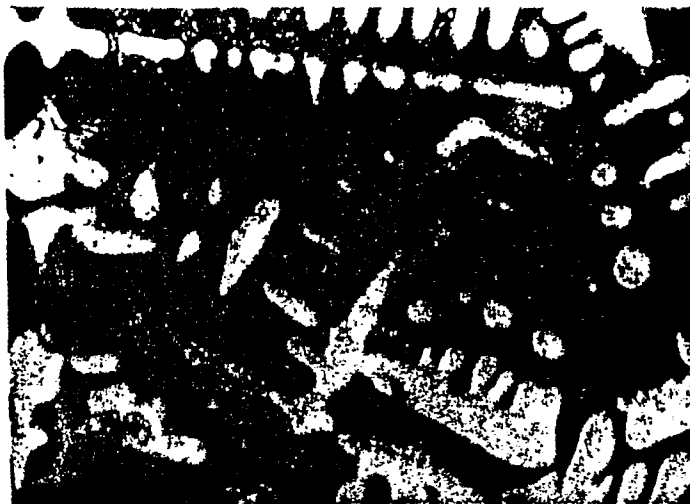


Fig. 2a

unbehandelt

1000 : 1

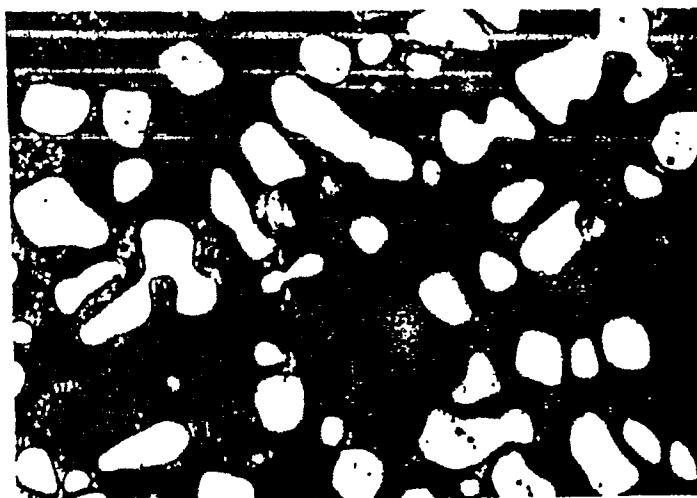


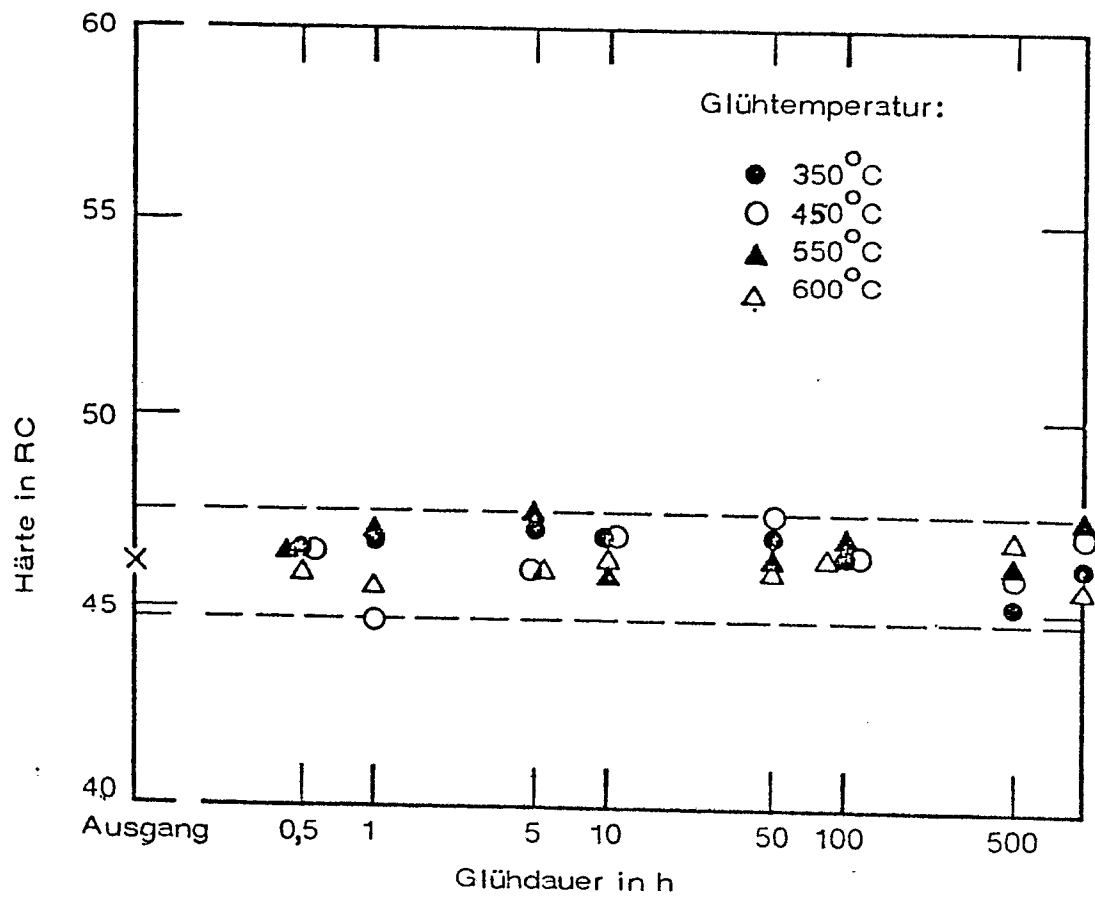
Fig. 2b

600°C, 1000 h/Luft

1000 : 1

Fig. 3

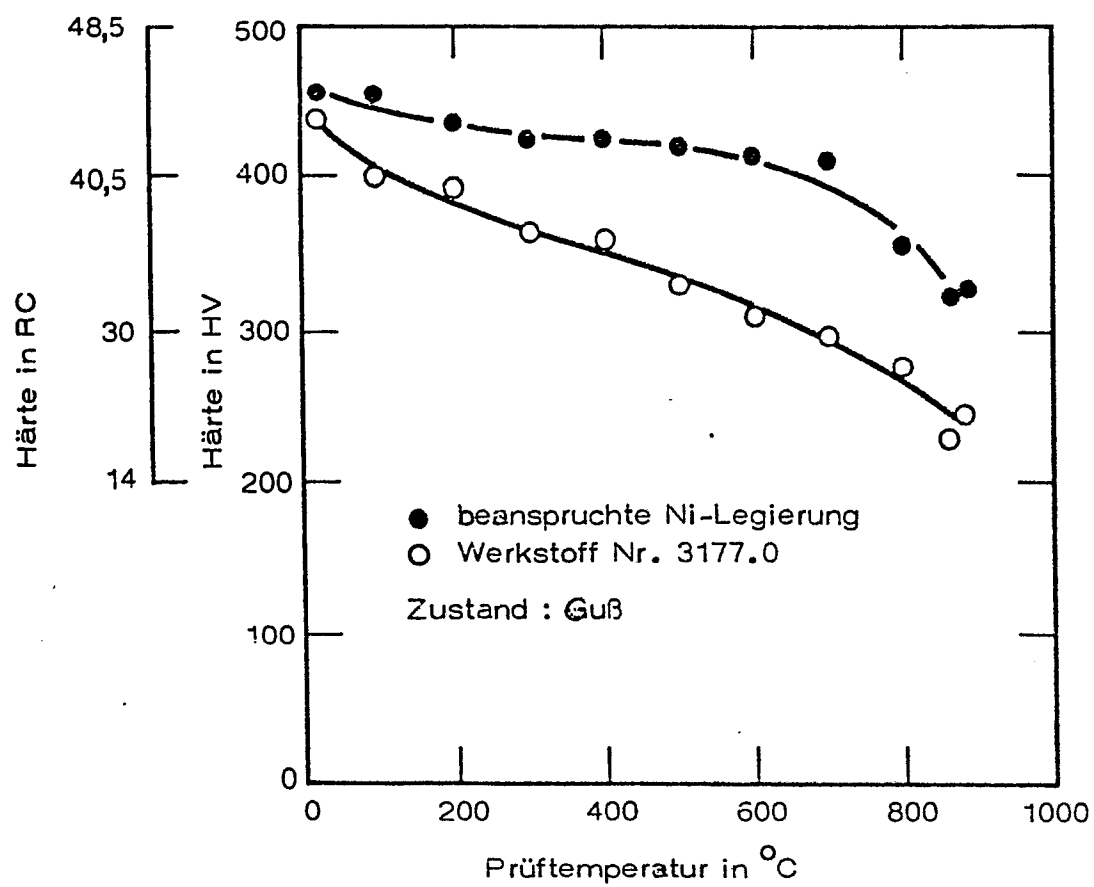
Streuband der Härte nach verschieden langen Glühbehandlungen
im Temperaturbereich von 350 bis 600°C



4/6

0087609

Fig. 4

Warmhärte

5/6

0087609

Temperaturabhängigkeit
des mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten
und des Elastizitätsmoduls

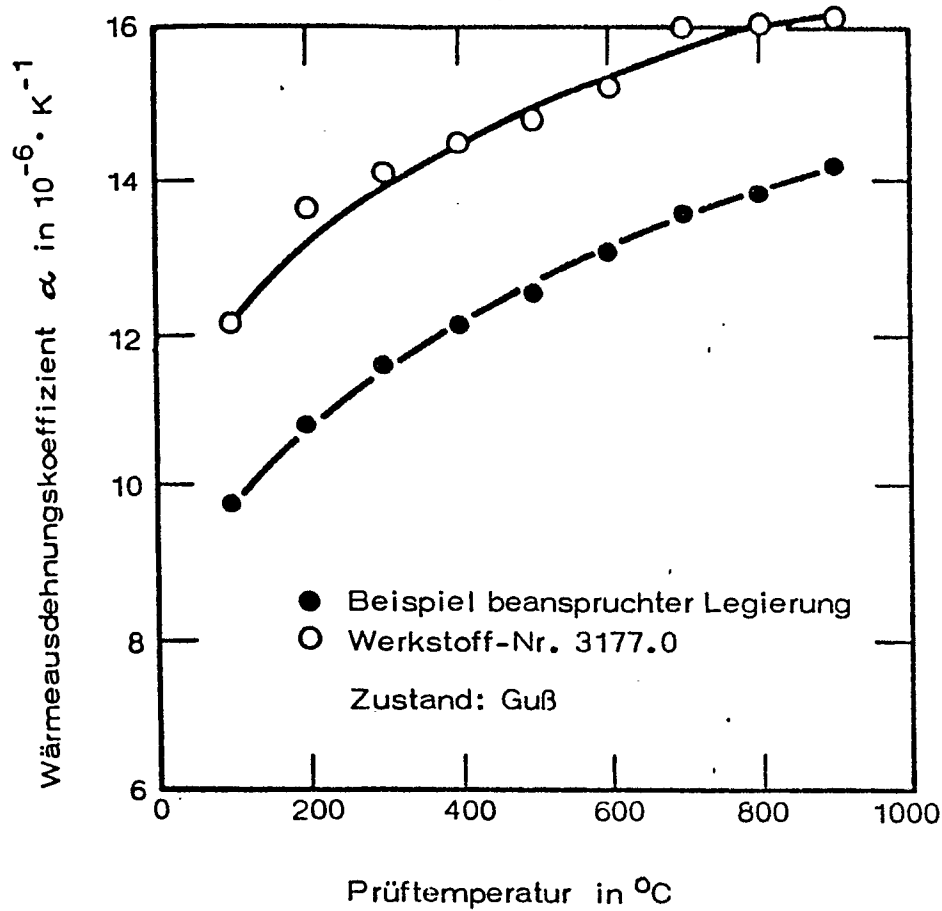
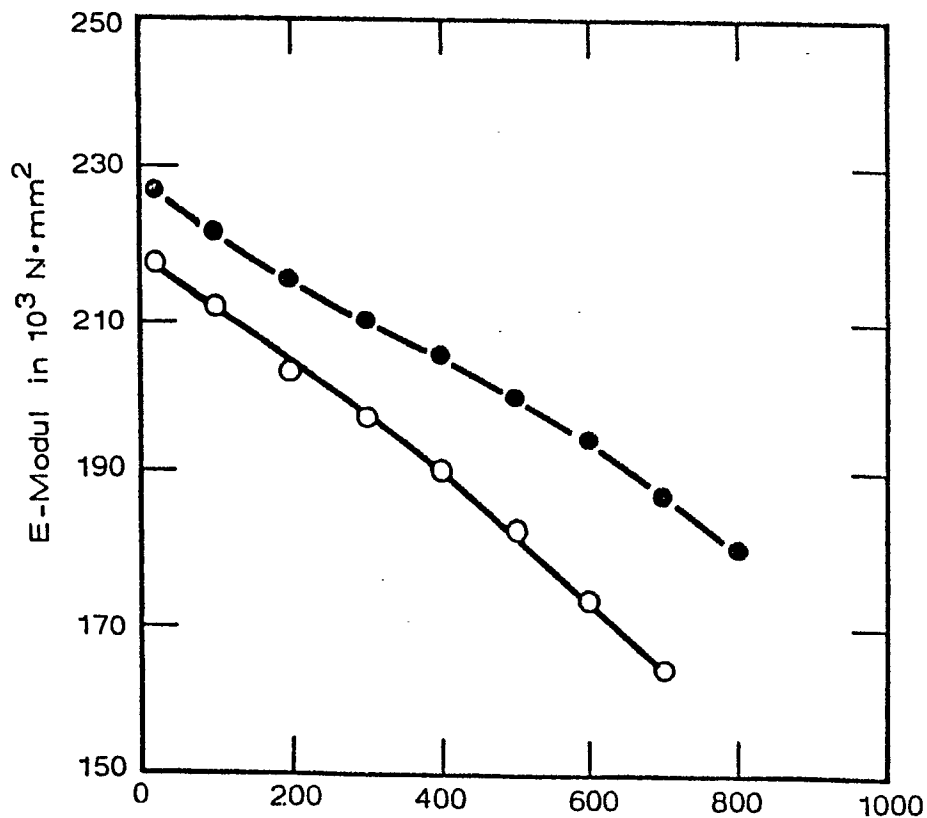


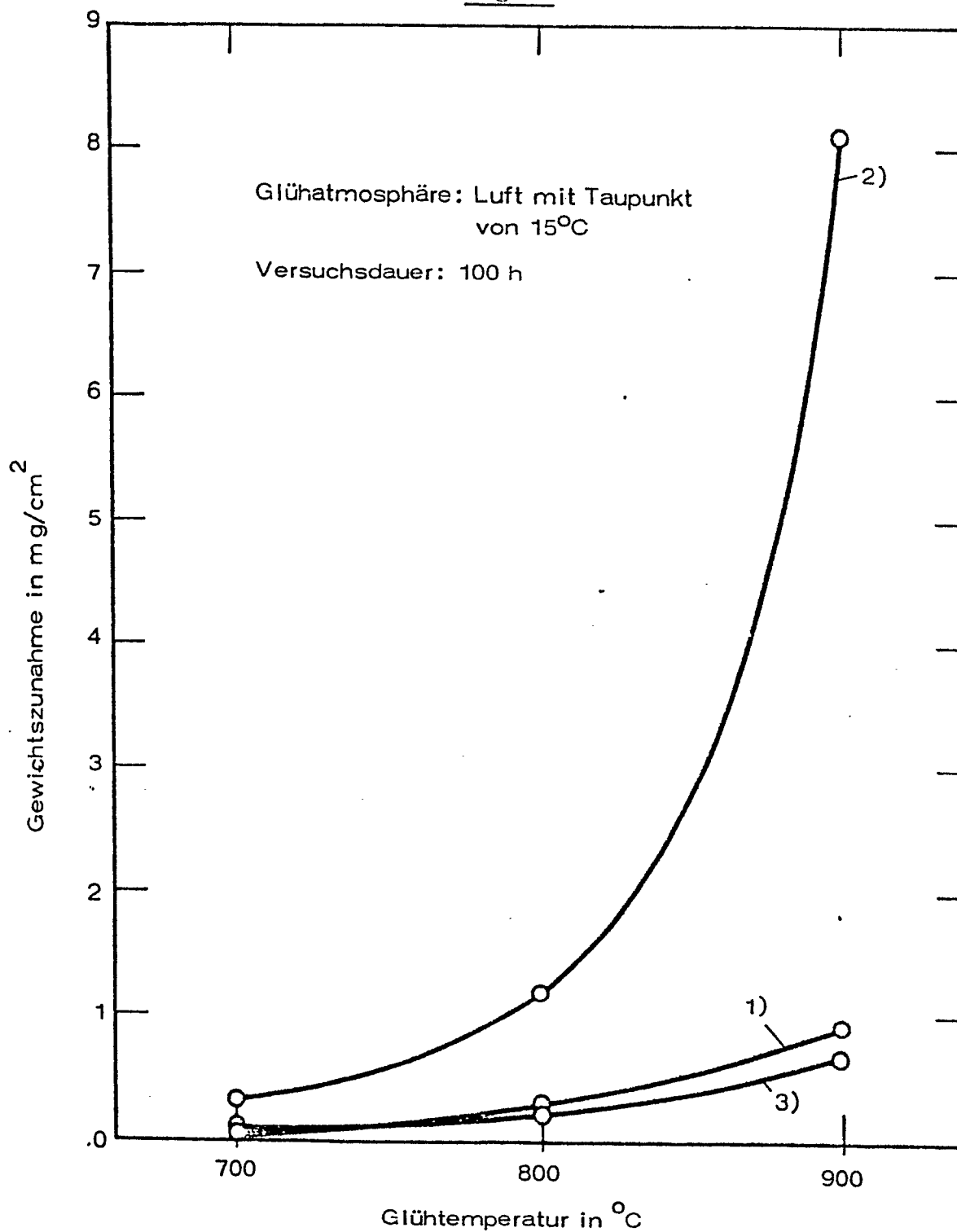
Fig. 5



Verzunderungsverhalten verschiedener Hartlegierungen

	C	Si	Cr	Mo	Ni	W	Co	Nb	Fe	V
1) erfindungsg. Leg.	1,45	1,0	24,5	13	36	-	-	0,4	24	-
2) DT-PS 27 14 674	1,30	1,35	24	8	35	4	-	0,45	25	1,3
3) Werkst.Nr. 3177.0	1,0	1,4	27	-	1,5	4,5	R	-	-	-

Fig. 6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0087609
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1057

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 346 462 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Ansprüche 1,3,4 *	1,2	C 22 C 30/00 C 22 C 19/05
A	* Seite 3, Zeilen 28-40 *	6	
A	FR-A-2 129 518 (KOBE STEEL) * Ansprüche 1,2 *	1	
A	GB-A- 647 701 (WILLIAM JESSOP & SONS LTD.) * Seite 1, Zeilen 36-51, "Provisional specification" *	1	
A	GB-A- 670 555 (WILLIAM JESSOP & SONS LTD.) * "Complete specification"; Anspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 22 C 30/00 C 22 C 19/05 C 22 C 38/40
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-06-1983	Prüfer LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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			