

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 327 831
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89100624.9

(51) Int. Cl. 4: **C23C 8/02** , **C21D 6/00** ,
C21D 1/74 , **C22F 1/10**

(22) Anmeldetag: 14.01.89

(30) Priorität: 12.02.88 DE 3804359

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

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

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

(72) Erfinder: Lehnert, Günter, Dr.-Ing.
Breitendyk 145B
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Behr, Friedrich, Dr.-Ing.
Espenweg 19
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Heinritz, Manfred, Dr.-Ing.
Vossnackstrasse 6
D-5630 Remscheid(DE)
Erfinder: Görres, Dieter
Wilhelm-Büren-Weg 15
D-5657 Haan(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit von
Heizleiterwerkstoffen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit der Oxidschicht von metallischen Heizleiter-Werkstoffen, die 3 bis 10 % Aluminium, 10 bis 26 % Chrom, bis 3 % Zirkonium und/oder Titan und/oder Hafnium und/oder Niob und/oder Silizium und/oder 0,002 bis 0,3 % als Summe Seltene Erden und/oder Yttrium metallisch oder als feindisperse Oxide, Rest Eisen und/oder Nickel und/oder Kobalt sowie die in Stählen üblichen Spurenelemente enthalten, bei dem die Werkstoffe beim Erwärmen im Temperaturbereich von 700 bis 1350 °C, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre überwiegend Aluminium- und/oder Chromoxid an der Oberfläche ausbilden. Kennzeichen der Erfindung ist, daß die Werkstoffe zunächst in einer sauerstofffreien Atmosphäre unter Rekristallisation in ihrer Oberflächenschichtzone erwärmt werden.

EP 0 327 831 A2

Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit von Heizleiterwerkstoffen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit der Oxidschicht und damit der Verbesserung des Oxidationsverhaltens von Heizleiterwerkstoffen.

Die metallischen Werkstoffe enthalten dabei vor der Oxidation 3 bis 10 % Aluminium, 10 bis 25 % Chrom, sowie eines oder mehrere reaktive Elemente aus der Reihe Silizium und/oder Zirkonium und/oder Hafnium und/oder Titan mit weniger als 5 % und/oder eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden mit weniger als 0,3 % und/oder Erdalkalimetalle mit 0,001 bis 1 % aus der Gruppe Mg, Ba, Ca, Sr, Be sowie die in Stählen üblichen Spurenelemente, Rest Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt. Die erzeugte Oxidschicht ist rau ausgebildet, so daß sie vorteilhafter Weise auch als Haftgrund für weitere Beschichtungen dienen kann, beispielsweise auch zur Verwendung als Katalysatorträger.

Es ist bekannt, daß metallische Legierungen des Type M Cr Al X und des Type M Cr Al Z X mit M als Eisen und/oder Cobalt und/oder Nickel als Basis und X gewichtsmäßig kleinen Zusätzen hochreaktiver Elemente wie Y, Zr, Ti, Ce, Sm, Hf, La, Th, U, V, W, Ta, Nb, Mo, Gd, Si, Mg, Ca und Z als ein Element oder dessen Oxid aus der Reihe von X, aber ein anderes als das für X jeweils gewählte Element, für eine Verbesserung der oxidischen Schicht-Eigenschaften sorgen (Strafford K.N., High temperature Corrosion of alloys containing rare earth of refractory elements: a review ..., High Temperature Technology Vol. 1 No. 6, Nov. 1983). Es wird die Haftung der Oxidschicht verbessert, und so auch die Oxidationsgeschwindigkeit verringert.

Es ist fernerhin bekannt, daß in einer Basislegierung besonders fein dispergierte Oxide der Seltenen Erden, wie Y_2O_3 , einen ähnlich verbessernden Einfluß ausüben (Ramanarayan T.A., Raghavan, M. und Petkovic-Luton, R., "The Characteristics of Alumina Scales Formed on Fe-Based Yttria-Dispersed Alloys", J. Electrochem. Society, April 1984, Vol. 131 No. 4, 923-931).

Schalenförmige Oxide können in bekannter Weise durch besondere Wärmebehandlungen auf der Oberfläche von metallischen Werkstoffen aus diesen heraus erzeugt werden. So wird z.B. in der EP-A-0091526 beschrieben, daß man whiskerförmige Oxide aus ferritischen Stählen erzeugen kann, die mehr als 0,002 % an Seltenen Erden enthalten, wenn man sie einer Langzeitoxidation an bevorzugt trockener Luft bei ca. 900 bis 930 °C aussetzt. Ein ähnlicher Stand der Technik wird auch in der GB-PS 2 063 723 beschrieben. Der Nachteil dieser

Technik besteht in der Notwendigkeit, Seltene Erden zur Erhöhung der Haftfestigkeit der unterschiedlich gearteten Oxidschichten der Legierung des Metalles zusetzen zu müssen. Seltene Erden sind nicht nur teuer, sie reagieren auch im Verlauf des Herstellungsprozesses des Halbzeuges mit Sauerstoff, Verunreinigungen und den Tiegelmaterien, so daß hohe Verluste entstehen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem die Haftfestigkeit der Oxidschicht von hitzebeständigen Stählen, die Chrom und Aluminium enthalten, verbessert wird, und zwar auf eine solche Weise, daß eine Verminderung bzw. ein Verzicht von Seltenen Erden im Werkstoff für viele Anwendungen ermöglicht wird.

Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Werkstoffe oder Bauteile aus den Werkstoffen zunächst in einer sauerstofffreien Atmosphäre unter Rekristallisation in ihrer Oberflächenzone erwärmt werden (Thermische Ätzung). Anschließend können die Werkstoffe dann bevorzugt in einer Sauerstoff in gebundener Form und nur maximal 1 % freien molekularen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre oxidiert werden.

Es wurde nun gefunden, daß man mit diesen Wärmebehandlungen die Haftung der sich bildenden Oxidschicht wesentlich verbessern kann. Durch Einhaltung eines guten Vakuums, insbesondere einer geringen Leckrate der Vakuumeinrichtung von kleiner gleich $10^{-4} \frac{mb \cdot l}{s}$ gemessen mit dem Helium-Hülltest bei Raumtemperatur oder durch eine Wärmebehandlung in einem Inertgas hoher Reinheit, wird erreicht, daß die Rekristallisation der einzelnen Metallkörner auf der Oberfläche eine Rauheit in der Größenordnung 0,1 bis μm , je nach Vorbehandlung, bildet. Die Rauheit bietet die Grundlage für eine erhöhte Verklammerung der anschließend zu bildenden Oxidschicht.

Die Oxidschicht sollte beispielsweise bei dem Werkstoff 1.4767, der ca. 5 % Aluminium enthält, zu mehr als 96 % aus Aluminiumoxid bestehen. Dieses wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man auf 700 bis 1350 °C in einer Atmosphäre erwärmt, die Sauerstoff in chemisch gebundener Form enthält. Die Atmosphäre kann aus Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen oder aus deren Gemisch zusammen mit Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestehen, z.B. reduzierend eingestelltes Rauchgas. Vorzugsweise benutzt man möglichst sauerstoffarmes Kohlendioxid, aus dem sich während der Oxidation ein Kohlendioxid-Kohlenmonoxid-Gemisch bildet.

Die bisher als günstigste gefundene Vorge-

hensweise besteht beim Beispiel von Folien (45 μm Dicke) für Katalysatorträger für Kraftfahrzeuge aus dem Werkstoff 1.4767, ausgehend vom gewickelten und ggf. beloteten Körper aus

1) Glühen bei 1240 bis 1280 °C im Hochvakuum mit einer Leckrate mit dem Helium-Hülltest der Einrichtung von $\leq 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mb} \cdot \text{l}}{\text{s}}$ bei Raumtemperatur, oder in einem entsprechend sauerstofffreien Inertgas,

2) Glühen unter Oxidation in Kohlendioxid (Reinheitsgrad in Bezug auf freien Sauerstoff größer gleich 99,95 % bei 800 bis 930 °C, vorzugsweise bei 875 bis 925 °C,

3) üblichem Glühen an Luft oder in einer beliebigen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre auf über 800 °C, besser auf über 1000 °C.

Durch den Schritt 2) wird erst eine dünne Schicht aus nahezu reinem Aluminiumoxid gebildet. Es wird erreicht, daß bei Halbzeugen und Bauteilen, deren Verwendungstemperatur zum Beispiel bei ca. 700 bis 950 °C liegt, die weitere Sauerstoffaufnahme wesentlich verlangsamt wird.

Die Schritte 2) und 3) können auch mit Hilfe des schwach reduzierend eingestellten Rauchgases, z.B. eines Acetylen-Brenners, durchgeführt werden.

Es hat sich nun weiterhin als günstig herausgestellt, wenn die Heizleiterwerkstoffe geringe Mengen an Zirkonium, Titan oder Hafnium enthalten. Vorzugsweise verwendet man 0,1 bis 0,2 % Zirkonium und Titan (0,1 bis 0,15 %). Eine weitere Verbesserung wird erzielt, wenn Seltene Erden oder Erdalkalimetalle in der Ausgangslegierung vorhanden sind. Auf diese Weise läßt sich die problematische Verwendung der Seltenen Erden aber häufig vermeiden.

Das Verfahren läßt mit einem geeigneten Vakuumofen in Kombination mit der oxidierenden Behandlung in reduzierend eingestellten Rauchgasen durchführen. Um aber gleichmäßige Oxidschichtdicken zu erhalten, verwendet man vorzugsweise bei der Herstellung von Bauteilen, die eine große spezifische Oberfläche aufweisen - wie Katalysatorträger, die aus gewickelten oder gestapelten, geprägten Folien bestehen - einen Zweikammer-Vakuumofen, bei dem eine Kammer für die Hochtemperaturbehandlung im Vakuum und die andere für die Oxidation mit Hilfe chemisch gebundenen Sauerstoffs verwendet wird. So läßt sich das Verfahren in einem einzigen Zyklus ausführen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit der Oxidschicht von metallischen Heizleiter-Werkstoffen, die 3 % bis 10 %

Aluminium, 10 % bis 26 % Chrom, bis 3 % Zirkonium und/oder Titan und/oder Hafnium und/oder Niob und/oder Silizium und/oder 0,002 % bis 0,3 % als Summe Seltene Erden und/oder Yttrium metallisch oder als feindisperse Oxide, Rest Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt sowie die in Stählen überlichen Spurenelemente enthalten, bei dem die Werkstoffe beim Erwärmen im Temperaturbereich von 700 °C bis 1350 °C, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre überwiegend Aluminium- und/oder Chromoxid an der Oberfläche ausbilden, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstoffe zunächst in einer sauerstofffreien Atmosphäre unter Rekristallisation in ihrer Oberflächenebene erwärmt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstoffe nach dem rekristallisierenden Glühen in einer sauerstofffreien Atmosphäre in einer Sauerstoff in gebundener Form und nur maximal 1 % freien molekularen Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre oxidiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung in der sauerstofffreien Atmosphäre im Vakuum ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung in der sauerstofffreien Atmosphäre in Inertgas mit einer Reinheit von mehr als 99,9 % bezogen auf Sauerstoff enthaltende Gasanteile ausgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidieren in einer Atmosphäre mit in Form von Kohlendioxid (CO_2) chemisch gebundenem Sauerstoff ausgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidieren zunächst 0,1 bis 6 h bei 800 bis 930 °C in CO_2 und dann bei 950 bis 1350 °C für 5 bis 60 Minuten ausgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Werkstoffe, die weniger als 0,002 % an Seltenen Erden, aber mehr als 0,001 % und bis 0,099 % eines Erdalkalimetalles aus der Gruppe Ba, Mg, Ca, Sr, Be und/oder 0,1 bis 0,5 % jeweils an Zr und Ti enthalten, verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Heizleiter-Folien für Katalysatorträger oder Rußfilter gegläht werden.

9. Vorrichtung zum oxidierenden Glühen von Heizleiterwerkstoffen nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Zweikammerofen, dessen eine Kammer mit einer Heizung zum Erwärmen im Vakuum oder Inertgas auf mehr als 1100 °C versehen ist.