

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90104300.0**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C22C 38/28, C22C 38/26,**  
**C22C 38/24**

22 Anmeldetag: **07.03.90**

30 Priorität: **16.03.89 DE 3908526**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.09.90 Patentblatt 90/38**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **VDM Nickel-Technologie**  
**Aktiengesellschaft**  
**Plettenberger Strasse 2**  
**D-5980 Werdohl(DE)**

72 Erfinder: **Heubner, Ulrich, Dr.**  
**Borgheller Strasse 28**  
**D-5980 Werdohl(DE)**  
Erfinder: **Brill, Ulrich, Dr.**  
**Altmarkt 1a**  
**D-4220 Dinslaken 1(DE)**

74 Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**  
**Postfach 14 01 20 Schumannstrasse 97**  
**D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

54 **Ferritische Stahllegierung.**

57 Es wird eine warmverformbare, ferritische Stahllegierung mit 20 bis 25 % Chrom, 5 bis 8 % Aluminium, max. 0,01 % Phosphor, max. 0,01 % Magnesium, max. 0,5 % Mangan, max. 0,005 % Schwefel, Rest Eisen, einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, vorgeschlagen, die erfindungsgemäß noch 0,03 bis 0,08 % Yttrium, 0,004 bis 0,008 % Stickstoff, 0,02 bis 0,040 % Kohlenstoff und zu etwa gleichen Teilen 0,035 bis 0,07 % Titan, 0,035 bis 0,07 % Zirkonium enthält, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gehalte an Titan und Zirkonium in Prozent 1,75 bis 3,5 mal so groß ist wie die Summe der Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff in Prozent. Die Legierung weist deutlich bessere Gebrauchseigenschaften auf als die Basislegierung.

**EP 0 387 670 A1**

Ferritische Stahllegierung

Die Erfindung bezieht sich auf eine warmverformbare, ferritische Stahllegierung mit  
 20 bis 25 % Chrom  
 5 bis 8 % Aluminium  
 max. 0,01 % Phosphor  
 5 max. 0,01 % Magnesium  
 max. 0,5 % Mangan  
 max. 0,005 % Schwefel  
 Rest Eisen,  
 einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen.

10 Derartige Legierungen werden zur Herstellung von elektrischen Heizelementen und hochwarmfesten Katalysatorträgern verwendet. Sie bilden festhaftende Oxidschichten und weisen deswegen eine sehr gute Zunderbeständigkeit auf. Selbstverständlich hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Basiszusammensetzung durch Zugabe weiterer Elemente oder durch Reduzierung der unvermeidbaren, herstellungsbedingten Verunreinigungen weiter zu verbessern.

15 So wird beispielsweise in der GB-A-2 070 642 vorgeschlagen, noch bis zu 2 % Yttrium, Hafnium, Zirkonium, Cer oder Lanthan sowie 0,1 bis 2 % Titan zuzusetzen, um das Gußgefüge feinkörniger zu machen und die Warmverformbarkeit zu verbessern. Die Zusätze an Yttrium, Hafnium, Zirkonium und Mischmetall (Ce + La) sollen vorzugsweise jeweils bis zu 1 % betragen (Ansprüche 7, 8, 10 und 11). Die besten Ergebnisse werden mit 0,34 % Ti und 0,46 % Nb erzielt (Beispiel B). Es hat sich jedoch  
 20 herausgestellt, daß die Lehre der GB-A-2 070 642 noch mit Nachteilen verbunden ist.

Sieht man einmal davon ab, daß einige der vorgeschlagenen Zusätze sehr teuer sind und bei Anteilen bis zu 1 % die Wirtschaftlichkeit der Stahllegierung erheblich beeinträchtigen, so ist festzustellen, daß Titan in der vorgeschriebenen Menge zwar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt, gleichzeitig aber das Verhalten unter zyklisch wechselnden Oxidationsbedingungen verschlechtert. Die Lebens-  
 25 dauer sank im VIW-Test \* von 5000 Wechseln für die titanfreie Probe auf 2800 Wechsel für die Vergleichsprobe mit 0,47 % Titan. Dies ist auf die Anreicherung von Titanoxid in der äußeren Oxidschicht zurückzuführen, die ein Abplatzen der Oxidschichten verursacht (vgl. Corrosion Science, Vol. 24, No. 7, 1984, pp 613-627).

Außerdem wurden bei einer Probe mit 0,47 % Ti in der Warmformstufe starke, ungleichmäßig verteilte  
 30 Titankarbidausscheidungen beobachtet, die stark unterschiedliche mechanische Eigenschaften bewirken und eine einheitliche Kaltformgebung erschweren oder gar unmöglich machen.

Die Zugabe von Niob bewirkt in ferritischen Fe-Cr-Legierungen nicht nur einen leichten Anstieg der 475 ° C-Versprödung (vgl. Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron and Steel, page 199, John Wiley & Sons, New York, 1966), sondern verschlechtert auch die Beständigkeit unter zyklisch wechselnden  
 35 Oxidationsbedingungen. Mit steigender Temperatur entstehen verschiedene Nioboxide (Nb, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), was mit Volumenzunahme, Wachstumsspannungen und daraus resultierenden Oxidabplatzungen verbunden ist. Außerdem ist die Hochtemperaturversion des Nioboxids nicht sehr stabil, da ihr Schmelzpunkt vergleichsweise niedrig, d.h. bei ca. 1500 ° C liegt (vgl. P. Kofstad: High Temperature Oxidation of Metals, page 215, John Wiley & Sons, New York, 1966).

40 Nach der EP-B-0 091 526 enthält die Basislegierung neben 0,002 bis 0,06 % Seltenen Erden und höchstens 0,04 % Phosphor und 0,03 % Schwefel noch Zirkonium und Niob zur Stabilisierung und Verbesserung der Dauerstandfestigkeit. Zr und Nb sollen danach in Abhängigkeit vom Gehalt an Kohlenstoff (max. 0,05 %) und Stickstoff (max. 0,05 %) bis zu 1,068 bzw. 1,928 % zugesetzt werden und immer noch bis zu 0,364 bzw. 1,209 % Nb, wenn Kohlenstoff und Stickstoff gänzlich fehlen sollten (vgl. Anspruch 1).

45 Auch nach dieser Lehre hergestellte Stahllegierungen weisen noch Nachteile auf. Soweit Seltene Erden zugesetzt werden, muß mit der Bildung relativ niedrig schmelzender Oxide gerechnet werden, so daß die Stahllegierung nur bis zu bestimmten Höchsttemperaturen anwendbar ist. Auch Phosphorgehalte bis zu 0,04 % und Schwefelgehalte bis 0,03 % sind nach den Feststellungen der Anmelderin nicht tolerierbar.

50 \* Beim VIW-Test werden kleine Prüfwendeln aus 0,4 mm dickem Draht durch direkten Stromdurchgang an Luft erhitzt. Die Stromzufuhr wird in ständigem Wechsel für je 2 Minuten ein- und ausgeschaltet. Die dabei erreichte maximale Temperatur wird optisch gemessen und bei gleichbleibender Schaltfrequenz durch Änderung der angelegten Spannung während der ganzen Prüfdauer konstant gehalten (K.E. Volk: Nickel und Nickellegierungen, S. 145, Springer-Verlag, 1970).

Insbesondere aber müssen bei Zirkongehalten bis ca. 1 % und Niobgehalten bis ca. 2 % erhebliche Nachteile in Kauf genommen werden. Für Niob ergibt sich das bereits aus den Ausführungen zur GB-A-2 070 642. Bei höheren Zirkongehalten nimmt die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit rasch ab und verkehrt sich sogar ins Gegenteil (H. Pfeiffer und H. Thomas: Zunderfeste Legierungen, S. 260, Springer-Verlag, 1963). Außerdem treten bei Zirkongehalten, die weit oberhalb des Lösungsvermögens der ferritischen Fe-Matrix liegen, grobdisperse Ausscheidungen von Zirkonnitriden, -karbiden und -karbonnitriden auf, die keine nachhaltige Hemmung des Kornwachstums und keine nennenswerte Festigkeitssteigerung bewirken.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die lange bekannte Basislegierung weiter zu verbessern und dabei die im Stand der Technik gefundenen Nachteile zu vermeiden. Insbesondere soll das Kornwachstum deutlich eingeschränkt und die Lebensdauer im zyklischen Oxidationstest nennenswert verbessert werden. Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, daß die Legierung mit

20 bis 25 % Chrom

5 bis 8 % Aluminium

15 max. 0,01 % Phosphor

max. 0,01 % Magnesium

max. 0,5 % Mangan

max. 0,005 % Schwefel

Rest Eisen,

20 einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, noch

0,03 bis 0,08 % Yttrium

0,004 bis 0,008 % Stickstoff

0,020 bis 0,040 % Kohlenstoff

und zu etwa gleichen Teilen

25 0,035 bis 0,07 % Titan

0,035 bis 0,07 % Zirkonium

enthält sowie mit der Maßgabe, daß die Summe der Gehalte an Ti und Zr in Prozent 1,75 bis 3,5 mal so groß ist wie die Summe der Gehalte an C und N in Prozent.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgedankens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

30 Weitere Einzelheiten und Vorteile des Erfindungsgedankens werden in Verbindung mit den Fig. 1 bis 5 näher erläutert.

Fig. 1a und 1b zeigen stark vereinfacht die benutzte Prüfeinrichtung,

Fig. 2 zeigt die erreichten Lebensdauerwerte,

Fig. 3 zeigt die erreichten Warmfestigkeitswerte,

35 Fig. 4 zeigt die erreichten Lebensdauerwerte unter Zugspannung,

Fig. 5a und 5b zeigen Werte für das Kornwachstum bzw. für die Biegezahlen.

Fig. 1a zeigt stark vereinfacht eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines horizontal angeordneten, schraubenförmig gewickelten Heizleiters (1), der endseitig in eine Halterung (2) eingespannt und mit einer Spannungsquelle (3) verbunden ist. Im vorliegenden Fall bestand der Heizleiter aus einer 50 mm langen Wendel mit 12 Windungen und einem Innendurchmesser von 3 mm. Der Drahtdurchmesser betrug 0,4 mm. Der Heizleiter wurde im Wechsel von je zwei Minuten ein- und ausgeschaltet, wobei mittels Strahlungspyrometer die während der Heizphase erreichte Temperatur berührungslos gemessen und durch Änderung der angelegten Spannung auf einen konstanten Wert geregelt wurde.

45 Derartige Versuche werden in normaler Luftatmosphäre bis zum Durchbrennen des Heizleiters fortgeführt, wobei die Anzahl der Zyklen ein direktes Maß für die Lebensdauer ist. Die bei allen Werkstoffen unvermeidbare, mehr oder weniger starke Verzunderung führt dazu, daß der für die Leitung des elektrischen Stroms zur Verfügung stehende metallische Querschnitt im Laufe der Zeit immer kleiner wird, wobei sich der elektrische Widerstand entsprechend vergrößert und eine vorgegebene Prüftemperatur bei unverändertem Schaltrhythmus nur eingehalten werden kann, wenn die Spannung heraufgesetzt wird. Die verwendete Prüfapparatur besaß eine selbsttätig arbeitende Temperatur-Regleinrichtung, so daß die für die Heizphase vorgegebene Prüftemperatur während der gesamten Prüfdauer bis zum Durchbrennen unabhängig von der fortschreitenden Verzunderung des Heizleiters eingehalten werden konnte.

55 Fig. 1b zeigt - ebenfalls stark vereinfacht - eine Einrichtung zur Prüfung der Lebensdauer eines senkrecht hängenden Heizleiterdrahtes (4) von einem Meter Länge, der mit seinem oberen Ende in eine Halterung (5) eingespannt, mit einem variablen Gewicht (6) belastet und mit einer Spannungsquelle (7) verbunden ist.

Mit dieser Einrichtung wurde ein 0,4 mm dicker Heizleiterdraht im Wechsel je zwei Minuten ein- und ausgeschaltet. Auch hier wurde, wie bei der Einrichtung nach Fig. 1a, die während der Heizphase erreichte

Temperatur berührungslos gemessen und auf einen konstanten Wert geregelt.

Die in den Fig. 2 bis 5 wiedergegebenen Ergebnisse beziehen sich auf eine Vergleichslegierung (Probe 1) und eine erfindungsgemäß modifizierte Legierung (Probe 2) folgender Zusammensetzung:

5

	Probe 1	Probe 2
Cr	20,10	20,45
Al	4,91	5,05
P	0,009	0,007
Mg	< 0,01	≤ 0,01
Mn	0,22	0,15
S	0,003	0,002
Y	-	0,04
N	0,010	0,007
C	0,045	0,037
Ti	-	0,07
Zr	0,16	0,06
Fe	Rest	Rest

10

15

20

In Fig. 2 sind die in einer Einrichtung gemäß Fig. 1a erreichten Lebensdauerwerte, ausgedrückt durch die bis zum Durchbrennen erreichte Zyklenzahl, dargestellt. Dabei wurden die Proben jeweils 2 Minuten ein- und ausgeschaltet und die während der Heizphase erreichte Temperatur berührungslos gemessen und durch Änderung der angelegten Spannung dafür gesorgt, daß während der gesamten Prüfdauer in jedem Zyklus eine konstante Prüftemperatur von 1200 °C eingehalten wurde. Die Probe 1 hat 5343 Zyklen ausgehalten, während die Probe 2 erst bei 6213 Zyklen durchgebrannt ist. Das entspricht einer Steigerung von über 15 %.

25

In Fig. 3 sind die ermittelten Warmfestigkeitswerte aufgetragen und man sieht, daß die erfindungsgemäß modifizierte Legierung im gesamten Temperatur-Prüfbereich höhere Warmfestigkeitswerte aufweist.

30

Fig. 4 gibt die erreichten Zykluszahlen bei einer Prüfung gemäß Fig. 1b in Abhängigkeit von der aufgebrachten Spannung wieder. Die modifizierte Legierung zeichnet sich durch eine bei allen Belastungen deutlich höhere Lebensdauer aus. Bei einer Spannung von 2 N/mm<sup>2</sup> wird die 6-fache, bei 3 N/mm<sup>2</sup> annähernd die 5-fache und bei 4 N/mm<sup>2</sup> immerhin noch die 3,5-fache Lebensdauer erreicht.

35

Auch die Duktilität eines Werkstoffs nach langzeitigem Einsatz bei hohen Temperaturen ist ein wichtiges Konstruktionsmerkmal. Die Abnahme der Duktilität bei ferritischen Fe-Cr-Al-Legierungen beruht auf dem starken Kornwachstum bei hohen Temperaturen. In Fig. 5a sind die Korngrößenwerte für die Probe 1 nach 6,5 Tagen Auslagerung bei 950 bis 1050 °C in µm angegeben (oberer Kurvenzug). Außerdem sind die Korngrößenwerte für die modifizierte Legierung nach einer Auslagerungszeit von 13 Tagen bei 950, 1050 und 1150 °C angegeben (unterer Kurvenzug). Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die modifizierte Legierung selbst bei doppelt so hoher Auslagerungsdauer deutlich feinkörniger ist als die Vergleichslegierung.

40

Es ist daher nicht überraschend, daß die Biegezahlen (Anzahl der Biegungen um 180° bis zum Bruch) gemäß Fig. 5b bei der erfindungsgemäß modifizierten Legierung wegen ihres feinkörnigeren Gefüges deutlich höher liegen als die der Vergleichslegierung für die bei 13 bzw. 6,5 Tagen bei 950, 1075 und 1175 °C ausgelagerten Proben. Die Gegenüberstellung zeigt, daß die modifizierte Legierung eine wesentlich höhere Duktilität aufweist als die Vergleichslegierung.

45

## 50 Ansprüche

1. Warmverformbare, ferritische Stahllegierung mit
  - 20 bis 25 % Chrom
  - 5 bis 8 % Aluminium
  - max. 0,01 % Phosphor
  - max. 0,01 % Magnesium
  - max. 0,5 % Mangan
  - max. 0,005 % Schwefel
  - Rest Eisen,

55

einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung noch

0,03 bis 0,08 % Yttrium

0,004 bis 0,008 % Stickstoff

5 0,020 bis 0,040 % Kohlenstoff

und zu etwa gleichen Teilen

0,035 bis 0,07 % Titan

0,035 bis 0,07 % Zirkonium

enthält sowie mit der Maßgabe, daß die Summe der Gehalte an Ti und Zr in Prozent 1,75 bis 3,5 mal so  
10 groß ist wie die Summe der Gehalte an C und N in Prozent.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Zugabemengen von  
Titan und Zirkonium im Bereich von 0,6 bis 1,4 liegt.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Titan und Zirkonium ganz oder  
teilweise durch Hafnium und/oder Tantal oder Vanadin ersetzt werden.

15 4. Legierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils mindestens zwei der Elemente Ti,  
Zr, Hf, Ta und V zugesetzt werden.

5. Legierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils mindestens drei der genannten  
Elemente verwendet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

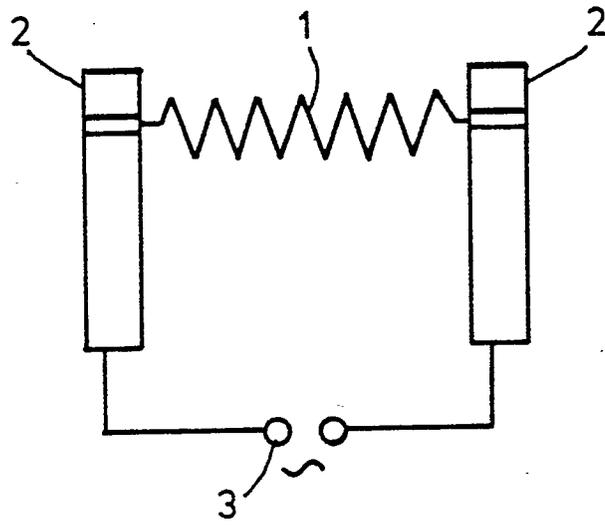


Fig. 1a

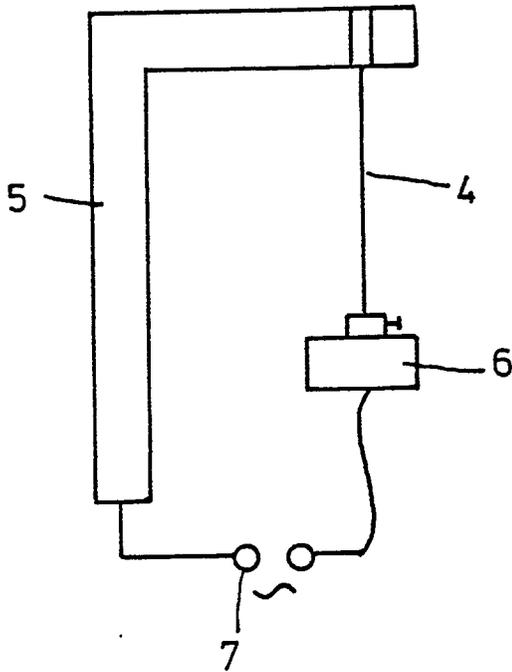


Fig. 1b

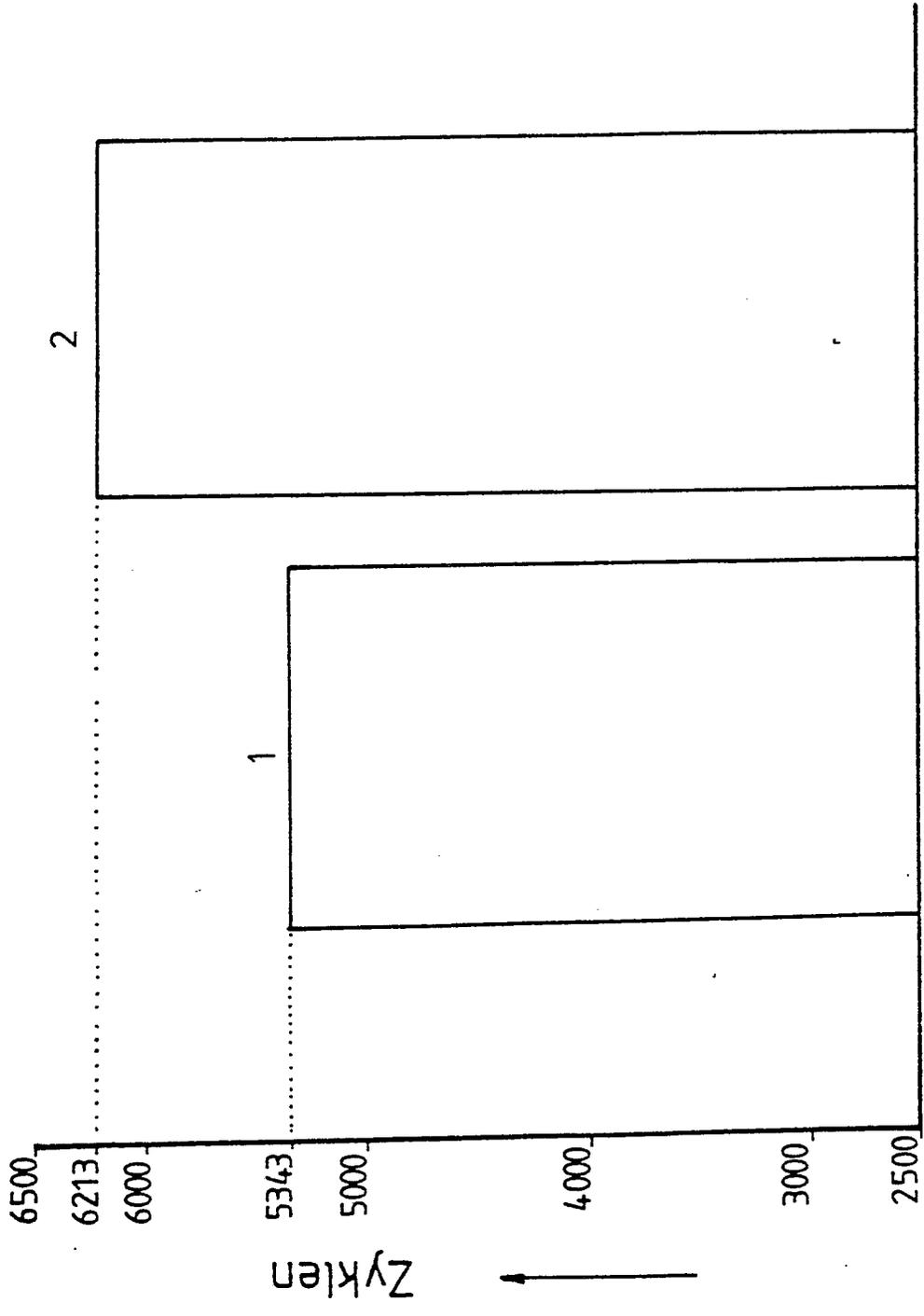


Fig. 2

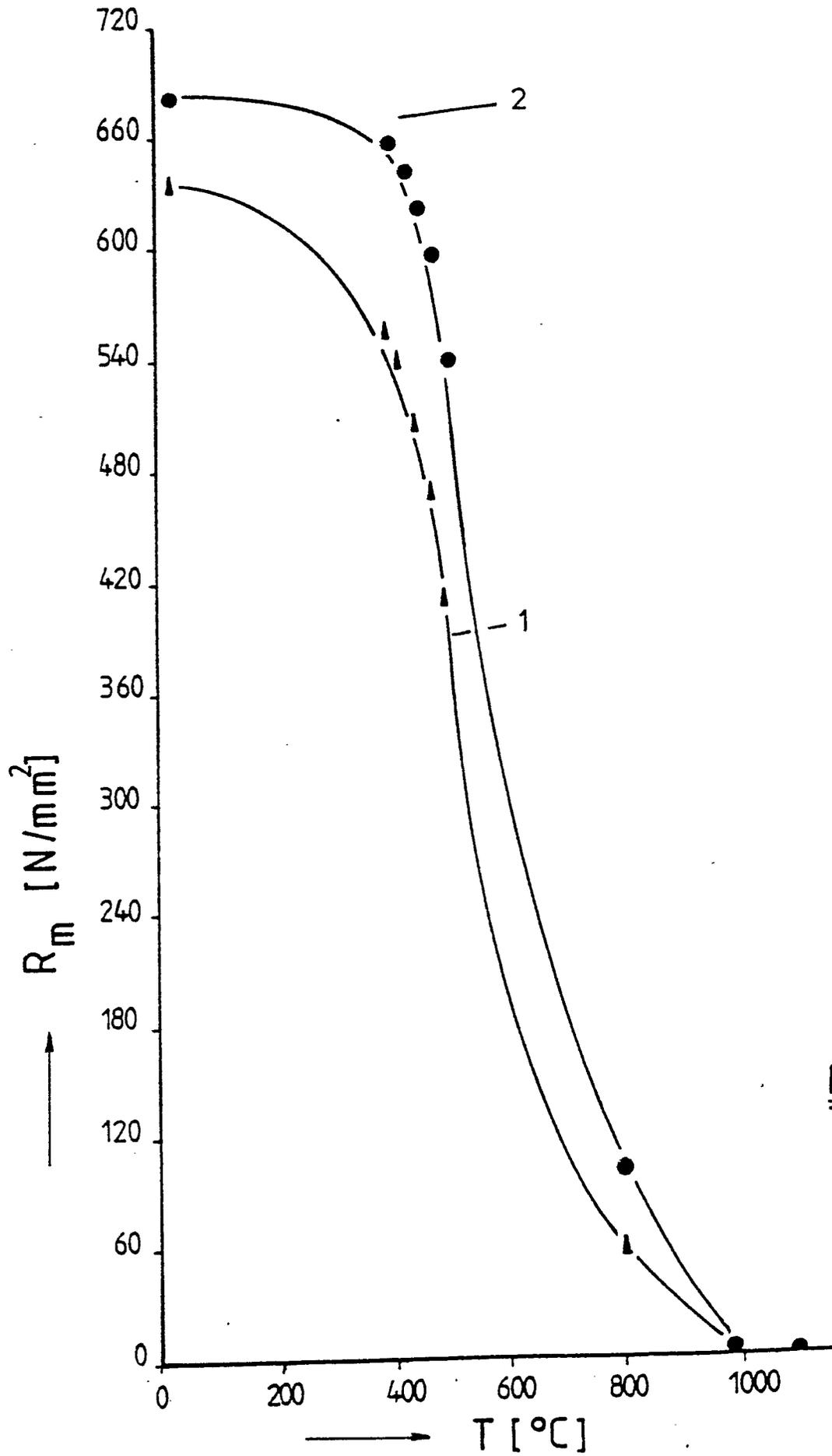
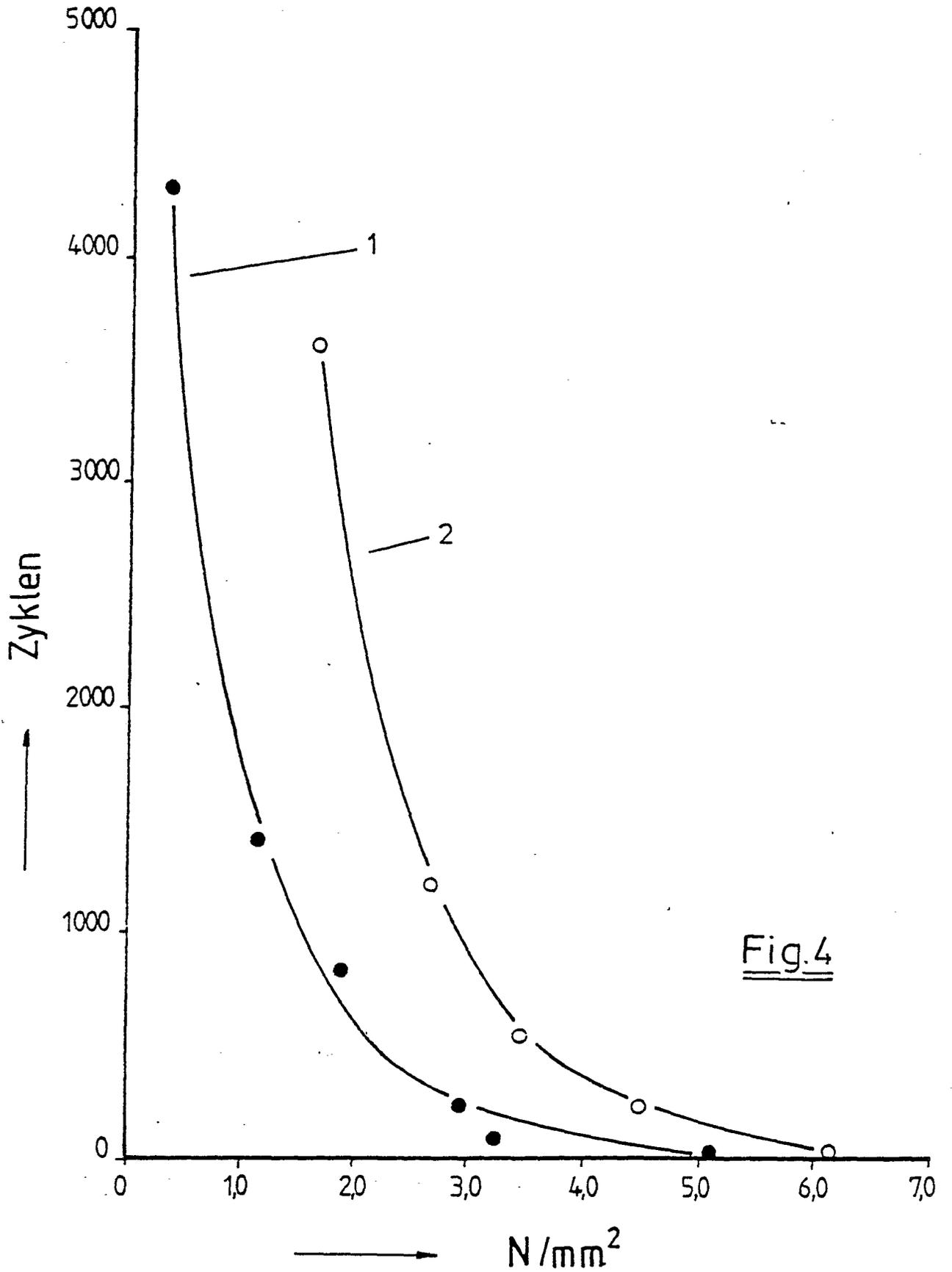


Fig.3



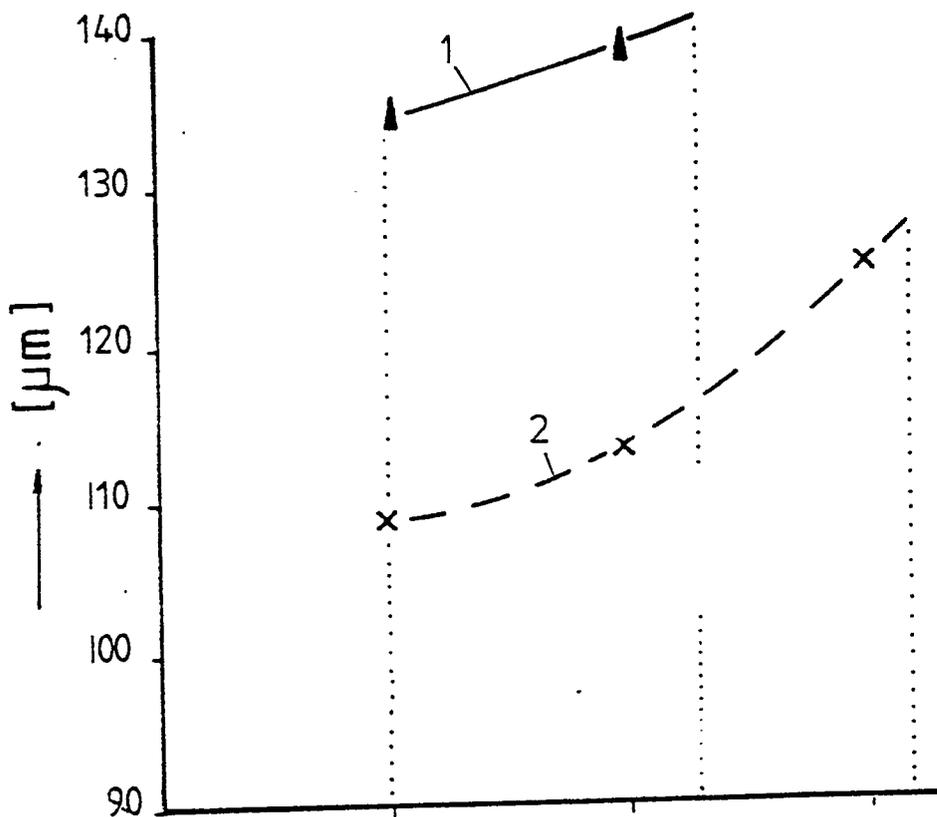


Fig. 5a

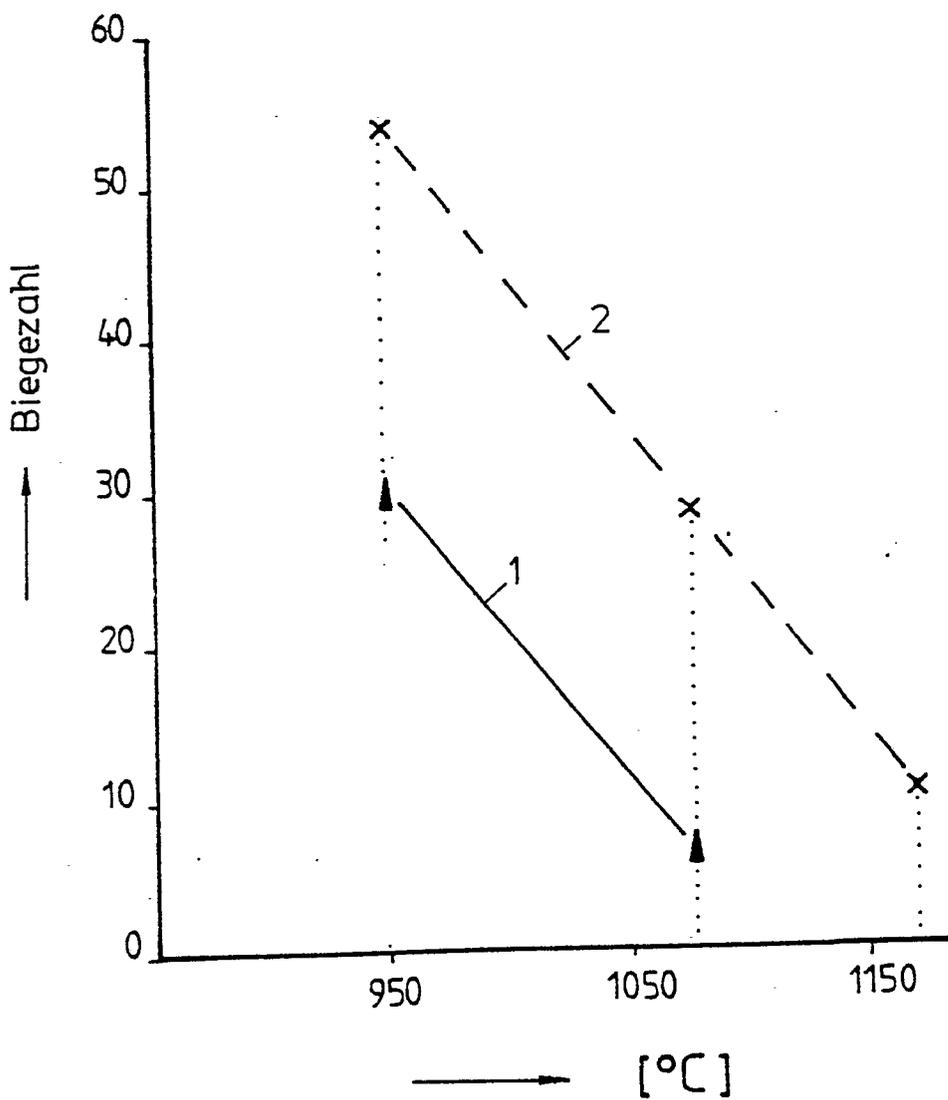


Fig. 5b



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 290 719 (THYSSEN EDELSTAHLWERK AG) * Patentansprüche 1,2; Tabelle 1 * ---	1,2	C 22 C 38/28 C 22 C 38/26 C 22 C 38/24
D,A	GB-A-2 070 642 (FIRTH BROWN LTD) * Patentansprüche 1,10 * ---	1,3-5	
A	EP-A-0 035 369 (FIRTH BROWN LTD) * Patentansprüche 1,2 * ---	1	
A	US-A-2 191 790 (R. FRANKS) * Patentansprüche 1-3 * ---	1,3-5	
A	GB-A-2 160 892 (OSAKA PREFECTURE) * Patentansprüche 1-3 * ---	1	
A	DE-A-2 031 495 (TOYO KOGYO CO., LTD) * Patentanspruch 1 * ---	1	
A	DRAHT, Band 36, Nr. 11, November 1985, Seiten 536-540, Bamberg, DE; A. GIREEK et al.: "Der Yttriumeinfluss auf die Hitzebeständigkeit und die Dauerhaftigkeit von Widerstands-Heizdrähten aus Fe-Cr-Al-Stählen" * Tabelle 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-05-1990	Prüfer GREGG N. R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	
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			