

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 570 072 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93201342.8**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 27/06, B22F 3/12**

22 Anmeldetag: **10.05.93**

30 Priorität: **14.05.92 AT 981/92**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.93 Patentblatt 93/46

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

71 Anmelder: **METALLWERK PLANSEE
GESELLSCHAFT M.B.H.**

A-6600 Reutte, Tirol(AT)

72 Erfinder: **Eck, Ralf, Dr.**
Hühnersteig 1
A-6600 Reutte(AT)
Erfinder: **Kneringer, Günter, Dr.**
Kaiser-Lothar-Strasse 40
A-6600 Reutte(AT)
Erfinder: **Köck, Wolfgang, Dr.**
Ehrenbergstrasse 43
A-6600 Reutte(AT)

74 Vertreter: **Lohnert, Wolfgang, Dr.**
Metallwerk Plansee GmbH
A-6600 Reutte, Tirol (AT)

54 **Legierung auf Chrombasis.**

57 Die Erfindung betrifft eine Legierung auf Chrombasis mit einem Chromgehalt von mehr als 65 Gew.% mit der folgenden Zusammensetzung:

0,005 bis 5 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden der Seltenen Erden, 0,1 bis 32 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen, Nickel und Kobalt, Rest Chrom.

Die Legierung kann darüberhinaus bis zu 30 Gew.% von einem oder mehreren Metallen der Gruppe Al, Ti, Zr und Hf, bis zu 10 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe V, Nb, Mo, Ta, W und Re sowie bis zu 1 Gew.% C und/oder N und/oder B und/oder Si enthalten.

Die Legierung weist eine gegenüber reinem Chrom deutlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit und verbesserte Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegenüber Vanadumpentoxid auf.

EP 0 570 072 A2

Die Erfindung betrifft eine Legierung auf Chrombasis.

Reines Chrom mit einer derzeit technisch möglichen Reinheit von 99,97 % kommt vielfach dort zum Einsatz, wo es auf eine gute Korrosionsbeständigkeit ankommt. Es hat jedoch den Nachteil, daß es je nach Herstellungsverfahren bei relativ tiefen Temperaturen zwischen 700 und 800°C rekristallisiert und damit
5 keine Festigkeitszunahme durch Umformung erlaubt, wie das üblicherweise für derartige metallische Werkstoffe gegeben ist.

Ein wesentlicher Nachteil des reinen Chroms ist die in der Regel je nach Umformung unter etwa 400°C beginnende Sprödigkeit des Werkstoffes, so daß eine Verwendung des Werkstoffes in der Praxis vielfach nur durch erhöhten fertigungstechnischen und konstruktiven Aufwand ermöglicht wird.

10 Man hat daher in der Vergangenheit versucht, durch Legieren von Chrom mit anderen Elementen die Übergangstemperatur duktil-spröde zu senken, ohne daß die gute Korrosionsbeständigkeit verlorengeht, was bisher jedoch noch nicht in vollständig befriedigendem Umfang erreicht worden ist.

Die DE-OS 16 08 116 beschreibt eine Chromlegierung, die bis zu 45 Gew.% Eisen und/oder Nickel und/oder Kobalt sowie bis zu insgesamt 5 Gew.% an Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Y und Seltene Erden
15 sowie bis zu 1 Gew.% an C, N, B und Si enthält. Bei dieser Legierung soll insbesondere durch das Zulegieren von Eisen, aber auch von Nickel und Kobalt die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit gesteigert und die Verformbarkeit bei tiefen Temperaturen verbessert werden. Darüberhinaus soll durch den Zusatz von Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta sowie von Y und Seltenen Erden die Übergangstemperatur duktil-spröde erheblich gesenkt werden. Tatsächlich liegt bei dieser Legierung die Übergangstemperatur duktil-spröde
20 immer noch zu hoch, sodaß diese Legierung keine praktische Bedeutung erlangt hat.

Die DE-OS 21 05 750 bezieht sich auf einen Gußkörper aus einer Chrombasislegierung, die aus einem Einkristall oder aus gerichteten Kristallen besteht. Die Legierung enthält vorzugsweise 5 - 50 Gew.% Eisen und/oder Kobalt und/oder Nickel sowie 1 - 25 Gew.% Niob und/oder Tantal und/oder Molybdän und/oder Wolfram und/oder Rhenium und bis zu 2 Gew.% an Y und/oder Seltenen Erden und/oder Aluminium sowie
25 zu bis 1 Gew.% Bor und/oder Kohlenstoff und/oder Stickstoff und/oder Silizium in Verbindung mit Zusätzen an borid-, karbid-, nitrid- oder silizidbildenden Metallen.

Auch in dieser Vorveröffentlichung ist beschrieben, daß sich durch diese Legierung im einkristallinen Zustand eine zum damaligen Zeitpunkt um mehrere 100°C erniedrigte Übergangstemperatur duktil-spröde sowie eine relativ hohe Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur erreichen läßt. Hinsichtlich der Korrosions- und Oxidationsfestigkeit dieser Legierung sind der Vorveröffentlichung keine Hinweise zu entnehmen.

30 Nachteilig bei dieser Legierung ist vor allem, daß sie als Gußlegierung mechanisch nicht mehr umformbar ist, sodaß sich nicht alle Werkstücke in beliebigen Abmessungen herstellen lassen. Insbesondere die Herstellung von Halbzeug, wie Bleche, Stäbe und Draht, ist nicht möglich.

Die US 3 591 362, US 3 874 938 sowie die DE-AS 23 03 802 beschreiben allgemein dispersionsverfestigte Metallegierungen, die bis zu 25 Vol.% eines Dispersoids, unter anderem auch Oxide der Seltenen Erdmetalle enthalten können. Von den Ansprüchen her sind dort Chromgehalte der Legierung bis zu 65 Gew.% beschrieben. Aus den Beispielen und der Beschreibung geht jedoch hervor, daß die Erfindung in erster Linie auf Legierungen mit einem wesentlich niedrigeren Chromgehalt, insbesondere auf ODS-Superlegierungen mit einem Chromgehalt zwischen etwa 10 und 20 Gew.%, ausgerichtet ist.

40 Die US 3 909 309 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Biegebruchfestigkeiten bei ODS-Superlegierungen. In einem Unteranspruch sind Chromgehalte von bis zu 65 Gew.% genannt. Aber auch hier ist aus den Beispielen zu ersehen, daß der praktische Chromgehalt bei ODS-Superlegierungen wesentlich niedriger, bei etwa 20 Gew.% liegt. ODS-Superlegierungen werden in erster Linie im Heißgasturbinenbau eingesetzt, wo es nicht so sehr auf gute Korrosionsfestigkeit gegenüber Vanadiumpentoxid ankommt. Die Dispersoide werden in erster Linie zur Steigerung der Festigkeitseigenschaften der Legierung
45 zugegeben.

Aus der US 3 841 847 ist eine Legierung auf Chrombasis mit mindestens 70 Gew.% Chrom zu entnehmen, die neben Yttrium, Aluminium und Silizium noch bis zu 18 Gew.% Yttriumoxid enthalten kann. Auch bei dieser Legierung liegt die Übergangstemperatur duktil-spröde noch sehr hoch, so daß die
50 Herstellung von Halbzeug und Teilen durch Umformprozesse problematisch ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Legierung auf Chrombasis zur Verfügung zu stellen, die eine gute Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegenüber Verbrennungsgasen und nicht flüchtigen Verbrennungsrückständen fossiler Brennstoffe, aufweist und die gleichzeitig eine für Umformprozesse ausreichend tiefe Übergangstemperatur duktil-spröde sowie gute Warmfestigkeits-Eigenschaften besitzt.

55 Erfindungsgemäß wird dies durch eine Chrombasislegierung mit einem Chromgehalt von mehr als 65 Gew.% erreicht, die neben üblichen Verunreinigungen aus 0,005 - 5 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden der Seltenen Erden und 0,1 bis 32 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen, Nickel und Kobalt besteht.

Die Zugabe von Oxiden der Seltenen Erden ist bei verschiedenen Legierungen zur Erhöhung der Warmfestigkeit durch Dispersionsfestigkeit bekannt. Völlig überraschend war jedoch die Erkenntnis, daß bei einer Chrombasislegierung mit einem Chromgehalt von mehr als 65 Gew.% durch einen bestimmten Legierungsanteil an Oxiden der Seltenen Erden bei einem gleichzeitigen Zulegieren von einem bestimmten Anteil von Eisen, Nickel und/oder Kobalt eine verbesserte Beständigkeit gegen Oxidation und verminderte Korrosion, insbesondere gegenüber Vanadiumpentoxid, das in großem Maß bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, erreicht wird und gleichzeitig die Übergangstemperatur duktil-spröde abgesenkt wird, so daß die Umformbarkeit der Chromlegierung bei tiefen Temperaturen und auch die Duktilität im Anwendungsfall bei tiefen Temperaturen verbessert ist.

Unter einem Anteil von 0,005 Gew.% zeigt eine Zugabe von Seltenen Erdoxiden praktisch keine Wirkung. Die Obergrenze für ihre Zugabe liegt bei 5 Gew.%, da bei darüberhinausgehenden Anteilen die Verarbeitbarkeit der Legierung in einem unzumutbaren Ausmaß verschlechtert wird.

Die Legierungselemente Eisen, Nickel und Kobalt bewirken erst ab einem Mindestgehalt von 0,1 Gew.% ihre duktilisierende Wirkung auf die Legierung, während bei einem Überschreiten der Obergrenze von 32 Gew.% die Korrosionseigenschaften der Legierung in einem Ausmaß verschlechtert werden, daß eine derartige Legierung praktisch nicht mehr interessant ist.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Yttriumoxid und/oder Lanthanoxid als Oxide der Seltenen Erden mit einem Anteil von 0,5 bis 2 Gew.% sowie von Eisen und Nickel mit einem Anteil von 5 bis 25 Gew.% bewährt.

Die erfindungsgemäße Legierung ist besonders als Werkstoff für ruhende, aber auch bewegte Teile in allen Anlagen geeignet, in denen Temperaturen von etwa 800 bis über 1200°C auftreten und in denen gleichzeitig Kontakt zu Gasen und Rückständen aus der Verbrennung, insbesondere fossiler Brennstoffe und reiner oder verunreinigter Luft, besteht.

Neben der vielseitigen Korrosionsbeständigkeit weist die Legierung eine hohe Warmfestigkeit und eine hohe Rekristallisationstemperatur sowie einen Wärmeausdehnungs-Koeffizienten auf, der im Vergleich zu bekannten Chromlegierungen wesentlich besser an andere Hochtemperatur-Werkstoffe, wie zum Beispiel Keramik, angepaßt ist, was den Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Legierung nochmals erweitert.

Durch das wahlweise Zulegieren von bis zu 30 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Aluminium, Titan, Zirkon und Hafnium wird in erster Linie die Oxidationsfestigkeit der Legierung nochmals verbessert.

Als besonders geeignete Elemente haben sich hierbei Aluminium und/oder Titan und/oder Zirkon mit einem Anteil von 3 bis 10 Gew.% herausgestellt.

Durch das wahlweise Zulegieren von bis zu 10 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Vanadium, Niob, Molybdän, Tantal, Wolfram und Rhenium wird bei Bauteilen aus der erfindungsgemäßen Legierung die Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen erhöht, was vor allem beim Auftreten lang andauernder Spannungen, die auf die Bauteile einwirken, wichtig ist. Den leichten und duktilisierenden Metallen Vanadium und Niob wird dabei der Vorzug gegeben. Der Zusatz der hochschmelzenden Metalle Wolfram und Rhenium kann die Oxidationsbeständigkeit der Legierung herabsetzen, weshalb sie vorteilhafterweise nur in verhältnismäßig geringen Mengen eingesetzt werden.

Als besonders vorteilhaft haben sich Vanadium, Niob und Molybdän, einzeln oder in Kombination mit einem Gesamtgehalt von 3 bis 8 Gew.% erwiesen.

Für Anwendungen, bei denen die Festigkeit für einen Temperaturbereich über 1000°C weiter erhöht werden soll, ist es vorteilhaft, der Legierung bis zu 1 Gew.% Kohlenstoff und/oder Stickstoff und/oder Bor und/oder Silizium zuzulegieren. Diese Hartphasen bildenden Elemente erhöhen die Festigkeit, ohne die gute Korrosionseigenschaft der Legierung zu verschlechtern und ohne die Duktilität wesentlich zu vermindern.

Besonders vorteilhaft ist es hierbei, Kohlenstoff und/oder Stickstoff mit einem Anteil von 0,03 bis 0,3 Gew.% einzusetzen.

In einem vorteilhaften pulvermetallurgischen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung wird die Mischung des Ausgangspulvers auf eine Mindestpreßdichte von 65 % gepreßt und der Preßling bei einer Sintertemperatur zwischen 1500 und 1600°C unter H₂-Atmosphäre während 15 - 20 Stunden gesintert.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Herstellungsbeispiel

Zur Herstellung von Blech aus der Legierung Cr-4Fe-5Ti-1Y₂O₃ wurden 60 kg einer Pulvermischung aus 4 Gew.% Eisenpulver mit einer mittleren Korngröße von 26 µm, 5 Gew.% Titanhydridpulver mit einer

mittleren Korngröße von 2 μm , 1 Gew.% Y_2O_3 -Pulver mit einer mittleren Korngröße von 0,35 μm , Rest Chrompulver mit einer mittleren Korngröße von 30 μm in einem Attritor 12 Stunden unter Argon mit einem Druck von einer Atmosphäre gemahlen. Die Pulvermischung wurde dann in einer Stahlmatrize zu Platten mit den Abmessungen 80 mm x 300 mm x 40 mm mit einem Preßdruck von 3000 bar kalisostatisch gepreßt und anschließend ohne Vorsinterung bei 1600°C 20 Stunden unter Wasserstoff gesintert. Danach wurden die gesinterten Platten in Stahlblech mit einer Dicke von 2 mm allseitig eingekantet. Nach einem Anwärmen auf 1250°C wurden die eingekanteten Platten durch Schmieden um 35 % umgeformt und von der Schmiedeendtemperatur im Ofen innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Anwärmen auf 1250°C wurden die Platten zu Blechen von 4,5 mm Stärke gewalzt und von der Walztemperatur im Ofen innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden die Bleche auf 1250°C angewärmt und auf eine Stärke von 2 mm weitergewalzt und die Ränder besäumt. Unmittelbar danach wurden die Bleche wiederum auf 1250°C angewärmt und eine Stunde lange bei dieser Temperatur geglüht. Nach einem Abkühlen auf 500°C wurden die Bleche auf eine Stärke von 1,3 mm fertiggewalzt und danach einer Endglühung bei 1600°C während einer Stunde unterzogen.

Mit denselben Fertigungsschritten und -bedingungen wurden 1,3 mm starke

Bleche aus den Legierungen

Cr - 0,15 Fe - 1 Y_2O_3

Cr - 0,15 Fe - 1 La_2O_3

Cr - 24 Fe - 5 Al - 1 Y_2O_3

sowie aus reinem Chrom gefertigt.

Bei den Aluminium enthaltenden Legierungen wurde Aluminiumpulver mit einer mittleren Korngröße von 28 μm verwendet.

Prüfung der Korrosionsbeständigkeit

Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen im Vergleich mit reinem Chrom gegenüber Vanadiumpentoxid wurden aus den nach dem Herstellungsbeispiel gefertigten Blechen Proben mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm geschnitten. Die Proben wurden dann beidseitig unter Entfernung der oberflächlichen Stahlschichten auf eine Enddicke von 1 mm geschliffen.

Nach dem Abwiegen wurden die Proben im Feuerungsraum einer Ölverbrennungsanlage bei 900°C 3 Stunden lang der Verbrennungsschlacke ausgesetzt.

Dann wurden die Proben abgekühlt, mit Wasser gewaschen und erneut abgewogen. Dabei wurden im Schnitt folgende durchschnittliche Gewichtsverluste als Maß der jeweiligen Korrosion festgestellt:

Material	Gewichtsverlust (mg/cm ²)
Chrom	3,7
Cr - 4 Fe - 5 Ti - 1 Y_2O_3	1,8
Cr - 0,15 Fe - 1 Y_2O_3	2,4
Cr - 0,15 Fe - 1 La_2O_3	2,8
Cr - 24 Fe - 5 Al - 1 Y_2O_3	3,2

Daraus ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen Legierungen eine bis um den Faktor 2 verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinem Chrom aufweisen.

Prüfung der Warmfestigkeit

Zur Ermittlung der Warmfestigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Legierungen wurden Bleche mit 3 mm Stärke gefertigt und bei 1000°C auf Zugfestigkeit und Bruchdehnung geprüft.

Werkstoff Blech 3 mm	Zugfestigk. (N/mm ²) bei 1000° C	Bruchdehnung (%) bei 1000° C	Übergangst. duktil/spröde (° C)
Cr	40	62	365
Cr - 0,15 Fe - 1 Y ₂ O ₃	140	24	107
Cr - 0,15 Fe - 1 La ₂ O ₃	115	44	203
Cr - 24 Fe - 5 Al - 1 Y ₂ O ₃	90	16,5	nicht gem.

Es ist die gegenüber reinem Chrom deutlich verbesserte Warmzugfestigkeit bei einer wesentlichen Absenkung der Übergangstemperatur duktil/spröde zu erkennen.

Prüfung der Oxidationsbeständigkeit

Zur Prüfung der Oxidationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen im Vergleich mit reinem Chrom wurden aus den nach dem Herstellungsbeispiel gefertigten Blechen Proben mit den Abmessungen 20 mm x 30 mm geschnitten. Die Proben wurden dann beidseitig unter Entfernung der oberflächlichen Stahlschichten auf eine Enddicke von 1 mm geschliffen. Nach dem Abwiegen wurden die Proben an Luft einmal bei einer Temperatur von 1000°C und einmal bei einer Temperatur von 1200°C über einen Zeitraum von 7 Tagen oxidiert. Bei 1000°C bildete sich an den Proben eine gut haftende Oxidschicht aus, so daß die durchschnittliche Gewichtszunahme der Proben als Maß für die Oxidationsbeständigkeit herangezogen wurde.

Bei 1000°C wurde darüberhinaus innerhalb einer Oxidationszeit von 112 Stunden der Kurvenverlauf der Oxidation ermittelt und daraus die Geschwindigkeitskonstante errechnet.

Bei 1200°C bildete sich an den Proben eine nur mehr schlecht haftende Oxidschicht, die durch Abbürsten und Waschen der Proben in Wasser entfernt wurde, so daß die durchschnittliche Gewichtsabnahme der Proben als Maß für die Oxidationsbeständigkeit herangezogen wurde.

Oxidationsbedingungen: Luft bei 1000°C		
Werkstoff	Gewichtszunahme nach 168 Std. (g/cm ²)	parabolische Geschwindig- keitskonstante $\frac{2}{4 \times \text{sec.}}$ cm
Cr	3,3	$1,9 \times 10^{-11}$
Cr - 0,15 Fe - 1 Y ₂ O ₃	1,3	$2,8 \times 10^{-12}$
Cr - 0,15 Fe - 1 La ₂ O ₃	0,8	$1,2 \times 10^{-12}$
Cr - 24 Fe - 5 Al - 1 Y ₂ O ₃	2,0	$8,0 \times 10^{-12}$

Oxidationsbedingungen: Luft bei 1200°C	
Werkstoff	Gewichtsabnahme nach 168 Std. (g/cm ²)
Cr	14
Cr - 0,15 Fe - 1 Y ₂ O ₃	3
Cr - 0,15 Fe - 1 La ₂ O ₃	6
Cr - 24 Fe - 5 Al - 1 Y ₂ O ₃	2

Die deutlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung gegenüber reinem Chrom ist zu ersehen.

Patentansprüche

1. Legierung auf Chrombasis mit einem Chromgehalt von mehr als 65 Gew.%, die neben üblichen Verunreinigungen aus der folgenden Zusammensetzung besteht:
 5 0,005 bis 5 Gew.% von einem oder mehreren Oxiden aus der Gruppe der Seltenen Erden,
 0,1 bis 32 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen, Nickel und Kobalt,
 bis zu 30 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Aluminium, Titan, Zirkon und Hafnium,
 bis zu 10 Gew.% von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Vanadium, Niob, Molybdän,
 10 Tantal, Wolfram und Rhenium,
 bis zu 1 Gew.% Kohlenstoff und/oder Stickstoff und/oder Bor und/oder Silizium,
 Rest Chrom.
2. Legierung auf Chrombasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,3 bis 2 Gew.%
 15 Yttriumoxid und/oder Lanthanoxid enthält.
3. Legierung auf Chrombasis nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 25 Gew.% Eisen und/oder Nickel enthält.
- 20 4. Legierung auf Chrombasis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 10 Gew.% Aluminium und/oder Titan und/oder Zirkon enthält.
5. Legierung auf Chrombasis nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 8 Gew.% Vanadium und/oder Niob und/oder Molybdän enthält.
- 25 6. Legierung auf Chrombasis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,03 bis 0,3 Gew.% Kohlenstoff und/oder Stickstoff enthält.
7. Legierung auf Chrombasis nach Anspruch 1 mit der Zusammensetzung 24 Gew.% Eisen, 5 Gew.% Aluminium, 1 Gew.% Yttriumoxid, Rest Chrom.
- 30 8. Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung einer Legierung auf Chrombasis nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung der Ausgangspulver auf eine Mindestpreßdichte von 60 % gepreßt und der Preßling bei einer Sintertemperatur zwischen 1500 und 1600°C unter H₂-Atmosphäre während 15 - 20 Stunden gesintert wird.
- 35

40

45

50

55