

(19)



(11)

EP 2 154 261 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.02.2010 Patentblatt 2010/07

(51) Int Cl.:
C22C 38/18 (2006.01) C22C 38/22 (2006.01)
C22C 38/26 (2006.01) C22C 38/32 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09165678.5**

(22) Anmeldetag: **16.07.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(72) Erfinder:
• **Nazmy, Mohamed**
5442, Fislisbach (CH)
• **Künzler, Andreas**
5400, Baden (CH)
• **Bandiera, Giuseppe**
5420, Ehrendingen (CH)
• **Zinn, Hanspeter**
5406, Rütihof (CH)

(30) Priorität: **25.07.2008 CH 11742008**

(71) Anmelder: **Alstom Technology Ltd**
5400 Baden (CH)

(54) Hochtemperaturlegierung

(57) Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturlegierung auf Eisenbasis, welche durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) gekennzeichnet ist:

20 Cr,
5-6 Al,
4 Ta,
4 Mo,
3-4 Re
0.2 Zr,

0.05 B,
0.1 Y,
0.1 Hf,
0-0.05 C,
Rest Fe und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Die Legierung ist kostengünstig herstellbar und zeichnet sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik durch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften bei Temperaturen bis 1200°C aus.

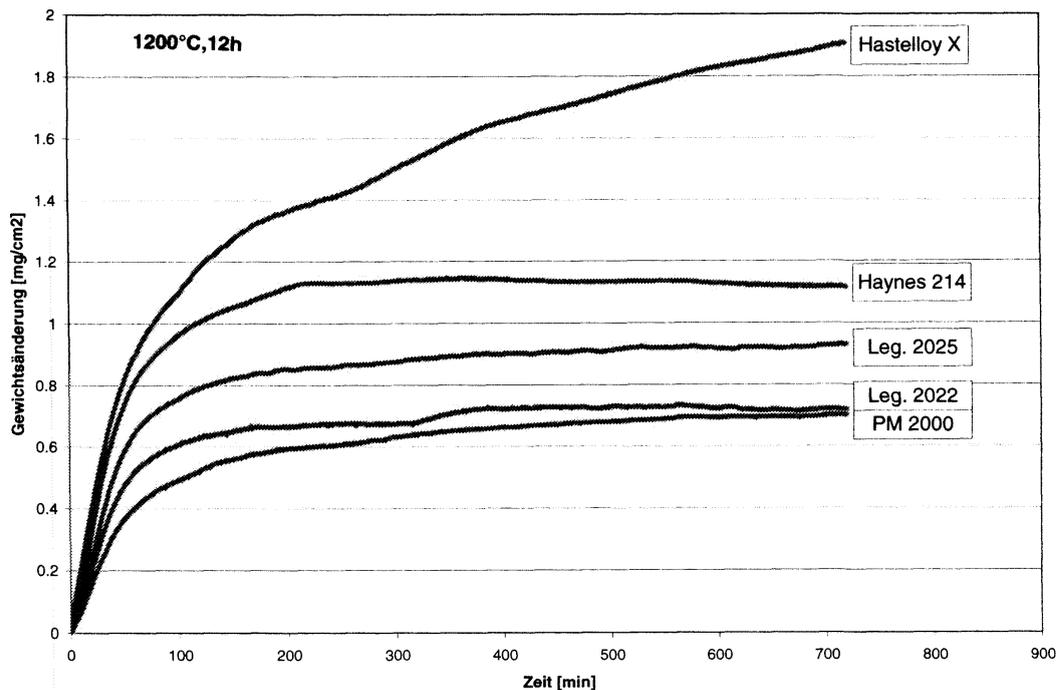


Fig.

EP 2 154 261 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft eine Hochtemperaturlegierung auf Eisenbasis, welche ca. 20 Gew.-% Cr und mehrere Gew.-% Al sowie geringfügige Mengen anderer Bestandteile enthält, und welche bei Einsatztemperaturen bis zu 1200 °C gute mechanische Eigenschaften, sowie einen sehr guten Oxidationswiderstand aufweist.

10 **Stand der Technik**

[0002] Seit einiger Zeit sind ODS (oxide-dispersion-strengthened, oxiddispersionsverfestigte) Werkstoffe auf Eisenbasis, z. B. ferritische ODS-FeCrAl-Legierungen, bekannt. Sie werden aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen bevorzugt für thermisch und mechanisch höchstbeanspruchte Bauteile, z. B. für Gasturbinenschaufeln, verwendet.

15 **[0003]** Die Anmelderin setzt derartige Materialien auch für Rohre zum Schutz von Thermoelementen ein, welche beispielsweise in Gasturbinen mit sequenzieller Verbrennung zur Temperaturkontrolle verwendet werden und dort extrem hohen Temperaturen und oxidierenden Atmosphären ausgesetzt sind.

20 **[0004]** Für bekannte ferritische ODS-Legierungen auf Eisenbasis sind in der Tabelle 1 die nominalen chemischen Zusammensetzungen (in Gew.-%) angegeben:

Tabelle 1: Nominale Zusammensetzung von bekannten ODS-FeCrAlTi-Legierungen

Bestandteil Legierungs-bezeichnung	Fe	Cr	Al	Ti	Si	Zugabe reaktiver Elemente (in Form einer Oxiddispersion)
Kanthal APM	Rest	20.0	5.5	0.03	0.23	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃
MA 956	Rest	20.0	4.5	0.5	-	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (0.5 Y ₂ O ₃)
PM 2000	Rest	19.0	5.5	0.5	-	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (0.5 Y ₂ O ₃)

30 **[0005]** Die Einsatztemperaturen dieser metallischen Werkstoffe reichen bis ca. 1350°C. Sie haben ein Eigenschaftspotential, welches eher für keramische Werkstoffe typisch ist.

35 **[0006]** Die genannten Werkstoffe weisen sehr hohe Zeitstandfestigkeiten bei sehr hohen Temperaturen auf und ausserdem eine hervorragende Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit durch Bildung eines Al₂O₃-Schutzfilmes, sowie einen hohen Widerstand gegen Sulfidierung und Dampfoxidation. Sie haben stark ausgeprägte richtungsabhängige Eigenschaften. So beträgt beispielsweise in Rohren die Kriechfestigkeit in Querrichtung nur ca. 50 % der Kriechfestigkeit in Längsrichtung.

40 **[0007]** Die Herstellung solcher ODS-Legierungen erfolgt auf pulvermetallurgischem Wege unter Verwendung mechanisch legierter Pulvermischungen, die auf bekannte Weise, z. B. durch Strangpressen oder durch heissisostatisches Pressen, kompaktiert werden. Anschliessend wird der Pressling stark plastisch verformt, meist durch Warmwalzen, und einer Rekristallisationsglühbehandlung unterworfen. Diese Art der Herstellung, aber auch die beschriebenen Materialzusammensetzungen bedeuten u.a. nachteilig, dass diese Legierungen sehr teuer sind und anisotrope Eigenschaften aufweisen.

45 **[0008]** Weiterhin sind verschiedene Knetlegierungen auf Ni-Basis bekannt, wie beispielsweise Hastelloy X und Haynes 214, die im Vergleich zu den oben genannten Materialien preiswerter hergestellt werden können und keine anisotropen Eigenschaften aufweisen. Diese Legierungen haben folgende chemische Zusammensetzungen:

Tabelle 2: Nominale Zusammensetzung von bekannten Ni-Basis-Knetlegierungen

Bestandteil Legierungs-bezeichnung	Ni	Cr	Co	Mo	W	Fe	Mn	Si	C	Al	Y
Hastelloy X	Rest	22	1.5	9	0.6	18.5	0.5	0.5	0.1	0.3	-
Haynes 214	Rest	16	-	-	-	3	-	-	0.04	4.5	0.01

55 **[0009]** Das Material Haynes 214 soll gemäss Firmenprospekt die oxidations-, aufkohlungs- und chlorierungsbeständigste Legierung sein, die kommerziell als Knetlegierung zur Verfügung steht, wobei ein effektiver Einsatz bei 2200 °F (ca. 1205 °C) für Langzeitbeanspruchung bzw. 2400 °F (ca. 1316 °C) für Kurzzeitbeanspruchung möglich ist. Die Ei-

genschaften dieser Legierung bei sehr hohen Temperaturen reichen aber nicht an die hervorragenden Eigenschaften der oben genannten ODS- Legierungen heran.

Darstellung der Erfindung

5
[0010] Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein für die oben angegebenen Anwendungen (Schutzrohre für Thermoelemente, welche in Gasturbinen bei extrem hohen Temperaturen eingesetzt werden können) geeignetes Material auf Eisenbasis zu entwickeln, welches kostengünstiger als das aus dem Stand der Technik bekannte Material PM 2000 ist, aber einen mindestens ebenso guten Oxidationswiderstand aufweist. Das erfindungsgemässe Material soll ausserdem gut warmumformbar sein und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

10
[0011] Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass die Hochtemperaturlegierung vom Typ FeCrAl folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew. -%) aufweist:

15 20 Cr,
 5-6 Al,
 4 Ta,
 4 Mo,
 3-4 Re
 20 0.2 Zr,
 0.05 B,
 0.1 Y,
 0.1 Hf,
 0-0.05 C,
 25 Rest Fe und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0012] Der hohe Anteil an Cr (20 Gew.- %) sorgt dafür, dass das Material ein gutes Oxidations- und Korrosionsverhalten zeigt. Cr beeinflusst ausserdem positiv die Duktilität.

30
[0013] Die Legierung enthält 5-6, bevorzugt 5.5 Gew.- % Al. Damit wird ein Al₂O₃-Schutzfilm auf der Materialoberfläche gebildet, der die Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit erhöht.

[0014] Sind die Gehalte von Ta und Mo geringer als die angegebenen Werte von je 4 Gew.- %, dann wird die Hochtemperaturfestigkeit zu stark reduziert, sind sie höher, dann wird in unerwünschter Weise der Oxidationswiderstand reduziert und das Material wird ausserdem zu teuer.

35
[0015] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass es nicht nötig ist, wie es bei den aus dem Stand der Technik bekannten und oben beschriebenen ODS-Legierungen der Fall ist, Titan zuzugeben. Ti und Cr wirken als Mischkristall-Verfestiger. Mo hat im Bereich von 4 Gew.- % eine ähnliche Wirkung, ist aber wesentlich billiger als Ti. Hinzu kommt, dass Mo, wenn es zusammen mit Zr zugegeben wird, wie es bei der vorliegenden Erfindung der Fall ist, zu verbesserten Zugfestigkeiten und Zeitstandfestigkeiten führt.

40
[0016] Ta, Zr und B sind Elemente, welche als Ausscheidungs-Verfestiger wirken. Das Zusammenspiel dieser Bestandteile mit den anderen Bestandteilen, insbesondere dem Cr und dem Mo und dem Ta, führt zu guten Festigkeitswerten, während Al, Y und auch Zr sowie Hf die Oxidationsbeständigkeit erhöhen. Cr beeinflusst positiv die Duktilität.

45
[0017] Eine besondere Bedeutung kommt dem Rhenium zu. Eine Zugabe von 3-4 Gew.- % Re führt dazu, dass die Zeitstandfestigkeit des Materials bei sehr hohen Temperaturen verbessert wird, aber gleichzeitig auch die Oxidationsbeständigkeit erhöht wird. Re ist ein Mischkristallverfestiger und hat einen sehr starken Effekt in der Verbesserung der Kriecheigenschaften bei hohen Temperaturen. Es erhöht die Aktivität von Al zur Bildung von Al₂O₃. Re weist eine hexagonal dicht gepackte Kristallstruktur auf, welche sich von der kubischen Gitterstruktur des Fe, Mo, Al, Ta, Cr sehr unterscheidet. Dieser Unterschied in der Kristallstruktur von Re bewirkt seine Funktion als Mischkristall-Verfestiger.

50
[0018] Das erfindungsgemässe Material weist aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung (Kombination der angegebenen Elemente in den angegebenen Bereichen) hervorragenden Eigenschaften bei Temperaturen von 1200 °C, insbesondere eine gute Zeitstandfestigkeit und eine extrem hohe Oxidationsbeständigkeit auf.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

55
[0020] Die einzige Figur zeigt das Oxidationsverhalten bei 1200 °C/12 h für zwei erfindungsgemässe Hochtemperaturlegierungen im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Legierungen PM 2000, Hastelloy X und Haynes 214.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0021] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den Zeichnung näher erläutert.

[0022] Es wurden die aus dem Stand der Technik bekannten Legierungen (auf pulvermetallurgischem Wege hergestellte ODS FeCrAl-Vergleichslegierung PM 2000, sowie die Knetlegierungen Hastelloy X und Haynes 214 - Zusammensetzung siehe Tabelle 1) und die in Tabelle 2 aufgeführten erfindungsgemässen Legierungen im Hinblick auf das Oxidationsverhalten bei sehr hohen Temperaturen, hier 1200 °C, untersucht. Die Legierungsbestandteile der erfindungsgemässen Legierungen 2025 und 2022 sind in Gew.-% angegeben:

Tabelle 2: Zusammensetzungen der untersuchten erfindungsgemässen Legierungen

Bestandteil Legierungs-bezeichnung	Fe	Cr	Al	Ta	Mo	Re	Zr	B	Y	Hf	C
2022	Rest	20	5.5	4	4	4	0.2	0.05	0.1	0.1	-
2025	Rest	20	5.5	4	4	3	0.2	0.05	0.1	0.1	0.05

[0023] Die erfindungsgemässen Legierungen wurden durch Lichtbogenschmelzen der angegebenen Elemente hergestellt und dann bei Temperaturen von 900-800°C gewalzt. Daraus wurden Proben zur Ermittlung der Oxidationsbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften hergestellt.

[0024] In der einzigen Figur ist für die angegebenen Legierungen die Gewichtsänderung bei 1200°C in Abhängigkeit von der Zeit über einen Zeitraum von 12 Stunden dargestellt. Erwartungsgemäss weist die aus dem Stand der Technik bekannte, aber sehr teure pulvermetallurgisch hergestellte Vergleichslegierung PM 2000 bei diesen Versuchsbedingungen die geringsten Gewichtsveränderungen und damit den besten Oxidationswiderstand auf. Nahezu einen gleich guten Verlauf dieser Eigenschaft zeigt auch die erfindungsgemässe Legierung 2022, die sich von der anderen erfindungsgemässen Legierung 2025 nur dadurch unterscheidet, dass sie einerseits keinen Kohlenstoff enthält und andererseits der Re-Anteil um 1 Gew.-% höher ist. Die aus dem Stand der Technik bekannten anderen untersuchten Knetlegierungen (Hastelloy X und Haynes 214) verhalten sich unter den oben genannten Versuchsbedingungen in Bezug auf das Oxidationsverhalten viel schlechter als die erfindungsgemässen Legierungen. Die Gewichtsänderung der Hastelloy-Proben ist beispielsweise nach 12 Stunden Auslagerung bei 1200 °C nachteilig ca. 2-2.5 mal so gross wie bei den erfindungsgemässen Legierungen.

[0025] Die Streckgrenze bei 1000 °C beträgt für die erfindungsgemässen Legierungen ca. 60 MPa, während die Vergleichslegierung PM 2000 eine Streckgrenze bei 1000 °C von ca. 90 MPa aufweist. Bringt man das aber in Verbindung mit dem hervorragenden Oxidationsverhalten dieser Legierungen bei 1200°C (siehe Figur), dann ist dies eine sehr gute Eigenschaftskombination. Die geringere Festigkeit der erfindungsgemässen Legierungen gegenüber von PM 2000 ist für den vorgesehenen Einsatzzweck (Schutzrohr für Mantelthermoelement) zudem völlig ausreichend.

[0026] Die erfindungsgemässen Materialien lassen sich ausserdem gut warmwalzen, sie weisen eine gute plastische Verformbarkeit auf.

[0027] Offenbar wirkt sich eine Kombination von Mo und Ta in gleichen Anteilen besonders gut auf das Oxidationsverhalten bei 1200°C aus. Insbesondere Ta erhöht im angegebenen Bereich die Aktivität von Al und verbessert den Oxidationswiderstand.

[0028] Aus den erfindungsgemässen Materialien lassen sich vorteilhaft Schutzrohe für Mantelthermoelemente herstellen. Derartige Thermoelemente werden beispielweise in Gasturbinen mit sequentieller Verbrennung zur Temperaturkontrolle verwendet und dort oxidierenden Atmosphären ausgesetzt.

[0029] Zusammenfassend ist festzustellen, dass die erfindungsgemässen Legierungen einen sehr hohen Oxidationswiderstand bei 1200°C aufweisen. Die Festigkeitswerte der erfindungsgemässen Legierungen sind zwar bei hohen Temperaturen etwas geringer als diejenigen der Legierung PM 2000, aber immer noch ausreichend hoch. Da die erfindungsgemässen Legierungen zudem billiger als PM 2000 sind (billigere Bestandteile, einfachere Herstellung) sind diese für die oben beschriebenen Einsatzgebiete hervorragend als Ersatz für PM 2000 geeignet.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturlegierung auf Eisenbasis **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

20 Cr,
5-6 Al,

EP 2 154 261 A1

4 Ta,
4 Mo,
3-4 Re
0.2 Zr,
0.05 B,
0.1 Y,
0.1 Hf,
0-0.05 C,
Rest Fe und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
2. Hochtemperaturlegierung nach Anspruch 1 **gekennzeichnet durch** 5.5 Gew. -% Al.
 3. Hochtemperaturlegierung nach einem der Ansprüche 1 und 2 **gekennzeichnet durch** 0.05 Gew.- % C.
 4. Hochtemperaturlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 **gekennzeichnet durch** 3 Gew. % Re.
 5. Hochtemperaturlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 **gekennzeichnet durch** 4 Gew. % Re.
 6. Hochtemperaturlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie für Thermoelement-Schutzrohre verwendet wird.
 7. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die der Legierungszusammensetzung entsprechenden Elemente mittels Lichtbogen geschmolzen und anschliessend bei ca. 900-800 °C gewalzt werden.

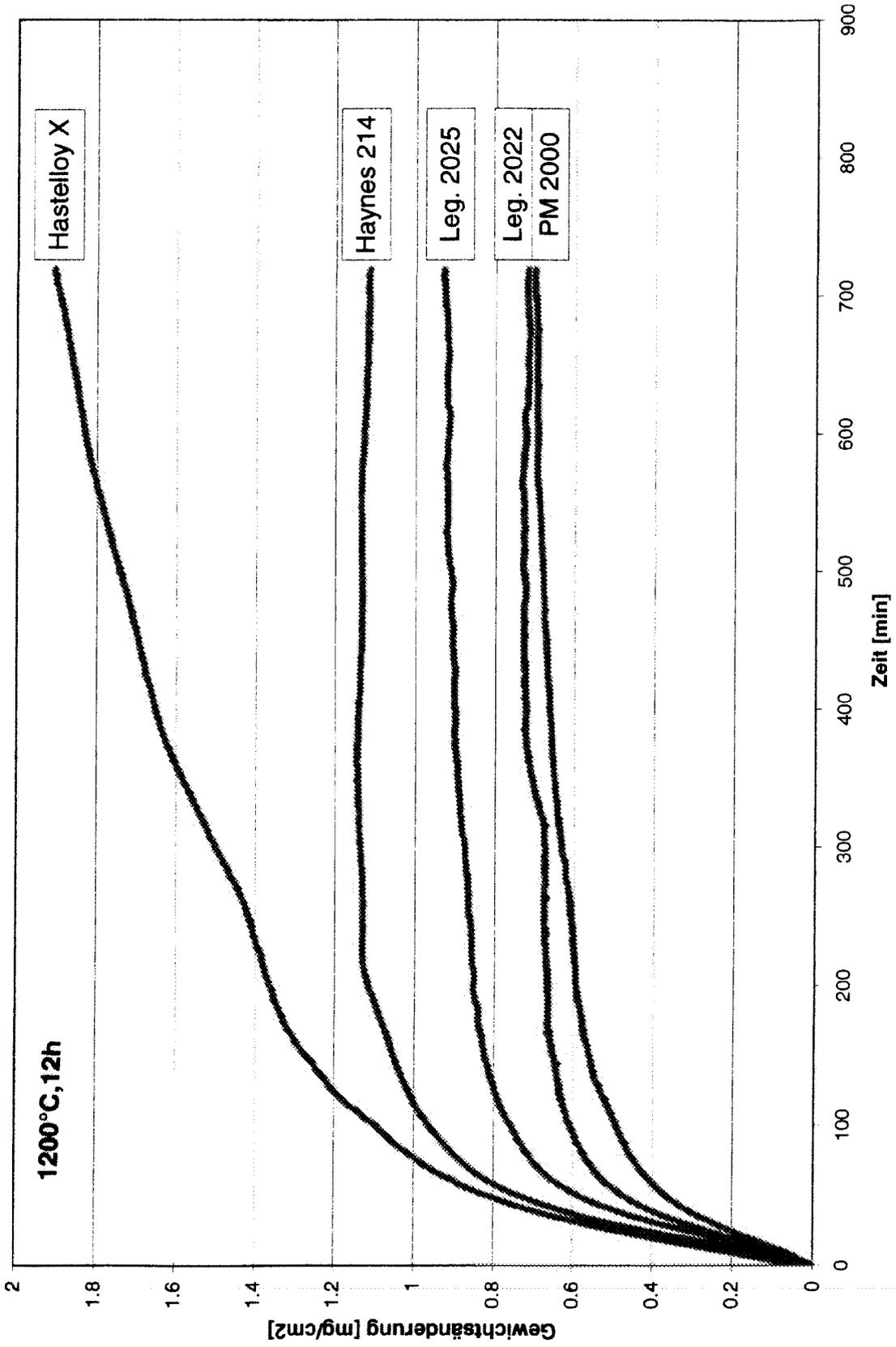


Fig.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 16 5678

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 01/49441 A (SANDVIK AB [SE]; BERGLUND ROGER [SE]; MAGNUSSON JONAS [SE]; JOENSSON B) 12. Juli 2001 (2001-07-12) * Seite 5, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 8 * -----	1-7	INV. C22C38/18 C22C38/22 C22C38/26 C22C38/32
A	DE 199 41 228 A1 (ASEA BROWN BOVERI [CH]) 8. März 2001 (2001-03-08) * Zusammenfassung *	1-7	
A	EP 0 516 267 A (NISSHIN STEEL CO LTD [JP]) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) * Zusammenfassung *	1-7	
A	EP 1 076 157 A (ALSTOM POWER SCHWEIZ AG [CH] ALSTOM SWITZERLAND LTD [CH]) 14. Februar 2001 (2001-02-14) * Absätze [0010] - [0013]; Tabellen 1,2 *	1-7	
A	WO 2005/080622 A (SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY [SE]; GOERANSSON KENNETH [SE]; ROSBERG A) 1. September 2005 (2005-09-01) * Zusammenfassung * -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
3	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 25. November 2009	Prüfer Rolle, Susett
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 anderen 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 16 5678

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-11-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0149441 A	12-07-2001	AT 284288 T	15-12-2004
		AU 774077 B2	17-06-2004
		AU 2718401 A	16-07-2001
		BR 0016950 A	10-09-2002
		CA 2392719 A1	12-07-2001
		CN 1414892 A	30-04-2003
		DE 60016634 D1	13-01-2005
		DE 60016634 T2	10-11-2005
		EP 1257375 A1	20-11-2002
		ES 2234706 T3	01-07-2005
		JP 2003519284 T	17-06-2003
		MX PA02005723 A	14-10-2003
		NZ 519316 A	31-10-2003
		SE 513989 C2	11-12-2000
		SE 0000002 A	11-12-2000
		UA 73542 C2	16-09-2002
		US 2003089198 A1	15-05-2003
DE 19941228 A1	08-03-2001	KEINE	
EP 0516267 A	02-12-1992	CA 2062694 A1	30-11-1992
		DE 69220290 D1	17-07-1997
		DE 69220290 T2	25-09-1997
		JP 4354850 A	09-12-1992
		US 5286442 A	15-02-1994
EP 1076157 A	14-02-2001	DE 19937577 A1	15-02-2001
		JP 2001050005 A	23-02-2001
		US 6499943 B1	31-12-2002
WO 2005080622 A	01-09-2005	CN 1918314 A	21-02-2007
		EP 1721023 A1	15-11-2006
		JP 2007524001 T	23-08-2007
		KR 20060127063 A	11-12-2006
		SE 527742 C2	30-05-2006
		SE 0400452 A	24-08-2005
US 2008210348 A1	04-09-2008		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82