



(11)

EP 2 855 723 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.10.2016 Patentblatt 2016/40

(51) Int Cl.:
C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13731273.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2013/000268

(22) Anmeldetag: **15.05.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/182177 (12.12.2013 Gazette 2013/50)

(54) **NICKEL-CHROM-ALUMINIUM-LEGIERUNG MIT GUTER VERARBEITBARKEIT, KRIECHFESTIGKEIT UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT**

NICKEL-CHROMIUM-ALUMINIUM ALLOY WITH GOOD FORMABILITY, CREEP STRENGTH AND CORROSION RESISTANCE

ALLIAGE NICKEL-CHROME-ALUMINIUM AVEC BONNE FORMABILITÉ, LA RÉSISTANCE AU FLUAGE ET À LA CORROSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **05.06.2012 DE 102012011161**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.2015 Patentblatt 2015/15

(73) Patentinhaber: **VDM Metals International GmbH 58791 Werdohl (DE)**

(72) Erfinder: **HATTENDORF, Heike 58791 Werdohl (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 882 125 US-A- 5 997 809

- **R. T. HOLT ET AL: "Impurities and trace elements in nickel-base superalloys", INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS, Bd. 21, Nr. 1, 1. Januar 1976 (1976-01-01), Seiten 1-24, XP055085369, ISSN: 0950-6608, DOI: 10.1179/095066076790136762**

EP 2 855 723 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Nickel-Chrom-Aluminium-Legierung mit hervorragender Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit, guter Kriechbeständigkeit und verbesserter Verarbeitbarkeit.

[0002] Austenitische Nickel-Chrom-Aluminium-Legierungen mit unterschiedlichen Nickel-, Chrom- und Aluminiumgehalten werden seit langem im Ofenbau und in der chemischen sowie petrochemischen Industrie eingesetzt. Für diesen Einsatz ist eine gute Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit auch in aufkohlenden Atmosphären und eine gute Warmfestigkeit/Kriechbeständigkeit erforderlich.

[0003] Generell ist zu bemerken, dass die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der in Tabelle 1 angegebenen Legierungen mit zunehmendem Chromgehalt steigt. Alle diese Legierungen bilden eine Chromoxidschicht (Cr_2O_3) mit einer darunter liegenden, mehr oder weniger geschlossenen, Al_2O_3 -Schicht. Geringe Zugaben von stark Sauerstoffaffinen Elementen wie z.B. Y oder Ce verbessern die Oxidationsbeständigkeit. Der Chromgehalt wird im Verlauf des Einsatzes im Anwendungsbereich zum Aufbau der schützenden Schicht langsam verbraucht. Deshalb wird durch einen höheren Chromgehalt die Lebensdauer des Werkstoffs erhöht, da ein höherer Gehalt des die Schutzschicht bildenden Elementes Chrom den Zeitpunkt hinauszögert, an dem der Cr-Gehalt unter der kritischen Grenze liegt und sich andere Oxide als Cr_2O_3 bilden, die z.B. eisenhaltige und nickelhaltige Oxide sind. Eine weitere Steigerung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit lässt sich durch Zugaben von Aluminium und Silizium erreichen. Ab einem gewissen Mindestgehalt bilden diese Elemente eine geschlossene Schicht unterhalb der Chromoxidschicht und verringern so den Verbrauch an Chrom.

[0004] Bei aufkohlenden Atmosphären (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O -Gemischen kann Kohlenstoff in das Material eindringen, so dass es zur Bildung innerer Karbide kommen kann. Diese bewirken einen Verlust an Kerbschlagzähigkeit. Auch kann der Schmelzpunkt auf sehr niedrige Werte (bis zu 350°C) sinken und es kann zu Umwandlungsvorgängen durch Chromverarmung der Matrix kommen.

[0005] Eine hohe Beständigkeit gegen Aufkohlung wird durch Werkstoffe mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff und geringer Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs erreicht. Nickellegierungen sind deshalb generell beständiger gegen Aufkohlung als Eisenbasislegierungen, da sowohl die Kohlenstoffdiffusion als auch die Kohlenstofflöslichkeit in Nickel geringer sind als im Eisen. Eine Erhöhung des Chromgehaltes bewirkt eine höhere Aufkohlungsbeständigkeit durch Bildung einer schützenden Chromoxidschicht, es sei denn, dass der Sauerstoffpartialdruck im Gas zur Bildung dieser schützenden Chromoxidschicht nicht ausreicht. Bei sehr geringeren Sauerstoffpartialdrücken, können Werkstoffe eingesetzt werden, die eine Schicht aus Siliziumoxid bzw. des noch stabileren Aluminiumoxids bilden, die beide noch bei deutlich geringeren Sauerstoffgehalten schützende Oxidschichten bilden können.

[0006] In dem Fall, dass die Kohlenstoffaktivität >1 ist, kann es bei Nickel-, Eisen- oder Kobaltbasislegierungen zum so genannten "Metal Dusting" kommen. In Kontakt mit dem übersättigten Gas können die Legierungen große Mengen an Kohlenstoff aufnehmen. Die in der an Kohlenstoff übersättigten Legierung stattfindenden Entmischungsvorgänge führen zur Materialzerstörung. Dabei zerfällt die Legierung in ein Gemisch aus Metallpartikeln, Graphit, Karbiden und/oder Oxiden. Diese Art der Materialzerstörung tritt im Temperaturbereich von 500°C bis 750°C auf.

[0007] Typische Bedingungen für das Auftreten von Metal Dusting sind stark aufkohlende CO , H_2 oder CH_4 -Gasgemische, wie sie in der Ammoniaksynthese, in Methanolanlagen, in metallurgischen Prozessen, aber auch in Härtereiofen auftreten.

[0008] Tendenziell steigt die Beständigkeit gegen Metal Dusting mit zunehmendem Nickelgehalt der Legierung (Grabke, H.J., Krajak, R., Müller-Lorenz, E.M., Strauß, S.: Materials and Corrosion 47 (1996), p. 495), allerdings sind auch Nickellegierungen nicht generell resistent gegen Metal Dusting.

[0009] Einen deutlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit unter Metal Dusting Bedingungen haben der Chrom- und der Aluminiumgehalt (siehe Bild 1). Nickellegierungen mit niedrigem Chromgehalt (wie die Legierung Alloy 600, siehe Tabelle 1) zeigen vergleichsweise hohe Korrosionsraten unter Metal Dusting Bedingungen. Deutlich resistenter sind die Nickellegierung Alloy 602 CA (N06025) mit einem Chromgehalt von 25 % und einem Aluminiumgehalt von 2,3 % sowie Alloy 690 (N06690) mit einem Chromgehalt von 30 % (Hermse, C.G.M. and van Wortel, J.C.: Metal Dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology 44 (2009), p. 182 - 185). Die Widerstandsfähigkeit gegen Metal Dusting steigt mit der Summe $\text{Cr} + \text{Al}$.

[0010] Die Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit bei den angegebenen Temperaturen wird u. a. durch einen hohen Kohlenstoffgehalt verbessert. Aber auch hohe Gehalte an Mischkristallverfestigenden Elementen wie Chrom, Aluminium, Silizium, Molybdän und Wolfram verbessern die Warmfestigkeit. Im Bereich von 500°C bis 900°C können Zugaben von Aluminium, Titan und/oder Niob die Festigkeit verbessern und zwar durch Ausscheidung der γ' - und/oder γ'' -Phase.

[0011] Beispiele nach dem Stand der Technik sind in Tabelle 1 aufgelistet.

[0012] Legierungen wie Alloy 602 CA (N06025), Alloy 693 (N06693) oder Alloy 603 (N06603) sind für ihre hervorragende Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Alloy 600 (N06600) oder Alloy 601 (N06601) auf Grund des hohen Aluminiumgehalts von mehr als 1,8 % bekannt. Alloy 602 CA (N06025), Alloy 693 (N06693), Alloy 603 (N06603) und Alloy 690 (N06690) zeigen auf Grund Ihrer hohen Chrom- und/oder Aluminiumgehalte eine hervorragende Aufkohlungs-

beständigkeit bzw. Metal Dusting Beständigkeit. Zugleich zeigen Legierungen wie Alloy 602 CA (N06025), Alloy 693 (N06693) oder Alloy 603 (N06603) auf Grund des hohen Kohlenstoff- bzw. Aluminiumgehalts eine hervorragende Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit in dem Temperaturbereich in dem Metal Dusting auftritt. Alloy 602 CA (N06025) und Alloy 603 (N06603) haben selbst bei Temperaturen oberhalb von 1000°C noch eine hervorragende Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit. Allerdings wird z. B. durch die hohen Aluminiumgehalte die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt, wobei die Beeinträchtigung umso stärker wird, je höher der Aluminiumgehalt ist (Zum Beispiel bei Alloy 693 - N06693). Gleiches gilt in erhöhtem Maß für Silizium, das niedrig schmelzende intermetallische Phasen mit Nickel bildet. In Alloy 602 CA (N06025) oder Alloy 603 (N06603) ist insbesondere die Kaltumformbarkeit durch einen hohen Anteil an Primärkarbiden begrenzt.

[0013] Die US 6,623,869B1 offenbart ein metallisches Material, das aus nicht mehr als 0,2 % C, 0,01 - 4 % Si, 0,05 - 2,0 % Mn, nicht mehr als 0,04 % P, nicht mehr als 0,015 % S, 10 - 35 % Cr, 30 - 78 % Ni, 0,005 - <4,5 % Al, 0,005 - 0,2 % N, und mindestens einem der Elemente 0,015 - 3 % Cu bzw. 0,015 - 3 % Co, mit dem Rest zu 100% Eisen besteht. Dabei liegt der Wert von $40\text{Si} + \text{Ni} + 5\text{Al} + 40\text{N} + 10 (\text{Cu} + \text{Co})$ nicht unter 50, wobei die Symbole der Elemente den Gehalt der entsprechenden Elemente bedeuten. Das Material hat eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit in einer Umgebung, in der Metal Dusting stattfinden kann und kann deshalb für Ofenrohre, Rohrsysteme, Wärmetauscherrohre u. ä. in Petroleumraffinerien oder petrochemischen Anlagen verwendet werden und kann die Lebensdauer und die Sicherheit der Anlage merklich verbessern.

[0014] Die EP 0 508 058 A1 offenbart eine austenitische Nickel-Chrom-Eisen-Legierung, bestehend aus (in Gewichts-%) C 0,12 - 0,3 %, Cr 23 - 30 %, Fe 8 - 11 %, Al 1,8 - 2,4 %, Y 0,01 - 0,15 %, Ti 0,01 - 1,0 %, Nb 0,01 - 1,0 %, Zr 0,01 - 0,2 %, Mg 0,001 - 0,015 %, Ca 0,001 - 0,01 %, N max. 0,03 %, Si max. 0,5 %, Mn max. 0,25 %, P max. 0,02 %, S max. 0,01 %, Ni Rest, einschließlich unvermeidbarer erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

[0015] Die US 4,882,125 B1 offenbart eine hochchromhaltige Nickel-Legierung, die durch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Aufschwefelung und Oxidation bei Temperaturen größer 1093°C eine ausgezeichnete Kriechbeständigkeit von mehr als 200 h bei Temperaturen oberhalb von 983°C und einer Spannung von 2000 PSI, eine gute Zugfestigkeit und eine gute Dehnung, beides bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen gekennzeichnet ist, bestehend aus (in Gew.-%) 27 - 35 % Cr, 2,5 - 5 % Al, 2,5 - 6 % Fe, 0,5 - 2,5 % Nb, bis zu 0,1 % C, jeweils bis zu 1 % Ti und Zr, bis zu 0,05 % Ce, bis zu 0,05 % Y, bis zu 1 % Si, bis zu 1 % Mn und Ni Rest.

[0016] Die EP 0 549 286 B1 offenbart eine hochtemperaturbeständige Ni-Cr-Legierung, beinhaltend 55 - 65 % Ni, 19 - 25 % Cr 1 - 4,5 % Al, 0,045 - 0,3 % Y, 0,15 - 1 % Ti, 0,005 - 0,5 % C, 0,1 - 1,5 % Si, 0 - 1 % Mn und mindestens 0,005 %, mindestens eines der Elemente der Gruppe die Mg, Ca, Ce enthält, < 0,5 % in Summe Mg + Ca, < 1 % Ce, 0,0001 - 0,1 % B, 0 - 0,5 % Zr, 0,0001 - 0,2 % N, 0 - 10 % Co, 0 - 0,5 % Cu, 0 - 0,5 % Mo, 0 - 0,3 % Nb, 0 - 0,1 % V, 0 - 0,1 % W, Rest Eisen und Verunreinigungen.

[0017] Durch die DE 600 04 737 T2 ist eine hitzebeständige Nickelbasislegierung bekannt geworden, beinhaltend $\leq 0,1$ % C, $0,01 - 2$ % Si, ≤ 2 % Mn, $\leq 0,005$ % S, 10 - 25 % Cr, $2,1 - < 4,5$ % Al, $\leq 0,055$ % N, insgesamt 0,001 - 1 % mindestens eines der Elemente B, Zr, Hf, wobei die genannten Elemente in folgenden Gehalten vorhanden sein können: B $\leq 0,03$ %, Zr $\leq 0,2$ %, Hf $< 0,8$ %. Mo 0,01 - 15 %, W 0,01 - 9 %, wobei ein Gesamtgehalt Mo+W von 2,5 - 15 % gegeben sein kann, Ti 0 - 3 %, Mg 0 - 0,01 %, Ca 0 - 0,01 %, Fe 0 - 10 %, Nb 0 - 1 %, V 0 - 1 %, Y 0 - 0,1 %, La 0 - 0,1 %, Ce 0 - 0,01 %, Nd 0 - 0,1 %, Cu 0 - 5 %, Co 0 - 5 %, Rest Nickel. Für Mo und W muss die folgende Formel erfüllt sein:

$$2,5 \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 15 \quad (1)$$

[0018] Der US 5,997,809 ist eine Legierung für Hochtemperatureinsatzfälle zu entnehmen, beinhaltend 27 bis 35 % Chrom, 0 bis 7 % Eisen, 3 bis 4,4 % Aluminium, 0 bis 0,14 % Titan, 0,2 bis 3 % Niob, 0,12 bis 0,5 % Kohlenstoff, 0 bis 0,05 % Zirkon, 0,002 bis 0,05 % in Gesamtheit Cer + Yttrium, 0 bis 1 % Mangan, 0 bis 1 % Silizium, 0 bis 0,5 % Kalzium + Magnesium, 0 bis 0,1 % Bor, Rest Nickel sowie Verunreinigungen.

[0019] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, eine Nickel-Chrom-Aluminium-Legierung zu konzipieren, die bei ausreichend hohen Chrom- und Aluminium-Gehalten eine hervorragende Metal Dusting Beständigkeit gewährleistet, zugleich aber

- eine gute Phasenstabilität
- eine gute Verarbeitbarkeit
- eine gute Korrosionsbeständigkeit an Luft, ähnlich der von Alloy 602 CA (N06025)
- eine gute Warmfestigkeit / Kriechfestigkeit aufweist.

[0020] Nickel-Chrom-Aluminium -Legierung, mit (in Gew.-%) 24 bis 33 % Chrom, 1,8 bis < 3,0 % Aluminium, 0,10 bis < 2,5 % Eisen, 0,001 bis 0,50 % Silizium, 0,005 bis 2,0 % Mangan, 0,00 bis 0,60% Titan, jeweils 0,0002 bis 0,05 %

EP 2 855 723 B1

Magnesium und/oder Kalzium, 0,005 bis 0,12 % Kohlenstoff, 0,001 bis 0,050 % Stickstoff, 0,0001 - 0,020 % Sauerstoff, 0,001 bis 0,030 % Phosphor, max. 0,010 % Schwefel, max. 2,0 % Molybdän, max. 2,0 % Wolfram, wahlweise Nb 0,001 - < 0,50 %, des Weiteren optional enthaltend Y mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,20 %, La mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Cer mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Cer-Mischmetall mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Zr mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,20 %, B mit einem Gehalt von 0,0001 - 0,008 %, Co bis 5,0 %, Cu bis max. 0,5 %, max. 0,5 % V, Rest Nickel und den üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen, wobei die folgenden Beziehungen erfüllt sein müssen:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

und

$$\text{Fp} \leq 39,9 \text{ mit} \quad (3a)$$

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind, wobei bei Einsatz von Nb die Formel 4a um einen Term mit Nb ergänzt wird:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 1,26 \cdot \text{Nb} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4b)$$

und Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

[0021] Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

[0022] Der Spreizungsbereich für das Element Chrom liegt zwischen 24 und 33 %, wobei bevorzugte Bereiche wie folgt eingestellt werden können:

- > 25 - < 30 %
- 25 bis 33 %
- 26 bis 33 %
- 27 bis 32 %
- 27 bis 31 %
- 27 bis 30 %
- 27,5 bis 29,5 %
- 29 bis 31 %

[0023] Der Aluminiumgehalt liegt zwischen 1,8 und 4,0 %, wobei auch hier, je nach Einsatzbereich der Legierung, bevorzugte Aluminiumgehalte wie folgt gegeben eingestellt können:

- 1,8 bis 3,2 %
- 2,0 bis 3,2 %
- 2,0 bis <3,0 %
- 2,0 bis 2,8 %
- 2,2 bis 2,8 %
- 2,2 bis 2,6 %

- 2,4 bis 2,8 %
- 2,3 bis 2,7 %

[0024] Der Eisengehalt liegt zwischen 0,1 und 7,0 %, wobei, abhängig vom Anwendungsbereich, bevorzugte Gehalte innerhalb der folgenden Spreizungsbereiche eingestellt werden können:

- 0,1 - 4,0 %
- 0,1 - 3,0 %
- 0,1 - < 2,5 %
- 0,1 - 2,0 %
- 0,1 - 1,0 %

[0025] Der Siliziumgehalt liegt zwischen 0,001 und 0,50 %. Bevorzugt kann Si innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,20 %
- 0,001 - <0,10 %
- 0,001 - <0,05 %
- 0,010 - 0,20 %

[0026] Gleiches gilt für das Element Mangan, das mit 0,005 bis 2,0 % in der Legierung enthalten sein kann. Alternativ ist auch folgender Spreizungsbereich denkbar:

- 0,005 - 0,50 %
- 0,005 - 0,20 %
- 0,005 - 0,10 %
- 0,005 - <0,05 %
- 0,010 - 0,20 %

[0027] Der Titangehalt liegt zwischen 0,0 und 0,60 %. Bevorzugt kann Ti innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,60 %,
- 0,001 - 0,50 %
- 0,001 - 0,30 %
- 0,01 - 0,30 %
- 0,01 - 0,25 %

[0028] Auch Magnesium und/oder Kalzium ist in Gehalten 0,0002 bis 0,05 % enthalten. Bevorzugt besteht die Möglichkeit, diese Elemente wie folgt in der Legierung einzustellen:

- 0,0002 - 0,03 %
- 0,0002 - 0,02 %
- 0,0005 - 0,02 %

[0029] Die Legierung enthält 0,005 bis 0,12 % Kohlenstoff. Bevorzugt kann dieser innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,01 - 0,10 %
- 0,02-0,10%
- 0,03-0,10%

[0030] Dies gilt in gleicher Weise für das Element Stickstoff, dass in Gehalten zwischen 0,001 und 0,05 % enthalten ist. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 0,003 - 0,04 %

[0031] Die Legierung enthält des Weiteren Phosphor in Gehalten zwischen 0,001 und 0,030 %. Bevorzugte Gehalte

EP 2 855 723 B1

können wie folgt gegeben sein:

- 0,001 - 0,020 %

5 **[0032]** Die Legierung enthält des Weiteren Sauerstoff in Gehalten zwischen 0,0001 und 0,020 %, beinhaltet insbesondere 0,0001 bis 0,010 %.

[0033] Das Element Schwefel ist wie folgt in der Legierung gegeben:

- Schwefel max. 0,010 %

10 **[0034]** Molybdän und Wolfram sind einzeln oder in Kombination in der Legierung mit einem Gehalt von jeweils maximal 2,0 % enthalten. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- Mo max. 1,0 %
- W max. 1,0 %
- Mo max. < 0,50 %
- W max. < 0,50 %
- Mo max. < 0,05 %
- W max. < 0,05 %

20 **[0035]** Es muss die folgende Beziehung zwischen Cr und Al erfüllt sein, damit eine ausreichende Beständigkeit gegen Metal Disting gegeben ist:

25
$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

[0036] Wobei Cr und Al die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind. Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit

30
$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 29 \quad (2b)$$

35
$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 30 \quad (2c)$$

40
$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 31 \quad (2d)$$

[0037] Darüber hinaus muss die folgende Beziehung erfüllt sein, damit eine ausreichende Phasenstabilität gegeben ist:

45
$$F_p \leq 39,9 \text{ mit} \quad (3a)$$

$$F_p = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C}$$

50
$$(4a)$$

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0038] Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit:

55
$$F_p \leq 38,4 \quad (3b)$$

$F_p \leq 36,6$

(3c)

[0039] Wahlweise kann in der Legierung das Element Yttrium in Gehalten von 0,01 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann Y innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,01 - 0,15 %
- 0,01 - 0,10 %
- 0,01 - 0,08 %
- 0,01 - 0,05 %
- 0,01 - <0,045 %

[0040] Wahlweise kann in der Legierung das Element Lanthan in Gehalten von 0,001 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann La innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,05 %
- 0,01 - 0,05 %

[0041] Wahlweise kann in der Legierung das Element Ce in Gehalten von 0,001 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann Ce innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,05 %
- 0,01 - 0,05 %

[0042] Wahlweise kann bei gleichzeitiger Zugabe von Ce und La auch Cer-Mischmetall verwendet werden und zwar in Gehalten von 0,001 bis 0,20 %. Bevorzugt kann Cer-Mischmetall innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,05 %
- 0,01 - 0,05 %

[0043] Wahlweise kann in der Legierung das Element Nb in Gehalten von 0,0 bis 1,10 % eingestellt werden. Bevorzugt kann Nb innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - < 1,10 %
- 0,001 - <0,70 %
- 0,001 - <0,50 %
- 0,001 - 0,30 %
- 0,01 - 0,30 %
- 0,10 - 1,10 %
- 0,20 - 0,70 %
- 0,10 - 0,50 %

[0044] Ist Nb in der Legierung enthalten, so muss die Formel 4a wie folgt um einen Term mit Nb ergänzt werden:

$$F_p = Cr + 0,272 \cdot Fe + 2,36 \cdot Al + 2,22 \cdot Si + 2,48 \cdot Ti + 1,26 \cdot Nb + 0,374 \cdot Mo + 0,538 \cdot W - 11,8 \cdot C \quad (4b)$$

5

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

[0045] Bedarfsweise kann Zirkon in Gehalten zwischen 0,01 und 0,20 % eingesetzt werden. Bevorzugt kann Zr innerhalb des Spreizungsbereichs wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 10
- 0,01 - 0,15 %
 - 0,01 - <0,10 %
 - 0,01 - 0,07 %
 - 0,01 - 0,05 %

15 **[0046]** Wahlweise kann Zirkon auch ganz oder teilweise ersetzt werden durch

- 0,001 - 0,20 % Hafnium.

[0047] Wahlweise kann in der Legierung auch 0,001 bis 0,60 % Tantal enthalten sein.

20 **[0048]** Wahlweise kann das Elemente Bor wie folgt in der Legierung enthalten sein:

- 0,0001 - 0,008 %

[0049] Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 25
- 0,0005 - 0,008 %
 - 0,0005 - 0,004 %

[0050] Des Weiteren kann die Legierung zwischen 0,0 bis 5,0 % Kobalt enthalten, der darüber hinaus noch wie folgt eingeschränkt werden kann:

- 30
- 0,01 bis 5,0 %
 - 0,01 bis 2,0 %
 - 0,1 bis 2,0 %
- 35
- 0,01 bis 0,5 %

[0051] Des Weiteren kann in der Legierung maximal 0,5 % Cu enthalten sein.

[0052] Der Gehalt an Kupfer kann darüber hinaus wie folgt eingeschränkt werden:

- 40
- Cu max. <0,05 %
 - Cu max. <0,015 %.

[0053] Ist Cu in der Legierung enthalten, so muss die Formel 4a wie folgt um einen Term mit Cu ergänzt werden:

45

$$F_p = Cr + 0,272 \cdot Fe + 2,36 \cdot Al + 2,22 \cdot Si + 2,48 \cdot Ti + 0,477 \cdot Cu + 0,374 \cdot Mo + 0,538 \cdot W - 11,8 \cdot C \quad (4c)$$

50 wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Cu, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

[0054] Sind Nb und Cu in der Legierung enthalten, so muss die Formel 4a wie folgt um einen Term mit Nb und einen Term mit Cu ergänzt werden:

55

$$F_p = Cr + 0,272 \cdot Fe + 2,36 \cdot Al + 2,22 \cdot Si + 2,48 \cdot Ti + 1,26 \cdot Nb + 0,477 \cdot Cu + 0,374 \cdot Mo + 0,538 \cdot W - 11,8 \cdot C \quad (4d)$$

EP 2 855 723 B1

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Cu, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

[0055] Des Weiteren kann in der Legierung maximal 0,5 % Vanadium enthalten sein.

[0056] Schließlich können an Verunreinigungen noch die Elemente Blei, Zink und Zinn in Gehalten wie folgt gegeben sein:

Pb	max. 0,002 %
Zn	max. 0,002 %
Sn	max. 0,002 %.

[0057] Des Weiteren kann wahlweise die folgende Beziehung erfüllt sein, die eine besonders gute Verarbeitbarkeit beschreibt:

$$Fa \leq 60 \text{ mit} \quad (5a)$$

$$Fa = Cr + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6a)$$

wobei Cr, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0058] Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit:

$$Fa \leq 54 \quad (5b)$$

[0059] Ist Nb in der Legierung enthalten, so muss die Formel 6a wie folgt um einen Term mit Nb ergänzt werden:

$$Fa = Cr + 6,15 \cdot Nb + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6b)$$

wobei Cr, Nb, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0060] Des Weiteren kann wahlweise die folgende Beziehung erfüllt sein, die eine besonders gute Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit beschreibt:

$$Fk \geq 45 \text{ mit} \quad (7a)$$

$$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C \quad (8a)$$

wobei Cr, Ti, Al, Si und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0061] Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit:

$$Fk \geq 49 \quad (7b)$$

$$Fk \geq 53 \quad (7c)$$

[0062] Ist Nb und/ oder B in der Legierung enthalten, so muss die Formel 8a wie folgt um einen Term mit Nb und/oder B ergänzt werden:

$$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 34,3 \cdot Nb + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B \quad (8b)$$

wobei Cr, Ti, Nb, Al, Si, C und B die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0063] Die erfindungsgemäße Legierung wird bevorzugt offen erschmolzen, gefolgt von einer Behandlung in einer

VOD oder VLF Anlage. Aber auch ein Erschmelzen und Abgießen im Vakuum ist möglich. Danach wird die Legierung in Blöcken oder als Strangguss abgegossen. Ggf wird der Block dann bei Temperaturen zwischen 900°C und 1270°C für 0,1 h bis 70 h geglüht. Des Weiteren ist es möglich die Legierung zusätzlich mit ESU und/oder VAR umzuschmelzen. Danach wird die Legierung in die gewünschte Halbzeugform gebracht. Dafür wird ggf. bei Temperaturen zwischen 900°C und 1270°C für 0,1 h bis 70 h geglüht, danach warm umgeformt, ggf. mit Zwischenglühungen zwischen 900°C und 1270°C für 0,05 h bis 70 h. Die Oberfläche des Materials kann ggf. (auch mehrmals) zwischendurch und/oder am Ende zur Säuberung chemisch und/oder mechanisch abgetragen werden. Nach Ende der Warmformgebung kann ggf. eine Kaltformgebung mit Umformgraden bis zu 98% in die gewünschte Halbzeugform, ggf. mit Zwischenglühungen zwischen 700°C und 1250°C für 0,1 min bis 70 h, ggf. unter Schutzgas, wie z. B. Argon oder Wasserstoff, gefolgt von einer Abkühlung an Luft, in der bewegten Glühatmosphäre oder im Wasserbad erfolgen. Danach findet eine Lösungsglühung im Temperaturbereich von 700°C bis 1250°C für 0,1 min bis 70 h, ggf. unter Schutzgas, wie z. B. Argon oder Wasserstoff, gefolgt von einer Abkühlung an Luft, in der bewegten Glühatmosphäre oder im Wasserbad statt. Ggf. können zwischendurch und/oder nach der letzten Glühung chemische und/oder mechanische Reinigungen der Materialoberfläche erfolgen.

[0064] Die erfindungsgemäße Legierung lässt sich gut in den Produktformen Band, Blech, Stange Draht, längsnahtgeschweißtes Rohr und nahtloses Rohr herstellen und verwenden.

[0065] Diese Produktformen werden mit einer mittleren Korngröße von 5 µm bis 600 µm hergestellt. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 20 µm und 200 µm.

[0066] Die erfindungsgemäße Legierung soll bevorzugt in Bereichen eingesetzt werden, in denen aufkohlende Bedingungen vorherrschen, wie z. B. bei Bauteilen, insbesondere Rohren in der petrochemischen Industrie. Darüber hinaus ist sie auch für den Ofenbau geeignet.

Durchgeführte Tests:

[0067] Die auftretenden Phasen im Gleichgewicht wurden für die verschiedenen Legierungsvarianten mit dem Programm JMatPro von Thermotech berechnet. Als Datenbasis für die Berechnungen wurde die Datenbank TTN17 für Nickelbasislegierungen von Thermotech verwendet.

[0068] Die Umformbarkeit wird in einem Zugversuch nach DIN EN ISO 6892-1 bei Raumtemperatur bestimmt. Dabei werden die Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m und die Dehnung A bis zum Bruch bestimmt. Die Dehnung A wird an der gebrochenen Probe aus der Verlängerung der ursprünglichen Messstrecke L_0 bestimmt:

$$A = (L_U - L_0) / L_0 \cdot 100 \% = \Delta L / L_0 \cdot 100\%$$

Mit L_U = Messlänge nach dem Bruch.

[0069] Je nach Messlänge wird die Bruchdehnung mit Indizes versehen:

Z. B. ist für A_5 die Messlänge $L_0 = 5 \cdot d_0$ mit d_0 = Anfangsdurchmesser einer Rundprobe

[0070] Die Versuche wurden an Rundproben mit einem Durchmesser von 6 mm im Messbereich und einer Messlänge L_0 von 30 mm durchgeführt. Die Probennahme erfolgte quer zur Umformrichtung des Halbzeugs. Die Umformgeschwindigkeit betrug bei $R_{p0,2}$ 10 MPa/s und bei R_m $6,7 \cdot 10^{-3}$ 1/s (40%/min).

[0071] Die Größe der Dehnung A im Zugversuch bei Raumtemperatur kann als Maß für die Verformbarkeit genommen werden. Ein gut verarbeitbarer Werkstoff sollte eine Dehnung von mindestens 50 % haben.

[0072] Die Warmfestigkeit wird in einem Warmzugversuch nach DIN EN ISO 6892-2 bestimmt. Dabei werden die Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m und die Dehnung A bis zum Bruch analog zum Zugversuch bei Raumtemperatur (DIN EN ISO 6892-1) bestimmt.

[0073] Die Versuche wurden an Rundproben mit einem Durchmesser von 6 mm im Messbereich und einer Anfangsmesslänge L_0 von 30 mm durchgeführt. Die Probennahme erfolgte quer zur Umformrichtung des Halbzeugs. Die Umformgeschwindigkeit betrug bei $R_{p0,2}$ $8,33 \cdot 10^{-5}$ 1/s (0,5 %/min) und bei R_m $8,33 \cdot 10^{-4}$ 1/s (5 %/min).

[0074] Die jeweilige Probe wird bei Raumtemperatur in eine Zugprüfmaschine eingebaut und ohne Belastung mit einer Zugkraft auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Prüftemperatur wird die Probe ohne Belastung eine Stunde (600°C) bzw. zwei Stunden (700°C bis 1100°C) für einen Temperatúrausgleich gehalten. Danach wird die Probe mit einer Zugkraft so belastet, dass die gewünschten Dehngeschwindigkeiten eingehalten werden, und die Prüfung beginnt.

[0075] Die Kriechfestigkeit eines Werkstoffes verbessert sich mit zunehmender Warmfestigkeit. Deshalb wird die Warmfestigkeit auch zur Beurteilung der Kriechfestigkeit der verschiedenen Werkstoffe benutzt.

[0076] Die Korrosionsbeständigkeit bei höheren Temperaturen wurde in einem Oxidationstest bei 1000°C an Luft bestimmt, wobei der Versuch alle 96 Stunden unterbrochen und die Massenänderungen der Proben durch die Oxidation bestimmt wurde. Die Proben wurden bei dem Versuch in Keramiktiegel gestellt, so dass ggf. abplatzendes Oxid aufgefangen wurde und durch Wiegen des die Oxide enthaltenden Tiegels die Masse des abgeplatzten Oxids bestimmt werden kann. Die Summe der Masse des abgeplatzten Oxids und der Massenänderung der Proben entspricht der Bruttomassenänderung der Probe. Die spezifische Massenänderung ist die auf die Oberfläche der Proben bezogene Massenänderung. Diese werden im Folgenden m_{Netto} für die spezifische Netto-Massenänderung, m_{Brutto} für die spezifische Brutto-Massenänderung, m_{spall} für die spezifische Massenänderung der abgeplatzten Oxide bezeichnet. Die Versuche wurden an Proben mit ca. 5 mm Dicke durchgeführt. Es wurden von jeder Charge 3 Proben ausgelagert, die angegebenen Werte sind die Mittelwerte dieser 3 Proben.

Beschreibung der Eigenschaften

[0077] Die erfindungsgemäße Legierung soll neben einer hervorragenden MetalDusting Beständigkeit, zugleich die folgenden Eigenschaften haben:

- eine gute Phasenstabilität
- eine gute Verarbeitbarkeit
- eine gute Korrosionsbeständigkeit an Luft, ähnlich der von Alloy 602CA (N06025)
- eine gute Warmfestigkeit / Kriechfestigkeit

Phasenstabilität

[0078] Im System Nickel-Chrom-Aluminium-Eisen mit Zusätzen an Ti und/oder Nb können sich je nach Legierungsgehalten verschiedene versprödennde TCP-Phasen, wie z.B. die Laves-Phasen, Sigma-Phasen oder die μ -Phasen oder auch die versprödennden η -Phasen oder ε -Phasen bilden. (siehe z. B. Ralf Bürgel, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, Seite 370 - 374). Die Berechnung der Gleichgewichtsphasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur von z. B. die Charge 111389 für N06690 (siehe Tabelle 2 typische Zusammensetzungen) zeigen rechnerisch die Bildung von α -Chrom mit einem geringem Gehalt an Ni und/oder Fe (BCC Phase in Bild 2) unterhalb von 720 °C ($T_{s \text{ BCC}}$) in großen Mengenanteilen. Diese Phase bildet sich aber dadurch, dass sie analytisch vom Grundmaterial sehr verschieden ist, nur schwer. Ist allerdings die Bildungstemperatur $T_{s \text{ BCC}}$ dieser Phase sehr hoch, so kann sie durchaus auftreten, wie es z. B. in E. "Slevolden, J.Z. Albertsen. U. Fink, "Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), p. 15" für eine Variante von Alloy 693 (UNS 06693) beschrieben wird. Diese Phase ist spröde und führt zu einer unerwünschten Versprödung des Materials. Bild 3 und Bild 4 zeigen die Phasendiagramme der Alloy 693 Varianten (aus US 4,882,125 Table 1) Alloy 3 bzw. Alloy 10 aus Tabelle 2. Alloy 3 hat eine Bildungstemperatur $T_{s \text{ BCC}}$ von 1079 °C, Alloy 10 von 639 °C. In "E. Slevolden, J.Z. Albertsen. U. Fink, Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, "Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), p. 15" wird die genaue Analyse der Legierung bei der α -Chrom (BCC) auftritt nicht beschrieben. Es ist aber davon auszugehen, dass unter den in Tabelle 2 für Alloy 693 angeführten Beispielen, bei den Analysen, die rechnerisch die höchsten Bildungstemperaturen $T_{s \text{ BCC}}$ haben (wie z.B. Alloy 10) sich α -Chrom (BCC Phase) bilden kann. Bei einer korrigierten Analysen (mit reduzierter Bildungstemperatur $T_{s \text{ BCC}}$) wurde in "E. Slevolden, J.Z. Albertsen. U. Fink, Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), p. 15" α -Chrom dann nur noch in Oberflächennähe beobachtet. Um das Auftreten einer solchen versprödennden Phase zu vermeiden, sollte, bei der erfindungsgemäßen Legierungen die Bildungstemperatur $T_{s \text{ BCC}}$ kleiner gleich 939°C sein - der niedrigsten Bildungstemperatur $T_{s \text{ BCC}}$ unter den Beispielen für Alloy 693 in Tabelle 2 (aus US 4,882,125 Table 1).

[0079] Dies ist insbesondere der Fall, wenn die folgende Formel erfüllt ist:

$$F_p \leq 39,9 \text{ mit} \quad (3a)$$

$$F_p = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

Wobei Cr, Al, Fe, Si, Ti, Nb, Cu, Mo, W und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0080] Die Tabelle 2 mit den Legierungen nach dem Stand der Technik zeigt, dass F_p für Alloy 8, Alloy 3 und Alloy 2 $>39,9$ ist und für Alloy 10 gerade 39,9. Für alle anderen Legierungen mit $T_{s\text{ BCC}} < 939^\circ\text{C}$ ist $F_p \leq 39,9$.

Verarbeitbarkeit

[0081] Beispielhaft wird hier für die Verarbeitbarkeit die Umformbarkeit betrachtet.

[0082] Eine Legierung kann durch mehrere Mechanismen gehärtet werden, so dass sie eine hohe Warmfestigkeit bzw. Kriechbeständigkeit hat. So bewirkt die Zulegierung eines anderen Elements, je nach Element, eine mehr oder weniger große Erhöhung der Festigkeit (Mischkristallhärtung). Weitaus effektiver ist eine Erhöhung der Festigkeit durch feine Teilchen oder Ausscheidungen (Teilchenhärtung). Dies kann z. B. durch die γ' -Phase erfolgen, die sich bei Zugaben von Al und weiteren Elementen, wie z.B. Ti, zu einer Nickel-Legierung bilden oder durch Karbide, die sich durch Zugabe von Kohlenstoff zu einer Chrom-haltigen Nickel-Legierung bilden (siehe z. B. Ralf Bürgel, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, Seite 358 - 369).

[0083] Die Erhöhung des Gehaltes an die γ' -Phase bildenden Elemente, bzw. des C-Gehalts, erhöht zwar die Warmfestigkeit, beeinträchtigt aber zunehmend die Verformbarkeit, selbst im lösungsgeglühten Zustand.

[0084] Für einen sehr gut umformbaren Werkstoff werden Dehnungen A5 im Zugversuch bei Raumtemperatur von $\geq 50\%$, mindestens aber $\geq 45\%$ angestrebt.

[0085] Dies wird insbesondere erreicht, wenn zwischen den Karbid bildenden Elementen Cr, Nb, Ti und C die folgende Beziehung erfüllt ist:

$$Fa \leq 60 \text{ mit} \quad (5a)$$

$$Fa = Cr + 6,15 \cdot Nb + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6b)$$

wobei Cr, Nb, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit

[0086] Gleichzeitig soll die Dehngrenze, bzw. die Zugfestigkeit, bei, höheren Temperaturen mindestens die Werte von Alloy 601 erreichen (siehe Tabelle 4).

$$600^\circ\text{C: Dehngrenze } R_{p0,2} > 150 \text{ MPA; Zugfestigkeit } R_m > 500 \text{ MPA} \quad (9a, 9b)$$

$$800^\circ\text{C: Dehngrenze } R_{p0,2} > 130 \text{ MPA; Zugfestigkeit } R_m > 135 \text{ MPA} \quad (9c, 9d)$$

[0087] Wünschenswert wäre es, das die Dehngrenze bzw. die Zugfestigkeit in den Bereich von Alloy 602 CA liegt (siehe Tabelle 4). Es sollten mindestens 3 der 4 folgenden Relationen erfüllt sein:

$$600^\circ\text{C: Dehngrenze } R_{p0,2} > 230 \text{ MPA; Zugfestigkeit } R_m > 550 \text{ MPA} \quad (10a, 10b)$$

$$800^\circ\text{C: Dehngrenze } R_{p0,2} > 180 \text{ MPA; Zugfestigkeit } R_m > 190 \text{ MPA} \quad (10c, 10d)$$

[0088] Dies wird insbesondere erreicht, wenn die folgende Beziehung zwischen den hauptsächlich härtenden Elementen erfüllt ist:

$$Fk \geq 45 \text{ mit} \quad (7a)$$

$$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 34,3 \cdot Nb + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B \quad (8b)$$

wobei Cr, Ti, Nb, Al, Si, C und B die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0089] Korrosionsbeständigkeit:

Die erfindungsgemäße Legierung soll eine gute Korrosionsbeständigkeit an Luft, ähnlich der von Alloy 602CA (N06025), haben.

Beispiele:

Herstellung:

[0090] Die Tabellen 3a und 3 b zeigen die Analysen der im Labormaßstab erschmolzenen Chargen zusammen mit einigen zum Vergleich herangezogenen großtechnisch erschmolzenen Chargen nach dem Stand der Technik von Alloy 602CA (N06025), Alloy 690 (N06690), Alloy 601 (N06601). Die Chargen nach dem Stand der Technik sind mit einem T gekennzeichnet, die erfindungsgemäßen mit einem E. Die im Labormaßstab gekennzeichneten Chargen sind mit einem L gekennzeichnet, die großtechnisch erschmolzenen Chargen mit einem G.

[0091] Die Blöcke der im Labormaßstab im Vakuum erschmolzenen Legierungen in Tabelle 3a und b wurden zwischen 900°C und 1270°C für 8 h gegläht und mittels Warmwalzen und weiteren Zwischenglähungen zwischen 900°C und 1270°C für 0,1 bis 1 h an eine Enddicke von 13 mm bzw. 6 mm warmgewalzt. Die so erzeugten Bleche wurden zwischen 900°C und 1270°C für 1 h lösungsgeglüht. Aus diesen Blechen wurden die für die Messungen benötigten Proben hergestellt.

[0092] Bei den großtechnisch erschmolzenen Legierungen wurde aus der großtechnischen Fertigung von einem betrieblich gefertigten Blech mit passender Dicke ein Muster entnommen. Aus diesen Blechen wurden die für die Messungen benötigten Proben hergestellt.

[0093] Alle Legierungsvarianten hatten typischerweise eine Korngröße von 70 bis 300 µm.

[0094] Für die Beispielchargen in Tabelle 3a und b werden die folgenden Eigenschaften verglichen:

- Metal Disting Beständigkeit
- Phasenstabilität
- Umformbarkeit anhand des Zugversuches bei Raumtemperatur
- Warmfestigkeit / Kriechbeständigkeit mit Hilfe von Warmzugversuchen
- Korrosionsbeständigkeit mit Hilfe eines Oxidationstests

[0095] Bei den im Labormaßstab erschmolzenen Chargen 2297 bis 2308 und 250060 bis 250149, insbesondere aber bei den erfindungsgemäßen mit E gekennzeichneten Chargen (2301, 250129, 250132, 250133, 250134, 250137, 240138, 250147, 250148) ist die Formel (2a) $Al + Cr \geq 28$ erfüllt. Sie erfüllen damit die Forderung, die an die Metal Disting Beständigkeit gestellt worden ist.

[0096] Für die ausgewählte Legierungen nach dem Stand der Technik in Tabelle 2 und alle Laborchargen (Tabellen 3a und 3b) wurden deshalb die Phasendiagramme berechnet und die Bildungstemperatur T_{s_BCC} in die Tabelle 2 und 3a eingetragen. Für die Zusammensetzungen in den Tabellen 2 bzw. 3a und b wurde auch der Wert für Fp gemäß Formel 4a berechnet. Fp ist umso größer, je größer die Bildungstemperatur T_{s_BCC} ist. Alle Beispiele von N06693 mit einer höheren Bildungstemperatur T_{s_BCC} , als der von Alloy 10, haben ein $Fp > 39,9$. Die Forderung $Fp \leq 39,9$ (Formel 3a) ist also eine gutes Kriterium, um eine ausreichende Phasenstabilität bei einer Legierung zu erhalten. Alle Laborchargen in Tabelle 3a und b erfüllen das Kriterium $Fp \leq 39,9$.

[0097] In Tabelle 4 sind die Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m und die Dehnung A_5 für Raumtemperatur (RT) und für 600°C eingetragen, weiterhin die Zugfestigkeit R_m für 800°C. Außerdem sind die Werte für Fa und Fk eingetragen.

[0098] Die Beispielchargen 156817 und 160483 der Legierung nach dem Stand der Technik Alloy 602 CA haben in Tabelle 4 eine vergleichsweise kleine Dehnung A_5 bei Raumtemperatur von 36 bzw. 42 %, die unterhalb der Anforderungen für eine gute Umformbarkeit liegen. Fa ist > 60 und damit oberhalb des Bereichs, der eine gute Umformbarkeit kennzeichnet. Alle erfindungsgemäßen Legierungen (E) zeigen eine Dehnung > 50 %. Sie erfüllen damit die Anforderungen. Fa ist für alle erfindungsgemäßen Legierungen < 60 . Sie befinden sich damit in dem Bereich einer guten Umformbarkeit. Die Dehnung ist besonders hoch, wenn Fa vergleichsweise klein ist.

[0099] Die Beispielcharge 156658 der Legierung nach dem Stand der Technik Alloy 601 in Tabelle 4 ist ein Beispiel für die Mindestanforderungen an Dehngrenze und Zugfestigkeit bei 600°C bzw. 800°C, die Beispielchargen 156817 und 160483 der Legierung nach dem Stand der Technik Alloy 602 CA sind dagegen Beispiele für sehr guten Werte von Dehngrenze und Zugfestigkeit bei 600°C bzw. 800°C. Alloy 601 repräsentiert einen Werkstoff, der die Mindestanforderungen an Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit zeigt, die in den Relationen 9a bis 9d beschrieben werden, Alloy 602 CA einen Werkstoff, der eine ausgezeichnete Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit zeigt, die in den Relationen 10a bis 10d beschreiben werden. Der Wert für Fk ist für beide Legierungen deutlich größer 45 und für Alloy 602 CA zusätzlich

noch deutlich höher als der Wert von Alloy 601, was die erhöhten Festigkeitswerte von Alloy 602 CA widerspiegelt. Die erfindungsgemäßen Legierungen (E) zeigen alle eine Dehngrenze und Zugfestigkeit bei 600°C bzw. 800°C im Bereich oder deutlich oberhalb der von Alloy 601, haben also die Relationen 9a bis 9d erfüllt. Sie liegen im Bereich der Werte von Alloy 602 CA und erfüllen auch die wünschenswerten Anforderungen, also 3 der 4 Relationen 10a bis 10d. Auch Fk ist für alle erfindungsgemäßen Legierungen in den Beispielen in Tabelle 4 größer 45, ja sogar meisten größer 54 und damit in dem Bereich, der durch eine gute Warmfestigkeit bzw. Kriechbeständigkeit gekennzeichnet ist. Unter den nicht erfindungsgemäßen Laborchargen sind die Chargen 2297 und 2300 ein Beispiel, dass die Relationen 9a bis 9d nicht erfüllt werden und auch ein $F_k < 45$ gegeben ist.

[0100] Tabelle 5 zeigt die spezifischen Massenänderungen nach einem Oxidationsversuch bei 1100°C an Luft nach 11 Zyklen von 96 h, also insgesamt 1056 h. Angegeben ist in der Tabelle 5 die spezifische Brutto-Massenänderung, die spezifische Netto-Massenänderung und die spezifische Massenänderung der abgeplatzten Oxide nach 1056 h. Die Beispielchargen der Legierungen nach dem Stand der Technik Alloy 601 und Alloy 690 zeigten eine deutlich höhere Brutto Massenänderung als Alloy 602 CA, wobei die von Alloy 601 noch mal deutlich größer ist als die von Alloy 690. Beide bilden eine Chromoxidschicht, die schneller wächst als eine Aluminiumoxidschicht. Alloy 601 enthält noch ca. 1,3 % Al. Dieser Gehalt ist zu gering, um schon eine, wenn auch nur teilweise geschlossene Aluminiumoxidschicht zu bilden, weshalb das Aluminium im Innern des metallischen Materials unterhalb der Oxidschicht oxidiert (innere Oxidation), was eine im Vergleich zum Alloy 690 erhöhte Massenzunahme bewirkt. Alloy 602 CA hat ca. 2,3 % Aluminium. Damit kann sich bei dieser Legierung unterhalb der Chromoxidschicht eine zumindest teilweise geschlossene Aluminiumoxidschicht bilden. Dies reduziert das Wachstum der Oxidschicht merklich und damit auch die spezifische Massenzunahme. Alle erfindungsgemäßen Legierungen (E) enthalten mindestens 2 % Aluminium und haben damit eine ähnlich geringe bzw. geringere Brutto-Massenzunahme, als Alloy 602 CA. Auch zeigen alle erfindungsgemäßen Legierungen, ähnlich der Beispielchargen von Alloy 602 CA, Abplatzungen im Bereich der Messgenauigkeit, während Alloy 601 und Alloy 690 große Abplatzungen zeigen.

[0101] Die beanspruchten Grenzen für die erfindungsgemäße Legierung "E" lassen sich daher im Einzelnen wie folgt begründen:

Zu geringe Cr-Gehalte bedeuten, dass die Cr-Konzentration an der Grenzfläche Oxid-Metall beim Einsatz der Legierung in einer korrosiven Atmosphäre sehr schnell unter die kritische Grenze sinkt, so dass sich bei einer Beschädigung der Oxidschicht keine geschlossene reine Chromoxidschicht mehr bilden kann, sondern sich auch andere weniger schützende Oxide bilden können. Deshalb ist 24 % Cr die untere Grenze für Chrom. Zu hohe Cr-Gehalte verschlechtern die Phasenstabilität der Legierung insbesondere bei den hohen Aluminiumgehalten von $\geq 1,8$ %. Deshalb ist 33 % Cr als obere Grenze anzusehen.

[0102] Die Bildung einer Aluminiumoxidschicht unterhalb der Chromoxidschicht verringert die Oxidationsrate. Unterhalb von 1,8 % Al ist die sich bildende Aluminiumoxidschicht zu lückenhaft, um ihre Wirkung voll zu entfalten. Zu hohe Al-Gehalte beeinträchtigen die Verarbeitbarkeit der Legierung. Deshalb bildet ein Al-Gehalt von 4,0 % die obere Grenze.

[0103] Die Kosten für die Legierung steigen mit der Reduzierung des Eisen-Gehalts. Unterhalb von 0,1 % steigen die Kosten überproportional, da spezielles Vormaterial eingesetzt werden muss. Deshalb ist 0,1 % Fe aus Kostengründen als untere Grenze anzusehen. Mit Erhöhung des Eisengehalts verringert sich die Phasenstabilität (Bildung von versprödhenden Phasen), insbesondere bei hohen Chrom- und Aluminiumgehalten. Deshalb ist 7 % Fe eine sinnvolle obere Grenze, um die Phasenstabilität der erfindungsgemäßen Legierung sicher zu stellen.

[0104] Si wird bei der Herstellung der Legierung benötigt. Es ist deshalb ein Mindestgehalt von 0,001 % notwendig. Zu hohe Gehalte wiederum beeinträchtigen die Verarbeitbarkeit und die Phasenstabilität, insbesondere bei hohen Aluminium- und Chromgehalten. Der Si-Gehalt ist deshalb auf 0,50 % beschränkt.

[0105] Es ist ein Mindestgehalt von 0,005 % Mn zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit notwendig. Mangan wird auf 2,0 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0106] Titan steigert die Hochtemperaturfestigkeit. Ab 0,60 % kann das Oxidationsverhalten verschlechtert werden, weshalb 0,60 % der Maximalwert ist.

[0107] Schon sehr geringe Mg- und/oder Ca-Gehalte verbessern die Verarbeitung durch das Abbinden von Schwefel, wodurch das Auftreten von niedrig schmelzenden NiS-Eutektika vermieden wird. Für Mg und oder Ca ist deshalb ein Mindestgehalt von 0,0002 % erforderlich. Bei zu hohen Gehalten können intermetallische Ni-Mg-Phasen bzw. Ni-Ca-Phasen auftreten, die die Verarbeitbarkeit wieder deutlich verschlechtern. Der Mg- und/oder Ca-Gehalt wird deshalb auf maximal 0,05 % begrenzt.

[0108] Es ist ein Mindestgehalt von 0,005 % C für eine gute Kriechbeständigkeit notwendig. C wird auf maximal 0,12 % begrenzt, da dieses Element ab diesem Gehalt die Verarbeitbarkeit durch die übermäßige Bildung von Primärkarbiden reduziert.

[0109] Es ist ein Mindestgehalt von 0,001 % N erforderlich, wodurch die Verarbeitbarkeit des Werkstoffs verbessert wird. N wird auf maximal 0,05 % begrenzt, da dieses Element durch Bildung von groben Karbonitriden die Verarbeitbarkeit

reduziert. Der Sauerstoffgehalt muss $\leq 0,020$ % sein, um die Herstellbarkeit der Legierung zu gewährleisten. Ein zu geringer Sauerstoff-Gehalt erhöht die Kosten. Der Sauerstoff-Gehalt ist deshalb $\geq 0,0001$ %.

[0110] Der Gehalt an Phosphor sollte kleiner gleich 0,030 % sein, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Ein zu geringer P-Gehalt erhöht die Kosten. Der P-Gehalt ist deshalb $\geq 0,001$ %.

[0111] Die Gehalte an Schwefel sollten so gering wie möglich eingestellt werden, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Es werden deshalb max. 0,010 % S festgelegt,

[0112] Molybdän wird auf max. 2,0 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0113] Wolfram wird auf max. 2,0 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit ebenfalls reduziert.

[0114] Es müssen die folgende Beziehung zwischen Cr und Al erfüllt sein, damit eine ausreichende Beständigkeit gegen Metal Dusting gegeben ist:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

wobei Cr und Al die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind. Nur dann ist der Gehalt an oxidbildenden Elementen hoch genug, um eine ausreichende Metal Dusting Beständig zu gewährleisten.

[0115] Darüber hinaus muss die folgende Beziehung erfüllt sein, damit eine ausreichende Phasenstabilität gegeben ist:

$$\text{Fp} \leq 39,9 \text{ mit} \quad (3a)$$

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C}$$

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind. Die Grenzen für Fp und die mögliche Einbeziehung weiterer Elemente wurden im vorangegangenen Text ausführlich begründet.

[0116] Bedarfsweise kann mit Zusätzen von sauerstoffaffinen Elementen die Oxidationsbeständigkeit weiter verbessert werden. Sie tun dies, indem sie in die Oxidschicht mit eingebaut werden und dort auf den Korngrenzen die Diffusionswege des Sauerstoffs blockieren.

[0117] Es ist ein Mindestgehalt von 0,01 % Y notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Y zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

[0118] Es ist ein Mindestgehalt von 0,001 % La notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des La zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

[0119] Es ist ein Mindestgehalt von 0,001 % Ce notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Ce zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

[0120] Es ist ein Mindestgehalt von 0,001 % Cer Mischmetall notwendig, um die die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Cer Mischmetalls zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

[0121] Bedarfsweise kann Niob zugefügt werden, da auch Niob die Hochtemperaturfestigkeit steigert. Höhere Gehalte erhöhen die Kosten sehr stark. Die Obergrenze wird deshalb auf 1,10 % festgesetzt.

[0122] Bedarfsweise kann die Legierung auch Tantal enthalten, da auch Tantal die Hochtemperaturfestigkeit steigert. Höhere Gehalte erhöhen die Kosten sehr stark.

[0123] Die Obergrenze wird deshalb auf 0,60 % festgesetzt. Es ist ein Mindestgehalt von 0,001 % erforderlich, um einen Wirkung zu erzielen.

[0124] Bedarfsweise kann die Legierung auch Zr erhalten. Es ist ein Mindestgehalt von 0,01 % Zr notwendig, um die die Hochtemperaturfestigkeit und die Oxidationsbeständigkeit steigernde Wirkung des Zr zu erhalten. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % Zr gelegt.

[0125] Zr kann bedarfsweise ganz oder teilweise durch Hf ersetzt werden, da auch dieses Element, wie das Zr, die Hochtemperaturfestigkeit und die Oxidationsbeständigkeit steigert. Das Ersetzen ist ab Gehalten von 0,001 % möglich. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % Hf gelegt.

[0126] Bedarfsweise kann der Legierung Bor zugesetzt werden, da Bor die Kriechbeständigkeit verbessert. Deshalb sollte ein Gehalt von mindestens 0,0001 % vorhanden sein. Gleichzeitig verschlechtert dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit. Es werden deshalb max. 0,008 % Bor festgelegt.

[0127] Kobalt kann in dieser Legierung bis zu 5,0 % enthalten sein. Höhere Gehalte reduzieren die Oxidationsbeständigkeit merklich.

[0128] Kupfer wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0129] Vanadium wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit ebenfalls reduziert.

[0130] Pb wird auf max. 0,002 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert. Das Gleiche gilt für Zn und Sn.

[0131] Des Weiteren kann wahlweise die folgende Beziehung karbidbildender Elemente Cr, Ti und C erfüllt sein, die eine besonders gute Verarbeitbarkeit beschreibt:

$$Fa \leq 60 \text{ mit} \quad (5a)$$

$$Fa = Cr + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6a)$$

wobei Cr, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind. Die Grenzen für Fa und die mögliche Einbeziehung weiterer Elemente wurden im vorangegangenen Text ausführlich begründet.

[0132] Des Weiteren kann wahlweise die folgende Beziehung bezüglich die Festigkeit steigernden Elementen erfüllt sein, die eine besonders gute Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit beschreibt:

$$Fk \geq 45 \text{ mit} \quad (7a)$$

$$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C \quad (8a)$$

wobei Cr, Ti, Al, Si und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind. Die Grenzen für Fa und die mögliche Einbeziehung weiterer Elemente wurden im vorangegangenen Text ausführlich begründet.

Tabelle 1: Legierungen nach ASTM B 168-11 Alle Angaben in Masse-%,

Legierung	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Fe	Mn	Al	C	Cu	Si	S	Ti	P	Zr	Y	B	N	Ce
Alloy 600 - N06600	72,0 min	14,0- 17,0				6,0- 10,0	1,0 max		0,15 max	0,5 max	0,5 max	0,015 max							
Alloy 601 - N06601	58,0- 63,0	21,0- 25,0				Rest	1,0 max	1,0- 1,7	0,10 max	0,5 max	0,5 max	0,015 max							
Alloy 617 - N06617	44,5 min	20,0- 24,0	10,0- 15,0	8,0- 10,0		3,0 max	1,0 max	0,8- 1,5	0,05- 0,15	1,0 max	0,5 max	0,015 max	0,6 max				0,006 max		
Alloy 690 - N06690	58,0 min	27,0- 31,0				7,0- 11,0	0,5 max		0,05 max	0,5 max	1,0 max	0,015 max							
Alloy 693 - N06693	Rest	27,0- 31,0			0,5- 2,5	2,5- 6,0	1,0 max	2,5- 4,0	0,15 max	0,5 max	0,5 max	0,01 max	1,0 max						
Alloy 602CA - N06025	Rest	24,0- 26,0				8,0- 11,0	0,15 max	1,8- 2,4	0,15- 0,25	0,1 max	0,5 max	0,010 max	0,1- 0,2	0,020 max	0,01- 0,10	0,05- 0,12			
Alloy 45 - N06045	45 min	26,0- 29,0				21,0- 25,0	1,0 max		0,05- 0,12	0,3 max	2,5- 3,0	0,010 max		0,020 max				0,03- 0,09	
Alloy 603 - N06603	Rest	24,0- 26,0				8,0- 11,0	0,15 max	2,4- 3,0	0,20- 0,40	0,50 max	0,5 max	0,010 max	0,01- 0,25	0,020 max	0,01- 0,10	0,01- 0,15			
Alloy 696 - N06696	Rest	28,0- 32,0		1,0- 3,0		2,0- 6,0	1,0 max		0,15 max	1,5-3,0	1,0- 2,5	0,010 max	1,0 max						

Tabelle 2: Typische Zusammensetzungen von einigen Legierungen nach ASTM B 168-11 (Stand der Technik). Alle Angaben in Masse-%

*) Legierungszusammensetzung aus Patent US 4,882,125 Table 1

Legierung	Charge	C	S	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	P	Al	Zr	Y	B	T _s BCC in °C	Cr + Al	Fp
Alloy 600 N06600	164310	0,07	0,002	15,75	73,77	0,28	0,32		0,2		0,01	9,42	0,009	0,16			0,001		15,9	19,1
Alloy 601 N06601	156656	0,053	0,0016	22,95	59,58	0,72	0,24		0,47		0,04	14,4	0,008	1,34	0,015	0	0,001	669	24,3	31,2
Alloy 690 N06690	111389	0,022	0,002	28,45	61,95	0,12	0,32		0,29		0,01	8,45	0,005	0,31		0	0	720	28,8	32,7
Alloy 693 N06693	Alloy 10 *)	0,015	≤0,01	29,42	60,55	0,014	0,075		0,02	1,04	0,03	5,57		3,2			0,002	939	32,6	39,9
Alloy 693 N06693	Alloy 8 *)	0,007	≤0,01	30,00	60,34	0,11	0,38		0,23	1,13	0,03	4,63		3,08			0,002	979	33,1	41,3
Alloy 693 N06693	Alloy 3 *)	0,009	≤0,01	30,02	57,79	0,01	0,14		0,02	2,04	0,03	5,57		4,3			0,002	1079	34,3	44,5
Alloy 693 N06693	Alloy 2 *)	0,006	≤0,01	30,01	60,01	0,12	0,14		0,01	0,54	0,03	5,80		3,27			0,002	948	33,3	40,3
Alloy 602 N06025	163968	0,170	≤0,01	25,39	62,12	0,07	0,07		0,13		0,01	9,47	0,008	2,25	0,08	0,08	0,005	690	27,6	31,8
Alloy 603 N06603	52475	0,225	0,002	25,20	61,6	0,09	0,03		0,16	0,01	0,01	9,6	0,007	2,78	0,07	0,08	0,003	707	28,0	32,2
Alloy 696 N06696	UNS Mitte	0,080	≤0,01	30,00	61,20	0,1	1,5	2	0,1		2	3						792	30,0	35,1

Tabelle 3a: Zusammensetzung der Laborchargen, Teil 1. Alle Angaben in Masse-% (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)

	Name	Chg	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	Al	W	T _s BCC in °C	Cr+Al	Fp
T G	Alloy 602 CA	156817	0,171	0,036	25,2	62,1	0,06	0,07	0,01	0,17	<0,01	0,01	9,6	2,36	-	683	27,6	31,9
T G	Alloy 602 CA	160483	0,172	0,025	25,7	62,0	0,06	0,05	0,02	0,14	0,01	0,01	9,4	2,17	--	683	27,8	31,8
T G	Alloy 601	156656	0,053	0,018	23,0	59,6	0,72	0,24	0,04	0,47	0,01	0,04	14,4	1,34	0,01	669	24,3	31,2
T G	Alloy 690	80116	0,010	0,025	27,8	62,8	0,18	0,15	0,01	0,31	<0,01	0,01	8,5	0,14	-	683	27,9	31,4
T G	Alloy 690	111389	0,022	0,024	28,5	62,0	0,12	0,32	<0,01	0,29	0,01	0,01	8,5	0,31	-	720	28,8	32,7
L	Cr30Al1La	2297	0,018	0,023	29,9	68,0	0,25	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,56	1,04	<0,01	737	30,9	32,5
L	Cr30Al1LaT	2300	0,019	0,021	30,2	67,5	0,25	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,54	1,3	<0,01	737	31,5	33,3
L	Cr30Al1TiLa	2298	0,018	0,022	29,9	67,5	0,25	0,08	<0,01	0,3	<0,01	<0,01	0,55	1,28	<0,01	759	31,2	33,8
L	Cr30Al1TiNbLa	2308	0,017	0,028	30,1	67,1	0,25	0,08	<0,01	0,31	0,28	<0,01	0,53	1,25	0,01	772	31,4	34,3
L	Cr30Al1CLaTi	2299	0,060	0,021	30,1	67,6	0,25	0,09	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,54	1,25	0,01	730	31,3	32,7
L	Cr30Al1CLa	2302	0,049	0,02	30,1	67,1	0,26	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,57	1,65	<0,01	730	31,8	33,8
E L	Cr30Al2La	2301	0,015	0,021	30,2	66,6	0,25	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,54	2,25	<0,01	809	32,4	35,6
L	Cr30Al1Ti	250060	0,017	0,027	29,6	67,9	0,24	0,11	<0,01	0,31	<0,01	<0,01	0,54	1,16	0,01	759	30,8	33,3
L	Cr30Al1Ti	250063	0,017	0,024	29,9	67,4	0,25	0,10	<0,01	0,31	<0,01	<0,01	0,53	1,39	<0,01	759	31,3	34,2
L	Cr30Al1TiNb	250066	0,016	0,022	29,9	67,1	0,24	0,09	<0,01	0,31	0,31	<0,01	0,50	1,42	0,01	772	31,3	34,6
L	Cr30Al1TiNb	250065	0,017	0,025	30,3	67,1	0,24	0,10	0,01	0,3	0,31	<0,01	0,05	1,41	0,01	768	31,7	34,8
L	Cr30Al1TiNbZr	250067	0,019	0,020	29,7	67,2	0,25	0,10	0,02	0,31	0,31	<0,01	0,53	1,47	0,01	776	31,1	34,4
L	Cr30Al1TiNb	250068	0,017	0,024	29,8	66,6	0,25	0,09	0,01	0,31	0,88	<0,01	0,53	1,43	0,02	799	31,2	35,2
E L	Cr28Al2	250129	0,018	0,025	28,2	68,3	0,25	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,57	2,51	<0,01	740	30,7	34,3
E L	Cr28Al2Y	250130	0,022	0,022	28,1	68,6	0,25	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,51	2,61	<0,01	766	30,7	34,3
E L	Cr28Al2YC1	250132	0,059	0,022	28,3	68,2	0,27	0,06	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,60	2,61	0,02	762	30,9	34,1
E L	Cr28Al2Nb.5C1	250133	0,047	0,022	28,3	67,7	0,25	0,06	0,01	<0,01	0,50	0,02	0,52	2,76	0,02	800	31,1	35,2
E L	Cr28Al2Nb.5C1	250148	0,049	0,019	27,9	67,9	0,26	0,07	<0,01	<0,01	0,56	0,03	0,48	2,62	0,01	779	30,5	34,5
E L	Cr28Al2Nb1C1	250134	0,048	0,026	28,2	67,1	0,26	0,09	0,02	<0,01	1,06	0,03	0,48	2,84	0,02	830	31,1	36,1
E L	Cr28Al2Nb1C1	250147	0,045	0,017	28,4	67,5	0,27	0,07	0,02	<0,01	0,90	0,02	0,43	2,15	0,02	774	30,5	34,3
E L	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	0,054	0,020	27,9	67,2	0,27	0,06	0,01	<0,01	1,04	0,03	0,45	2,64	<0,01	800	30,6	35,1
E L	Cr28Al2TiC1	250137	0,063	0,024	28,2	67,7	0,27	0,09	<0,01	0,15	<0,01	0,03	0,5	2,88	<0,01	788	31,0	34,9
E L	Cr28Al2TiC1	250138	0,053	0,018	28,3	68,4	0,27	0,05	<0,01	0,16	<0,01	0,03	0,45	2,62	0,01	774	30,9	34,5

Tabelle 3b: Zusammensetzung der Laborchargen, Teil 2. Alle Angaben in Masse-% (Für alle Legierungen gilt: Pb: max. 0,002 %,Zn: max. 0,002 %,Sn: max. 0,002 %) (Bedeutung von T, E, G, L, siehe Tabelle 3a)

	Name	Chg	S	P	Mg	Ca	V	Zr	Co	Y	La ₋	B	Hf	Ta	Ce	O
T	G Alloy602CA	156817	0,002	0,005	0,004	0,001	0,03	0,08	0,05	0,060	-	0,003	-	-	-	0,001
T	G Alloy602CA	160483	<0,002	0,007	0,010	0,002	-	0,09	0,04	0,070	-	0,003	-	-	-	0,001
T	G Alloy601	156656	0,002	0,008	0,012	<0,01	0,03	0,015	0,04	-	-	0,001	-	-	-	0,0001
T	G Alloy690	80116	0,002	0,006	0,030	0,0009	-	<0,002	0,02	-	-	0,002	-	-	-	0,0005
T	G Alloy690	111389	0,002	0,005	<0,001	0,0005	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	0,001
	L Cr30Al1La	2297	0,004	0,003	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	-	<0,001	0,062	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
	L Cr30Al1LaT	2300	0,003	0,002	0,014	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,051	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
	L Cr30Al1TiLa	2298	0,004	0,002	0,016	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,058	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
	L Cr30Al1TiNbLa	2308	0,002	0,002	0,014	<0,01	<0,01	<0,002	-	<0,001	0,093	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
	L Cr30Al1CLaTi	2299	0,003	0,002	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,064	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
	L Cr30Al1CLa	2302	0,003	0,002	0,013	<0,01	<0,01	<0,002	0,001	<0,001	0,057	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
E	L Cr30Al2La	2301	0,003	0,002	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,058	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
	L Cr30Al1Ti	250060	0,003	0,002	0,009	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
	L Cr30Al1Ti	250063	0,003	0,003	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
	L Cr30Al1TiNb	250066	0,002	0,002	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,004
	L Cr30Al1TiNb	250065	0,002	0,002	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,005
	L Cr30Al1TiNbZr	250067	0,003	0,002	0,010	<0,01	<0,01	0,069	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
	L Cr30Al1TiNb	250068	0,002	<0,002	0,010	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,004
E	L Cr28Al2	250129	0,004	0,003	0,011	0,0002	<0,01	<0,002	-	-	-	<0,0005	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Y	250130	0,003	0,003	0,013	<0,0002	<0,01	<0,002	-	0,063	-	<0,0005	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2YC1	250132	0,003	0,004	0,009	0,0012	0,01	0,003	<0,01	0,07	-	0,001	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Nb.5C1	250133	0,005	0,003	0,009	0,0012	<0,01	0,004	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Nb.5C1	250148	0,004	0,004	0,010	0,0005	0,01	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	0,003
E	L Cr28Al2Nb1C1	250134	0,006	0,002	0,009	0,0009	<0,01	0,006	0,01	0,01	-	<0,0005	-	-	-	0,003
E	L Cr28Al2Nb1C1	250147	0,002	0,002	0,010	0,0005	<0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,0012	-	-	-	0,001

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(fortgesetzt)

	Name	Chg	S	P	Mg	Ca	V	Zr	Co	Y	La ₂ O ₃	B	Hf	Ta	Ce	O
E L	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	0,004	0,005	0,013	<0,0005	<0,01	0,006	<0,01	0,08	-	0,0012	-	-	-	0,002
E L	Cr28Al2TiC1	250137	0,005	0,004	0,008	0,0002	<0,01	0,004	<0,01	<0,01	-	0,0012	-	-	-	0,001
E L	Cr28Al2TiC1	250138	0,005	0,004	0,010	0,0002	<0,01	0,003	0,01	<0,01	-	0,0012	-	-	-	0,004

Tabelle 4: Ergebnisse der Zugversuche bei Raumtemperatur (RT), 600 °C und 800 °C. Die Umformgeschwindigkeit betrug bei $R_{p0,2}$ 8,33 10^{-5} 1/s (0,5%/min) und bei R_m 8,33 10^{-4} 1/s (5%/min); KG = Korngröße.

	Name	Chg	KG in μm	$R_{p0,2}$ in MPa RT	R_m in MPa RT	A_5 in % RT	$R_{p0,2}$ in MPa 600 °C	R_m in MPa 600 °C	A_5 in % 600 °C	$R_{p0,2}$ in MPa 800 °C	R_m in MPa 800 °C	Fa	Fk
T	Alloy 602 CA	156817	76	292	699	36	256	578	41	186	198	63,0	76,9
T	Alloy 602 CA	160483	76	340	721	42	254	699	69	186	197	62,2	79,6
T	Alloy 601	156656	136	238	645	53	154	509	54	133	136	43,3	56,3
T	Alloy 690	80116	92	279	641	56	195	469	48	135	154	36,2	41,6
T	Alloy 690	111389	72	285	630	50	188	465	51	-	-	36,8	43,6
	Cr30Al1La	2297	233	221	637	67	131	460	61	134	167	33,5	43,4
	Cr30Al1LaT	2300	205	229	650	71	131	469	65	132	160	33,9	46,3
	Cr30Al1TiLa	2298	94	351	704	59	228	490	31	149	161	39,7	51,5
	Cr30Al1TiNbLa	2308	90	288	683	55	200	508	39	174	181	41,6	61,0
	Cr30Al1CLaTi	2299	253	258	661	62	212	475	59	181	185	42,3	50,0
	Cr30Al1CLa	2302	212	353	673	59	233	480	59	189	194	40,0	52,9
E	Cr30Al2La	2301	155	375	716	66	298	504	49	275	277	33,2	55,6
	Cr30Al1Ti	250060	114	252	662	67	183	509	62	143	154	39,3	50,4
	Cr30Al1Ti	250063	118	252	659	70	178	510	57	148	152	39,6	52,9
	Cr30Al1TiNb	250066	121	240	666	67	186	498	66	245	255	41,4	63,6
	Cr30Al1TiNb	250065	132	285	685	61	213	521	58	264	265	41,8	64,0
	Cr30Al1TiNbZr	250067	112	287	692	67	227	532	65	280	280	41,6	64,2
	Cr30Al1TiNb	250068	174	261	666	69	205	498	65	297	336	44,9	83,2
E	Cr28Al2	250129	269	334	674	66	-	-	-	191	224	31,8	56,8
E	Cr28Al2Y	250130	167	322	693	63	252	522	53	220	244	32,6	57,9
E	Cr28Al2YC1	250132	189	301	669	65	-	-	-	226	226	40,2	64,0
E	Cr28Al2Nb.5C1	250133	351	399	725	57	334	522	33	285	353	40,8	78,9
E	Cr28Al2Nb.5C1	250148	365	353	704	60	284	523	58	259	344	41,2	79,5

(fortgesetzt)

	Name	Chg	KG in μm	$R_{p0,2}$ in MPa RT	R_m in MPa RT	A_5 in % RT	$R_{p0,2}$ in MPa 600°C	R_m in MPa 600°C	A_5 in % 600°C	$R_{p0,2}$ in MPa 800°C	R_m in MPa 800°C	Fa	Fk
E	Cr28Al2Nb1C1	250134	384	448	794	59	410	579	28	343	377	44,4	99,4
E	Cr28Al2Nb1 C1	250147	350	372	731	57	306	547	49	309	384	43,0	89,1
E	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	298	415	784	53	339	528	27	340	400	45,1	99,2
E	Cr28Al2TiC1	250137	142	379	745	59	327	542	29	311	314	44,0	70,4
E	Cr28Al2TiC1	250138	224	348	705	61	278	510	46	247	296	42,2	66,5

Tabelle 5: Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 1000 °C an Luft nach 1056 h.

	Name	Chg	Versuch Nr	m _{brutto} in g/m ²	m _{netto} in g/m ²	u _{um} _{spall} in g/m ²
5	T Alloy 602 CA	160483	412	8,66	7,83	0,82
	T Alloy 602 CA	160483	425	5,48	5,65	-0,18
	T Alloy 601	156125	403	51,47	38,73	12,74
10	T Alloy 690	111389	412	23,61	7,02	16,59
	T Alloy 690	111389	421	30,44	-5,70	36,14
	T Alloy 690	111389	425	28,41	-0,68	29,09
	Cr30Al1La	2297	412	36,08	-7,25	43,33
15	Cr30Al1LaT	2300	412	41,38	-2,48	43,86
	Cr30Al1TiLa	2298	412	49,02	-30,59	79,61
	Cr30Al1TiNbLa	2306	412	40,43	16,23	24,20
20	Cr30Al1CLaTi	2308	412	42,93	-15,54	58,47
	Cr30Al1CLa	2299	412	30,51	0,08	30,44
	Cr30Al2La	2302	412	27,25	9,57	17,68
	E Cr30Al1Ti	2301	412	8,43	6,74	1,69
25	Cr30Al1Ti	250060	421	43,30	-19,88	63,17
	Cr30Al1TiNb	250063	421	32,81	-22,15	54,96
	Cr30Al1TiNb	250066	421	26,93	-16,35	43,28
30	Cr30Al1TiNbZr	250065	421	25,85	-24,27	50,12
	Cr30Al1TiNb	250067	421	41,59	-15,56	57,16
	Cr28Al2	250068	421	42,69	-39,26	81,95
	E Cr28Al2Y	250129	425	3,72	3,55	0,16
35	E Cr28Al2YC1	250130	425	4,68	4,90	-0,23
	E Cr28Al2Nb.5C1	250132	425	3,94	5,01	-1,07
	E Cr28Al2Nb.5C1	250133	425	2,56	3,98	-1,42
40	E Cr28Al2Nb1C1	250148	425	3,15	3,21	-0,07
	E Cr28Al2Nb1C1	250134	425	3,34	4,23	-0,89
	E Cr28Al2Nb1C1Y	250147	425	2,72	2,62	0,10
	E Cr28Al2TiC1	250149	425	3,44	3,84	-0,40
45	E Cr28Al2TiC1	250137	425	3,62	4,24	-0,62
	E Cr30Al1La	250138	425	3,87	4,28	-0,41

Bezugszeichenliste

[0133]

Figur 1 Metallverlust durch Metal Dusting als Funktion des Aluminium- und Chromgehaltes in einem stark aufkohlenden Gas mit 37 % CO, 9 % H₂O, 7 % CO₂, 46 % H₂, das $a_c = 163$ und $p(O_2) = 2,5 \cdot 10^{-27}$ hat. (aus Hermse, C.G.M. and van Wortel, J.C.: Metal dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology 44 (2009), p. 182 - 185).

Figur 2 Mengenanteile der Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur von Alloy 690 (N06690) am Beispiel der typischen Charge 111389.

Figur 3 Mengenanteile der Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur von Alloy 693 (N06693) am Beispiel von Alloy 3 aus Tabelle 2.

Figur 4 Mengenanteile der Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur von Alloy 693 (N06693) am Beispiel von Alloy 10 aus Tabelle 2.

Patentansprüche

1. Nickel-Chrom-Aluminium -Legierung, mit (in Gew.-%) 24 bis 33 % Chrom, 1,8 bis < 3,0 % Aluminium, 0,10 bis < 2,5 % Eisen, 0,001 bis 0,50 % Silizium, 0,005 bis 2,0 % Mangan, 0,00 bis 0,60% Titan, jeweils 0,0002 bis 0,05 % Magnesium und/oder Kalzium, 0,005 bis 0,12 % Kohlenstoff, 0,001 bis 0,050 % Stickstoff, 0,0001 - 0,020 % Sauerstoff, 0,001 bis 0,030 % Phosphor, max. 0,010 % Schwefel, max. 2,0 % Molybdän, max. 2,0 % Wolfram, wahlweise Nb 0,001 - < 0,50 %, des Weiteren optional enthaltend Y mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,20 %, La mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Cer mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Cer-Mischmetall mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,20 %, Zr mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,20 %, B mit einem Gehalt von 0,0001 - 0,008 %, Co bis 5,0 %, Cu bis max. 0,5 %, max 0,5 % V, Rest Nickel und den üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen, wobei die folgenden Beziehungen erfüllt sein müssen:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

und $\text{Fp} \leq 39,9$ mit

(3a)

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

wobei Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind, wobei bei Einsatz von Nb die Formel 4a um einen Term mit Nb ergänzt wird:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 1,26 \cdot \text{Nb} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4b)$$

und Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

2. Legierung nach Anspruch 1, mit einem Chromgehalt von 25 bis 33 %, insbesondere von 26 bis 33 %.
3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, mit einem Chromgehalt > 25 bis < 30 %.
4. Legierung einem der Ansprüche 1 bis 3, mit einem Aluminiumgehalt von 2,0 bis < 3,0 %.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit einem Siliziumgehalt von 0,001 - 0,20 %.
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem Mangangehalt von 0,005 bis 0,50 %.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem Titangehalt von 0,001 - 0,60%

EP 2 855 723 B1

8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,01 bis 0,10 %.
9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in der Zirkon ganz oder teilweise durch 0,001 bis 0,2 % Hafnium substituiert wird.
10. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit maximal 0,5 % Kupfer, wobei die Formel 4a um einen Term mit Cu ergänzt wird:

$$F_p = Cr + 0,272 \cdot Fe + 2,36 \cdot Al + 2,22 \cdot Si + 2,48 \cdot Ti + 0,477 \cdot Cu + 0,374 \cdot Mo + 0,538 \cdot W - 11,8 \cdot C \quad (4c)$$

und Cr, Fe, Al, Si, Ti, Cu, Mo, W und C die Konzentration des betreffenden Elementes in Masse % sind.

11. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin Verunreinigungen in Gehalten von max. 0,002 % Pb, max. 0,002 % Zn, max. 0,002 % Sn eingestellt sind.

12. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der die folgenden Formel erfüllt ist und so eine besonders gute Verarbeitung erreicht wird:

$F_a \leq 60$ (5a) < mit $F_a = Cr + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6a) für eine Legierung ohne Nb, wobei Cr, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind,

bzw. mit $F_a = Cr + 6,15 \cdot Nb + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6b) für eine Legierung mit Nb, wobei Cr, Nb, Ti und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

13. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei der die folgenden Formel erfüllt ist und so eine besonders gute Warmfestigkeit/ Kriechfestigkeit erreicht wird:

$$F_k \geq 45 \quad (7a)$$

$$\text{Mit } F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C \quad (8a)$$

für eine Legierung ohne B und Nb, wobei Cr, Ti, Al, Si und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind,

$$\text{bzw. mit } F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34,3 \cdot Nb + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B \quad (8b)$$

für eine Legierung mit B und/oder Nb, wobei Cr, Ti, Nb, Al, Si, C und B die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

14. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Band, Blech, Draht, Stange, längsnahtgeschweißtes Rohr und nahtloses Rohr.
15. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von nahtlosen Rohren.
16. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in stark aufkohlenden Atmosphären.
17. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Bauteil in der petrochemischen Industrie.
18. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 im Ofenbau.

Claims

1. A nickel-chromium-aluminum alloy comprising (in % by mass) 24 to 33 % chromium, 1.8 to < 3.0 % aluminum, 0.10 to < 2.5 % iron, 0.001 to 0.50 % silicon, 0.005 to 2.0 % manganese, 0.00 to 0.60 % titanium, respectively 0.0002 to 0.05 % magnesium and/or calcium, 0.005 to 0.12 % carbon, 0.001 to 0.050 % nitrogen, 0.0001 to 0.20 oxygen, 0.001 to 0.030 % phosphorus, max. 0.010 % sulphur, max. 2.0 % molybdenum, max. 2.0 % tungsten, optionally 0.001 to < 0.50 % Nb, furthermore optionally containing a Y content of 0.01 to 0.20 %, a La content of 0.001 to 0.20 %, a cerium content of 0.001 to 0.20 %, a cerium composition metal content of 0.001 to 0.20 %, a zirconium content of 0.01 to 0.20 %, a B content of 0.0001 to 0.008 %, Co up to 5.0 %, Cu up to max. 0.5 %, max. 0.5 % V, the remainder being nickel and the usual process-related impurities, wherein the following relations have to be met:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

$$\text{and Fp} \leq 39.9 \text{ with} \quad (3a)$$

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0.272 \cdot \text{Fe} + 2.36 \cdot \text{Al} + 2.22 \cdot \text{Si} + 2.48 \cdot \text{Ti} + 0.374 \cdot \text{Mo} + 0.538 \cdot \text{W} - 11.8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

wherein Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W and C are the concentrations of the concerning elements in % by mass, wherein if Nb is used, the formula 4a will be complemented by a term with Nb:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0.272 \cdot \text{Fe} + 2.36 \cdot \text{Al} + 2.22 \cdot \text{Si} + 2.48 \cdot \text{Ti} + 1.26 \cdot \text{Nb} + 0.374 \cdot \text{Mo} + 0.538 \cdot \text{W} - 11.8 \cdot \text{C} \quad (4b)$$

and Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W and C are the concentration of the concerning element in % by mass.

2. An alloy according to claim 1, comprising a chromium content of 25 to 33 %, in particular 26 to 33 %.
3. An alloy according to claim 1 or 2, comprising a chromium content of > 25 to < 30 %.
4. An alloy according to one of the claims 1 through 3, comprising an aluminum content of 2.0 to < 3.0 %.
5. An alloy according to one of the claims 1 through 4, comprising a silicon content of 0.001 to 0.20 %.
6. An alloy according to one of the claims 1 through 5, comprising a manganese content of 0.005 to 0.50 %.
7. An alloy according to one of the claims 1 through 6, comprising a titanium content of 0.001 to 0.60 %.
8. An alloy according to one of the claims 1 through 7, comprising a carbon content of 0.01 to 0.10 %.
9. An alloy according to one of the claims 1 through 8, in which zircon is completely or partially substituted by 0.001 to 0.2 % hafnium.
10. An alloy according to one of the claims 1 through 9, comprising maximum 0.5 % copper, wherein the formula 4a is complemented by a term with Cu:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0.272 \cdot \text{Fe} + 2.36 \cdot \text{Al} + 2.22 \cdot \text{Si} + 2.48 \cdot \text{Ti} + 0.477 \cdot \text{Cu} + 0.374 \cdot \text{Mo} + 0.538 \cdot \text{W} - 11.8 \cdot \text{C} \quad (4c)$$

and Cr, Fe, Al, Si, Ti, Cu, Mo, W and C are the concentration of the concerning element in % by mass.

11. An alloy according to one of the claims 1 through 10, wherein impurities in concentrations of max. 0.002 % Pb, max. 0.002 % Zn, max. 0.002 % Sn are set.

12. An alloy according to one of the claims 1 through 11, in which the following formula is satisfied and thus a high-quality processing is achieved:

$F_a \leq 60$ (5a) < with $F_a = Cr + 20.4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6a) for an alloy without Nb, wherein Cr, Ti and C are the concentrations of the concerning elements in % by mass, respectively with $F_a = Cr + 6.15 \cdot Nb + 20.4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6b) for an alloy with Nb, wherein Cr, Nb, Ti and C are the concentrations of the concerning elements in % by mass.

13. An alloy according to one of the claims 1 through 12, in which the following formula is satisfied and thus a very good high-temperature strength/creep strength is achieved:

$$F_k \geq 45 \text{ (7a)}$$

$$\text{with } F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10.2 \cdot Al + 12.5 \cdot Si + 98 \cdot C \text{ (8a)}$$

for an alloy without B and Nb, wherein Cr, Nb, Ti, Al, Si and C are the concentrations of the concerning elements in % by mass,

respectively with $F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34.3 \cdot Nb + 10.2 \cdot Al + 12.5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B$ (8b) for an alloy with B and Nb, wherein Cr, Ti, Nb, Al, Si, C and B are the concentrations of the concerning elements in % by mass.

14. A utilization of the alloy according to one of the claims 1 through 13 as band, sheet metal, wire, bar, longitudinally welded pipe and seamless pipe.

15. A utilization of the alloy according to one of the claims 1 through 13 for manufacturing seamless pipes.

16. A utilization of the alloy according to one of the claims 1 through 15 in heavily carburizing atmospheres.

17. A utilization of the alloy according to one of the claims 1 through 15 as structural part in the petrochemical industry.

18. A utilization of the alloy according to one of the claims 1 through 15 in furnace construction.

Revendications

1. Alliage nickel-chrome-aluminium comprenant (en % en poids) 24 à 33 % de chrome, 1,8 à < 3,0 % d'aluminium, 0,10 à < 2,5 % de fer, 0,001 à 0,50 % de silicium, 0,005 à 2,0 % de manganèse, 0,00 à 0,60 % de titane, respectivement 0,002 à 0,05 % de magnésium et/ou de calcium, 0,005 à 0,12 % de carbone, 0,001 à 0,050 % d'azote, 0,0001 à 0,020 % d'oxygène, 0,001 à 0,030 % de phosphore, max. 0,010 % de soufre, max. 2,0 % de molybdène, max. 2,0 % de tungstène, facultativement 0,001 à < 0,50 % de Nb, en outre facultativement contenant une teneur en Y de 0,01 à 0,20 %, une teneur en La de 0,001 à 0,20 %, une teneur en cérium de 0,001 à 0,20 %, une teneur en mischmétal de cérium de 0,001 à 0,20 %, une teneur en Zr de 0,01 à 0,20 %, une teneur en B de 0,0001 à 0,008 %, une teneur en Co jusqu'à 5,0 %, une teneur en Cu jusqu'à max. 0,5 %, une teneur en V de max. 0,5 %, le reste étant du nickel et les impuretés usuelles liées au procédé, les conditions suivantes devant être satisfaites :

$$Cr + Al \geq 28 \quad (2a)$$

$$\text{et } F_p \leq 39,9 \text{ avec} \quad (3a)$$

$$F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4a)$$

dans lequel Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W et C sont les concentrations des éléments concernés en % en masse, la formule 4a étant complétée par un terme avec Nb, si Nb est utilisé :

$$F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 1,26*Nb + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4b)$$

et Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W et C étant les concentrations des éléments concernés en % en masse.

2. Alliage selon la revendication 1, comprenant une teneur en chrome de 25 à 33 %, notamment de 26 à 33 %.
3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant une teneur en chrome de > 25 à < 30 %.
4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant une teneur en aluminium de 2,0 à < 3,0 %.
5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant une teneur en silicium de 0,001 à 0,20 %.
6. Alliage selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une teneur en manganèse de 0,005 à 0,50 %.
7. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant une teneur en titane de 0,001 à 0,60 %.
8. Alliage selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant une teneur en carbone de 0,01 à 0,10 %.
9. Alliage selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la zircone est complètement ou partiellement substituée par 0,001 à 0,2 % de hafnium.
10. Alliage selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant max. 0,5 % de cuivre, la formule 4a étant complétée par un terme avec Cu :

$$F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 0,477*Cu + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4c)$$

et Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W et C étant les concentrations des éléments concernés en % en masse.

11. Alliage selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel des teneurs en impuretés de max. 0,002 % de Pb, de max. 0,002 % de Zn, de max. 0,002 % de Sn sont ajustées.
12. Alliage selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la formule suivante est satisfaite et ainsi une formation particulièrement bonne est obtenue :

$F_a < 60$ (5a) < avec $F_a = Cr + 20,4*Ti + 201*V$ (6a) pour un alliage sans Nb, dans lequel Cr, Ti et C sont les concentrations des éléments concernés en % en masse, respectivement avec $F_a = Cr + 6,15*Nb + 20,4*Ti + 201*C$ (6b) pour un alliage avec Nb, dans lequel Cr, Nb, Ti et C sont les concentrations des éléments concernés en % en masse.

13. Alliage selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel la formule suivante est satisfaite et ainsi une résistance à la chaleur/résistance au fluage particulièrement bonne est obtenue :

$$F_k \geq 45 \quad (7a)$$

avec $F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C$ (8a)

pour un alliage sans B et Nb, dans lequel Cr, Ti, Al, Si et C sont les concentrations des éléments concernés en % en masse,

respectivement avec $F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34,3 \cdot Nb + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B$ (8b)

pour un alliage avec B et/ou Nb,

dans lequel Cr, Ti, Nb, Al, Si, C et B sont les concentrations des éléments concernés en % en masse.

14. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 13 comme bande, tôle, fil de fer, barre, tube à souder longitudinale et tube sans soudeure.

- 15. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 13 pour fabriquer des tubes sans soudure.**

- 16.** Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 15 dans des atmosphères fortement carburantes.

17. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 15 comme composant de construction dans l'industrie pétrochimique.

- 18. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 15 dans la construction de fourneaux.**

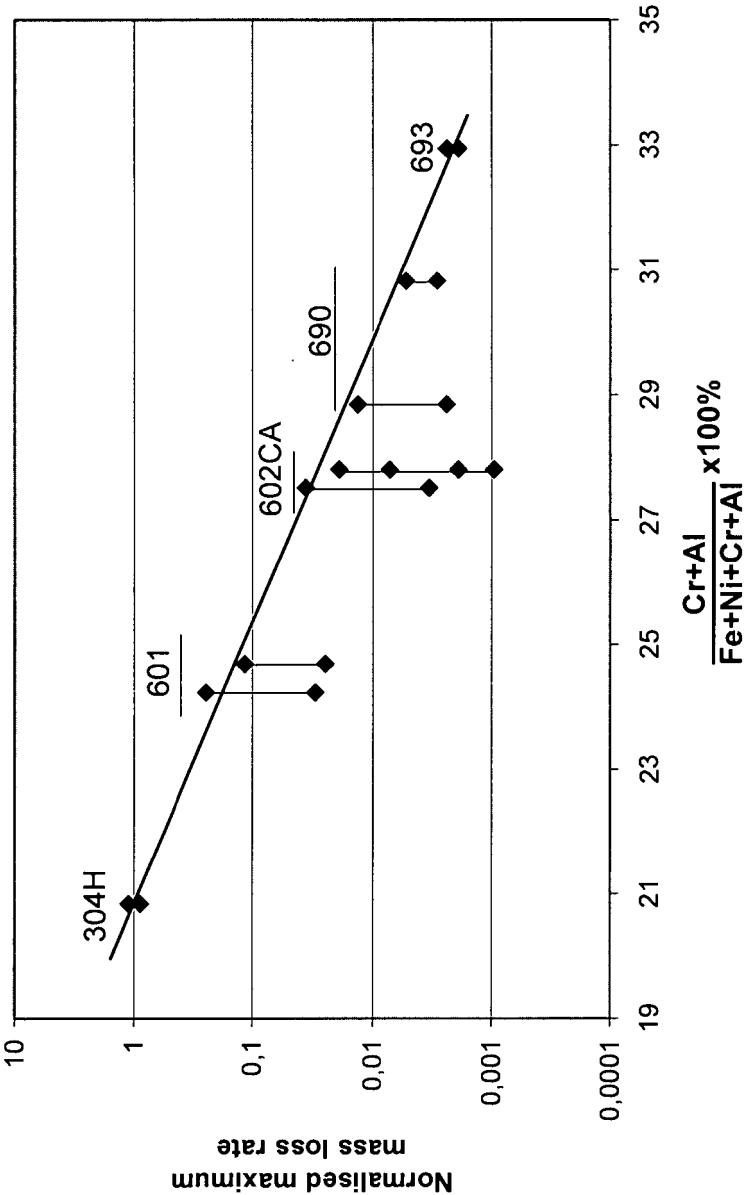


Fig. 1

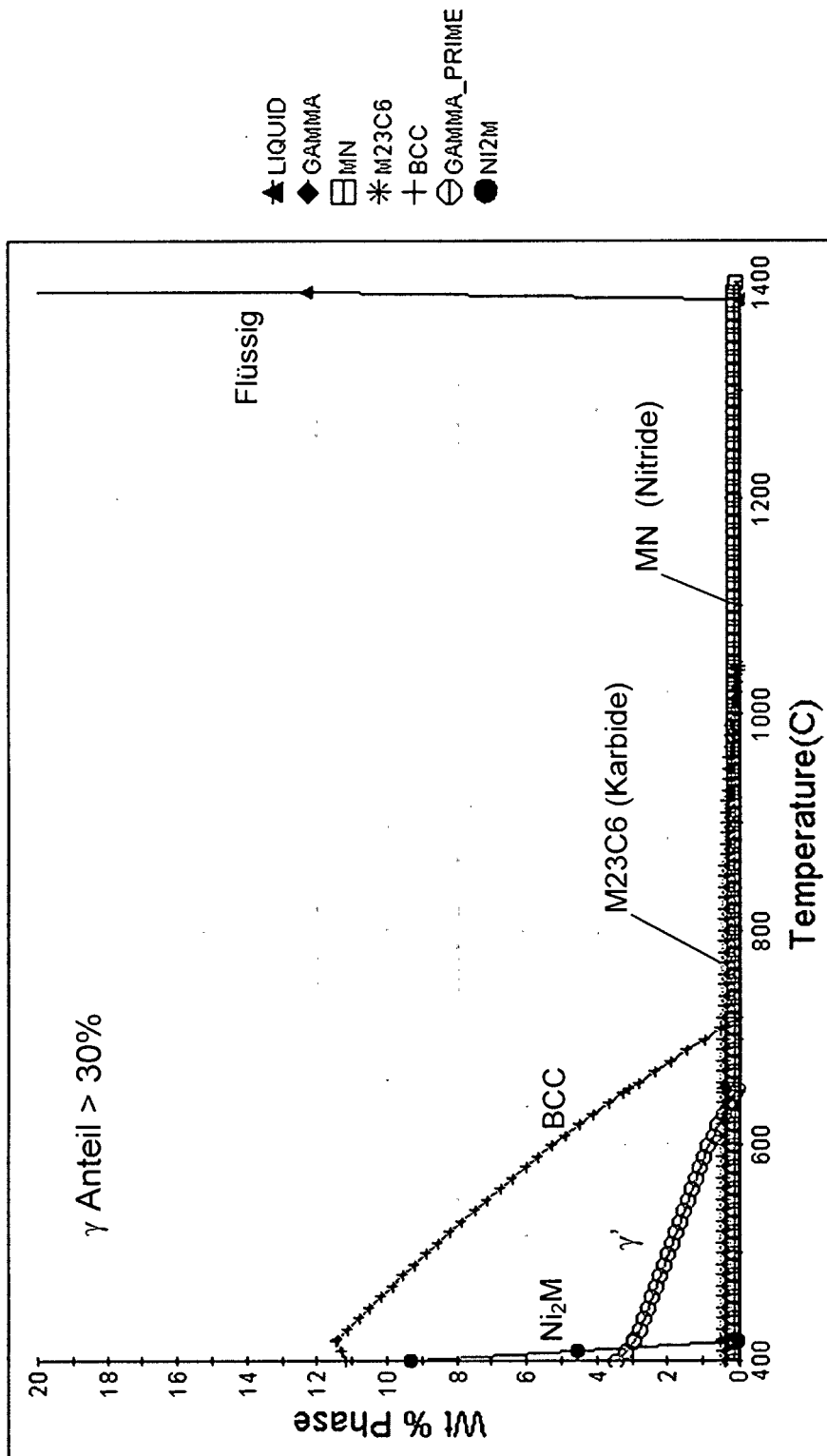


Fig. 2

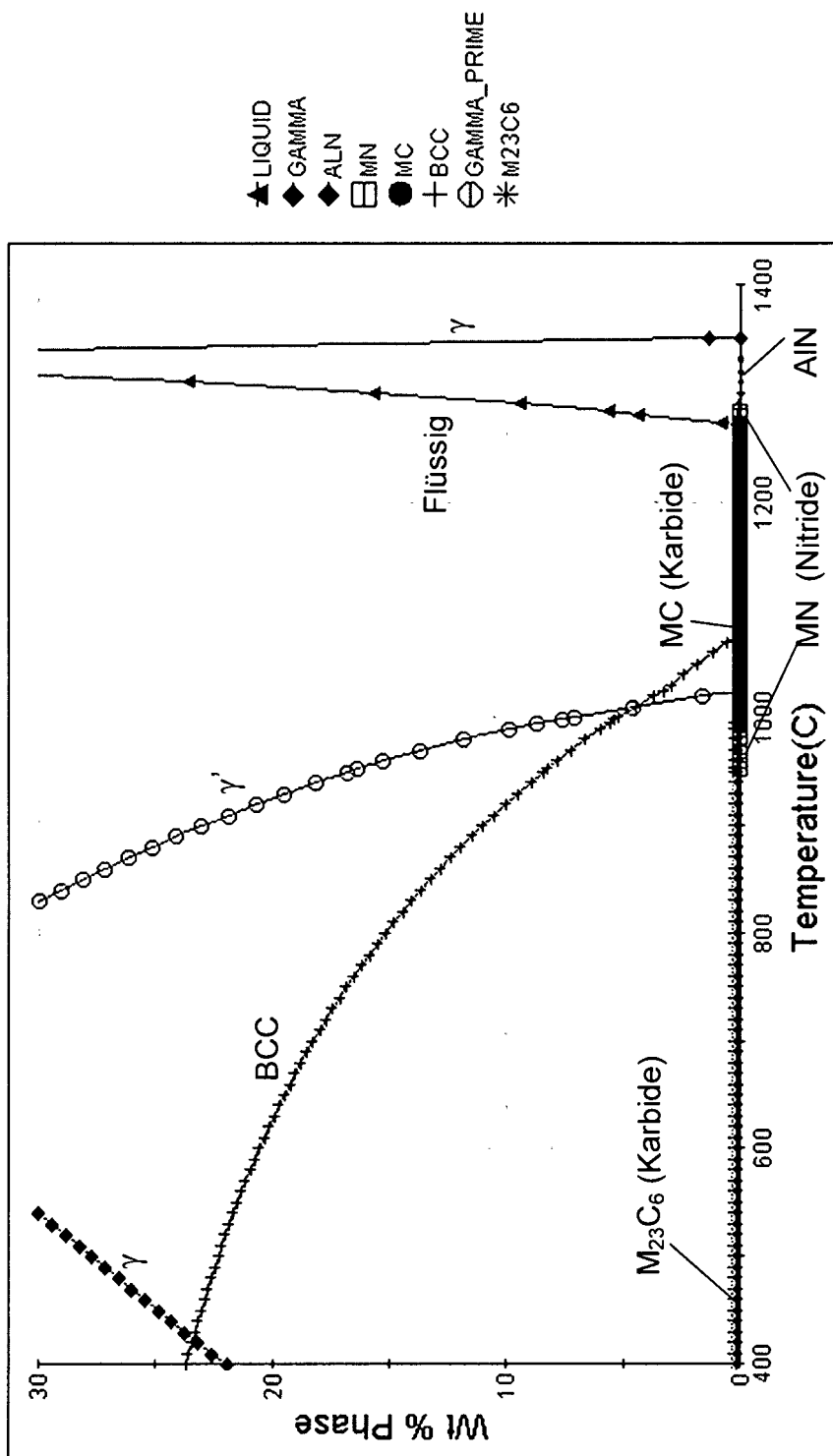


Fig. 3

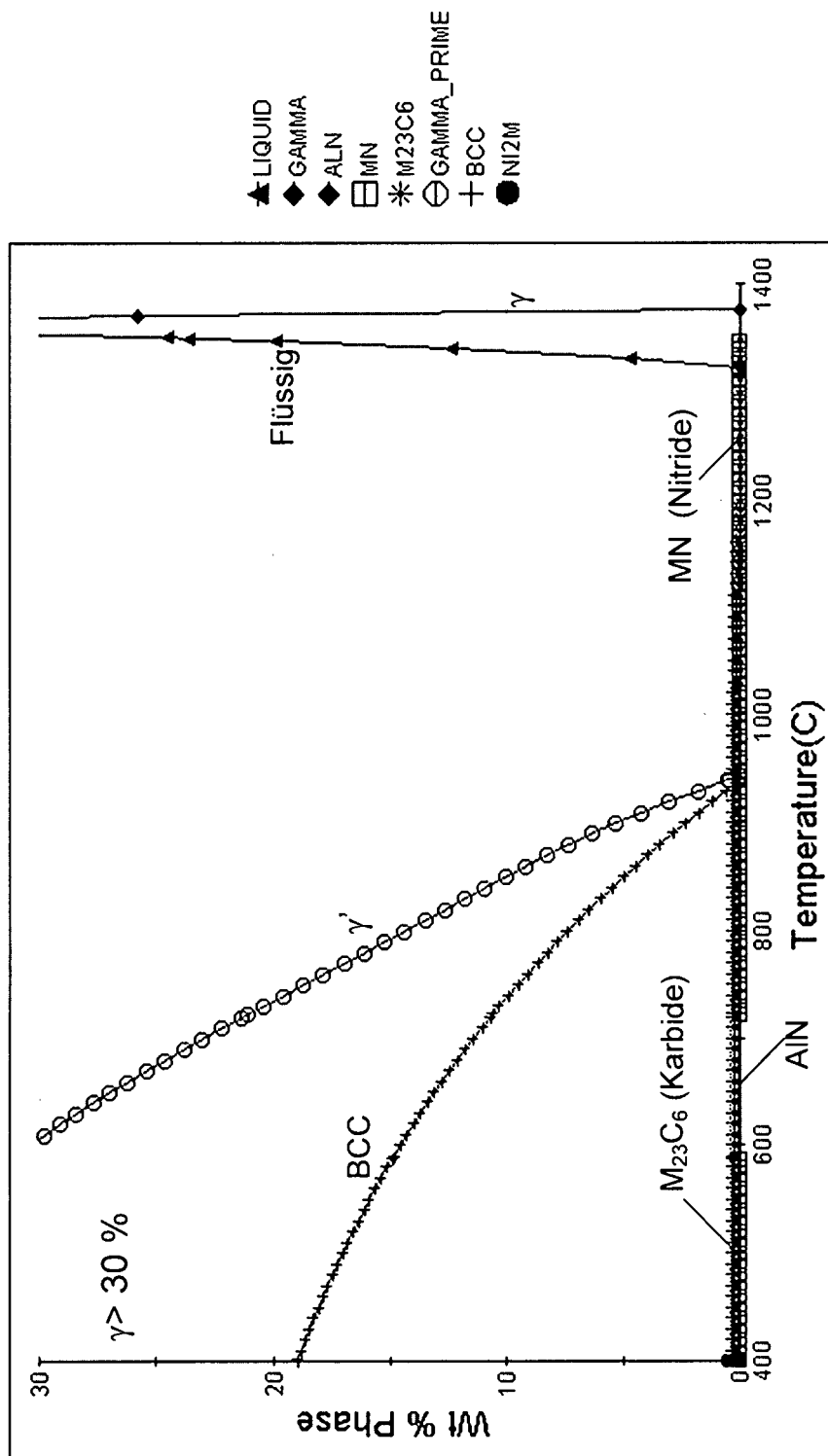


Fig. 4

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6623869 B1 [0013]
- EP 0508058 A1 [0014]
- US 4882125 B1 [0015]
- EP 0549286 B1 [0016]
- DE 60004737 T2 [0017]
- US 5997809 A [0018]
- US 4882125 A [0078]
- US 488125 A [0078]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- GRABKE, H.J. ; KRAJAK, R. ; MÜLLER-LORENZ, E.M. ; STRAUß, S. *Materials and Corrosion*, 1996, vol. 47, 495 [0008]
- HERMSE, C.G.M. ; VAN WORTEL, J.C. Metal Dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2009, vol. 44, 182-185 [0009]
- B. RALF BÜRGEL. Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik. Vieweg Verlag, 2006, 370-374 [0078]
- E. "SLEVOLDEN ; J.Z. ALBERTSEN ; U. FINK. *Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011*, (11144), 15 [0078]
- E. SLEVOLDEN ; J.Z. ALBERTSEN ; U. FINK. *Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011*, 2011, (11144), 15 [0078]
- E. SLEVOLDEN ; J.Z. ALBERTSEN ; U. FINK. *Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011*, 2011, (11144), 15 [0078]
- RALF BÜRGEL. Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik. Vieweg Verlag, 2006, 358-369 [0082]
- HERMSE, C.G.M. ; VAN WORTEL, J.C. Metal dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2009, vol. 44, 182-185 [0133]