



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 22 790 T2 2007.09.13**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 466 027 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C22C 19/05 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 22 790.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/02247**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 908 669.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/053548**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.01.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **26.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(30) Unionspriorität:

177862 P 24.01.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, DE, FR, GB, IT, SE

(73) Patentinhaber:

**Inco Alloys International, Inc., Huntington, W.Va.,
US**

(72) Erfinder:

**SMITH, D., Gaylord, Huntington, WV 25705, US;
BAKER, A., Brian, Kitts Hill, OH 45645, US**

(74) Vertreter:

**Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte, 40547
Düsseldorf**

(54) Bezeichnung: **HOCHTEMPERATURFESTE UND KORROSIONSBESTÄNDIGE NI-CO-CR LEGIERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf Legierungen auf Ni-Co-Cr Basis und insbesondere auf eine hochfeste, Sulfidierungs-resistente Ni-Co-Cr Legierung für ein Langzeitbetriebseinsatz bei 538°C bis 816°C. Die Legierung der vorliegenden Erfindung schafft eine Kombination von Festigkeit, Duktilität, Stabilität, Zähigkeit und Oxidation/Sulfidierungs-Widerstand, um so die Legierung passend für technische Anwendungen zu machen, bei welchem Schwefel-haltige Atmosphären die Haltbarkeit limitieren.

2. Diskussion des Standes der Technik

[0002] Im Laufe der Zeit haben Forscher kontinuierlich Legierungen entwickelt, die sowohl eine hohe Festigkeit bei mittleren Temperaturen als auch eine Korrosionsbeständigkeit unter Umweltbedingungen ergeben. Dieses Bestreben zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit ist bei weitem noch nicht vorbei, da Designer und Ingenieure kontinuierlich versuchen, die Produktivität zu erhöhen, die Betriebskosten zu senken, die Ausbeute zu erhöhen und die Betriebsdauer zu verlängern. All zu oft haben allerdings die Forscher ihre Anstrengungen beendet, wenn die angestrebte Kombination der Eigenschaften erreicht war. Dies ist zum Beispiel bei zwei industriellen Bereichen mit kritischem Bedarf an fortschrittlichen Legierungen, um den Prozess aufrecht zu erhalten, der Fall. Diese industriellen Anwendungen sind Dieselabgasventile und Legierungen für Kohle befeuerte Kessel. Diese Anwendungen haben gemeinsam, dass deren Entwickler immer ansteigendere Festigkeit bei ansteigenden hohen Temperaturen, erhöhten Widerstand gegen schwefelhaltige Atmosphären, da die Atmosphären höhere Anforderungen stellen, verlangen und Anstiege in der Haltbarkeit erforderlich sind, um störungsfreien Betrieb über die Lebensdauer der Einrichtung zu sichern. Hochleistungsdieselmotoren in den Geländebebaueinrichtungen arbeiten oft in entfernten Bereichen des Globus, wo raffinierte, niedrig Schwellentreibstoffe nicht zur Verfügung stehen, leiden oft unter Abgasventilfehler in Folge Sulfidierungsangriffe. Die Wartung dieser Motoren, die oft Originalausrüstungsmechaniker benötigt, kann prohibitiv teuer und zeitaufwendig werden. Die gleichen Motoren sind nun für höhere Temperaturen ausgelegt, um Kraft und Wirksamkeit zu erhöhen. Dies hat nun dazu geführt, die Legierungsherausforderung zu erschweren.

[0003] Konstrukteure für ultra superkritische Kessel schaffen ein ähnliches Problem in kohlebefeuerten Kesseln, da die Anwendungen die Wirksamkeit zu erhöhen versuchen, indem sie den Dampfdruck und die Temperatur erhöhen. Derzeitige Kessel mit einem Wirkungsgrad von etwa 45 % arbeiten üblicherweise mit einem Dampfdruck von 290 bar und einer Dampftemperatur von 580°C. Kesselkonstrukteure setzen nun ihr Ziel auf 50 % Wirkungsgrad oder besser, indem die Dampfkonditionen auf 375 bar/700°C angehoben wurden. Um diese Anforderungen bei den Kesselrohren zu erfüllen, muss die 100.000 Stunden-Spannungsbruchbeständigkeit 100 MPa bei 750°C übersteigen (die Wandtemperatur von Rohren mit mittlerem Radius muss einer 700°C Dampftemperatur an der inneren Wandungsoberfläche widerstehen). Die Erhöhung der Dampftemperatur machte die Kohlenaschenkorrosion mehr störend, und bildet damit eine weitere Anforderung an jede neue Legierung. Diese Korrosionsbedingung ist weniger als 2 mm Metallverlust in 3.000 Stunden bei einer Aussetzung im Temperaturbereich von 700°C bis 800°C. Für die Wirtschaftlichkeit allerdings muss das Kesselrohr so dünnwandig wie möglich sein (d.h. < 8 mm Dicke) und muss in großen Längen mit großem Ausstoß auf einer herkömmlichen Rohrformenmaschine herstellbar sein. Dies ergibt eine bedeutende Bedingung bezüglich der maximalen Kaltverfestigungsrate und der Streckgrenze, die bei der Herstellung und bei der Vorort-Installation tolerierbar sind, wobei die physikalischen Eigenschaftscharakteristika entgegen den Bedürfnissen für höhere Zähigkeit bei Ventilen und bei der Kesselrohrbetriebsfähigkeit laufen.

[0004] Um den neuen Bedingungen bezüglich der Zähigkeit und der Temperatur bei fortschrittlichen Dieselabgasventil- oder einer zukünftigen Kesselrohrlegierung nachzukommen, müssen die Konstrukteure die üblichen ferritischen, Festlösungsaustenitischen und aushärtbaren Legierungen ausschließen, die bis jetzt für diese Einsätze verwendet wurden. Diese Materialien fehlt üblicherweise eines oder mehrere Anforderungen für entsprechende Zähigkeit, Temperaturbeständigkeit und Stabilität oder Sulfidierungswiderstand. Beispielsweise muss eine typische aushärtbare Legierung, um eine hohe Festigkeit bei mittleren Temperaturen zu erreichen mit unzufriedenstellenden Chrom für Spitzensulfidierungswiderstand legiert werden, um das Aushärtungspotential der Legierung zu maximieren. Der Zusatz von Chrom verringert nicht nur den Festigungsmechanismus, sondern falls im Überschuss zugegeben, kann es zu Versprödungssigma, mu oder Alpha-Chrombildung führen. Da 538°C bis 816°C ein sehr aktiver Bereich zur Carbidausfällung und Versprödung der Korngrenzen-Filmbildung ist, wird bei vielen Legierungen die Legierungsstabilität Kompromissen unterzogen, um

eine hohe Temperaturbeständigkeit und einen adequaten Sulfidierungswiderstand zu erreichen.

[0005] Das Dokument WO 99/67436 offenbart eine Legierung auf Nickelbasis, welche im Wesentlichen, in Gew.-%, besteht aus etwa 10 bis 24 Kobalt, etwa 22,6 bis 30 Chrom, etwa 2,4 bis 6 Molybden, etwa 0 bis 9 Eisen, etwa 0,2 bis 3,2 Aluminium, etwa 0,2 bis 2,8 Titan, etwa 0,1 bis 2,5 Niob, etwa 0 bis 2 Mangan, etwa 0 bis 1 Silizium, etwa 0,01 bis 0,3 Zirkon, etwa 0,001 bis 0,01 Bor, etwa 0,005 bis 0,3 Kohlenstoff, etwa 0 bis 4 Wolfram, etwa 0 bis 1 Tantal und Rest Nickel und zufällige Unreinheiten, wobei die Legierung folgende Charakteristika erfüllt:

- 1) $\%Cr + 0,6 \times \%Ti + 0,5\% \times \%Al + 0,3 \times \%Nb \geq 24\%$;
- 2) $\%(Cr + 0,8\% \times Mo) + 0,6 \times \%Ti + 0,5 \times \%Al + 0,3 \times \%Nb \leq 37,5\%$;
- 3) $\%Al + 0,56 \times \%Ti + 0,29 \times \%Nb \geq 1,7\%$ und
- 4) $\%Al + 0,56 \times \%Ti + 0,29 \times \%Nb \leq 3,4\%$.

[0006] Die vorliegende Erfindung löst die Probleme des Standes der Technik durch die Schaffung einer Legierung auf Ni-Co-Cr-Basis, welche hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen schwefelhaltige Atmosphären aufweist und limitierende Mengen von Al, Ti, NB, Mo und C für hohe Festigkeit bei 538°C bis 816°C unter Erhaltung der Duktilität, der Stabilität und der Härte besitzt.

[0007] Die vorliegende Erfindung erwägt einen neugefundenen Legierungsbereich, der die Betriebsfähigkeit bedingungen für die oben beschriebenen kritischen, industriellen Anwendungen verlängert, unabhängig von den scheinbar unvereinbaren Bedingungen, die von den wirtschaftlich zur Verfügung stehenden Legierungselementen dem Legierungsentwickler zur Verfügung stehen. Frühere Legierungsentwickler beanspruchten üblicherweise breite Bereiche ihrer Legierungselemente, welche, wenn sie in allen angegeben Proportionen kombiniert werden, diesen Gegeneinflüssen auf die gesamten Eigenschaften konfrontiert werden würden. Die vorliegenden Erfinder haben entdeckt, dass ein schmaler Bereich von Zusammensetzungen existiert, welcher es erlaubt, eine hochfeste Legierung für Betriebsfähigkeit bei 538°C bis 816°C sowohl mit Sulfidierungswiderstand, Phasenstabilität als auch Bearbeitbarkeit zu schaffen. Ein besseres Verständnis für die Legierungsschwierigkeiten kann erzielt werden, indem nachstehend die Vorteile und Hindernisse, die mit jedem bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Element auftreten, definiert werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Eine hochfeste, Sulfidierungs-resistente Legierung auf Cr-Co-Ni Basis für eine langanhaltende Betriebsfähigkeit bei 538°C bis 816°C besteht, in Gew.-%, aus 23,5-25,5 % Cr, 15,0-22,0 % Co, 0,2-2,0 % Al, 0,5-2,5 % Ti, 0,5-2,5 % Nb, bis zu 2,0 % Mo, bis zu 1,0 % Mn, 0,3-1,0 % Si, bis zu 3,0 % Fe, bis zu 0,3 % Ta, bis zu 0,3 % W, 0,005-0,08 % C, 0,01-0,3 % Zr, 0,001-0,01 % B, bis zu 0,05 % seltene Erden als Mischmetall, 0,005-0,025 % Mg plus gegebenenfalls Ca, Rest Ni, gegebenenfalls bis zu 0,05 % Y plus Unreinheiten. Die Legierung bietet eine Kombination von Zähigkeit, Duktilität, Stabilität, Härte und Oxidation/Sulfidierungswiderstand um so den Legierungsbereich einzigartig passend für Maschinenbauanwendungen zu machen, bei welchem schwefelhaltige Atmosphären beständigkeitsbeschränkend sind.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNG

[0009] Die Kombination von den oben dargelegten Elementen besitzen unerwarteterweise und überraschenderweise alle der kritischen Attribute, die von hochfesten Anwendungen in schwefelhältigen Atmosphären verlangt werden. Es wurde entdeckt, dass der Sulfidierungswiderstand dadurch erreicht werden kann, dass mit einem schmalen Bereich von Chrom (23,5-25,5 % Cr) legiert wird ohne die Phasenstabilität zu zerstören, welche von Versprödungsphasen durch konkurrierendes Limitieren bestimmter Elemente in schmalen Bereichen herrühren, nämlich Mo weniger als 2 %, C bis weniger als 0,08 %, Fe bis weniger als 3,0 % und insgesamt Ta plus W-Gehalt bis weniger als 0,6 %. Weniger als 23,5 % Cr führt zu einer unzufriedenstellenden Sulfidierungsbeständigkeit und mehr als 25,5 % Cr produziert Versprödungsphasen selbst unter den oben angeführten Legierungsbeschränkungen. Es muss erwähnt werden, dass, wenn nicht anders angegeben, alle Prozentsätze der verschiedenen Legierungszusammensetzungen hierin als Gew.-% angegeben sind.

[0010] Oftmals mangelt es den resultierenden Legierungen an der gewünschten Hochtemperaturfestigkeit, wenn nach der höchsten Korrosionsfestigkeit gestrebt wird. Dies wurde bei der vorliegenden Erfindung gelöst durch Ausbalancieren der Gew.-% von Ausfällung von Härtungselementen auf einen engen Bereich, in welchen die resultierenden Vol.-% der Aushärtungsphase zwischen etwa 10 und 20 % innerhalb der Ni-Co-Cr Matrix liegt. Überschüssige Mengen von Härtungselementen reduzieren nicht nur die Phasenstabilität und erniedrigen die Duktilität und Stärke sondern machen auch Ventile und Rohre extrem schwer, wenn nicht unmöglich

herstellbar. Die Auswahl von jedem elementaren Legierungsbereich kann in Begriffen der Funktion jedes Elementes rationalisiert werden, und es wird erwartet, diese Auswahl innerhalb der Zusammensetzungsbereiche der vorliegenden Erfindung auszuführen. Dieses Grundprinzip wird nachfolgend definiert.

[0011] Chrom (Cr) ist ein wesentliches Element in der erfindungsgemäßen Legierung, weil Chrom die Ausbildung eines Schutzbelaiges sicherstellt, welcher der Hochtemperaturoxidation unter Sulfidierungsbeständigkeit zuträglich ist und für die vorliegende Anwendung vital ist. In Verbindung mit den geringfügigeren Elementen Zr (bis zu 0,3 %), Mg (bis zu 0,025%) und Si (bis zu 1,0 %), wird die Schutzfunktion des Belages mehr verstärkt und gegenüber höheren Temperaturen wirksamer gemacht. Die Funktion dieser geringfügigeren Elemente liegt in der Belag-Adhäsion, in der Belagsdichte und im Widerstand des Belages gegenzusetzen. Das Minimumsniveau von Cr ist ausgewählt, um α -Chromia Belagbildung von 538° und darüber sicherzustellen. Es wurde gefunden, dass dieses Niveau von Cr bei etwa 23,5 % liegt. Geringfügige höhere Cr Bereiche verstärkten α -Chromia Bildung, veränderten jedoch nicht die Art des Belages. Das maximale Cr Niveau für diesen Legierungsbereich wurde durch die Legierungsstabilität und Bearbeitbarkeit bestimmt. Das Maximum-Niveau von Cr wurde bei etwa 25,5 % gefunden.

[0012] Kobalt (Co) ist ein wesentliches Matrix-bildendes Element, weil Co zur Hitze-Härtung und Festigkeits-erhaltung in den oberen Bereichen der vorgesehenen Betriebstemperatur (538°C-816°C) beiträgt und weiters in signifikanter Weise zur Hochtemperatur Korrosionsbeständigkeit des Legierungsbereiches beiträgt. Allerdings ist es im Hinblick auf die Kosten bevorzugt, das Niveau von Kobalt unterhalb von 40 % von dem des Nickelgehaltes zu halten. Daher liegt der günstigste Bereich des Co-Gehaltes bei 15,0-22,0 %.

[0013] Aluminium (Al) ist ein essentielles Element der Legierung der vorliegenden Erfindung und zwar nicht nur weil Al zu der Deoxidation beiträgt, sondern weil es mit Nickel (Ni) in Verbindung mit Ti und Nb reagiert um die Hochtemperaturphase (Ni_3Al , Ti, Nb) und die Eta-Phase (Ni_3Ti , Al, Nb) zu bilden. Der Al-Gehalt ist auf dem Bereich 0,2-2,0 % beschränkt. Die Minimalgesamtmenge der Elemente, welche die härtesten Elemente unterstützt, sind durch folgende Formel in Relation gesetzt:

$$\% \text{Al} + 0,56 \times \% \text{Ti} + 0,29 \times \% \text{Nb} = 1,7 \%, \text{ bevorzugt } \geq 2,0 \% \quad (1)$$

[0014] Während die maximalen Härtungselemente durch die folgende Formel in Relation gesetzt sind:

$$\% \text{Al} + 0,56 \times \% \text{Ti} + 0,29 \times \% \text{Nb} = 3,8 \%, \text{ bevorzugt } < 3,5 \% \quad (2)$$

[0015] Größere Mengen an Al als 2,0 % in Verbindung mit anderen Härtungselementen, reduzieren deutlich die Duktilität, die Stabilität und die Härte und reduzieren die Bearbeitbarkeit des Legierungsbereiches. Innere Oxidation und Sulfidierung kann mit höheren Mengen von Aluminium ansteigen.

[0016] Titan (Ti) im Bereich von 0,5-2,5 % ist ein wesentliches Festigungselement wie es durch die Gleichung (1) und (2) oben definiert ist. Ti dient auch dazu als Korngrößen-Stabilisator in Verbindung mit Nb zu wirken und zwar dadurch, dass ein geringe Menge von primären Carbid des (Ti,Nb)C Typs gebildet wird. Die Menge von Carbiden ist mit weniger als 1,0 Vol.-% limitiert, um Heiß- und Kaltbearbeitbarkeit der Legierung beizubehalten. Ti in Mengen größer als 2,5 % neigt bei interner Oxidation zu reduzierter Matrix-Duktilität zu führen.

[0017] Niob (Nb) im Bereich 0,5-2,5 % ist ebenfalls ein wesentliches Stärkungs- und Korngrößensteuerungselement in der erfindungsgemäßen Legierung. Der Nb-Gehalt muss innerhalb der Grenzen der Gleichungen (1) und (2) oben passen, wenn Al und Ti vorhanden sind. Nb kann gemeinsam mit Ti mit C reagieren, um primäre Carbide zu bilden, welche als Korngrößenstabilisierung während der Heißbearbeitung wirken. Zusammensetzungen 2 bis 4 der Tabelle IIB enthalten ansteigende Mengen von Nb, welche wenn man die Abgas/Kohlenaschekorrosionsdaten von Tabelle VI prüft, ergibt, dass Nb einen vernachlässigbaren Effekt auf die Rate der Korrosion innerhalb der Grenzen der vorliegenden Erfindung ausübt. Tabelle VI zeigt die Metallverluste und Tiefe eines Angriffs für 2000 Stunden bei 700°C in Abgasumgebung von 15 % CO_2 , 4 % O_2 , 1,0 % SO_2 , B_2N_2 , Fließrate von 250 Kubikzentimeter pro Minute. Die Proben wurden mit einer synthetischen Asche überzogen, welche 2,5 % Na_2SO_4 + 2,5 % K_2SO_4 + 31,67 % Fe_2O_3 + 31,67 % SiO_2 + 31,67 % Al_2O_3 enthält. Eine überschüssige Menge von Nb kann die Schutzeigenschaften des Schutzüberzuges reduzieren und ist daher zu vermeiden. Tantal und W bildet auch primäre Carbide welche ähnlich jener von Nb und Ti wirken. Allerdings limitiert der negative Effekt auf α -Chromia Stabilität ihre Gegenwart auf je weniger als 0,3 %.

[0018] Molybden (Mo) kann für die Festlösungsstärkung der Matrix beitragen, muss aber auf weniger als 2 % beschränkt sein und zwar im Hinblick auf den offensichtlich schädlichen Effekt auf Oxidation und Sulfidierungs-

beständigkeit, wenn es in größerer Menge der Legierung der vorliegenden Erfindung zugesetzt ist. Tabelle V zeigt die Reduktion an Sulfidierungswiderstand als eine Funktion von Mo-Gehalt basierend auf Metallverlust und Tiefe des Angriffs nach 3,988 Stunden bei 700°C in einer Abgasumgebung von 15 % CO₂, 4 % O₂, 1,0 % SO₂, Rest N₂, welcher Abgasstrom mit einer Rate von 250 Kubikzentimeter pro Minute fließt. Die Probestücke wurden mit einer synthetischen Asche beschichtet, welche 2,5 % Na₂SO₄ + 2,5 % K₂SO₄ + 31,67 % Fe₂O₃ + 31,67 % SiO₂ + 31,67 % Al₂O₃ enthält.

[0019] Mangan (Mn) ist, obwohl es ein wirkungsvoller Entschwefeler während des Schmelzungsprozesses ist, allgemein ein schädliches Element, da es die Einheit des Schutzüberzuges reduziert. Dementsprechend ist der Mn-Gehalt unter von 0,5 % gehalten. Mn oberhalb dieses Spiegels baut die α -Chromia Phase durch Eindiffundieren in den Belag ab, und formt ein Spinel, MnCr₂O₄. Dieses Oxid ist deutlich weniger schützend für die Matrix als es α -Chromia ist.

[0020] Silizium (Si) ist ein wesentliches Element in der erfindungsgemäßen Legierung, weil Si letztendlich eine Verstärkungs-Silica (SiO₂) Schicht unterhalb des α -Chromia Belages ausbildet, um die Korrosionsresistenz gegen Oxidierung- und Sulfidierungsumgebungen weiter zu verbessern. Dies wird durch die Blockierungswirkung erzielt, und zwar dahingehend, dass die Silikaschicht dazu beiträgt, das Eindringen von Molekülen oder Ionen der Atmosphären und das Verdrängen von Kationen der Legierung zu verhindern. Niveaus von Si zwischen 0,3 und 1,0 % sind für diesen Zweck wirksam. Überschüssigen Mengen von Si können zum Verlust von Duktilität, Härte und Bearbeitbarkeit führen.

[0021] Eisen (Fe) Zusätze zu der Legierung der Erfindung erniedrigen die Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit durch Verringerung der Integrität des α -Chromia Belages durch die Bildung von Spinel, FeCr₂O₄. Dementsprechend ist bevorzugt, dass das Niveau von Fe auf einen Wert von weniger als 3,0 % gehalten ist.

[0022] Zirkonium (Zr) in Mengen zwischen 0,01-0,3 % und Bor (B) in Mengen zwischen 0,001-0,01 % sind wirksam zur Hochtemperaturfestigkeit und Spannungsbruchduktilität beizutragen. Größere Mengen von diesen Elementen führen zu AufschmelzungsrisSEN an den Korngrenzen und reduzieren deutlich die Heißbearbeitbarkeit. Zr unterstützt in den oben angegeben Zusammensetzungsrang die Belagsadhäsion unter thermisch zyklischen Bedingungen. Magnesium (Mg) und gegebenenfalls Kalzium (Ca) in einer Gesamtmenge zwischen 0,005 und 0,025 % sind beide wirkungsvolle Entschwefeler der Legierung und tragen zur Belagsadhäsion bei. Überschüssige Mengen dieser Elemente reduzieren die Hartbearbeitbarkeit und verringern die Produktausbeute. Spurenmengen von La, Y, oder Mischmetallen können in der Legierung der Erfindung vorliegen und zwar als Unreinheiten oder als gewünschte Zusätze bis zu 0,05 % um die Heißbearbeitbarkeit und die Belagsadhäsion zu unterstützen. Allerdings ist ihre Gegenwart nicht zwingend, wie es diese von Mg und gegebenenfalls Ca ist.

[0023] Kohlenstoff (C) sollte zwischen 0,005-0,08 % gehalten werden, um die Korngrößensteuerung in Verbindung mit Ti und Nb zu unterstützen, da die Carbide dieser Elemente im Heißbearbeitungsrang (1000°-1175°C) der erfindungsgemäßen Legierung stabil sind. Diese Carbide tragen auch zu Härtung der Korngrenzen bei, um die Spannungsbruchfestigkeit zu verbessern.

[0024] Nickel (Ni) bildet die kritische Matrix und muss in einer Menge von mehr als 45 % vorliegen um eine Phasenstabilität, eine entsprechende Hochtemperaturfestigkeit, Duktilität, Härte und gute Bearbeitbarkeit sicherzustellen.

BEISPIELE

[0025] Beispiele B, C, F, G, H der Zusammensetzung innerhalb des Legierungsbereiches der vorliegenden Erfindung sind in Tabelle 1 wiedergegeben und gegenwärtig im Handel erhältliche sowie experimentelle Legierungen, die außerhalb des Umfangs der Erfindung und der Verwendung oder beabsichtigten Verwendung in der Kesselherstellung und fortgeschrittenen Maschinen verwendet sind, sind in den Tabellen IIA und IIB wiedergegeben.

Herstellung der Legierung und mechanische Tests

[0026] Die Legierungen A bis I der Tabelle I und die Legierungen 1 bis 6 (mit Ausnahme von Legierung 5) der Tabelle IIA wurden Vakuum-Induktion geschmolzen als 25 kg Barren, obwohl die Legierung C in einem 150 kg Gussstücke gegossen war, welche dann im Vakuum-Bogen in zwei 75 kg Gussstücke mit 150 mm Durchmesser der Länge nach wiedergeschmolzen wurden. Die Gussstücke wurden bei 1204°C 16 Stunden homo-

genisiert und nachträglich auf 15 mm Stangen bei 1177°C umgearbeitet, und zwar unter Wiedererhitzten nach Bedarf, um eine Stangentemperatur von wenigstens 1050°C aufrechtzuerhalten. Die Endhärtung erfolgte für bis zu 2 Stunden auf 1150°C und Abschrecken mit Wasser. Standardzugfestigkeit und Spannungsrißproben wurden sowohl von gehärteten als auch von gehärteten und ausgehärteten Stangen (ausgehärtet bei 800°C für 8 Stunden und luftgekühlt) vorgenommen. Die Zugfestigkeit bei Raumtemperatur und bei Hochtemperatur Zugfestigkeitseigenschaften von gehärteten und ausgehärteten Teststücken wurden in Tabelle III für die Legierung C wiedergegeben. Gehärtete und gehärtete plus ausgehärtete Raumtemperaturzugfestigkeitsdaten für Legierung B und D sind in Tabelle IIIA wiedergegeben. Tabelle IV listet typische Spannungsrißtestresultate für die Legierung B, C und D auf.

Charakterisierung von Hochtemperatur Korrosionsbeständigkeit

[0027] Stäbe für die Korrosionstests wurden mit etwa 9,5 mm Durchmesser zu 19,1 mm Länge hergestellt. Jeder Stift wurde einer Endbearbeitung mit 120er-Körnung unterzogen, und, wenn es in einer Abgas/Kohlenaschenumgebung getestet wird, mit einer Kohlenasche überzogen, welche 2,5% Na_2SO_4 + 2,5% K_2SO_4 + 31,67% Fe_2O_3 + 31,67% SiO_2 + 31,67% Al_2O_3 unter Verwendung einer Wasseraufschämmung beschichtet. Das Gewicht der Kohlenaschebeschichtung war etwa 15 mg/m². Die Abgasumgebung war zusammengesetzt aus 15% CO_2 4% O_2 1,0% SO_2 B Rest N_2 mit einer Fließrate von 250 cm² pro Minute. Die Prüfung wurde für Zeiträume von 1.000 bis 3.988 Stunden vorgenommen, wonach die Proben metallographisch aufgeteilt und die Mengen von Metallverlust und Tiefe der Angriffe durch Oxidation und/oder Sulfidierung bestimmt wurden. Die Probestücke, welche eine Menge von Metallverlusten oder Tiefe von Verlusten von mehr als 0,02 mm in 2.000 Stunden aufwiesen, würden einen Korrosionsverlust von weniger als 2 mm in 200.000 Stunden aufweisen. Tabelle V gibt die Resultate für die ausgewählten Kompositionen der Tabellen I und II wieder. Legierungen innerhalb des Bereichs der Erfindung erfüllen die Korrosionswiderstandserfordernisse, wogegen Legierungen, die selbst geringfügig außerhalb des Zusammensetzungsbereiches der Erfindung fallen, die Erfordernisse nicht erfüllen.

[0028] Heißkorrosion von Dieselabgasventilen tritt auf, wenn Ablagerungen am Ventilkopf anlagern und den Maschinenabgasen bei Temperaturen von über etwa 650°C ausgesetzt sind. Die korrosiven Ablagerungen können durch eine Mischung von etwa 55% Ca_2SO_4 + 30% Ba_2SO_4 + 10% Na_2SO_4 + 5% C simuliert werden. Die Mischung wird zusammen mit dem vorstehend beschriebenen Teststab in einen MgO Tigel platziert und einer Temperatur von 870°C für 80 Stunden ausgesetzt. Für das folgende Überprüfen wurden die Stäbe metallographisch überprüft und die Tiefe der Korrosionseindringung bestimmt. Tabelle VII zeichnet den Vergleich von Legierung C mit den derzeit angewandten Dieselabgasventil-Legierungen auf. Es ist klar, dass Legierung C den Korrosionswiderstand um 250% über jene der hauptsächlich verwendeten Dieselabgasventil-Legierungen verbessert.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Legierungen der vorliegenden Erfindung
(Gewichtsprozent)

| Schmelze | Ni | Co | Cr | Al | Ti | Nb | Mo | Si | Fe | Mn | Ca | Mg | Zr | B | C |
|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|--------|--------|------|--------|------|
| A * * | 49.73 | 19.74 | 23.88 | 1.51 | 2.47 | <0.01 | 0.12 | 0.57 | 1.59 | 0.20 | 0.0001 | 0.0085 | -- | 0.0029 | 0.14 |
| B | 48.64 | 19.75 | 24.05 | 0.84 | 2.00 | 2.04 | 0.54 | 0.51 | 1.14 | 0.31 | 0.0025 | 0.0066 | 0.05 | 0.0052 | 0.07 |
| C | 48.46 | 19.80 | 24.97 | 0.87 | 1.69 | 2.01 | 0.58 | 0.47 | 0.71 | 0.30 | -- | 0.0060 | 0.04 | 0.0012 | 0.06 |
| D * * | 48.38 | 19.88 | 25.91 | 0.94 | 1.38 | 0.75 | 0.55 | 0.54 | 1.14 | 0.38 | 0.0025 | 0.0068 | 0.06 | 0.0068 | 0.03 |
| E * * | 47.27 | 19.91 | 25.26 | 0.84 | 1.93 | 2.01 | 0.59 | 0.51 | 1.13 | 0.30 | 0.0016 | 0.0072 | 0.02 | 0.0057 | 0.10 |
| F | 47.65 | 19.84 | 25.00 | 0.82 | 1.95 | 2.05 | 0.53 | 0.52 | 1.14 | 0.28 | 0.0069 | 0.0091 | 0.01 | 0.0021 | 0.07 |
| G | 48.42 | 19.84 | 24.98 | 1.01 | 1.48 | 1.04 | 1.04 | 0.64 | 1.14 | 0.38 | 0.0016 | 0.0070 | 0.06 | 0.0040 | 0.06 |
| H | 46.60 | 19.80 | 24.99 | 0.82 | 2.03 | 2.02 | 1.51* | 0.46 | 1.15 | 0.29 | 0.0013 | 0.0059 | 0.05 | 0.0061 | 0.03 |
| I | 47.72 | 19.99 | 24.14 | 1.45 | 2.99 | 0.97 | 1.53 | 0.85 | 0.06 | 0.20 | <0.01 | 0.0070 | -- | 0.003 | 0.05 |

* Legierung H enthält auch 0,17 % Ta als Carbidbildner

** Außerhalb des Bereichs der Ansprüche

Tabelle II A. Zusammensetzung der Legierungen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung
 Verwendung in Abgas/Kohlensäure Korrosionsversuchen
 (Gewichtsprozent)

| Schmelze | Ni | Co | Cr | Al | Ti | Nb | Mo | Si | Fe | Mn | Ca | Mg | Zr | B | C |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|------|--------|------|
| 1 | 49.92 | 19.87 | 22.96 | 0.73 | 1.38 | 0.52 | 3.08 | 0.31 | 0.77 | 0.30 | 0.013 | 0.0061 | 0.06 | 0.0045 | 0.03 |
| 2 | 48.30 | 19.94 | 24.02 | 1.43 | 0.52 | 1.32 | 3.09 | 0.33 | 0.60 | 0.31 | 0.009 | 0.0060 | 0.06 | 0.0043 | 0.03 |
| 3 | 47.75 | 19.93 | 24.02 | 1.78 | 0.57 | 1.42 | 3.09 | 0.34 | 0.61 | 0.31 | 0.010 | 0.0073 | 0.06 | 0.0045 | 0.03 |
| 4 | 47.76 | 19.90 | 24.01 | 1.41 | 0.71 | 1.71 | 3.08 | 0.33 | 0.61 | 0.31 | 0.010 | 0.0066 | 0.06 | 0.0043 | 0.03 |
| 5* | 49.7 | 20.0 | 20.0 | 1.2 | 2.1 | -- | 5.8 | 0.4m | 0.7m | 0.6m | -- | -- | -- | 0.0050 | 0.06 |
| 6 | 43.95 | 19.79 | 24.14 | 0.63 | 2.01 | 2.03 | 5.9 | 0.32 | 0.63 | 0.29 | 0.004 | 0.0092 | 0.01 | 0.0016 | 0.11 |

* Legierung 5 ist eine handelsübliche Legierung nämlich NIMONIC Legierung 263

Tabelle II B. Zusammensetzung der Legierungen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung
 Verwendung in Dieselabgasventilkorrosionstests
 (Gewichtsprozent)

| Schmelze | Ni | Cr | Al | Ti | Nb | Mo | Si | Fe | Mn | C |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|---------|--------|--------|---------|
| INCONEL Legierung 751 | 72.7 | 15.3 | 1.22 | 2.57 | 0.87 | -- | 0.50max | 6.64 | 0.16 | 0.08 |
| NIMONIC Legierung 80A | 71.8 | 19.5 | 1.4 | 2.25 | -- | -- | 1.0max | 3.0max | 1.0max | 0.10max |
| Pyromet 31 | 56.5 | 22.6 | 1.25 | 2.25 | 0.85 | 2.00 | 0.2max | 14.3 | 0.2max | 0.04 |

Tabelle III. Dehnungseigenschaften von Legierung C AS-gehärtet (1150°C/30 Minuten/Wasser abgeschreckt) und As-gehärtet plus ausgehärtet (800°C/16 Stunden/Luft gekühlt)

| Temperatur (°C) | erzielte Zugfestigkeit (MPa) | Endgültige Dehnungsfestigkeit (MPa) | Streckung (%) | Reduktion des Bereiches (%) |
|--|------------------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| As-gehärtet (1150°C/30 Minuten/Wasser abgeschreckt) | | | | |
| 74 | 314 | 796 | 57.5 | 67.5 |
| As-gehärtet plus ausgehärtet (800°C/16 Stunden/Luft gekühlt) | | | | |
| 74 | 721 | 1169 | 31.4 | 49.4 |
| 538 | 616 | 980 | 31.3 | 39.0 |
| 593 | 607 | 992 | 31.4 | 32.8 |
| 649 | 621 | 1023 | 38.4 | 39.8 |
| 704 | 648 | 914 | 37.9 | 43.7 |
| 760 | 608 | 766 | 32.5 | 43.9 |
| 800 | 556 | 652 | 34.8 | 46.2 |
| 816 | 514 | 608 | 37.7 | 47.8 |
| 871 | 304 | 365 | 55.2 | 67.8 |
| 927 | 148 | 200 | 63.5 | 79.4 |
| 982 | 60 | 105 | 112.5 | 93.1 |

Tabelle IIIA. Raumtemperatur Dehnungsfestigkeit von Legierung B und D As-gehärtet (1150°C/30 Minuten/Wasser abgeschreckt) und As-gehärtet plus ausgehärtet (800°C/16 Stunden/Luft gekühlt)

| Legierung | Hitzebehandlung | erzielte Festigkeit (MPa) | Endg. Dehnungsfestigkeit (MPa) | Streckung (%) | Reduktion des Bereiches (%) |
|-------------|-----------------|---------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|
| Legierung A | gehärtet | 530 | 1002 | 43.4 | 47.4 |
| Legierung B | ausgehärtet | 724 | 1104 | 27.1 | 32.5 |
| Legierung D | gehärtet | 305 | 820 | 51.8 | 57.8 |
| Legierung D | ausgehärtet | 588 | 1053 | 34.1 | 42.3 |

Tabelle IV. Spannungsbruchtestresultate für Legierung B, C und D. Alle Proben wurden gehärtet bei 1150°C/2 Stunden/Wasser abgeschreckt plus ausgehärtet bei 800°C/16 Stunden/Luft gekühlt

| Legierung | Temperatur (°C) | Spannung auf Teststück (MPa) | Bruchbeständigkeit (Stunden) | Dehnung (%) |
|-------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|
| Legierung B | 816 | 207 | 227 | 13.6 |
| | 900 | 100 | 71.2 | 53.8 |
| Legierung C | 700 | 455 | 256 | 21.2 |
| | 850 | 100 | 457 575 470+ | 18.0 19.3 ---- |
| Legierung D | 700 | 400 | 253 | 11.5 |
| | 750 | 250 | 396 | 12.2 |
| | 840 | 350 | 153 | 12.6 |
| | | 100 | 678 | 45.0 |

(fortgesetzt)

| Legierung | Temperatur (°C) | Spannung auf Teststück (MPa) | Bruchbeständigkeit (Stunden) | Dehnung (%) |
|-----------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| | 850 | 100 | 412 | 39.2 |

Tabelle V. Abgas/Kohlenaschenkorrosionsdaten für ausgewählte Legierungen innerhalb und außerhalb der Zusammensetzungsbereiche der vorliegenden Erfindung. Die Abgasmischung war 15 % CO_2 4% O_2 1,0% SO_2 Rest N_2 ; Fließrate von 250 Kubikzentimeter pro Minute. Die Kohlenasche war zusammengesetzt aus 2,5% Na_2Sp_4 + 2,5% K_2SO_4 + 31,67% Fe_2O_3 + 31,67% SiO_2 + 31,67% Al_2O_3 und Aufbringen unter Verwendung einer Wasseraufschämmung. Das Gewicht der Kohlenasche Beschichtung war etwa 15 mg/cm². Es wurde der durchschnittliche gleichmäßige Metallverlust und die Tiefe der Angriffe metallographisch bestimmt

| Legierung | Temperatur (°C) | Zeit (Stunden) | Metallverlust (mm) | Tiefe des Angriffs (mm) |
|-------------|-----------------|----------------|--------------------|-------------------------|
| Legierung A | 775 | 1,000 | 0.000 | 0.018 |
| Legierung B | 700 | 2,000 | 0.003 | 0.013 |
| Legierung C | 700 | 2,000 | 0.005 | 0.015 |
| Legierung D | 700 | 2,000 | 0.000 | 0.010 |
| Legierung E | 700 | 1,000 3,988 | 0.005 0.005 | 0.015 0.018 |
| Legierung F | 700 | 2,000 3,988 | 0.001 0.001 | 0.012 0.015 |
| Legierung G | 700 | 2,000 | 0.000 | 0.018 |
| Legierung H | 700 | 2,000 | 0.000 | 0.016 |
| Legierung I | 700 | 1,000 | 0.000 | 0.004 |
| Legierung I | 700 | 2,000 | 0.193 | 0.216 |
| Legierung 2 | 700 | 2,000 | 0.020* | 0.027* |
| Legierung 3 | 700 | 2,000 | 0.019 0.117 | 0.029 ---- |

* Probe war unbeschichtet

Tabelle VI. Abgas/Kohlenaschenkorrosionsdaten für ausgewählte Legierungen außerhalb der Zusammensetzungsbereiche der vorliegenden Erfindung. Die Abgasmischung war 15% CO_2 4% O_2 1,0% SO_2 Rest N_2 die Fließrate betrug 250 Kubikzentimeter pro Minute. Die Kohlenasche war zusammengesetzt aus 2,5% Na_2SO_4 + 2,5% K_2SO_4 + 31,67% Fe_2O_3 + 31,67% SiO_2 + 31,67% Al_2O_3 und aufgebracht unter Verwendung einer Wasseraufschämmung. Das Gewicht der gesamten Kohlenaschen-Beschichtung war etwa 15 mg/cm². Der durchschnittliche gleichmäßige Metallverlust und die Tiefe der Angriffe wurden metallographisch bestimmt.

| Legierung | Temperatur (°C) | Zeit (Stunden) | Metallverlust (mm) | Tiefe des Angriffs (mm) |
|-------------|-----------------|----------------|--------------------|-------------------------|
| Legierung 1 | 700 | 2,000 | 0.193 | 0.2160 |
| Legierung 2 | 700 | 2,000 | 0.067 | 0.0737 |
| Legierung 3 | 700 | 2,000 | 0.062 | 0.0692 |
| Legierung 4 | 700 | 2,000 | 0.052 | 0.0546 |
| Legierung 5 | 700 | 2,000 | 0.020* | 0.027* |
| Legierung 6 | 700 | 2,000 | 0.019 | 0.0290 |

(fortgesetzt)

| | | | |
|---------------------------|--|-------|------|
| | | 0.117 | ---- |
| * Probe war unbeschichtet | | | |

| Tabelle VII. Schmelzriegeltest bei 870°C für 80 Stunden Proben waren in 55 % CaSO ₄ + 30% BaSO ₄ + 10%Na ₂ SO ₄ + 5%C untergetaucht | | | |
|--|--------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Legierung | Metallverlust (mm) | Tiefe der Oxidation (mm) | Tiefe der Sulfidisierung (mm) |
| Legierung C | 0.0127 | 0.0558 | 0.0622 |
| INCONEL Legierung 751 | 0.0546 | 0.1206 | 0.1650 |
| Pyromet Legierung 31 | 0.0748 | 0.1662 | 0.1675 |

[0029] Obwohl die vorliegende Erfindung in Verbindung mit bevorzugten Ausführungsformen beschrieben wurde, ist verständlich, dass Modifikationen und Variationen angewandt werden können ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen, wie dies von Fachleuten ohne Schwierigkeiten verstanden wird. Solche Modifikationen und Variationen werden als innerhalb des Bereiches und des Umfanges der Erfindung, wie sie in den angeschlossenen Ansprüchen definiert sind, angesehen.

Patentansprüche

1. Hochfeste, korrosionsbeständige Legierung, welche eine Schutzschicht aus α -Chrom-Ablagerung bei höheren Betriebstemperaturen von 530°C bis 820°C bildet, um die Korrosionsfestigkeit in oxidierender und sulfidierender Umgebung zu erhöhen, bestehend in Gew.-% aus: 23,5-25,5% Cr, 15,0-22,0% Co, 0,2-2,0% Al, 0,5-2,5% Ti, 0,5-2,5% Nb, bis zu 2,0% Mo, bis zu 1,0% Mn, 0,3-1,0% Si, bis zu 3,0% Fe, bis zu 0,3% Ta, bis zu 0,3% W, 0,005-0,08% C, 0,01-0,3% Zr, 0,001-0,01% B, bis zu 0,05% seltene Erden als Mischmetall, 0,005-0,025% Mg plus Ca, gegebenenfalls bis zu 0,05% Y, Rest Ni und Verunreinigungen.

2. Hochfeste Legierung auf Ni-Co-Cr-Basis, welche eine Schutzschicht aus α -Chrom-Ablagerung bei höheren Betriebstemperaturen von 530°C bis 820°C bildet, um die Korrosionsfestigkeit in oxidierender und sulfidierender Umgebung zu erhöhen, insbesondere in schwefelhaltigem Abgas und Dieselmotor-Auspuffgasen, wobei diese Legierung in Gew.-% besteht aus: 23,5-25,5% Cr, 15,0-22,0% Co, 0,2-2,0% Al, 0,5-2,5% Ti, 0,5-2,5% Nb, bis zu 2,0% Mo, bis zu 1,0% Mn, 0,3-1,0% Si, bis zu 3,0% Fe, bis zu 0,3% Ta, bis zu 0,3% W, 0,005-0,08% C, 0,01-0,3% Zr, 0,001-0,01% B, bis zu 0,05% seltene Erden als Mischmetall, 0,005-0,025% Mg plus Ca, Rest Ni und Verunreinigungen.

3. Legierung nach Anspruch 2, wobei die Al, Ti und Nb Bestandteile mit Ni reagieren, um Hochtemperaturhärtung der Phasen γ' und η Phasen gemäß einer Formel: $1,7\%S\%Al + 0,56 \times \%Ti + 0,29 \times Nb\% \leq 3.8\%$ zu bilden und wobei die resultierenden Härtungsphasen innerhalb der Ni-Co-Cr-Matrix 10-20 Volums% einnehmen.

4. Auspuffventil für einen Dieselmotor, welches aus einer hochfesten Legierung gebildet ist, die eine Schutzschicht aus α -Chrom-Ablagerung bei höheren Betriebstemperaturen von 530°C bis 820°C bildet, um die Korrosionsfestigkeit in oxidierender und sulfidierender Umgebung zu erhöhen, wobei die Legierung in Gew.-% besteht aus: 23,5-25,5% Cr, 15,0-22,0% Co, 0,2-2,0% Al, 0,5-2,5% Ti, 0,5-2,5% Nb, bis zu 2,0% Mo, bis zu 1,0% Mn, 0,3-1,0% Si, bis zu 3,0% Fe, bis zu 0,3% Ta, bis zu 0,3% W, 0,005-0,08% C, 0,01-0,3% Zr, 0,001-0,01% B, bis zu 0,05% seltene Erden als Mischmetall, 0,005-0,025% Mg plus Ca, gegebenenfalls bis zu 0,05% Y, Rest Ni und Verunreinigungen.

5. Rohr zur Verwendung in einem Dampfkessel, welches aus einer hochfesten Legierung gebildet ist, die eine Schutzschicht aus α -Chrom-Ablagerung bei höheren Betriebstemperaturen von 530°C bis 820°C bildet, um die Korrosionsfestigkeit in oxidierender und sulfidierender Umgebung zu erhöhen, welche Legierung in Gew.-% besteht aus: 23,5-25,5% Cr, 15,0-22,0% Co, 0,2-2,0% Al, 0,5-2,5% Ti, 0,5-2,5% Nb, bis zu 2,0% Mo, bis zu 1,0% Mn, 0,3-1,0% Si, bis zu 3,0% Fe, bis zu 0,3% Ta, bis zu 0,3% W, 0,005-0,08% C, 0,01-0,3% Zr, 0,001-0,01% B, bis zu 0,05% seltene Erden als Mischmetall, 0,005-0,025% Mg plus Ca, Rest Ni und Verunreinigungen.

6. Verwendung einer Legierung wie in einem der Ansprüche 1-3 beansprucht, für technische Anwendungen in schwefelhaltiger Atmosphäre.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen