

(19)



(11)

EP 3 102 711 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.10.2018 Patentblatt 2018/44

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

(21) Anmeldenummer: **15704948.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2015/000008

(22) Anmeldetag: **12.01.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/117584 (13.08.2015 Gazette 2015/32)

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

NICKEL-CHROMIUM-ALUMINUM ALLOY HAVING GOOD WEAR RESISTANCE, CREEP RESISTANCE, CORROSION RESISTANCE AND PROCESSABILITY

ALLIAGE NICKEL-CHROME-ALUMINIUM PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE À L'USURE, UNE RÉSISTANCE AU FLUAGE, UNE RÉSISTANCE À LA CORROSION ÉLEVÉES ET UNE USINABILITÉ

(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: **04.02.2014 DE 102014001328**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.2016 Patentblatt 2016/50

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 464 718 EP-A1- 1 696 108
WO-A1-2013/182177 WO-A1-2013/182178
WO-A2-2008/007190

EP 3 102 711 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-Eisen-Titan-Aluminium-Knetlegierung mit sehr guter Verschleißbeständigkeit, bei gleichzeitig guter Kriechbeständigkeit, guter Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit.

[0002] Austenitische, aushärtende Nickel-Chrom-Titan-Aluminium-Legierungen mit unterschiedlichen Nickel-, Chrom-, Titan und Aluminiumgehalten werden seit langem für Auslassventile von Motoren eingesetzt. Für diesen Einsatz ist eine gute Verschleißbeständigkeit, eine gute Warmfestigkeit/Kriechbeständigkeit, eine gute Wechselfestigkeit sowie eine gute Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit (insbesondere in Abgasen) erforderlich.

[0003] Die DIN EN 10090 nennt für Auslassventile insbesondere die austenitischen Legierungen, von denen die Nickellegierungen 2.4955 und 2.4952 (NiCr20TiAl) die höchsten Warmfestigkeiten und Zeitstandfestigkeiten aller in dieser Norm genannten Legierungen haben. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der in DIN EN 10090 erwähnten Nickellegierungen, die Tabellen 2 bis 4 zeigen die Zugfestigkeiten, die 0,2% Dehngrenze und Anhaltswerte für die Zeitstandfestigkeit nach 1000 h.

[0004] In DIN EN 10090 werden 2 hoch nickelhaltige Legierungen erwähnt:

a) NiFe25Cr20NbTi mit 0,05 - 0,10 % C, max. 1,0 % Si, max. 1,0 % Mn, max. 0,030 % P, max. 0,015 % S, 18,00 bis 21,00 % Cr, 23,00 bis 28,00 % Fe, 0,30 - 1,00 % Al, 1,00 bis 2,00 % Ti, 1,00 - 2,00 % Nb + Ta, max. 0,008 % B und Rest Ni.

b) NiCr20TiAl mit 0,05 - 0,10 % C, max. 1,0 % Si, max. 1,0 % Mn, max. 0,020 % P, max. 0,015 % S, 18,00 bis 21,00 % Cr, max. 3 % Fe, 1,00 - 1,80 % Al, 1,80 bis 2,70 % Ti, max. 0,2 % Cu, max. 2,0% Co, max. 0,008 % B und Rest Ni.

[0005] NiCr20TiAl hat im Vergleich zu NiFe25Cr20NbTi deutlich höhere Zugfestigkeiten, 0,2% Dehngrenzen und Zeitstandfestigkeiten bei höheren Temperaturen.

[0006] Die EP 0 639 654 A2 offenbart eine Eisen Nickel-Chrom Legierung, bestehend aus (in Gewichts-%) bis zu 0,15 % C, bis zu 1,0 % Si, bis zu 3,0% Mn, 30 bis 49 % Ni, 10 bis 18 % Cr, 1,6 bis 3,0 % Al, einem oder mehrerer Elemente aus der Gruppe IVa bis Va mit einem Gesamtgehalt von 1,5 bis 8,0%, Rest Fe und unvermeidlichen Verunreinigungen, wobei Al ein unverzichtbares Zusatzelement ist und ein oder mehrere Elemente aus der schon erwähnten Gruppe IVa bis Va die folgenden Formel in Atom % erfüllen müssen:

$$0,45 \leq \text{Al}/(\text{Al} + \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Ta}) \leq 0,75$$

[0007] Die WO 2008/007190 A2 offenbart eine verschleißbeständige Legierung, bestehend aus (in Gewichts-%) 0,15 bis 0,35 % C, bis zu 1,0 % Si, bis zu 1,0 % Mn, > 25 bis < 40 % Ni, 15 bis 25 % Cr, bis zu 0,5 % Mo, bis zu 0,5 % W, > 1,6 bis 3,5 % Al, > 1,1 % bis 3 % in Summe Nb plus Ta, bis zu 0,015 % B, Rest Fe und unvermeidlichen Verunreinigungen, wobei $\text{Mo} + 0,5\text{W} \leq 0,75 \%$; $\text{Ti} + \text{Nb} \geq 4,5 \%$ und $13 \leq (\text{Ti} + \text{Nb})/\text{C} \leq 50$ ist. Die Legierung ist besonders nützlich für die Herstellung von Auslassventilen für Verbrennungskraftmaschinen. Die gute Verschleißbeständigkeit dieser Legierung beruht auf dem hohen Anteil an Primärkarbiden, die sich auf Grund des hohen Kohlenstoffgehaltes bilden. Ein hoher Anteil an Primärkarbiden verursacht aber Verarbeitungsprobleme bei der Herstellung dieser Legierung als Knetlegierung.

[0008] Bei allen erwähnten Legierungen beruht die Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit im Bereich von 500°C bis 900°C auf den Zugaben von Aluminium, Titan und/oder Niob (bzw. weiteren Elementen wie Ta, ..) die zur Ausscheidung der γ' und/oder γ'' Phase führen. Weiterhin werden die Warmfestigkeit bzw. die Kriechfestigkeit auch durch hohe Gehalte an mischkristallverfestigenden Elementen wie Chrom, Aluminium, Silizium, Molybdän und Wolfram verbessert, ebenso wie durch einen hohen Kohlenstoffgehalt.

[0009] Zur Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit ist zu bemerken, dass Legierungen mit einem Chromgehalt um die 20 % eine den Werkstoff schützende Chromoxidschicht (Cr_2O_3) bilden. 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 verbessert, da ein höherer Gehalt des die Schutzschicht bildenden Elementes Chrom den Zeitpunkt hinauszögert, an dem der Cr-Gehalt unter der kritischen Grenze ist und sich andere Oxide als Cr_2O_3 bilden, was z.B. eisenhaltige und nickelhaltige Oxide sind.

[0010] Zur Verarbeitung der Legierung insbesondere bei der Warmformgebung ist es notwendig, dass sich bei den Temperaturen, bei denen die Warmformgebung stattfindet, keine Phasen bilden, die den Werkstoff stark verfestigen, wie z. B. die γ' oder γ'' Phase und damit zur Rissbildung bei der Warmformgebung führen. Zugleich müssen diese Temperaturen weit genug unter der Solidustemperatur der Legierung liegen, um Anschmelzungen in der Legierung zu verhindern.

EP 3 102 711 B1

[0011] Die EP 1 464 718 A1 offenbart eine hochfeste wärmbeständige Legierung für Abgasventile, die folgende Zusammensetzung aufweist: 0,01 - 0,2 % C, bis 1,0 % Si, bis 1,0 % Mn, bis 0,02 % P, bis 0,01 % S, 30 - 62 % Ni, 13 - 20 % Cr, bis 2,0 % Mo, 0,01 - 3,0 % W, wobei die Summe Mo + 0,5 W 1,0 - 2,5 % betragen soll, > 0,7 - < 1,6 % Al, 1,5 - 3,0 % Ti, wobei das Verhältnis Ti/Al zwischen 1,6 und 2,0 % liegt, 0,5 - 1,5 % Nb, 0,001 - 0,1 % B, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0012] Durch die EP 1 696 108 A1 ist eine wärmebeständige Legierung für Abgasventile bekannt geworden, die folgende Zusammensetzung aufweist: 0,01 - 0,15 % C, bis 2,0 % Si, bis 1,0 % Mn, bis 0,02 % P, bis 0,01 % S, 0,1 - 15 % Co, 15 - 25 % Cr, 0,1 - 10 % Mo und/oder 0,1 - 5 % W, wobei die Summe Mo + ½ W zwischen 3 und 10 % sein soll, 1,0 - 3,0 % Al, 2,0 - 3,5 % Ti, wobei die Summe (in Atom-%) Al + Ti zwischen 6,3 und 8,5 % und das Verhältnis Ti/Al 0,4 - 0,8 betragen soll. Darüber hinaus sind noch die Elemente B in Gehalten 0,001 - 0,01 %, Fe bis zu 3 %, Rest Nickel und unvermeidbare Verunreinigungen enthalten.

[0013] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, eine Nickel-Chrom-Knet-Legierung zu konzipieren, die

- eine bessere Verschleißbeständigkeit als NiCr20TiAl
- eine ähnlich gute Warmfestigkeit / Kriechfestigkeit wie NiCr20TiAl
- eine gute Korrosionsbeständigkeit wie NiCr20TiAl
- eine gute Verarbeitbarkeit ähnlich der von NiCr20TiAl

aufweist. Sie soll zudem kosteneffektiv sein.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine aushärtende Nickel-Chrom-Eisen-Titan-Aluminium-Knetlegierung mit sehr guter Verschleißbeständigkeit, bei gleichzeitig guter Kriechbeständigkeit, guter Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit mit (in Masse-%) >18 bis 26 % Chrom, 1,5 bis 3,0 % Titan, 0,6 bis 2,0 % Aluminium, 7,0 bis 40 % Eisen, 0,005 bis 0,10 % Kohlenstoff, 0,0005 bis 0,050 % Stickstoff, 0,0005 bis 0,030 % Phosphor, max. 0,010 % Schwefel, max. 0,020 % Sauerstoff, max. 0,70 % Silizium, max. 2,0 % Mangan, max. 0,05 % Magnesium, max. 0,05 % Kalzium, max. 0,5 % Molybdän, max. 0,5 % Wolfram, max. 0,2 % Niob, max. 0,5 % Kupfer, max. 0,5 % Vanadium, bedarfsweise 0 bis 15 % Co, bedarfsweise 0 bis 0,20 % Zr, bedarfsweise 0,0001 bis 0,008 % Bor wobei optional noch folgende Elemente in der Legierung enthalten sein können:

Y	0 - 0,20 % und/oder
La	0 - 0,20 % und/oder
Ce	0 - 0,20 % und/oder
Cer-Mischmetall	0 - 0,20 % und/oder
Hf	0 - 0,20 % und/oder
Ta	0 - 0,60 %,

[0015] Rest Nickel und den üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen in Gehalten von max. 0,002 % Pb, max. 0,002 % Zn, max. 0,002 % Sn, wobei der Nickel-Gehalt größer 40 % ist und wobei die folgenden Beziehungen erfüllt sein müssen:

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \% \quad (1)$$

um eine gute Verschleißbeständigkeit zu erreichen und

$$f_h \geq 0 \text{ mit} \quad (2a)$$

$$f_h = 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co} - 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C} \quad (2)$$

damit eine ausreichende Festigkeit bei höheren Temperaturen gegeben ist, wobei Ti, Al, Fe, Co, Cr und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_h in % angegeben ist.

[0016] Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

EP 3 102 711 B1

[0017] Der Spreizungsbereich für das Element Chrom liegt zwischen >18 und 26 %, wobei bevorzugte Bereiche wie folgt eingestellt werden können:

- > 18 bis 25 %
- 19 bis 24 %
- 19 bis 22 %

[0018] Der Titangehalt liegt zwischen 1,5 und 3,0 %. Bevorzugt kann Ti innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 1,8 - 3,0 %,
- 2,0 - 3,0 %,
- 2,2 - 3,0 %
- 2,2 - 2,8 %.

[0019] Der Aluminiumgehalt liegt zwischen 0,6 und 2,0 %, wobei auch hier, je nach Einsatzbereich der Legierung, bevorzugte Aluminiumgehalte wie folgt eingestellt werden können:

- 0,9 bis 2,0 %
- 1,0 bis 2,0 %
- 1,2 bis 2,0 %

[0020] Der Eisengehalt liegt zwischen 7,0 und 40 %, wobei, abhängig vom Anwendungsbereich, bevorzugte Gehalte innerhalb der folgenden Spreizungsbereiche eingestellt werden können:

- 7,0 - 35 %
- 8,0 - 35 %
- 8,0 - 20 %
- 8,0 - 15 %
- >11-15%

[0021] Die Legierung enthält 0,005 bis 0,10 % Kohlenstoff. Bevorzugt kann dieser innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,01 - 0,10 %.
- 0,02 - 0,10 %.
- 0,04 - 0,10 %.
- 0,04 - 0,08 %

[0022] Dies gilt in gleicher Weise für das Element Stickstoff, dass in Gehalten zwischen 0,0005 und 0,05 % enthalten ist. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 0,001 - 0,05 %.
- 0,001 - 0,04 %.
- 0,001 - 0,03 %.
- 0,001 - 0,02 %.
- 0,001 - 0,01 %.

[0023] Die Legierung enthält des Weiteren Phosphor in Gehalten zwischen 0,0005 und 0,030 %. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 0,001 - 0,030 %.
- 0,001 - 0,020 %.

[0024] Das Element Schwefel ist wie folgt in der Legierung gegeben:

- Schwefel max. 0,010 %

EP 3 102 711 B1

[0025] Das Element Sauerstoff ist in der Legierung in Gehalten von max. 0,020 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 5
- max. 0,010 %.
 - max. 0,008 %.
 - max. 0,004 %

[0026] Das Element Si ist in der Legierung in Gehalten von max. 0,70 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein kann:

- 10
- max. 0,50 %
 - max. 0,20 %
 - max. 0,10 %

[0027] Des Weiteren ist das Element Mn in der Legierung in Gehalten von max. 2,0 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 15
- max. 0,60 %
 - max. 0,20 %
 - 20 - max. 0,10 %

[0028] Das Element Mg ist in der Legierung in Gehalten von max. 0,05 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 25
- max. 0,04 %.
 - max. 0,03 %.
 - max. 0,02 %.
 - max. 0,01 %.

[0029] Das Element Ca ist in der Legierung in Gehalten von max. 0,05 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 30
- max. 0,04 %.
 - max. 0,03 %.
 - 35 - max. 0,02 %.
 - max. 0,01 %.

[0030] Das Element Niob ist in der Legierung in Gehalten von max. 0,2 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 40
- max. 0,10 %
 - max. 0,05 %

[0031] Molybdän und Wolfram sind einzeln oder in Kombination in der Legierung mit einem Gehalt von jeweils maximal 0,5 % enthalten. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 45
- | | | |
|------|----|----------|
| - | Mo | ≤ 0,50 % |
| - | W | ≤ 0,50 % |
| - | Mo | ≤ 0,10 % |
| 50 - | W | ≤ 0,10 % |
| - | Mo | ≤ 0,05 % |
| - | W | ≤ 0,05 % |

[0032] Des Weiteren kann in der Legierung maximal 0,5% Cu enthalten sein. Der Gehalt an Kupfer kann darüber hinaus wie folgt eingeschränkt werden:

EP 3 102 711 B1

- Cu $\leq 0,10 \%$
- Cu $\leq 0,05 \%$
- Cu $\leq 0,015 \%$

5

[0032] Des Weiteren kann in der Legierung maximal 0,5 % Vanadium enthalten sein.

[0033] Des Weiteren kann die Legierung bedarfsweise zwischen 0,0 und 15,0 % Kobalt enthalten, der darüber hinaus noch wie folgt eingeschränkt werden kann:

10

- > 0,0 bis 12,0 %
- > 0,0 bis 10,0 %
- > 0,0 bis 8,0 %
- > 0,0 bis 7,0 %

15

- > 0,0 bis 5,0 %
- > 0,0 bis 2,0 %

[0034] Des Weiteren kann die Legierung bedarfsweise zwischen 0,0 und 0,20 % Zirkon enthalten, das darüber hinaus noch wie folgt eingeschränkt werden kann:

20

- 0,01 - 0,20 %.
- 0,01 - 0,15 %.
- 0,01 - < 0,10 %.

25

[0035] Des Weiteren kann in der Legierung bedarfsweise zwischen 0,0001 - 0,008 % Bor enthalten sein. Bevorzugte weitere Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- 0,0005 - 0,006 %
- 0,0005 - 0,004 %

30

[0036] Der Nickelgehalt soll oberhalb von 35% liegen. Bevorzugte Gehalte können wie folgt gegeben sein:

- > 40 %.
- > 45 %.
- > 50 %.
- > 55 %.

35

[0037] Es muss die folgende Beziehung zwischen Cr und Fe und Co erfüllt sein, damit eine ausreichende Beständigkeit der Legierung gegen Verschleiß gegeben ist:

40

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \% \quad (1)$$

wobei Cr, Fe und Co die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

45

[0038] Bevorzugte weitere Bereiche können eingestellt werden mit

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 26 \% \quad (1a)$$

50

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 27 \% \quad (1b)$$

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 28 \% \quad (1c)$$

55

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 29 \% \quad (1d)$$

EP 3 102 711 B1

[0039] Es muss die folgende Beziehung zwischen Ti, Al, Fe, Co, Cr und C erfüllt sein, damit eine ausreichend hohe Festigkeit bei höheren Temperaturen gegeben ist:

5 $f_h \geq 0$ mit (2a)

$$f_h = 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co}$$

10 $- 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C}$ (2)

wobei Ti, Al, Fe, Co, Cr und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_h in % angegeben ist.

[0040] Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit

15 $f_h \geq 1 \%$ (2b)

$f_h \geq 3 \%$ (2c)

20 $f_h \geq 4 \%$ (2d)

25 $f_h \geq 5 \%$ (2e)

$f_h \geq 6 \%$ (2f)

30 **[0041]** Wahlweise kann in der Legierung die folgende Beziehung zwischen Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb erfüllt sein, damit eine ausreichend gute Verarbeitbarkeit gegeben ist:

$f_{ver} = \leq 7$ mit (3a)

35
$$f_{ver} = 32,77 + 0,5932 \text{ Cr} + 0,3642 \text{ Mo} + 0,513 \text{ W} + (0,3123 - 0,0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} +$$

$$(0,3351 - 0,003745 \text{ Co} - 0,0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40,67 \text{ Ti} * \text{Al} + 33,28 \text{ Al}^2 - 13,6 \text{ Ti Al}^2 -$$

40 $22,99 \text{ Ti} - 92,7 \text{ Al} + 2,94 \text{ Nb}$ (3)

wobei Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_{ver} in % angegeben ist. Bevorzugte Bereiche können eingestellt werden mit

45 $f_{ver} = \leq 5 \%$ (3b)

$f_{ver} = \leq 3 \%$ (3c)

50 $f_{ver} = \leq 0 \%$ (3d)

[0042] Wahlweise kann in der Legierung das Element Yttrium in Gehalten von 0,0 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann Y innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,01 - 0,20 %
- 0,01 - 0,15 %

EP 3 102 711 B1

- 0,01 - 0,10 %
- 0,01 - 0,08 %
- 0,01 - < 0,045 %.

5 **[0043]** Wahlweise kann in der Legierung das Element Lanthan in Gehalten von 0,0 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann La innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,20 %
- 0,001 - 0,15 %
- 10 - 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,04 %.
- 0,01 - 0,04 %.

15 **[0044]** Wahlweise kann in der Legierung das Element Ce in Gehalten von 0,0 bis 0,20 % eingestellt werden. Bevorzugt kann Ce innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,20 %
- 0,001 - 0,15 %
- 20 - 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,04 %
- 0,01 - 0,04 %.

25 **[0045]** Wahlweise kann bei gleichzeitiger Zugabe von Ce und La auch Cer-Mischmetall verwendet werden in Gehalten von 0,0 bis 0,20 %. Bevorzugt kann Cer-Mischmetall innerhalb des Spreizungsbereiches wie folgt in der Legierung eingestellt werden:

- 0,001 - 0,20 %
- 30 - 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 35 - 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,04 %.
- 0,01 - 0,04 %.

40 **[0046]** Wahlweise kann in der Legierung auch 0,0 bis 0,20 % Hafnium enthalten sein. Bevorzugte Bereiche können wie folgt gegeben sein.

- 0,001 - 0,20 %.
- 45 - 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 50 - 0,001 - 0,08 %
- 0,001 - 0,04 %
- 0,01 - 0,04 %.

55 **[0047]** Wahlweise kann in der Legierung auch 0,0 bis 0,60 % Tantal enthalten sein

- 0,001 - 0,60 %.

- 0,001 - 0,40 %.
- 0,001 - 0,20 %.
- 5 - 0,001 - 0,15 %
- 0,001 - 0,10 %
- 0,001 - 0,08 %
- 10 - 0,001 - 0,04 %
- 0,01 - 0,04 %.

15 **[0048]** 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 %
20 Sn	max. 0,002 %

25 **[0049]** Die erfindungsgemäße Legierung wird bevorzugt im Vakuuminduktionsofen (VIM) erschmolzen, kann aber auch offen erschmolzen werden, gefolgt von einer Behandlung in einer VOD oder VLF Anlage. Nach Abguss in Blöcken oder ggf. als Strangguss wird die Legierung ggf. bei Temperaturen zwischen 600°C und 1100°C für 0,1 Stunden (h) bis 100 Stunden geglüht ggf. unter Schutzgas, wie z. B. Argon oder Wasserstoff, gefolgt von einer Abkühlung an Luft oder in der bewegten Glühatmosphäre. Danach kann ein Umschmelzen mittels VAR oder ESU erfolgen, ggf. gefolgt von einem 2. Umschmelzprozess mittels VAR oder ESU. Danach werden die Blöcke ggf. bei Temperaturen zwischen 900°C und 1270°C für 0,1 bis 70 Stunden geglüht, danach warm umgeformt, ggf. mit einer oder mehreren Zwischenglühungen zwischen 900°C und 1270°C für 0,05 bis 70 Stunden. Die Warmumformung kann zum Beispiel mittels Schmieden oder Warmwalzen erfolgen. Die Oberfläche des Materials kann in dem ganzen Prozess ggf. (auch mehrmals) zwischendurch und/oder am Ende zur Säuberung chemisch (z. B. durch Beizen) und/oder mechanisch (z. B. spanend, durch Strahlen oder durch Schleifen) abgetragen werden. Die Führung des Warmformungsprozesses kann so erfolgen, dass das Halbzeug danach schon rekristallisiert mit Korngrößen zwischen 5 und 100 µm, bevorzugt zwischen 5 und 40 µm, vorliegt. Ggf. findet danach eine Lösungsglühung im Temperaturbereich von 700°C bis 1270°C für 0,1 min bis 70 Stunden, ggf. unter Schutzgas, wie z. B. Argon oder Wasserstoff, gefolgt von einer Abkühlung an Luft, in der bewegten Glühatmosphäre oder im Wasserbad statt. Nach Ende der Warmformgebung kann ggf. eine Kaltformgebung (z. Beispiel Walzen, Ziehen, Hämmern, Prägen, Pressen) mit Umformgraden bis zu 98% in die gewünschte Halbzeugform erfolgen, ggf. mit Zwischenglühungen zwischen 700°C und 1270°C für 0,1 min bis 70 Stunden, ggf. unter Schutzgas, wie z. B. Argon oder Wasserstoff, gefolgt von einer Abkühlung an Luft, in der bewegten Glühatmosphäre oder im Wasserbad. Ggf. können zwischendurch im Kaltformgebungsprozess und/oder nach der letzten Glühung chemische und/oder mechanische (z. B. Strahlen, Schleifen, Drehen, Schaben, Bürsten) Reinigungen der Materialoberfläche erfolgen.

35 **[0050]** Die endgültigen Eigenschaften erreichen die erfindungsgemäßen Legierungen, bzw. die daraus gefertigten Teile, durch eine Aushärtungsglühung zwischen 600°C und 900°C für 0,1 bis 300 Stunden, gefolgt von einer Luft- und/oder Ofenabkühlung. Durch eine solche Aushärtungsglühung wird die erfindungsgemäße Legierung ausgehärtet durch Ausscheidung einer feinverteilten γ' Phase. Alternativ kann auch eine zweistufige Glühung erfolgen, indem die erste Glühung im Bereich von 800°C bis 900°C für 0,1 bis 300 Stunden erfolgt, gefolgt von einer Luftabkühlung und/oder einer Ofenabkühlung und einer 2. Glühung zwischen 600°C und 800°C für 0,1 bis 300 Stunden gefolgt von einer Luftabkühlung.

40 **[0051]** Die erfindungsgemäße Legierung lässt sich gut in den Produktformen Band, Blech, Stange Draht, längsnahtgeschweißtes Rohr und nahtloses Rohr herstellen und verwenden.

50 **[0052]** Diese Produktformen werden mit einer mittleren Korngröße von 3 µm bis 600 µm hergestellt. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 5 µm und 70 µm, insbesondere zwischen 5 und 40 µm.

[0053] Die erfindungsgemäße Legierung lässt sich gut mittels Schmieden, Stauchen Warmfließpressen, Warmwalzen u. ä. Prozessen verarbeiten. Mittels dieser Verfahren lassen sich u. a. Komponenten wie Ventile, Hohlventile bzw. Bolzen fertigen.

55 **[0054]** Die erfindungsgemäße Legierung soll bevorzugt in Bereichen für Ventile, insbesondere Auslassventile von Verbrennungsmaschinen eingesetzt werden. Aber auch ein Einsatz in Komponenten von Gasturbinen, als Befestigungsbolzen, in Federn und in Turboladern ist möglich.

[0055] Die aus der erfindungsgemäßen Legierung hergestellten Teile, insbesondere z. B. die Ventile bzw. die Ventil-sitzflächen, können weiteren Oberflächenbehandlungen unterzogen werden wie z. B. einer Nitrierung, um die Verschleißbeständigkeit weiter zu steigern.

5 Durchgeführte Tests:

[0056] Zur Messung der Verschleißbeständigkeit wurden oszillierende, trockene Gleitverschleißtests in einem Pin (Stift) auf Scheibe Prüfstand (Optimol SRV IV Tribometer) durchgeführt. Der Radius der halbkugelförmigen, spiegelnd polierten Stifte betrug 5 mm. Die Stifte wurden aus dem zu testenden Material hergestellt. Die Scheibe bestand aus Gusseisen mit einer angelassenen, martensitischen Matrix mit sekundären Karbiden innerhalb eines eutektischen Karbidnetzwerkes mit der Zusammensetzung ($C \approx 1,5 \%$, $Cr \approx 6 \%$, $S \approx 0,1 \%$, $Mn \approx 1 \%$, $Mo \approx 9 \%$, $Si \approx 1,5 \%$, $V \approx 3 \%$, Fe Rest.). Die Versuche wurden bei einer Last von 20 N mit einem Gleitweg von einem mm, einer Frequenz von 20 Hz und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 45 % bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

[0057] Details des Tribometers und der Testprozedur sind in "C. Rynio, H. Hattendorf, J. Klöwer, H.-G. Lüdecke, G. Eggeler, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 44 (2013), 825. beschrieben. Während des Tests werden kontinuierlich der Reibungskoeffizient, die lineare Verschiebung des Pins in Richtung Scheibe (als Maß für den linearen Gesamtverschleiß von Pin und Scheibe) und der elektrische Kontaktwiderstand zwischen Stift und Scheibe gemessen. Es wurde mit 2 verschiedenen Kraftmessmodulen gemessen, die im Folgenden mit (a) bzw. (n) bezeichnet werden. Sie liefern quantitativ leicht unterschiedliche Ergebnisse, aber qualitativ ähnliche. Das Kraftmessmodul (n) ist das genauere. Nach Ende eines Testes wurde der Volumenverlust des Stiftes ausgemessen und als Maß für das Ranking für die Verschleißbeständigkeit des Materials des Stiftes benutzt.

[0058] Die Warmfestigkeit wurde in einem Warmzugversuch nach DIN EN ISO 6892-2 bestimmt. Dabei wurde die Dehngrenze $R_{p0,2}$ und die Zugfestigkeit R_m bestimmt: 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 Halbzeuges. Die Umformgeschwindigkeit betrug bei $R_{p0,2}$ $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ 1/s}$ (0,5 %/min) und bei R_m $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ (5 %/min).

[0059] Die Probe wurde bei Raumtemperatur in eine Zugprüfmaschine eingebaut und ohne Belastung mit einer Zugkraft auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Prüftemperatur wurde die Probe ohne Belastung eine Stunde (600 °C) bzw. zwei Stunden (700 °C bis 1100 °C) für einen Temperatúrausgleich gehalten. Danach wurde die Probe mit einer Zugkraft so belastet, dass die gewünschten Dehngeschwindigkeiten eingehalten wurden, und die Prüfung begonnen.

[0060] Die Kriechfestigkeit eines Werkstoffes verbessert sich mit zunehmender Warmfestigkeit. Deshalb wird die Warmfestigkeit auch zur Beurteilung der Kriechfestigkeit der verschiedenen Werkstoffe benutzt.

[0061] Die Korrosionsbeständigkeit bei höheren Temperaturen wurde in einem Oxidationstest bei 800°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 Probe ist die 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.

[0062] 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. Damit lassen sich Phasen identifizieren, deren Bildung im Einsatzbereich den Werkstoff verspröden. Weiterhin lassen sich die Temperaturbereiche identifizieren, in denen z. B. die Warmformgebung nicht stattfinden sollte, da sich in ihm Phasen bilden, die den Werkstoff stark verfestigen und damit zur Rissbildung bei der Warmformgebung führen. Für eine gute Verarbeitbarkeit insbesondere bei der Warmformgebung, wie z. B. Warmwalzen, Schmieden, Stauchen, Warmfließpressen u. ä. Prozessen muss ein ausreichend großer Temperaturbereich, in dem sich solche Phasen nicht bilden, zur Verfügung stehen.

Beschreibung der Eigenschaften

[0063] Die erfindungsgemäße Legierung soll gemäß Aufgabenstellung die folgenden Eigenschaften haben:

- eine bessere Verschleißbeständigkeit gegenüber NiCr20TiAl
- eine ähnlich gute Warmfestigkeit / Kriechfestigkeit wie NiCr20TiAl

- eine zumindest gleiche gute Korrosionsbeständigkeit wie NiCr20TiAl
- eine gute Verarbeitbarkeit ähnlich der von NiCr20TiAl

Sie soll zudem kosteneffektiv sein.

Verschleißbeständigkeit

[0064] Der neue Werkstoff soll eine bessere Verschleißbeständigkeit als die Referenzlegierung NiCr20TiAl haben. Neben diesem Werkstoff wurde zum Vergleich auch Stellite 6 getestet. Stellite 6 ist eine hoch verschleißbeständige Kobaltbasis-Gusslegierung mit einem Netzwerk aus Wolframkarbiden, bestehend aus ca. 28 % Cr, 1 % Si, 2 % Fe, 6 % W, 1,2 % C, Rest Co die aber auf Grund ihres hohen Karbidgehaltes direkt in die gewünschte Form gegossen werden muss. Stellite 6 erreicht auf Grund seines Netzwerkes an Wolframkarbiden eine sehr hohe Härte von 438 HV30, was für den Verschleiß sehr vorteilhaft ist. Die erfindungsgemäße Legierung "E" soll dem Volumenverlust von Stellite 6 möglichst nahe kommen. Das Ziel ist es insbesondere den Hochtemperaturverschleiß zwischen 600 und 800°C zu verringern, was der relevante Temperaturbereich z. B. für eine Anwendung als Auslassventil ist. Deshalb sollen insbesondere die folgenden Kriterien für die erfindungsgemäßen Legierungen "E" gelten:

$$\text{Mittelwert des Volumenverlustes (Legierung „E“) } \leq 0,50 \times \text{Mittelwertes des Volumenverlustes (Referenz NiCr20TiAl) bei 600°C oder 800°C.} \quad (4a)$$

[0065] Im "Tiefemperaturbereich" des Verschleißes darf der Volumenverlust nicht unverhältnismäßig ansteigen. Deshalb sollen zusätzlich die folgenden Kriterien gelten.

$$\text{Mittelwert des Volumenverlustes (Legierung „E“) } \leq 1,30 \times \text{des Mittelwertes des Volumenverlustes (Referenz NiCr20TiAl) bei 25°C und 300°C.} \quad (4b)$$

[0066] Ist bei einer Messserie sowohl ein Volumenverlust von NiCr20TiAl für eine großtechnischen Charge und einer Referenz-Laborcharge vorhanden, so geht der Mittelwert dieser beiden Chargen in die Ungleichungen (4a) bzw. (4b) ein.

Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit

[0067] Tabelle 3 zeigt das untere Ende des Streubandes der 0,2 % Dehngrenze für NiCr20TiAl im ausgehärteten Zustand bei Temperaturen zwischen 500 und 800°C, Tabelle 2 das untere Ende des Streubandes der Zugfestigkeit.

[0068] Die 0,2 % Dehngrenze der neuen Legierung soll für 600 °C mindestens in diesem Werte Bereich liegen bzw. bei 800°C diesen Wertebereich um nicht mehr als 50 MPa unterschreiten, um eine ausreichende Festigkeit zu erhalten. D. h. es sollen insbesondere die folgenden Werte erreicht werden:

$$600 \text{ °C: Dehngrenze } R_{p0,2} \geq 650 \text{ MPa} \quad (5a)$$

$$800\text{°C: Dehngrenze } R_{p0,2} \geq 390 \text{ MPa} \quad (5b)$$

[0069] Dies wird insbesondere erreicht, wenn die folgende Beziehung zwischen Ti, Al, Fe, Co, Cr und C erfüllt ist:

$$f_h \geq 0 \text{ mit} \quad (2a)$$

$$f_h = 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co} - 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C} \quad (2)$$

wobei Ti, Al, Fe, Co, Cr und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_h in % angegeben ist.

Korrosionsbeständigkeit:

[0070] Die erfindungsgemäße Legierung soll eine Korrosionsbeständigkeit an Luft ähnlich der von NiCr20TiAl haben.

Verarbeitbarkeit

[0071] Bei Nickel-Chrom-Eisen-Titan-Aluminium Legierungen beruht die Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit im Bereich von 500°C bis 900°C auf den Zugaben von Aluminium, Titan und/oder Niob, die zur Ausscheidung der γ' und/oder γ'' Phase führen. Wird die Warmformgebung dieser Legierungen in dem Ausscheidungsbereich dieser Phasen durchgeführt, so besteht die Gefahr von Rissbildungen. Die Warmformgebung sollte also bevorzugt über der Solvustemperatur $T_{S\gamma'}$ (bzw. $T_{S\gamma''}$) dieser Phasen stattfinden. Damit ein ausreichender Temperaturbereich für die Warmformgebung zur Verfügung steht sollte die Solvustemperatur $T_{S\gamma'}$ (bzw. $T_{S\gamma''}$) kleiner 1020°C liegen.

[0072] Dies ist insbesondere erfüllt, wenn die folgende Beziehung zwischen Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb erfüllt ist:

$$f_{ver} \leq 7 \quad \text{mit} \quad (3a)$$

$$f_{ver} = 32,77 + 0,5932 \text{ Cr} + 0,3642 \text{ Mo} + 0,513 \text{ W} + (0,3123 - 0,0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} + \\ (0,3351 - 0,003745 \text{ Co} - 0,0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40,67 \text{ Ti} * \text{Al} + 33,28 \text{ Al}^2 - 13,6 \text{ Ti Al}^2 - \\ 22,99 \text{ Ti} - 92,7 \text{ Al} + 2,94 \text{ Nb} \quad (3)$$

wobei Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_{ver} in % angegeben ist.

Beispiele:**Herstellung:**

[0073] Die Tabellen 5a und 5b zeigen die Analysen der im Labormaßstab erschmolzenen Chargen zusammen mit einigen zum Vergleich herangezogenen großtechnisch erschmolzenen Chargen nach dem Stand der Technik (NiCr20TiAl). Die Chargen nach dem Stand der Technik sind mit einem T gekennzeichnet, die erfindungsgemäßen mit einem E. Die im Labormaßstab erschmolzenen Chargen sind mit einem L gekennzeichnet, die großtechnisch erschmolzenen Chargen mit einem G. Charge 250212 ist NiCr20TiAl, aber als Laborcharge erschmolzen, und dient als Referenz.

[0074] Die Blöcke der im Labormaßstab im Vakuum erschmolzenen Legierungen in Tabelle 5a und b wurden zwischen 1100°C und 1250°C für 0,1 bis 70 Stunden geglüht und mittels Warmwalzen und weiteren Zwischenglühungen zwischen 1100°C und 1250°C für 0,1 bis 1 Stunde an eine Enddicke von 13 mm bzw. 6 mm warmgewalzt. Die Temperaturführung beim Warmwalzen war so, dass die Bleche rekristallisiert waren. Aus diesen Blechen wurden die für die Messungen benötigten Proben hergestellt.

[0075] Die großtechnisch erschmolzenen Vergleichschargen wurden mittels VIM erschmolzen und zu Blöcken abgegossen. Diese Blöcke wurden ESU umgeschmolzen. Diese Blöcke wurden zwischen 1100°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 Glühatmosfera oder im Wasserbad geglüht und mittels Warmwalzen und weiteren Zwischenglühungen zwischen 1100°C und 1250°C für 0,1 bis 20 Stunden an einen Enddurchmesser zwischen 17 und 40 mm warmgewalzt. Die Temperaturführung beim Warmwalzen war so, dass die Bleche rekristallisiert waren.

[0076] Alle Legierungsvarianten hatten typischerweise eine Korngröße von 21 bis 52 μm (siehe Tabelle 6).

[0077] Nach Herstellung der Proben wurden diese durch eine Glühung bei 850°C für 4 Stunden /Luftabkühlung gefolgt von einer Glühung 700°C für 16 Stunden /Luftabkühlung ausgehärtet:

Tabelle 6 zeigt die Vickershärte HV30 vor und nach der Aushärtungsglühung. Die Härte HV30 im ausgehärteten Zustand liegt für alle Legierungen bis auf Charge 250330 im Bereich von 366 bis 416. Die Charge 250330 hat eine etwas niedrigere Härte von 346 HV30.

[0078] Für die Beispielchargen in Tabelle 5a und 5b werden die folgenden Eigenschaften verglichen:

- Die Verschleißbeständigkeit mit Hilfe eines Gleitverschleißtests
- Die Warmfestigkeit / Kriechbeständigkeit mit Hilfe von Warmzugversuchen
- Die Korrosionsbeständigkeit mit Hilfe eines Oxidationstestes
- Der Verarbeitbarkeit mit Phasenberechnungen

Bei dieser Betrachtung wird auf die Kosteneffektivität geachtet.

Verschleißbeständigkeit

- 5 **[0079]** Es wurden Verschleißtests bei 25°C, 300°C, 600°C und 800°C an Legierungen nach dem Stand der Technik und an den verschiedenen Laborschmelzen durchgeführt. Die meisten Versuche wurden mehrfach wiederholt. Es wurden dann Mittelwerte und Standardabweichungen ermittelt.
- 10 **[0080]** In Tabelle 7 sind die Mittelwerte $\pm$ Standardabweichungen der durchgeführten Messungen angegeben. Fehlt die Standardabweichung, handelt es sich um einen Einzelwert. Die Zusammensetzung der Chargen ist in Tabelle 7 in der Spalte Legierung zur Orientierung grob beschrieben. Zusätzlich sind in der letzten Zeile die Maximalwerte für den Volumenverlust der erfindungsgemäßen Legierungen aus den Ungleichungen (4a) für 600 bzw. 800°C und (4b) für 25 °C und 300°C eingetragen
- 15 **[0081]** Bild 1 zeigt den Volumenverlust des Stifts aus NiCr20TiAl Charge 320776 nach dem Stand der Technik als Funktion der Testtemperatur gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit dem Kraftmessmodul (a). Die Versuche bei 25 und 300 °C wurden für eine Stunde durchgeführt und die Versuche bei 600 und 800 °C wurden für 10 Stunden durchgeführt. Der Volumenverlust nimmt bis 600°C stark mit der Temperatur ab, d. h. die Verschleißbeständigkeit verbessert sich bei höheren Temperaturen merklich. Im Hochtemperaturbereich bei 600 und 800 °C zeigt sich ein vergleichsweise geringer Volumenverlust und damit ein geringer Verschleiß, der auf die Ausbildung einer sogenannten "Glaze" Schicht zwischen Stift und Scheibe beruht. Diese "Glaze" Schicht besteht aus kompaktierten Metalloxiden und
- 20 Material von Stift und Scheibe. Der höhere Volumenverlust bei 25 °C und 300 °C trotz der um den Faktor 10 geringen Zeit beruht darauf, dass sich die "Glaze" Schicht bei diesen Temperaturen nicht vollständig ausbilden kann. Bei 800°C steigt der Volumenverlust auf Grund der erhöhten Oxidation wieder leicht an.
- 25 **[0082]** Bild 2 zeigt den Volumenverlust des Stifts aus NiCr20TiAl Charge 320776 nach dem Stand der Technik als Funktion der Testtemperatur gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit dem Kraftmessmodul (n). Für NiCr20TiAl, Charge 320776 zeigt sich qualitativ das gleiche Verhalten wie mit dem Kraftmodul (a): Der Volumenverlust nimmt bis 600°C stark mit der Temperatur ab, wobei die Werte bei 600 und 800°C noch kleiner sind als die mit dem Kraftmessmodul (a) gemessenen. Zusätzlich sind in Bild 2 die an Stellite 6 gemessenen Werte mit eingetragen. Stellite 6 zeigt bei allen Temperaturen bis auf 300 °C eine bessere Verschleißbeständigkeit (= geringeren Volumenverlust) als die Vergleichslegierung NiCr20TiAl, Charge 320776.
- 30 **[0083]** Die Volumenverluste bei 600 und 800 °C sind sehr gering, so dass sich Unterschiede zwischen verschiedenen Legierungen nicht mehr sicher messen lassen. Deshalb wurde auch ein Versuch bei 800°C mit 20 N für 2 Stunden + 100 N für 5 Stunden, Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit dem Kraftmessmodul (n) durchgeführt um auch im Hochtemperaturbereich einen etwas größeren Verschleiß zu erzeugen. Die Ergebnisse sind in Bild 3 zusammen mit den mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und Kraftmessmodul (n) bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Volumenverlusten aufgetragen. Der
- 35 Volumenverlust im Hochtemperaturbereich des Verschleißes ist so deutlich erhöht worden.
- [0084]** Der Vergleich der verschiedenen Legierungen wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In den Bildern 4 bis 8 sind die Laborchargen durch ein L gekennzeichnet. Die wichtigste Änderung gegenüber der großtechnischen Charge 320776 ist in den Bildern zusätzlich zur Laborchargennummer mit Element und gerundetem Wert angeben. Die genauen Werte findet man in den Tabellen 5a und 5b. Im Text werden die gerundeten Werte verwendet.
- 40 **[0085]** Bild 4 zeigt den Volumenverlust des Stifts für verschiedene Laborchargen im Vergleich zu NiCr20TiAl, Charge 320776 und Stellite 6 bei 25 °C nach 1 Stunde gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit Kraftmessmodul (a) und (n). Die Werte mit Kraftmessmodul (n) waren systematisch kleiner als die mit Kraftmessmodul (a). Berücksichtigt man dies, so ist zu erkennen, dass NiCr20TiAl als Laborcharge 250212 und als großtechnische Charge 320776 einen im Rahmen der Messgenauigkeit ähnlichen Volumenverlust hatten. Die Laborchargen lassen sich also bezüglich der Verschleißmessungen unmittelbar mit den großtechnischen Chargen vergleichen. Die erfindungsgemäße Charge 250325 mit ca. 6,5 % Fe zeigte bei 25 °C einen Volumenverlust kleiner des Maximalwertes aus (4b) für beide Kraftmessmodule (siehe Tabelle 7). Der Volumenverlust der erfindungsgemäßen Charge 250206 mit 11 % Fe lag tendenziell im oberen Streubereich von Charge 320776, der Mittelwert war aber auch kleiner als dem Maximalwert aus (4a). Die erfindungsgemäße Charge 250327 mit 29 % Fe zeigte bei den Messungen mit Kraftmessmodul (n) einen leicht erhöhten Volumenverlust, der Mittelwert war aber auch hier kleiner der Maximalwert aus (4b) für beide Kraftmessmodule. Die Co haltigen Laborschargen zeigten dagegen einen tendenziell verringerten Volumenverlust, der bei 9,8 % Co mit Kraftmessmodul (n) mit $1,04 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ gerade aus dem Streubereich von Charge 320776 heraus ist. Bei 30 % Co war dann mit $0,79 \pm 0,06 \text{ mm}^3$ eine deutliche Verringerung des Volumenverlustes zu erkennen, der sich dann bei Charge 250330 durch die Zugabe von 10 % Fe mit $0,93 \pm 0,02 \text{ mm}^3$ wieder leicht erhöhte. Die Erhöhung des Cr-Gehaltes bei Charge 250326 auf 30% gegenüber den 20 % bei Charge 320776 erzeugte eine Erhöhung des Volumenverschleißes auf $1,41 \pm 0,18 \text{ mm}^3$ (Kraftmessmodul (n)), der aber auch unterhalb des Maximalwertes aus (4a) war.
- 55 **[0086]** Bild 5 zeigt den Volumenverlust des Stifts für Legierungen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalten im Vergleich zu NiCr20TiAl, Charge 320776 bei 25 °C gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit Kraftmessmodul (a) nach

10 Stunden. Es zeigte sich weder durch eine Verringerung des Kohlenstoffgehaltes auf 0,01 % bei Charge 250211 als auch durch einen Erhöhung auf 0,211 % bei Charge 250214 eine Veränderung des Volumenverlustes im Vergleich zu Charge 320776.

[0087] Bild 6 zeigt den Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen im Vergleich zu NiCr20TiAl, Charge 320776 bei 300°C mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz nach 1 Stunde gemessen mit den Kraftmessmodulen (a) und (n). Die Werte mit Kraftmessmodul (n) sind systematisch kleiner als die mit Kraftmessmodul (a). Berücksichtigt man dies im Folgenden, so ist zu erkennen, dass bei 300°C Stellite 6 schlechter als Charge 320776 war. Bei den Co haltigen Laborschmelzen 250329 und 250330 zeigte sich keine Verringerung des Verschleißvolumens wie bei Raumtemperatur, sondern dieser lag im Bereich des Verschleißvolumens von NiCr20TiAl, Charge 320776 und zeigte also keine Zunahme wie beim Stellite 6. Im Gegensatz zum Verhalten bei Raumtemperatur zeigten die erfindungsgemäßen Fe-haltigen Laborschmelzen 250206 und 250327 einen mit dem zunehmenden Fe-Gehalt sich verringernenden Volumenverlust, der damit eindeutig unterhalb des Maximalwertes (4b) lag. Die Laborcharge 250326 mit dem Cr-Gehalt von 30 % hatte einen Volumenverlust im Bereich der Charge NiCr20TiAl, 320776.

[0088] Bild 7 zeigt den Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen im Vergleich zu NiCr20TiAl, Charge 320776 bei 600 °C gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit Kraftmessmodul (a) und (n) nach 10 Stunden. Die Werte mit Kraftmessmodul (n) waren systematisch kleiner als die mit Kraftmessmodul (a). Es ist zu erkennen, dass auch im Hochtemperaturbereich des Verschleißes die Referenz Laborcharge 250212 zu NiCr20TiAl mit $0,066 \pm 0,02 \text{ mm}^3$, einen vergleichbaren Volumenverlust, wie die großtechnische Charge 320776 mit $0,053 \pm 0,0028 \text{ mm}^3$ hatte. Die Laborchargen lassen sich also bezüglich der Verschleißmessungen auch in diesem Temperaturbereich unmittelbar mit den großtechnischen Chargen vergleichen. Stellite 6 zeigte einen um den Faktor 3 verringerten Volumenverlust von $0,009 \pm 0,002 \text{ mm}^3$ (Kraftmessmodul (n)). Weiterhin zeigte sich, dass sich weder durch eine Verringerung der Kohlenstoffgehaltes auf 0,01 % bei Charge 250211 als auch durch einen Erhöhung auf 0,211 % bei Charge 250214 eine Veränderung des Volumenverlustes im Vergleich zu Charge 320776 und 250212 erreichen ließ (Kraftmessmodul (a)). Auch die Zugabe von 1,4 % Mangan bei Charge 250208 bzw. 4,6 % Wolfram bei Charge 250210 führte zu keiner signifikanten Veränderung im Volumenverlust im Vergleich zu Charge 320776 und 250212. Die erfindungsgemäße Charge 250206 mit 11 % Eisen zeigte mit $0,025 \pm 0,003 \text{ mm}^3$ eine deutlich Verringerung des Volumenverlustes im Vergleich zu der Charge 320776 und 250212 auf $0,025 \pm 0,003 \text{ mm}^3$, was kleiner als der Maximalwert aus (4a) war. Bei der erfindungsgemäßen Charge 250327 mit 29 % Fe war der Volumenverlust mit $0,05 \text{ mm}^3$ dem von der Charge 320776 und 250212 vergleichbar. Auch bei Laborcharge 250209 mit 9,8 % Co war der Volumenverlust mit $0,0642 \text{ mm}^3$ dem von Charge 320776 und 250212 vergleichbar. Bei den Laborchargen 250329 mit 30 % Co und 250330 mit 29 % Co und 10 % Fe war der Volumenverlust mit $0,020$ und $0,029 \text{ mm}^3$ deutlich geringer als der von Charge 320776 und 250212. Auf einen ähnlich niedrigen Wert von $0,026 \text{ mm}^3$ verringerte sich der Volumenverlust von Charge 250326 durch einen auf 30 % erhöhten Cr-Gehalt.

[0089] Bild 8 zeigt den Volumenverlust des Stiftes für die verschiedenen Legierungen im Vergleich zu NiCr20TiAl Charge 320776 bei 800 °C mit 20 N für 2 Stunden gefolgt von 100 N für 3 Stunden, alles mit Gleitweg 1 mm, 20 Hz gemessen mit Kraftmessmodul (n). Auch bei 800 °C, bestätigte sich, dass im Hochtemperaturbereich des Verschleißes die Referenz Laborcharge 250212 zu NiCr20TiAl mit $0,292 \pm 0,016 \text{ mm}^3$, einen vergleichbaren Volumenverlust, wie die großtechnische Charge 320776 mit $0,331 \pm 0,081 \text{ mm}^3$ hatte. Die Laborchargen ließen sich also bezüglich der Verschleißmessungen auch bei 800°C unmittelbar mit den großtechnischen Chargen vergleichen. Die erfindungsgemäße Charge 250325 mit 6,5 % Eisen zeigte mit $0,136 \pm 0,025 \text{ mm}^3$ eine deutliche Verringerung des Volumenverlustes im Vergleich zu Charge 320776 und 250212 unterhalb des Maximalwertes von $0,156 \text{ mm}^3$ aus (4a). Bei der erfindungsgemäßen Charge 250206 mit 11 % Eisen zeigte sich mit $0,057 \pm 0,007 \text{ mm}^3$ eine weitere Verringerung des Volumenverlustes im Vergleich zu der Charge 320776. Bei der erfindungsgemäßen Charge 250327 mit 29 % Fe war der Volumenverlust $0,043 \pm 0,02 \text{ mm}^3$. Das sind beide Male Werte, die deutlich unterhalb des Maximalwertes von $0,156 \text{ mm}^3$ aus (4a) lagen. Auch bei Laborcharge 250209 mit 9,8 % Co war der Volumenverlust von $0,144 \pm 0,012 \text{ mm}^3$ auf einen ähnlichen Wert wie den der Laborcharge 250325 mit 6,5 % Eisen - deutlich unterhalb des Maximalwertes von $0,156 \text{ mm}^3$ aus (4a) - abgesunken. Bei Laborcharge 250329 mit 30 % Co zeigte sich eine weitere Verringerung des Volumenverlustes auf $0,061 \pm 0,005 \text{ mm}^3$. Bei Laborcharge 250330 mit 29 % Co und 10 % Fe sank der Volumenverlust durch die Zugabe von Fe mit $0,021 \pm 0,001 \text{ mm}^3$ nochmals ab. Auf einen ähnlich niedrigen Wert von $0,042 \pm 0,011 \text{ mm}^3$ wie der von Charge 250206 mit 11 % Eisen verringerte sich der Volumenverlust von Charge 250326 durch einen auf 30 % erhöhten Cr-Gehalt.

[0090] Insbesondere an den bei 800°C gemessenen Werten zeigte sich, dass der Volumenverlust des Stiftes im Verschleißtest sich durch einen Fe-Gehalt zwischen >3 und 40 % stark verringern ließ, so dass er bei einer der beiden Temperaturen 600 bzw. 800°C kleiner gleich 50 % des Volumenverlustes von NiCr20TiAl (4a) war. Die erfindungsgemäßen Legierungen mit einem Fe- Gehalt von >3 bis 40 % erfüllten auch bei 25 °C und 300°C die Ungleichungen (4b). Insbesondere bei 300°C hatten die erfindungsgemäßen Legierungen sogar einen um mehr als 30 % verringerten Volumenverlust. Ein Eisengehalt von >3 bis 40 % verringert auch die Metallkosten für diese Legierung.

[0091] Bei der Laborcharge 250209 mit 10 % Co verringerte sich der Volumenverlust bei 800°C auf $0,144 \pm 0,012$

mm³ unterhalb des Maximalwertes aus (4a). Bei 25, 300 und 600°C zeigte sich keine Erhöhung des Verschleißes. Bei der Laborcharge 250329 mit 30 % Co verringerte sich der Volumenverlust bei 800°C nochmals deutlich auf $0,061 \pm 0,005$ mm³ unterhalb des Maximalwertes aus (4a). Das Gleiche zeigte sich bei 600°C mit einer Verringerung auf $0,020$ mm³ unterhalb des Maximalwertes aus (4a). Bei 25 °C zeigte die Laborcharge 250329 mit 30 % Co eine Verringerung auf $0,93 \pm 0,02$ mm³ mit Kraftmessmodul (n). Selbst bei 300°C zeigte diese Laborcharge mit $0,244$ mm³ einen ähnlichen Verschleiß wie die Referenz Charge 320776 und 250212, ganz im Gegensatz zur Kobaltbasislegierung Stellite 6, die bei dieser Temperatur einen deutlich höheren Volumenverlust als die Referenz Charge 320776 und 250212 zeigte. Bei der Laborcharge 250330 ließ sich durch Zugabe von 10 % Eisen zusätzlich zu 29% Co eine weitere Reduzierung des Verschleißes bei 800°C auf $0,021 \pm 0,001$ mm³ erreichen. Unter Kostengesichtspunkten ist eine Beschränkung des wahlweisen Gehaltes von Kobalt auf Werte zwischen 0 und 15 % vorteilhaft.

[0092] Auch die Charge 250326 mit 30 % Cr zeigte bei 800°C eine Reduzierung des Volumenverlustes auf $0,042 \pm 0,011$ mm³ und auch bei 600°C auf $0,026$ mm³ beides unterhalb des jeweiligen Maximalwertes aus (4a). Bei 300°C lag der Volumenverlust mit $0,2588$ mm³ ebenfalls unterhalb des Maximalwertes aus (4a), ebenso wie bei 25 °C mit auf $1,41 \pm 0,18$ mm³ (Kraftmessmodul (n)), so dass Chromgehalte zwischen 18 und 31 % insbesondere für den Verschleiß bei höheren Temperaturen von Vorteil sind.

[0093] In Bild 9 ist der Volumenverlust des Stifts für die verschiedenen Legierungen aus Tabelle 7 bei 800 °C mit 20 N für 2 Stunden gefolgt von 100 N für 3 Stunden, alles mit Gleitweg 1 mm, 20 Hz gemessen mit Kraftmessmodul (n) zusammen mit der Summe Cr + Fe + Co aus Formel (1) für eine sehr gute Verschleißbeständigkeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Volumenverlust bei 800°C umso kleiner war, je größer die Summe Cr + Fe + Co war und umgekehrt. Die Formel $Cr + Fe + Co \geq 25$ % ist damit ein Kriterium für eine sehr gute Verschleißbeständigkeit in den erfindungsgemäßen Legierungen.

[0094] Die NiCr20TiAl Legierungen nach dem Stand der Technik Chargen 320776 und 250212 hatten eine Summe Cr + Fe + Co von 20,3 % bzw. 20,2 %, beide kleiner 25 % und erfüllten die Kriterien (4a) und (4b) für eine sehr gute Verschleißbeständigkeit, aber insbesondere die Kriterien (4a) für eine guten Hochtemperaturverschleißbeständigkeit nicht. Auch die Chargen 250211, 250214, 250208 und 250210 erfüllten insbesondere die Kriterien (4a) für eine gute Hochtemperaturverschleißbeständigkeit nicht und hatten eine Summe Cr + Fe + Co von 20,4 %, 20,2 %, 20,3 %, bzw. 20,3 % alle kleiner 25 %. Die Chargen 250325, 250206, 250327, 250209, 250329, 250330 und 250326 mit Fe und Co Zugaben bzw. einem erhöhten Cr - Gehalt, insbesondere die erfindungsgemäßen Chargen 250325, 250206 und 250327, erfüllten die Kriterien (4a) auf jeden Fall für 800°C, teilweise sogar zusätzlich für 600°C und hatten eine Summe Cr + Fe + Co von 26,4 %, 30,5 %, 48,6 %, 29,6 %, 50,0 %, 59,3 %, bzw. 30,3 % alle größer 25 %. Sie erfüllten damit die Gleichung (1) für eine sehr gute Verschleißbeständigkeit.

Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit

[0095] In Tabelle 8 sind die Dehngrenze $R_{p0,2}$ und die Zugfestigkeit R_m für Raumtemperatur (RT) für 600°C und für 800°C eingetragen. Außerdem sind die gemessenen Korngrößen und die Werte für f_h eingetragen. Zusätzlich sind in der letzten Zeile die Minimalwerte aus den Ungleichungen (5a) und (5b) eingetragen.

[0096] Bild 10 zeigt die Streckgrenze R_{p02} und die Zugfestigkeit R_m für 600°C, Bild 11 für 800°C. Die großtechnisch erschmolzenen Chargen 321863, 321426 und 315828 Chargen hatten für die Streckgrenze R_{p02} bei 600°C Werte zwischen 841 und 885 MPa und bei 800°C Werte zwischen 472 und 481 MPa. Die Referenz Laborcharge 250212, mit einer ähnlichen Analyse wie die großtechnischen Chargen hatte einen etwas höheren Aluminium-Gehalt von 1,75 %, der bei 600°C zu einer leicht größeren Streckgrenze R_{p02} von 866 MPa und bei 800°C von 491 MPa führte.

[0097] Bei 600 °C waren, wie die Tabelle 8 zeigt, die Streckgrenzen $R_{p0,2}$ von allen Laborchargen (L), also auch den erfindungsgemäßen Chargen, und allen großtechnischen Chargen (G) größer 650 MPa, also war das Kriterium (5a) erfüllt.

[0098] Bei 800 °C waren, wie die Tabelle 8 zeigt, die Streckgrenzen $R_{p0,2}$ von allen Laborchargen (L), also auch den erfindungsgemäßen Chargen (E), und allen großtechnischen Chargen (G) größer 390 MPa, also war die Ungleichung (5b) erfüllt. Charge 250327 mit 29 % Fe erfüllte diese Ungleichung allerdings knapp, da, wie die Betrachtung der Laborcharge 250212 (Referenz, ähnlich den großtechnischen Chargen Fe kleiner 3%) bzw. auch der großtechnischen Chargen und der erfindungsgemäßen Chargen 250325 (6,5 % Fe), 250206 (11% Fe) und 250327 (29 % Fe) zeigte, ein zunehmender Legierungsgehalt an Fe die Streckgrenze $R_{p0,2}$ im Zugversuch verringerte (siehe auch Bild 11). Deshalb ist ein Legierungsgehalt von 40 % Fe als obere Grenze für die erfindungsgemäße Legierung anzusehen.

[0099] Die Betrachtung der Laborcharge 250212 (Referenz, ähnlich den großtechnischen Chargen, ohne Zugaben von Co) bzw. auch der großtechnischen Chargen und der Chargen 250209 (9,8% Co) und 250329 (30% Co) zeigte, dass ein Gehalt von 9,8 % Co die Streckgrenze $R_{p0,2}$ im Zugversuch bei 800°C auf 526 MPa erhöhte, eine weitere Erhöhung auf 30% Co führte wieder zu einer leichten Verringerung auf 489 MPa. (siehe auch Bild 11). Ein Legierungsgehalt von bis zu 15 % Co in der erfindungsgemäßen Legierung ist deshalb vorteilhaft, um insbesondere bei hohen Eisengehalten die Streckgrenze $R_{p0,2}$ bei 800°C auf größer 390 MPa zu erhöhen. Ein höherer Co Gehalt bringt keinen

Vorteil mehr, da er weniger wirksam ist, als die ersten 15 % und schließlich wieder zu einer leichten Reduzierung der Streckgrenze führt. Auch erhöhen Gehalte von mehr als 15 % Co die Kosten über das gewünschte Maß. Deshalb ist ein Legierungsgehalt von 15 % Co als obere Grenze für die erfindungsgemäße Legierung anzusehen.

[0100] Die Laborcharge 250326 zeigte, dass sich bei einer Zugabe von 30% Cr die Streckgrenze $R_{p0,2}$ im Zugversuch bei 800°C auf 415 MPa verringerte, was noch deutlich oberhalb des Minimalwertes von 390 MPa lag. Deshalb ist ein Legierungsgehalt von 31 % Cr als obere Grenze für die erfindungsgemäße Legierung anzusehen.

[0101] In Bild 12 ist die Streckgrenze $R_{p0,2}$ und f_h berechnet nach Formel (2) für gute Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit für die verschiedenen Legierungen aus Tabelle 8 bei 800 °C aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass f_h im Rahmen der Messgenauigkeit wie die Streckgrenze bei 800°C ansteigt und fällt. Somit beschreibt f_h die Streckgrenze $R_{p0,2}$ bei 800°C. Ein $f_h \geq 0$ ist notwendig zur Erreichung einer ausreichenden Warmfestigkeit bzw. Kriechfestigkeit, wie man insbesondere an Charge 250327 mit $R_{p0,2} = 391$ MPa, ein Wert der gerade noch größer 390 MPa ist, sieht. Diese Charge hat mit $f_h = 0,23$ % ebenfalls einen Wert der gerade noch größer als der Minimalwert 0 % ist. Die erfindungsgemäßen Legierungen 250325, 250206 und 250327 haben alle ein $f_h > 0$ %.

Korrosionsbeständigkeit:

[0102] Tabelle 9 zeigt die spezifischen Massenänderungen nach einem Oxidationsversuchs bei 800 °C an Luft nach 6 Zyklen von 96 h also insgesamt 576 h. Angegeben ist in der Tabelle 9 die spezifische Brutto-Massenänderung, die spezifische Netto-Massenänderung und die spezifische Massenänderung der abgeplatzten Oxide nach 576 h. Die Beispielchargen der Legierungen nach dem Stand der Technik NiCr20TiAl, Chargen 321426 und 250212 zeigten eine spezifische Brutto-Massenänderung von 9,69 bzw. 10,84 g/m² und eine spezifische Netto-Massenänderung von 7,81 bzw. 10,54 g/m². Charge 321426 zeigte geringfügige Abplatzungen. Die erfindungsgemäßen Chargen 250325 (Fe 6,5%), 250206 (Fe 11 %) und 250327 (Fe 29 %) zeigten eine spezifische Brutto-Massenänderung von 9,26 bis 10,92 g/m² und eine spezifische Netto-Massenänderung von 9,05 bis 10,61 g/m², die im Bereich der NiCr20TiAl Referenzlegierungen liegen und, wie gefordert, nicht schlechter sind. Ein Fe - Gehalt von >3 bis 40 % beeinflusst damit die Oxidationsbeständigkeit nicht negativ. Auch die Co haltigen Chargen 250209 (Co 9,8 %) und 250329 (Co 30 %) hatten eine spezifische Brutto-Massenänderung von 10,05 bzw. 9,91 g/m² und eine spezifische Netto-Massenänderung von 9,81 bzw. 9,71 g/m², die ebenfalls im Bereich der NiCr20TiAl Referenzlegierungen lagen und, wie gefordert, nicht schlechter als diese waren. Genauso so verhielt sich die Charge 250330 (29 % Co, 10 % Fe) mit einer spezifische Brutto-Massenänderung von 9,32 g/m² und einer spezifischen Netto-Massenänderung von 8,98 g/m². Ein Co- Gehalt von bis zu 30 % beeinflusst damit die Oxidationsbeständigkeit nicht negativ. Charge 250326 mit einem erhöhten Cr-Gehalt von 30 % hatte eine spezifische Brutto-Massenänderung von 6,74 g/m² und eine spezifische Netto-Massenänderung von 6,84 g/m², die unterhalb des Bereichs der NiCr20TiAl Referenzlegierungen lagen. Ein Cr-Gehalt von 30 % verbesserte die Oxidationsbeständigkeit.

[0103] Sämtliche Legierungen gemäß Tabelle 5b enthalten Zr, das als reaktives Element zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit dient. Wahlweise können weitere reaktive Elemente, wie Y, La, Ce, Cer-Mischmetall, Hf beigefügt werden, deren Wirksamkeit ähnlich Zr zu werten ist.

Verarbeitbarkeit

[0104] Bild 13 zeigt das mit JMatPro berechnete Phasendiagramm der NiCr20TiAl Charge 321426 nach dem Stand der Technik. Unterhalb der Solvustemperatur T_{sy} von 959°C bildet sich die γ' Phase mit zum Beispiel einem Anteil von 26 % bei 600°C. Sodann zeigt das Phasendiagramm die Bildung von Ni₂M (M = Cr) unterhalb von 558°C mit Anteilen bis zu 64 %. Diese Phase wird aber bei dem Einsatz dieses Werkstoffes mit den in der Praxis auftretenden Kombinationen von Einsatztemperatur und Zeit nicht beobachtet und braucht deshalb nicht berücksichtigt zu werden. Zusätzlich zeigt Bild 13 noch den Existenzbereich verschiedenen Karbide und Nitride, die aber die Warmformgebung in diesen Konzentrationen nicht behindern. Die Warmformgebung kann nur oberhalb der Solvustemperatur T_{sy} stattfinden, die, damit ein ausreichender Temperaturbereich unterhalb der Solidustemperatur von 1310°C für die Warmformgebung zur Verfügung steht, kleiner gleich 1020°C sein sollte.

[0105] Für die Legierungen in Tabelle 5a und 5b wurden deshalb die Phasendiagramme berechnet und die Solvustemperatur T_{sy} in die Tabelle 5a eingetragen. Für die Zusammensetzungen in den Tabellen 5a und 5b wurde auch der Wert für f_{ver} gemäß Formel (3) berechnet. f_{ver} ist umso größer, je größer die Solvustemperatur T_{sy} ist. Alle Legierung in Tabelle 5a inklusive der erfindungsgemäßen Legierungen haben eine berechnete Solvustemperatur T_{sy} kleiner gleich 1020°C und erfüllen das Kriterium (3a): $f_{ver} \leq 7$ %. Die Ungleichung $f_{ver} \leq 7$ % (3a) ist also ein gutes Kriterium, um einen ausreichend großen Warmformgebungsbereich und damit eine gute Verarbeitbarkeit der Legierung zu erhalten.

[0106] Die beanspruchten Grenzen für die erfindungsgemäßen Legierungen "E" lassen sich im Einzelnen wie folgt begründen:

Zu geringe Cr-Gehalte bedeuten, dass die Cr-Konzentration beim Einsatz der Legierung in einer korrosiven Atmosphäre

sehr schnell unter die kritische Grenze sinkt, so dass sich keine geschlossene Chromoxidschicht mehr bilden kann.. Deshalb ist >18 % Cr die untere Grenze für Chrom. Zu hohe Cr-Gehalte erhöhen die Solvustemperatur $T_{s\gamma'}$ zu stark, so dass die Verarbeitbarkeit sich deutlich verschlechtert. Deshalb ist 26 % als obere Grenze anzusehen.

[0107] Titan steigert die Hochtemperaturfestigkeit bei Temperaturen im Bereich bis 900°C durch Förderung der Bildung der γ' Phase. Um eine ausreichende Festigkeit zu erhalten ist mindestens 1,5 % notwendig. Zu hohe Titangehalte erhöhen die Solvustemperatur $T_{s\gamma'}$ zu stark, so dass die Verarbeitbarkeit sich deutlich verschlechtert. Deshalb ist 3,0 % als obere Grenze anzusehen.

[0108] Aluminium steigert die Hochtemperaturfestigkeit bei Temperaturen im Bereich bis 900°C durch Förderung der Bildung der γ' Phase. Um eine ausreichende Festigkeit zu erhalten ist mindestens 0,6 % notwendig. Zu hohe Aluminiumgehalte erhöhen die Solvustemperatur $T_{s\gamma'}$ zu stark, so dass die Verarbeitbarkeit sich deutlich verschlechtert. Deshalb ist 2,0 % als obere Grenze anzusehen.

[0109] Eisen steigert insbesondere im Hochtemperaturbereich die Verschleißfestigkeit. Auch verringert es die Kosten. Um eine ausreichende Verschleißfestigkeit und eine ausreichende Kostenreduzierung zu erhalten, ist mindestens 7,0 % notwendig. Zu hohe Eisengehalte verringern die Streckgrenze insbesondere bei 800°C zu stark,. Deshalb ist 40 % als obere Grenze anzusehen.

[0110] Kohlenstoff verbessert die Kriechbeständigkeit. Es ist ein Mindestgehalt von 0,005 % C für eine gute Kriechbeständigkeit notwendig. Kohlenstoff wird auf maximal 0,10 % begrenzt, da dieses Element ab diesem Gehalt die Verarbeitbarkeit durch die übermäßige Bildung von Primärkarbiden reduziert.

[0111] Es ist ein Mindestgehalt von 0,0005 % N aus Kostengründen erforderlich, N wird auf maximal 0,050 % begrenzt, da dieses Element durch die Bildung von groben Karbonitriden die Verarbeitbarkeit reduziert.

[0112] Der Gehalt an Phosphor sollte kleiner gleich 0,030 % sein, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigt. Ein zu niedriger Phosphorgehalt erhöht die Kosten. Der Phosphorgehalt ist deshalb $\geq 0,0005$ %.

[0113] Die Gehalte an Schwefel sollten so gering wie möglich eingestellt werden, da dieses grenzflächenaktive Element die Oxidationsbeständigkeit und die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt. Es werden deshalb max. 0,010 % S festgelegt.

[0114] Der Sauerstoffgehalt muss kleiner gleich 0,020 % sein, um die Herstellbarkeit der Legierung zu gewährleisten.

[0115] Zu hohe Gehalte von Silizium beeinträchtigen die Verarbeitbarkeit. Der Si-Gehalt ist deshalb auf 0,70 % beschränkt.

[0116] Mangan wird auf 2,0 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0117] Schon sehr geringe Mg-Gehalte und/oder Ca-Gehalte verbessern die Verarbeitung durch das Abbinden von Schwefel, wodurch das Auftreten von niedrig schmelzenden NiS Eutektika vermieden wird. Bei zu hohen Gehalten können intermetallische Ni-Mg-Phasen bzw. Ni-Ca-Phasen auftreten, die die Verarbeitbarkeit wieder deutlich verschlechtern. Der Mg-Gehalt bzw. der Ca-Gehalt wird deshalb jeweils auf maximal 0,05 % begrenzt.

[0118] Molybdän wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0119] Wolfram wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit ebenfalls reduziert und bei den in Knetlegierungen möglichen Kohlenstoffgehalten keinen messbaren positiven Effekt auf die Verschleißbeständigkeit hat.

[0120] Niob steigert die Hochtemperaturfestigkeit. Höhere Gehalte erhöhen die Kosten sehr stark. Die Obergrenze wird deshalb auf 0,2 % festgesetzt.

[0121] Kupfer wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0122] Vanadium wird auf max. 0,5 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit reduziert.

[0123] Kobalt erhöht die Verschleißbeständigkeit und die Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit. Es kann deshalb wahlweise in dieser Legierung zwischen 0 und 15 % enthalten sein. Kobalt ist ein teures Element. Höhere Gehalte verringern die Kosteneffektivität zu stark.

[0124] Bedarfsweise kann die Legierung auch Zr erhalten, um die Hochtemperaturfestigkeit und die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Die Obergrenze wird aus Kostengründen bei 0,20 % Zr gelegt, da Zr ein seltenes Element ist.

[0125] 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.

[0126] Nickel stabilisiert die austenitische Matrix und wird benötigt zur Bildung der γ' Phase, die zur Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit beiträgt. Bei einem Nickelgehalt unter 35 % wird die Warmfestigkeit/Kriechfestigkeit zu stark reduziert, weshalb 35 % die untere Grenze ist.

[0127] Es müssen die folgende Beziehung zwischen Cr, Fe und Co erfüllt sein, damit, wie in den Beispielen erläutert wurde, eine ausreichende Verschleißbeständigkeit gegeben ist:

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \%$$

(1)

wobei Cr, Fe und Co die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

[0128] Darüber hinaus muss die folgende Beziehung erfüllt sein, damit eine ausreichende Festigkeit bei höheren Temperaturen gegeben ist:

$$f_h \geq 0 \quad \text{mit} \quad (2a)$$

$$f_h = 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co} \\ - 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C}, \quad (2)$$

wobei Ti, Al, Fe, Co, Cr und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_h in % angegeben ist. Die Grenzen für f_h wurden im vorangegangenen Text ausführlich begründet.

[0129] Bedarfsweise kann mit Zusätzen von sauerstoffaffinen Elementen wie Yttrium, Lanthan, Cer, Hafnium 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.

[0130] Die Obergrenze von Yttrium wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt, da Yttrium ein seltenes Element ist.

[0131] Die Obergrenze von Lanthan wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt, da Lanthan ein seltenes Element ist.

[0132] Die Obergrenze von Cer wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt, da Cer ein seltenes Element ist.

[0133] Anstelle von Ce und oder La kann auch Cer Mischmetall verwendet werden. Die Obergrenze von Cer Mischmetall wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt.

[0134] Die Obergrenze von Hafnium wird aus Kostengründen bei 0,20 % gelegt, da Hafnium ein seltenes Element ist.

[0135] Bedarfsweise kann die Legierung auch Tantal enthalten, da auch Tantal die Hochtemperaturfestigkeit durch Förderung der γ' Phasenbildung steigert. Höhere Gehalte erhöhen die Kosten sehr stark, da Tantal ein seltenes Element ist. Die Obergrenze wird deshalb auf 0,60 % festgesetzt.

[0136] Pb wird auf max. 0,002 % begrenzt, da dieses Element die Oxidationsbeständigkeit und die Hochtemperaturfestigkeit reduziert. Das Gleiche gilt für Zn und Sn.

[0137] Darüber hinaus muss die folgende Beziehung zwischen Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb erfüllt sein, damit eine ausreichende Verarbeitbarkeit gegeben ist:

$$f_{ver} \leq 7 \quad \text{mit} \quad (3a)$$

$$f_{ver} = 32,77 + 0,5932 \text{ Cr} + 0,3642 \text{ Mo} + 0,513 \text{ W} + (0,3123 - 0,0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} + \\ (0,3351 - 0,003745 \text{ Co} - 0,0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40,67 \text{ Ti} \cdot \text{Al} + 33,28 \text{ Al}^2 - 13,6 \text{ Ti Al}^2 - \\ 22,99 \text{ Ti} - 92,7 \text{ Al} + 2,94 \text{ Nb} \quad (3)$$

wobei Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und f_{ver} in % angegeben ist. Die Grenzen für f_h wurden im vorangegangenen Text ausführlich begründet.

Tabelle 1: Zusammensetzung der in DIN EN 10090 genannten Nickellegierungen für Auslassventile. Alle Angaben in Masse-%,

Bezeichnung		Chemische Zusammensetzung, Massenanteil in %											
Kurzname	Werkstoffnummer	C	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni	Fe	Al	Ti	Sonstige
NiFe25Cr20NbTi	2.4955	0,04 - 0,10	max. 1,0	max. 1,0	0,030	0,015	18,00 - 21,00		Rest	23,00 - 28,00	0,30 - 1,00	1,00- 2,00	Nb+Ta: 1,00-2,00 B: max 0,008
NiCr20TiAl	2.4952	0,04 - 0,10	max. 1,0	max. 1,0	0,020	0,015	18,00 - 21,00		min. 65	max 3,00	1,00 - 1,80	1,80 - 2,70	Cu: max. 0,2 Co: max 2,00 B: max. 0,008

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2: Anhaltswerte für die Zugfestigkeit bei erhöhten Temperaturen der in DIN EN 10090 genannten Nickellegierungen für Auslassventile. (+AT lösungsgeglüht: 1000 bis 1080°C Luft oder Wasserabkühlung, +P ausscheidungsgehärtet: 890 bis 710/16 h Luft; ¹⁾ Die hier angegebenen Werte liegen in der Nähe des unteren Streubandes)

Bezeichnung		Referenzwärme- behandlungs zustand	Zugfestigkeit ¹⁾ in N/mm² bei						
Kurzname	Werkstoff- nummer		500°C	550°C	600°C	650°C.	700°C	750°C	800°C
NiFe25Cr20NbTi	2.4955	+AT +P	800	800	790	740	640	500	340
NiCr20TiAl	2.4952	+AT +P	1050	1030	1000	930	820	680	500

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 3: Anhaltswerte für die 0,2% Dehngrenze bei erhöhten Temperaturen der in DIN EN 10090 genannten Nickellegierungen für Auslassventile. (+AT lösungsgeglüht: 1000 bis 1080°C Luft oder Wasserabkühlung, +P ausscheidungsgehärtet: 890 bis 710/ 16 h Luft; ¹⁾ Die hier angegebenen Werte liegen in der Nähe des unteren Streubandes)

Bezeichnung		Referenzwärme- behandlungs zustand	0,2% Dehngrenze ¹⁾ in N/mm² bei						
Kurzname	Werkstoff- nummer		500°C	550°C	600°C	650°C.	700°C	750°C	800°C
NiFe25Cr20NbTi	2.4955	+AT +P	450	450	450	450	430	380	250
NiCr20TiAl	2.4952	+AT +P	700	650	650	600	600	500	450

EP 3 102 711 B1

Tabelle 4: Anhaltswerte für die Zeitstandfestigkeit nach 1000 Stunden bei erhöhten Temperaturen der in DIN EN 10090 genannten Nickellegierungen für Auslassventile (+AT lösungsgeglüht: 1000 bis 1080°C Luft oder Wasserabkühlung, +P ausscheidungsgehärtet: 890 bis 710/ 16 h Luft; ¹⁾ Mittelwerte des bisher erfassten Streubereichs)

Bezeichnung		Referenzwärme- behandlungs zustand	Zeitstandfestigkeit ¹⁾ in N/mm ² bei			
Kurzname	Werkstoff -nummer		500°C	600°C	725°C	800°C
NiFe25Cr20NbTi	2.4955	+AT +P	-	400	180	60
NiCr20TiAl	2.4952	+AT +P	-	500	290	150

Tabelle 5a: Zusammensetzung der großtechnischen und der Labor Chargen, Teil 1. Alle Konzentrationsangaben in Masse % (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)

	Charge	Legierung	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Fe	Al	W	Co	Ts, γ' in °C	F _{ver} in %
T	G	320776	NiCr20TiAl	0,053	20,0	75,1	0,03	<0,01	0,07	2,68	<0,01	0,30	1,62	<0,01	960	1,24
T	G	321863	NiCr20TiAl	0,049	19,8	75,9	<0,01	0,02	0,02	2,67	<0,01	0,69	1,62	<0,01	958	1,16
T	G	321426	NiCr20TiAl	0,049	20,0	75,1	<0,01	0,04	0,02	2,62	<0,01	0,28	1,65	<0,01	959	0,97
T	G	315828	NiCr20TiAl	0,077	20,0	73,5	<0,01	0,02	0,02	2,35	<0,01	2,45	1,45	<0,01	931	-1,74
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref.)	0,066	20,1	75,1	<0,01	0,02	0,02	2,67	<0,01	0,06	1,75	<0,01	973	1,86
E	L	250211	NiCr20Ti2.5Al2 Co1	0,009	20,3	75,1	<0,01	0,01	0,01	2,61	<0,01	0,06	1,72	<0,01	970	1,40
T	L	250213	NiCr20Ti2.5Al2 C1	0,111	20,1	75,2	<0,01	0,01	0,02	2,71	<0,01	0,06	1,69	<0,01	963	1,78
T	L	250214	NiCr20Ti2.5Al2 C2	0,212	20,1	75,0	<0,01	0,02	0,02	2,72	<0,01	0,05	1,72	<0,01	968	2,03
T	L	250208	NiCr20Ti2.5Al2 Mn1.5	0,057	20,1	74,1	1,38	0,03	0,02	2,59	<0,01	0,15	1,53	<0,01	957	-0,01
T	L	250210	NiCr20Ti2.5Al2 W5	0,060	20,1	70,6	<0,01	0,02	0,02	2,61	<0,01	0,06	1,75	4,56	990	3,83
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	0,057	19,9	69,0	<0,01	0,01	0,02	2,58	<0,01	6,54	1,77	<0,01	980	2,98
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	0,066	20,0	64,8	<0,01	0,06	0,02	2,69	<0,01	10,52	1,71	<0,01	990	4,13
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	0,060	19,9	46,9	<0,01	0,02	<0,01	2,62	0,01	28,72	1,77	0,030	989	4,22
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	0,063	19,9	65,4	0,12	0,19	0,02	2,76	<0,01	0,08	1,69	<0,01	996	4,85
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1.46 Co30	0,064	20,4	45,6	<0,01	0,13	<0,01	2,41	0,01	0,07	1,49	<0,01	1000	5,14
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1.5 Fe10Co30	0,063	20,4	36,4	<0,01	0,06	<0,01	2,42	0,01	9,71	1,51	<0,01	995	4,54
T	L	250326	NiCr30Ti2.4Al1.5	0,063	30,2	65,3	<0,01	0,04	0,01	2,46	<0,01	0,1	1,59	0,01	1006	5,40

Tabelle 5b: Zusammensetzung der großtechnischen und der Labor Chargen, Teil 2. Alle Angaben in Masse-%. P = 0,0002%, Sn < 0,01 %, Se < 0,0003% Te < 0,0001%, Bi < 0,00003 % Sb < 0,0005 % Ag < 0,0001 % (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)

	Charge	Legierung	S	N	Cu	P	Mg	Ca	V	Zr	W	Y	La	B	Hf	Ta	Ce	O
T	G	320776	NiCr20TiAl	<0,002	0,005	<0,01	0,006	<0,001	<0,01	0,01	0,05	<0,01	-	0,002		0,02	-	-
T	G	321863	NiCr20TiAl	<0,002	0,007	0,01	0,006	<0,001	<0,01	0,01	0,05	<0,01	-	0,002		0,02	-	-
T	G	321426	NiCr20TiAl	<0,002	0,006	<0,01	0,006	<0,001	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	-	0,002		0,02	-	-
T	G	315828	NiCr20TiAl	0,001	0,007	<0,01	0,006	0,006	<0,01	0,01	0,08	<0,01	-	0,004		0,02	-	-
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref)	0,004	0,001	<0,01	0,006	0,014	<0,001	<0,01	0,06	<0,01	-	<0,001	-	0,02	-	0,006
E	L	250211	NiCr20Ti2.5Al2 Co1	0,003	0,002	<0,01	0,006	0,013	<0,001	<0,01	0,08	<0,01	-	0,001	-	0,02	-	0,004
T	L	250213	NiCr20Ti2.5Al2 C1	0,004	0,004	<0,01	0,006	0,013	<0,001	<0,01	0,08	<0,01	-	0,001	-	0,02	-	0,004
T	L	250214	NiCr20Ti2.5Al2 C2	0,003	0,001	<0,01	0,006	0,013	<0,001	<0,01	0,07	<0,01	-	<0,001	-	0,02	-	0,005
T	L	250208	NiCr20Ti2.5Al2 Mn1.5	0,003	0,002	<0,01	0,006	0,016	<0,001	<0,01	0,07	<0,01	-	0,001	-	0,02	-	0,005
T	L	250210	NiCr20Ti2.5Al2 W5	0,003	0,003	0,01	0,006	0,010	0,001	<0,01	0,07	4,56	-	<0,001	-	0,02	-	0,003
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	0,003	0,001	<0,01	0,006	0,014	0,001	<0,01	0,10	<0,01	-	0,002	-	-	-	0,005
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	0,003	0,002	<0,01	0,006	0,011	0,001	<0,01	0,08	<0,01	-	0,002	-	0,02	-	0,005
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	0,003	0,004	<0,01	0,004	0,008	0,001	<0,01	0,08	0,03	-	<0,001	-	-	-	0,001
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	0,002	0,001	<0,01	0,006	0,010	<0,001	<0,01	0,09	<0,01	-	0,002	-	0,02	-	0,004
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1.5 Co30	0,003	0,004	<0,01	0,004	0,006	0,001	<0,01	0,07	<0,01	-	<0,001	-	-	-	0,002
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1.5 Fe10Co30	0,003	0,003	<0,01	0,004	0,007	0,001	<0,01	0,08	<0,01	-	<0,001	-	-	-	0,003
T	L	250326	NiCr30Ti2.4Al1.5	0,003	0,007	<0,01	0,002	0,009	<0,01	<0,01	0,09	0,01	-	<0,001	<0,01	0,02	-	0,003

EP 3 102 711 B1

Tabelle 6: Ergebnisse der Korngrößenbestimmung und der Härtemessung HV30 bei Raumtemperatur (RT) vor (HV30_r) und nach (HV30_h) der Aushärtungsglühung (850°C für 4 h /Luftabkühlung) gefolgt von einer Glühung 700°C für 16 h /Luftabkühlung); KG = Korngröße. (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)

		Charge	Legierung	KG in μm	HV30_r	HV30_h
T	G	320776	NiCr20TiAl	21	333	380
T	G	321426	NiCr20TiAl	32	320	370
T	G	315828	NiCr20TiAl	24		366
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref)	30	352	397
E	L	250211	NiCr20Ti2.5Al2 C01	52	324	379
T	L	250214	NiCr20Ti2.5Al2 C2	22	386	413
T	L	250208	NiCr20Ti2.5Al2 Mn1.5	30	358	392
T	L	250210	NiCr20Ti2.5Al2 W5	24	395	416
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	40	332	377
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	29	366	392
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	50	331	366
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	26	365	411
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1.5 Co30	35	340	378
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1.5 Fe10Co30	42	274	346
T	L	250326	NiCr30Ti2.4Al1.5	31	342	366

Tabelle 7: Verschleißvolumen des Stiffes in mm³ bei einer Last von 20 N mit einem Gleitweg von einem mm, einer Frequenz von 20 Hz und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 45 % der großtechnischen und der Labor Chargen. (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen; (a) 1. Messsystem, (n) 2. Messsystem). Es sind die Mittelwerte $\pm$ Standardabweichung angegeben. Fehlt die Standardabweichung, handelt es sich um einen Einzelwert.

Verschleißvolumen des Stiffes in mm ³															
		Charge	Legierung	Cr + Fe + Co in %	25°C			300°C		600°C		800°C			
					20N, 1h (a)	20N, 10h (a)	20N, 1h (n)	20N, 1h (a)	20N, 10h (a)	20N, 10h (n)	20N, 10h (a)	20N, 10h (n)	20N, 10h (a)	20N, 10h (n)	20N, 2h + 100N, 3h (n)
T		Ref	Stellite 6	Ca. 80			0,16±0,063		0,52±0,06		0,009±0,002		0,007		
T	G	320776	NiCr20TiAl	20,3	0,7±0,04	1,48±0,11	1,14±0,08	0,288±0,04	0,24±0,08	0,053±0,0028	0,03±0,004	0,117+0,01	0,057±0,02	0,331+0,081	
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref)	20,2	0,67±0,16					0,066±0,02				0,292±0,016	
E	L	250211	NiCr20Ti2.5Al2 C01	20,4		1,49				0,0633					
T	L	250214	NiCr20Ti2.5Al2 C2	20,2		1,52				0,05239					
T	L	250208	NiCr20Ti2.5Al2 Mn1.5	20,3						0,064±0,021					
T	L	250210	NiCr20Ti2.5Al2 W5	20,3						0,055±0,016					
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	26,4	0,86±0,02		1,06±0,11							0,136±0,025	
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	30,5	0,82±0,09		1,23±0,06	0,205±0,02		0,025±0,003				0,057±0,007	
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	48,6	0,88±0,06		1,31±0,03	0,182		0,050				0,043±0,02	
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	29,6	0,74		1,04±0,01			0,0642				0,144±0,012	
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1. 5 Co30	50,0	0,56±0,04		0,79±0,06	0,244		0,020				0,061±0,005	
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1. 5 Fe10Co30	59,3	0,65±0,07		0,93±0,02	0,256		0,029				0,021±0,001	

(fortgesetzt)

	Charge	Legierung	Cr + Fe + Co in %	Verschleißvolumen des Stiftes in mm ³									
				25°C			300°C		600°C		800°C		
				20N, 1h (a)	20N, 10h (a)	20N, 1h (n)	20N, 1h (a)	20N, 1h (n)	20N, 10h (a)	20N, 10h (n)	20N, 10h (a)	20N, 10h (n)	20N, 2h + 100N, 3h (n)
T	L	250326		0,79		1,41±0,18	0,2588		0,026				0,042±0,011
				≤0,89		≤1,48	≤0,37		≤0,030				≤0,156
				Maximalwerte aus (4a) und (4b)									

Tabelle 8: 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. (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)* Messung fehlerhaft

	Charge	Legierung	fh in %	KG in μm	R_{p02} in MPa RT	R_m in MPa RT	R_{p02} in MPa 600°C	R_m in MPa 600°C	R_{p02} in MPa 800°C	R_m in MPa 800°C
T	G	320776	NiCr20TiAl	8,97	21					
T	G	321863	NiCr20TiAl	8,98	29	885	1291	785	475	583
T	G	321426	NiCr20TiAl	8,93	32	841	1271	752	481	587
T	G	315828	NiCr20TiAl	6,14	24	862	1274	763	472	554
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref)	6,76	30	969	1317	866	491	608
E	L	250211	NiCr20Ti2.5Al2 Co1	10,01	52	921	1246	811	468	591
T	L	250213	NiCr20Ti2.5Al2 C1	7,58		957	1322	841	483	600
T	L	250214	NiCr20Ti2.5Al2 C2	4,79	22	955	1249	841	415	522
T	L	250208	NiCr20Ti2.5Al2 Mn1.5	8,37	30	961	1269	848	435	562
T	L	250210	NiCr20Ti2.5Al2 W5	8,79	24	921	1246	811	468	591
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	6,85	40	928	1153	817	432	561
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	5,70	29	960	1289	863	413	547
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	0,23	50	936	1262	829	391	508
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	14,66	26	1009	1302	878	526	654
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1.5 Co30	11,48	35	925	1282	818	489	594
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1.5Fe10Co30	8,85	42	865	905	747	474	560
T	L	250326	NiCr30Ti2.4Al1.5	3,47	31	947	1214	813	415	554
			Minimalwerte nach Gleichung (5a) und (5b)				≥ 650		≥ 390	

Tabelle 9: Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 800 °C an Luft nach 576 h. (T: Legierung nach dem Stand der Technik, E: erfindungsgemäße Legierung, L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen)

		Charge	Legierung	Versuch Nr.	m _{brutto} in g/m ²	m _{netto} in g/m ²	m _{spall} in g/m ²
T	G	321426	NiCr20TiAl	443	9,69	7,81	1,88
T	L	250212	NiCr20TiAl (Ref)	443	10,84	10,54	0,30
T	L	250325	NiCr20Ti2.5Al2 Fe7	443	10,86	10,61	0,25
E	L	250206	NiCr20Ti2.5Al2 Fe10	443	9,26	9,05	0,21
E	L	250327	NiCr20Ti2.5Al2 Fe30	443	10,92	11,50	-0,57
E	L	250209	NiCr20Ti2.5Al2 Co10	443	10,05	9,81	0,24
T	L	250329	NiCr20Ti2.4Al1.5 Co30	443	9,91	9,71	0,19
T	L	250330	NiCr20Ti2.4Al1.5 Fe10Co30	443	9,32	8,98	0,34
T	L	250326	NiCr30Ti2.4Al1.5	443	6,74	6,84	-0,10

Bezugszeichenliste

[0138]

- Bild 1: Volumenverlust des Stifts aus NiCr20TiAl Charge 320776 nach dem Stand der Technik als Funktion der Testtemperatur gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit dem Kraftmessmodul (a). Die Versuche bei 25 und 300 °C wurden für 1 Stunde durchgeführt und die Versuche bei 600 und 800 °C wurden für 10 Stunden durchgeführt.
- Bild 2: Volumenverlust des Stifts aus NiCr20TiAl Charge 320776 nach dem Stand der Technik und der Gusslegierung Stellite 6 als Funktion der Testtemperatur gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit dem Kraftmessmodul (n). Die Versuche bei 25 und 300 °C wurden für 1 Stunde durchgeführt und die Versuche bei 600 und 800 °C wurden für 10 Stunden durchgeführt.
- Bild 3: Volumenverlust des Stifts aus NiCr20TiAl Charge 320776 nach dem Stand der Technik als Funktion der Testtemperatur gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit dem Kraftmessmodul (n). Die Versuche bei 25 und 300 °C wurden für 1 Stunde durchgeführt und die Versuche bei 600 und 800 °C wurden für 10 Stunden durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Versuch bei 800°C mit 20 N für 2 Stunden + 100 N für 5 Stunden durchgeführt.
- Bild 4: Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen aus Tabelle 7 bei 25 °C gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz nach 1 Stunde mit Kraftmessmodul (a) und (n).
- Bild 5: Volumenverlust des Stifts für Legierungen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt aus Tabelle 7 im Vergleich zu NiCr20TiAl Charge 320776 bei 25 °C gemessen mit 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit Kraftmessmodul (a) nach 10 Stunden.
- Bild 6: Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen aus Tabelle 7 bei 300 °C mit gemessen 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit Kraftmessmodul (a) und (n) nach 1 Stunde.
- Bild 7: Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen aus Tabelle 7 bei 600 °C mit gemessen 20 N, Gleitweg 1 mm, 20 Hz nach 10 Stunden mit Kraftmessmodul (a) und (n).

Bild 8: Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen aus Tabelle 7 bei 800 °C gemessen mit 20 N für 2 Stunden gefolgt von 100 N für 3 Stunden, alles mit Gleitweg 1 mm, 20 Hz und mit Kraftmessmodul (n).

Bild 9: Volumenverlust des Stifts für verschiedene Legierungen aus Tabelle 7 bei 800 °C gemessen mit 20 N für 2 Stunden gefolgt von 100 N für 3 Stunden, alles mit Gleitweg 1 mm, 20 Hz mit Kraftmessmodul (n) zusammen mit der Summe Cr + Fe + Co aus Formel (1).

Bild 10: Streckgrenze $R_{p0,2}$ und Zugfestigkeit R_m für die Legierungen aus Tabelle 8 bei 600 °C. (L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen).

Bild 11: Streckgrenze $R_{p0,2}$ und Zugfestigkeit R_m für die Legierungen aus Tabelle 8 bei 800 °C. (L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen).

Bild 12: Streckgrenze $R_{p0,2}$ und f_h berechnet nach Formel 2 für die Legierungen aus Tabelle 8 bei 800 °C. (L: im Labormaßstab erschmolzen, G: großtechnisch erschmolzen).

Bild 13: Mengenanteile der Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur von NiCr20TiAl am Beispiel der Charge 321426 nach dem Stand der Technik aus Tabelle 5a und 5b.

Patentansprüche

1. Aushärtende Nickel-Chrom-Eisen-Titan-Aluminium-Knetlegierung mit sehr guter Verschleißbeständigkeit, bei gleichzeitig guter Kriechbeständigkeit, guter Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit mit (in Masse-%) >18 bis 26 % Chrom, 1,5 bis 3,0 % Titan, 0,6 bis 2,0 % Aluminium, 7,0 bis 40 % Eisen, 0,005 bis 0,10 % Kohlenstoff, 0,0005 bis 0,050 % Stickstoff, 0,0005 bis 0,030 % Phosphor, max. 0,010 % Schwefel, max. 0,020 % Sauerstoff, max. 0,70 % Silizium, max. 2,0 % Mangan, max. 0,05 % Magnesium, max. 0,05 % Kalzium, max. 0,5 % Molybdän, max. 0,5 % Wolfram, max. 0,2 % Niob, max. 0,5 % Kupfer, max. 0,5 % Vanadium, bedarfsweise 0 bis 15 % Co, bedarfsweise 0 bis 0,20 % Zr, bedarfsweise 0,0001 bis 0,008 % Bor wobei optional noch folgende Elemente in der Legierung enthalten sein können:

Y	0 - 0,20 % und/oder
La	0 - 0,20 % und/oder
Ce	0 - 0,20 % und/oder
Cer-Mischmetall	0 - 0,20 % und/oder
Hf	0 - 0,20 % und/oder
Ta	0 - 0,60 %,

Rest Nickel und den üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen in Gehalten von max. 0,002 % Pb, max. 0,002 % Zn, max. 0,002 % Sn, wobei der Nickel-Gehalt größer 40 % ist und wobei die folgenden Beziehungen erfüllt sein müssen:

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \% \quad (1)$$

um eine gute Verschleißbeständigkeit zu erreichen und

$$f_h \geq 0 \text{ mit} \quad (2a)$$

$$f_h = 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co} - 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C} \quad (2)$$

damit eine ausreichende Festigkeit bei höheren Temperaturen gegeben ist, wobei Ti, Al, Fe, Co, Cr und C die

EP 3 102 711 B1

Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und fh in % angegeben ist.

2. Legierung nach Anspruch 1, mit einem Aluminiumgehalt von 0,9 bis 2,0 %.
- 5 3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,01 - 0,10 %.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die bedarfsweise einen Kobaltgehalt von > 0 bis 12,0 % enthält.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einem Gehalt an Bor von 0,0005 bis 0,006 %.
- 10 6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in der der Nickel-Gehalt größer 45 % ist.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in der der Nickel-Gehalt größer 50 % ist.
- 15 8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 26 \% \quad (1a)$$

20 wobei Cr, Fe und Co die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind.

9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit

$$\text{fh} \geq 1 \text{ mit} \quad (2b)$$

$$\begin{aligned} \text{fh} = & 6,49 + 3,88 \text{ Ti} + 1,36 \text{ Al} - 0,301 \text{ Fe} + (0,759 - 0,0209 \text{ Co}) \text{ Co} \\ & - 0,428 \text{ Cr} - 28,2 \text{ C} \end{aligned} \quad (2)$$

30 wobei Cr, Fe, Co und C die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und fh in % angegeben ist.

10. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in der wahlweise die folgende Beziehung zwischen Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb erfüllt sein, damit eine ausreichende Verarbeitbarkeit gegeben ist:

$$\text{fver} = \leq 7 \text{ mit} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \text{fver} = & 32,77 + 0,5932 \text{ Cr} + 0,3642 \text{ Mo} + 0,513 \text{ W} + (0,3123 - 0,0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} + \\ & (0,3351 - 0,003745 \text{ Co} - 0,0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40,67 \text{ Ti} * \text{Al} + 33,28 \text{ Al}^2 - 13,6 \text{ Ti Al}^2 \\ & - 22,99 \text{ Ti} - 92,7 \text{ Al} + 2,94 \text{ Nb} \end{aligned} \quad (3)$$

45 wobei Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al und Nb die Konzentration der betreffenden Elemente in Masse-% sind und fver in % angegeben ist.

11. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Band, Blech, Draht, Stange, längsnahtgeschweißtes Rohr und nahtloses Rohr.
- 50 12. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für Ventile, insbesondere als Auslassventile von Verbrennungsmaschinen.
- 55 13. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Komponenten von Gasturbinen, als Befestigungsbolzen, in Federn, in Turboladern.

Claims

1. A hardening nickel-chromium-iron-titanium-aluminium wrought alloy having an excellent wear resistance and a simultaneously high creep resistance, a good high temperature corrosion resistance and a good workability, comprising (in % by mass) > 18 through 26 % chromium, 1.5 through 3.0 % titanium, 0.6 through 2.0 % aluminium, 7.0 through 40 % iron, 0.005 through 0.10 % carbon, 0.0005 through 0.050 % nitrogen, 0.0005 through 0.030 % phosphorous, max. 0.010 % sulphur, max. 0.020 % oxygen, max. 0.70 % silicon, max. 2.0 % manganese, max. 0.05 % magnesium, max. 0.05 % calcium, max. 0.5 % molybdenum, max. 0.5 % tungsten, max. 0.2 % niobium, max. 0.5 % copper, max. 0.5 % vanadium, if required 0 through 15 % Co, if required 0 through 0.20 % Zr, if required 0.0001 through 0.008 % boron, wherein optionally the following elements can still be contained in the alloy:

Y	0 - 0.20 % and/or
La	0 - 0.20 % and/or
Ce	0 - 0.20 % and/or
cerium mischmetall	0 - 0.20 % and/or
Hf	0 - 0.20 % and/or
Ta	0 - 0.60 %

the rest being nickel and the usual process dependent impurities in amounts of max. 0.002 % Pb, max. 0.002 % Zn, max. 0.002 % Sn, wherein the nickel content is higher than 40 % and wherein the following relations have to be fulfilled:

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \% \quad (1)$$

in order to achieve a high wear resistance and

$$f_h \geq 0 \text{ with} \quad (2a)$$

$$f_h = 6.49 + 3.88 \text{ Ti} + 1.36 \text{ Al} - 0.301 \text{ Fe} + (0.759 - 0.0209 \text{ Co}) \text{ Co} - 0.428 \text{ Cr} - 28.2 \text{ C} \quad (2)$$

for obtaining a sufficient solidity at higher temperatures, wherein Ti, Al, Fe, Co, Cr and C indicate the concentration of the relevant elements in % by mass and f_h is indicated in %.

2. An alloy according to claim 1, comprising an aluminium content of 0.9 through 2.0 %.
3. An alloy according to claim 1 or 2, comprising a carbon content of 0.001 through 0.10 %.
4. An alloy according to one of the claims 1 through 3, which contains, if required, a cobalt content of > 0 through 12.0 %.
5. An alloy according to one of the claims 1 through 4, comprising a boron content of 0.0005 through 0.006 %.
6. An alloy according to one of the claims 1 through 5, in which the nickel content is higher than 45 %.
7. An alloy according to one of the claims 1 through 6, in which the nickel content is higher than 50 %.
8. An alloy according to one of the claims 1 through 7, with

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 26 \% \quad (1a)$$

wherein Cr, Fe and Co indicate the concentration of the relevant elements in % by mass.

9. An alloy according to one of the claims 1 through 8, with

$$f_h \geq 1 \text{ with} \quad (2b)$$

$$f_h = 6.49 + 3.88 \text{ Ti} + 1.36 \text{ Al} - 0.301 \text{ Fe} + (0.759 - 0.0209 \text{ Co}) \text{ Co} \\ - 0.428 \text{ Cr} - 28.2 \text{ C} \quad (2)$$

wherein Cr, Fe, Co and C indicate the concentration of the relevant elements in % by mass and f_h is indicated in %.

10. An alloy according to one of the claims 1 through 9, in which optionally the following relation between Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al and Nb has to be fulfilled in order to obtain a sufficient workability:

$$f_{ver} = \leq 7 \text{ with} \quad (3a)$$

$$f_{ver} = 32.77 + 0.5932 \text{ Cr} + 0.3642 \text{ Mo} + 0.513 \text{ W} + (0.3123 - 0.0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} + \\ (0.3351 - 0.003745 \text{ Co} - 0.0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40.67 \text{ Ti} \cdot \text{Al} + 33.28 \text{ Al}^2 - 13.6 \text{ Ti} \text{ Al}^2 \\ - 22.99 \text{ Ti} - 92.7 \text{ Al} + 2.94 \text{ Nb} \quad (3)$$

wherein Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al and Nb indicate the concentration of the relevant elements in % by mass and f_{ver} is indicated in %.

11. A use of the alloy according to one of the claims 1 through 10 as band, sheet metal, wire, rod, longitudinally welded tube and seamless tube.
12. A use of the alloy according to one of the claims 1 through 11 for valves, in particular outlet valves of internal combustion engines.
13. A use of the alloy according to one of the claims 1 through 11 as components of gas turbines, as fixing bolts, in springs, in turbochargers.

Revendications

1. Alliage de corroyage nickel-chrome-fer-titane-aluminium durcissant comprenant une très bonne résistance à l'usure avec simultanément une résistance élevée au fluage, une résistance élevée à la corrosion aux températures élevées et une bonne usinabilité, comprenant (en % en masse) > 18 à 26 % de chrome, 1,5 à 3,0 % de titane, 0,6 à 2,0 % d'aluminium, 7,0 à 40 % de fer, 0,005 à 0,10 % de carbone, 0,0005 à 0,050 % d'azote, 0,0005 à 0,030 % de phosphore, max. 0,010 % de soufre, max. 0,020 % d'oxygène, max. 0,70 % de silicium, max. 0,5 % de manganèse, max. 0,05 % de magnésium, max. 0,05 % de calcium, max. 0,5 % de molybdène, max. 0,5 % de tungstène, max. 0,2 % de niobium, max. 0,5 % de cuivre, max. 0,5 % de vanadium, si nécessaire 0 à 15 % de Co, si nécessaire 0 à 0,20 % de Zr, si nécessaire 0,0001 à 0,008 % de bore, les éléments suivants pouvant être facultativement contenus dans l'alliage :

Y	0 - 20 % et/ou
La	0 - 20 % et/ou
Ce	0 - 20 % et/ou
cérium « mischmetall »	0 - 20 % et/ou
Hf	0 - 20 % et/ou
Ta	0 - 60 % et/ou

le reste étant du nickel et les impuretés usuelles résultant de l'élaboration dans des teneurs de max. 0,002 % de

EP 3 102 711 B1

Pb, max. 0,002 % de Zn, max. 0,002 % de Sn, la teneur en nickel étant supérieure à 40 % et les rapports suivants devant être satisfaits :

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 25 \% \quad (1)$$

pour obtenir une bonne résistance à l'usure et

$$f_h \geq 0 \text{ avec} \quad (2a)$$

$$f_h = 6.49 + 3.88 \text{ Ti} + 1.36 \text{ Al} - 0.301 \text{ Fe} + (0.759 - 0.0209 \text{ Co}) \text{ Co} \\ - 0.428 \text{ Cr} - 28.2 \text{ C} \quad (2)$$

pour obtenir une solidité suffisante à des températures élevées, Ti, Al, Fe, Co, Cr et C indiquant la concentration des éléments concernés en % en masse et f_h étant indiqué en %.

2. Alliage selon la revendication 1, comprenant une teneur en aluminium comprise entre 0,9 et 2,0 %.
3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant une teneur en carbone comprise entre 0,01 et 0,10 %.
4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, qui contient, si nécessaire, une teneur en cobalt comprise entre > 0 et 12,0 %.
5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant une teneur en bore comprise entre 0,0005 et 0,006 %.
6. Alliage selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur en nickel est supérieure à 45 %.
7. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en nickel est supérieure à 50 %.
8. Alliage selon l'une des revendications 1 à 7, avec

$$\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Co} \geq 26 \% \quad (1a)$$

Cr, Fe et Co indiquant la concentration des éléments concernés en % en masse.

9. Alliage selon l'une des revendications 1 à 8, avec

$$f_h \geq 1 \text{ avec} \quad (2b)$$

$$f_h = 6.49 + 3.88 \text{ Ti} + 1.36 \text{ Al} - 0.301 \text{ Fe} + (0.759 - 0.0209 \text{ Co}) \text{ Co} \\ - 0.428 \text{ Cr} - 28.2 \text{ C} \quad (2)$$

Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al et Nb indiquant la concentration des éléments concernés en % en masse et f_{ver} étant indiqué en %.

10. Alliage selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport suivant entre Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al et Nb doit être satisfait pour obtenir une usinabilité suffisante :

$f_{\text{ver}} = \leq 7$ avec (3a)

$$f_{\text{ver}} = 32,77 + 0,5932 \text{ Cr} + 0,3642 \text{ Mo} + 0,513 \text{ W} + (0,3123 - 0,0076 \text{ Fe}) \text{ Fe} + \\ (0,3351 - 0,003745 \text{ Co} - 0,0109 \text{ Fe}) \text{ Co} + 40,67 \text{ Ti} \cdot \text{Al} + 33,28 \text{ Al}^2 - 13,6 \text{ Ti} \text{ Al}^2 \\ - 22,99 \text{ Ti} - 92,7 \text{ Al} + 2,94 \text{ Nb} \quad (3)$$

dans lequel Cr, Mo, W, Fe, Co, Ti, Al et Nb indiquent la concentration des éléments concernés en % en masse et f_{ver} est indiqué en %.

11. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 10 en tant que ruban, tôle, fil de fer, tige, tube à cordon de soudure longitudinale et tube sans soudure.
12. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 11 pour des soupapes, notamment des soupapes d'échappement des moteurs à combustion interne.
13. Utilisation de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 11 en tant que composants de turbines à gaz, en tant que boulons de fixation, dans des ressorts, dans des turbocompresseurs.

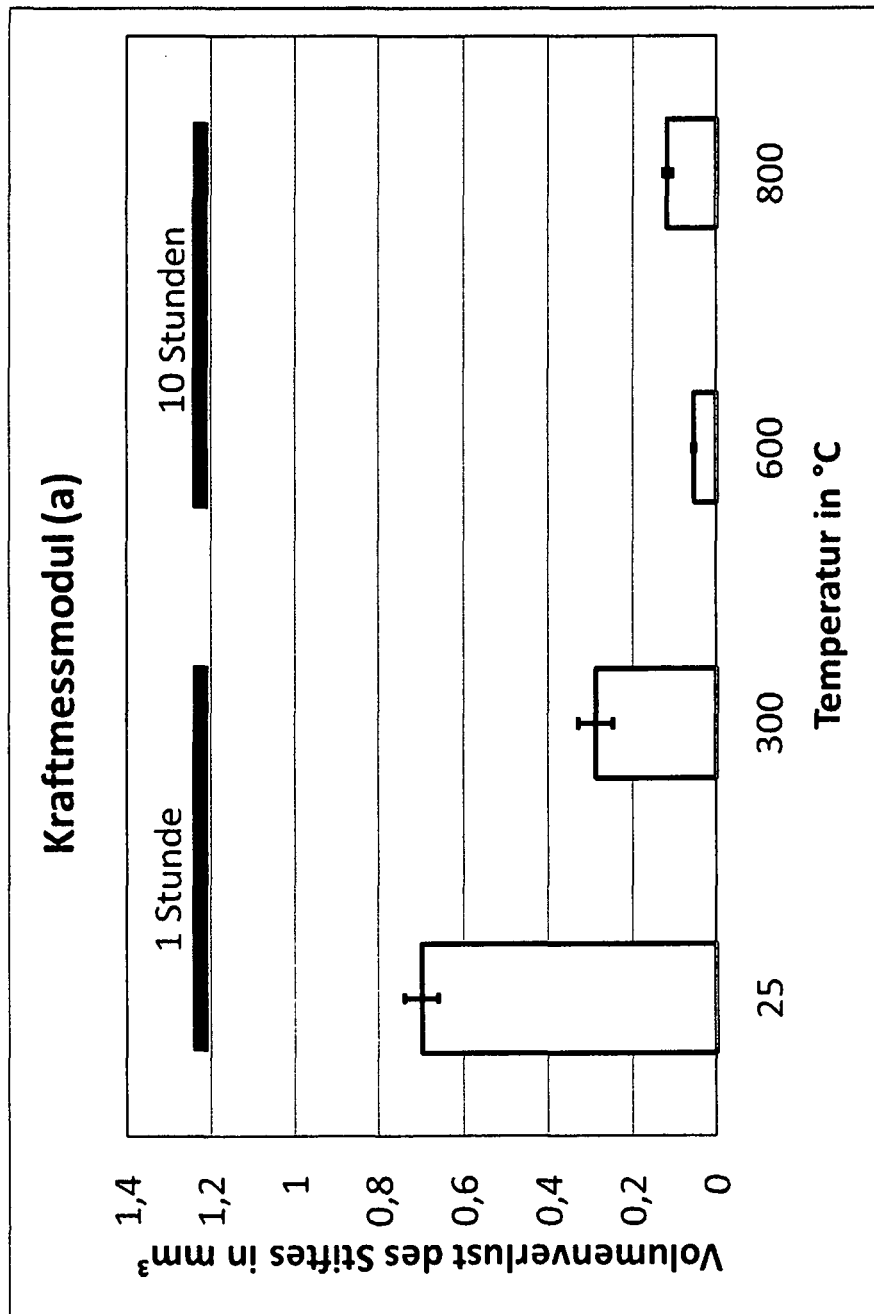


Bild 1

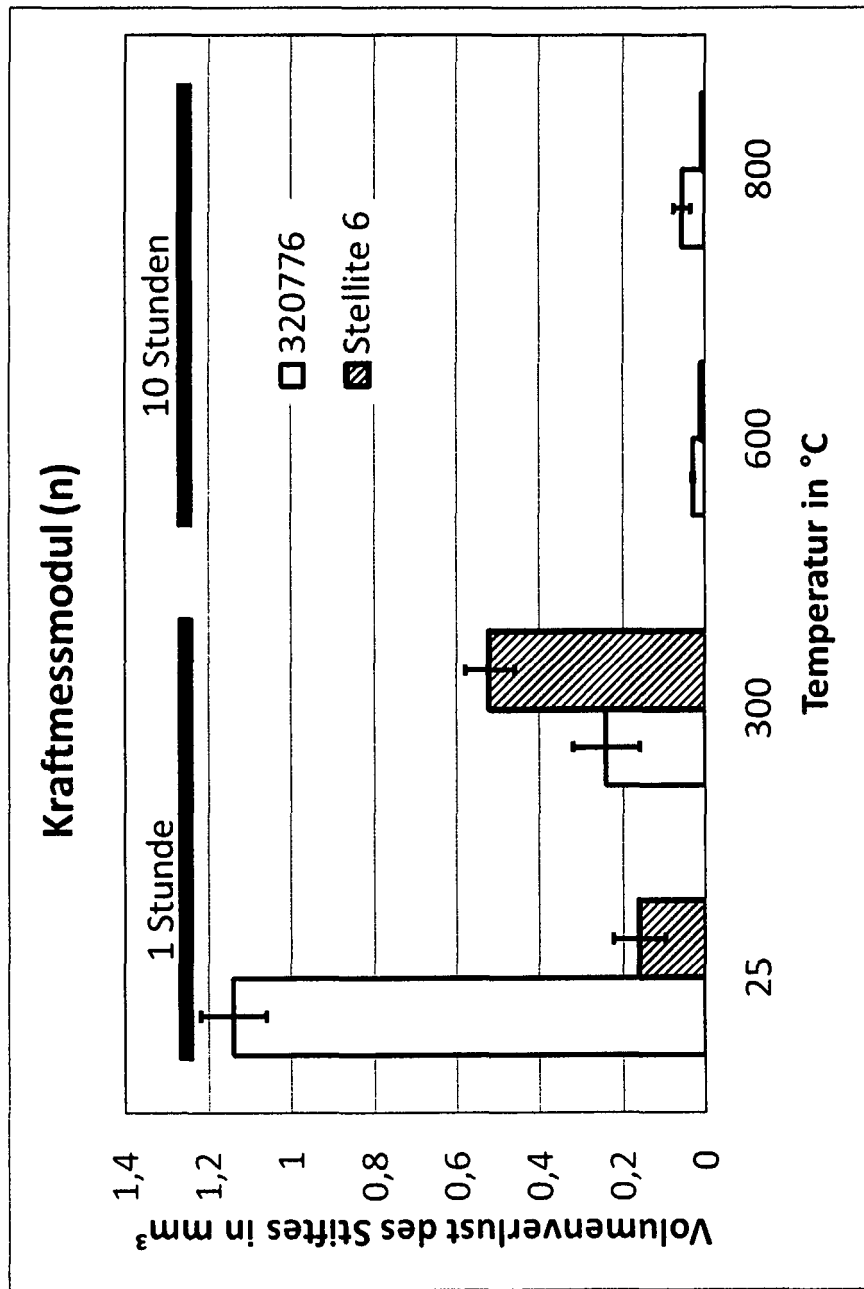


Bild 2

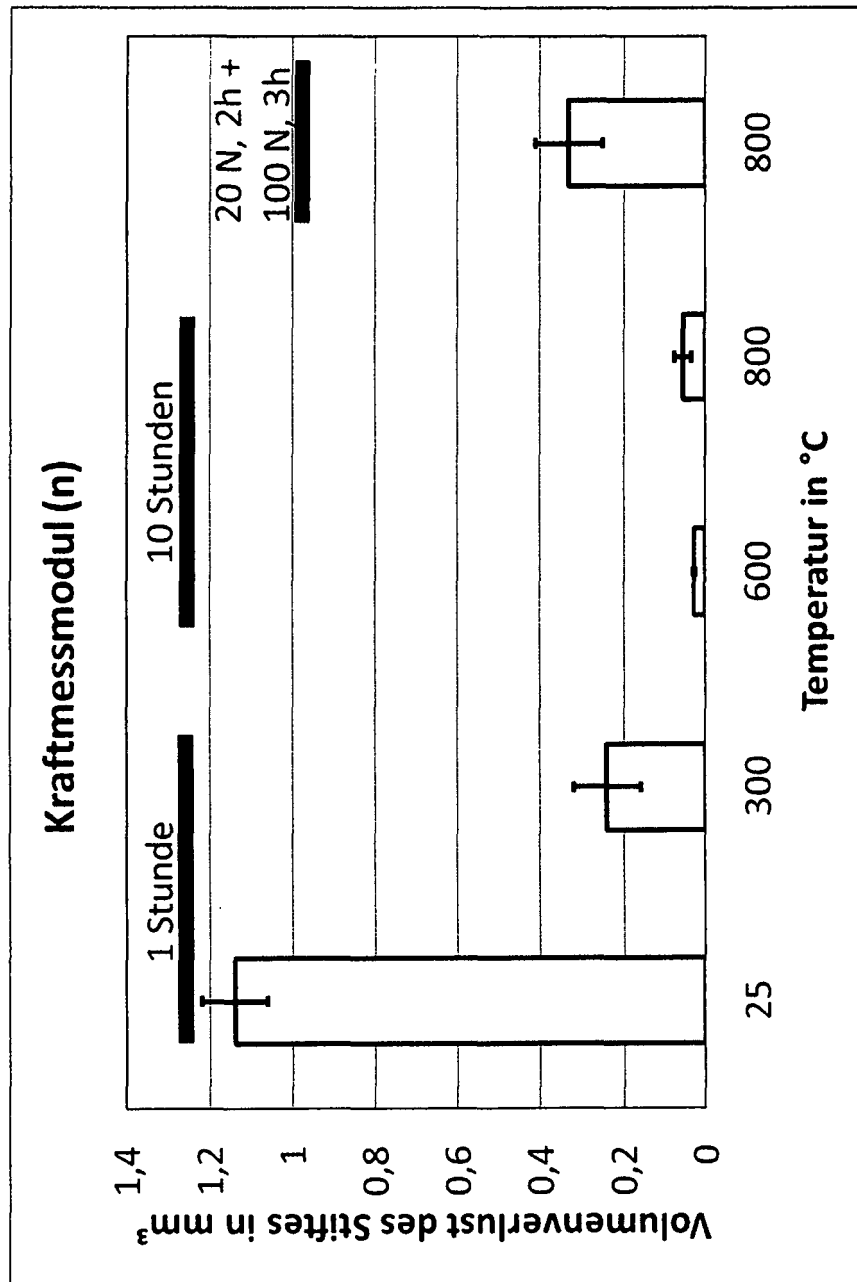


Bild 3

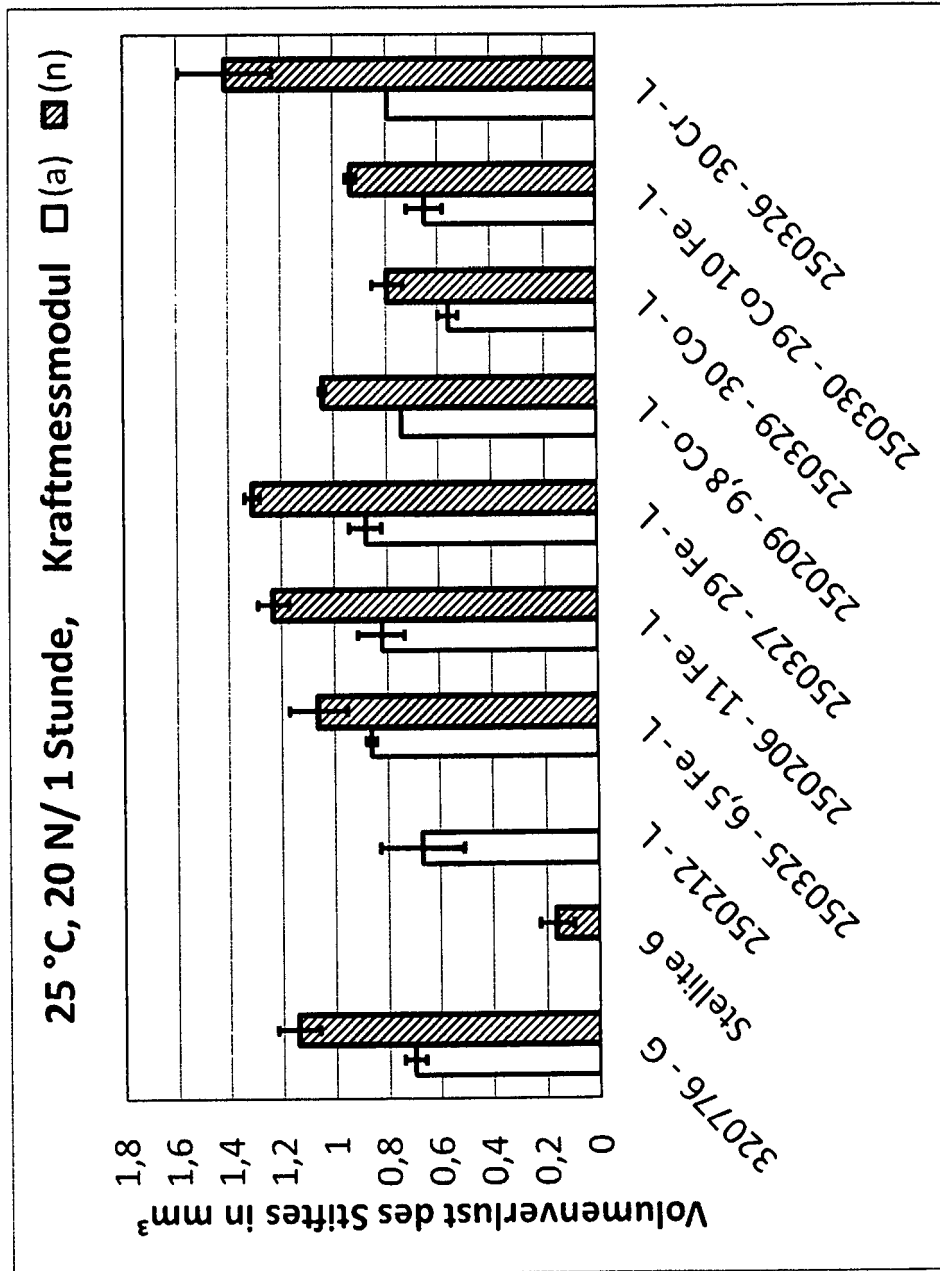


Bild 4

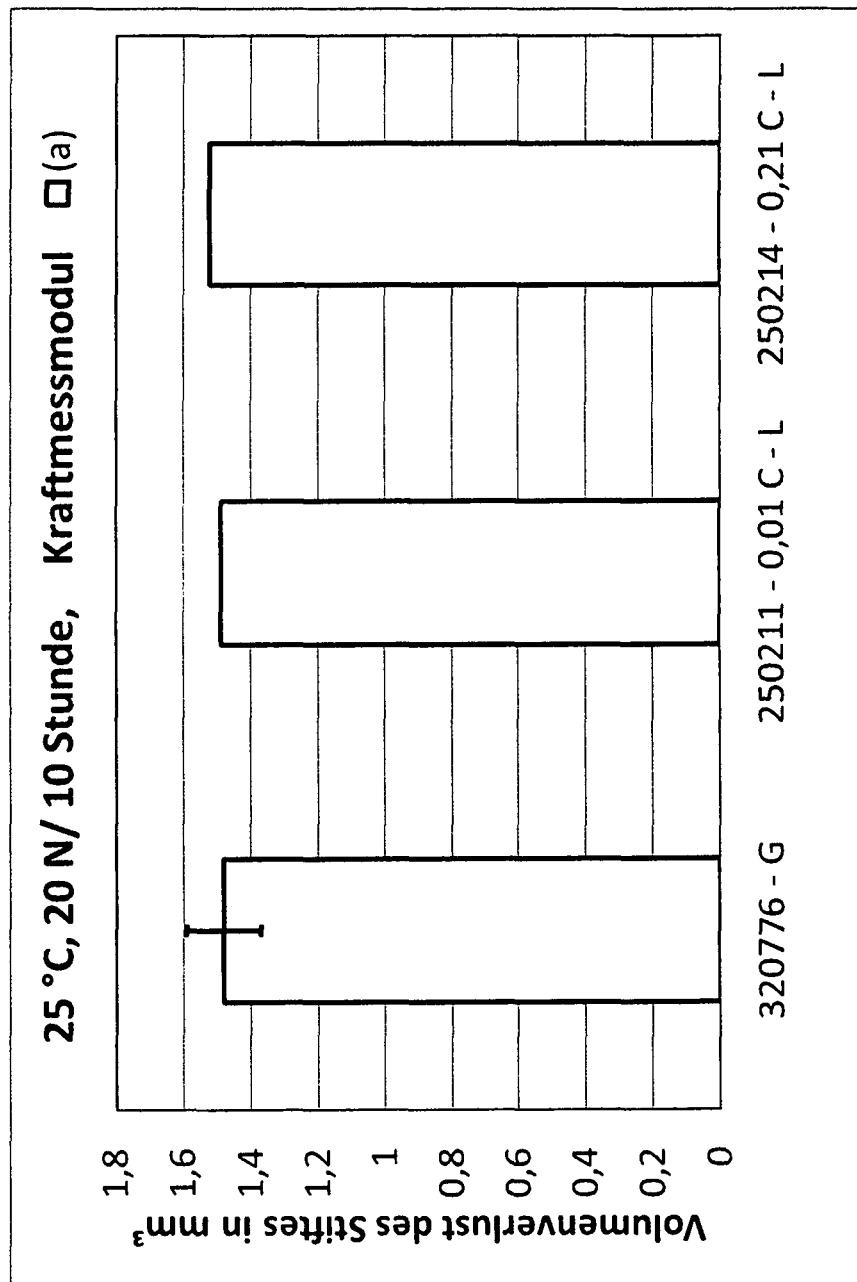


Bild 5

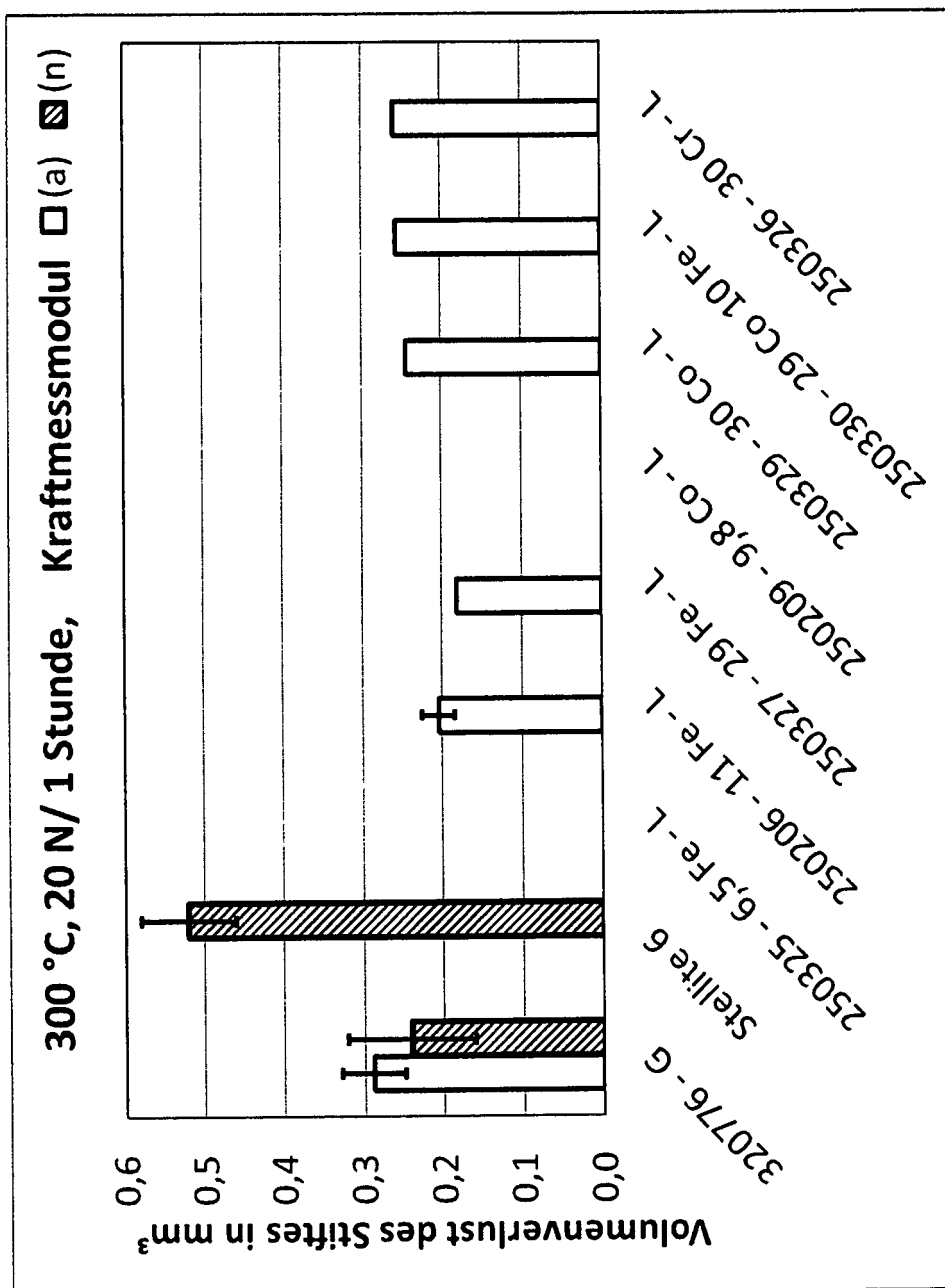


Bild 6

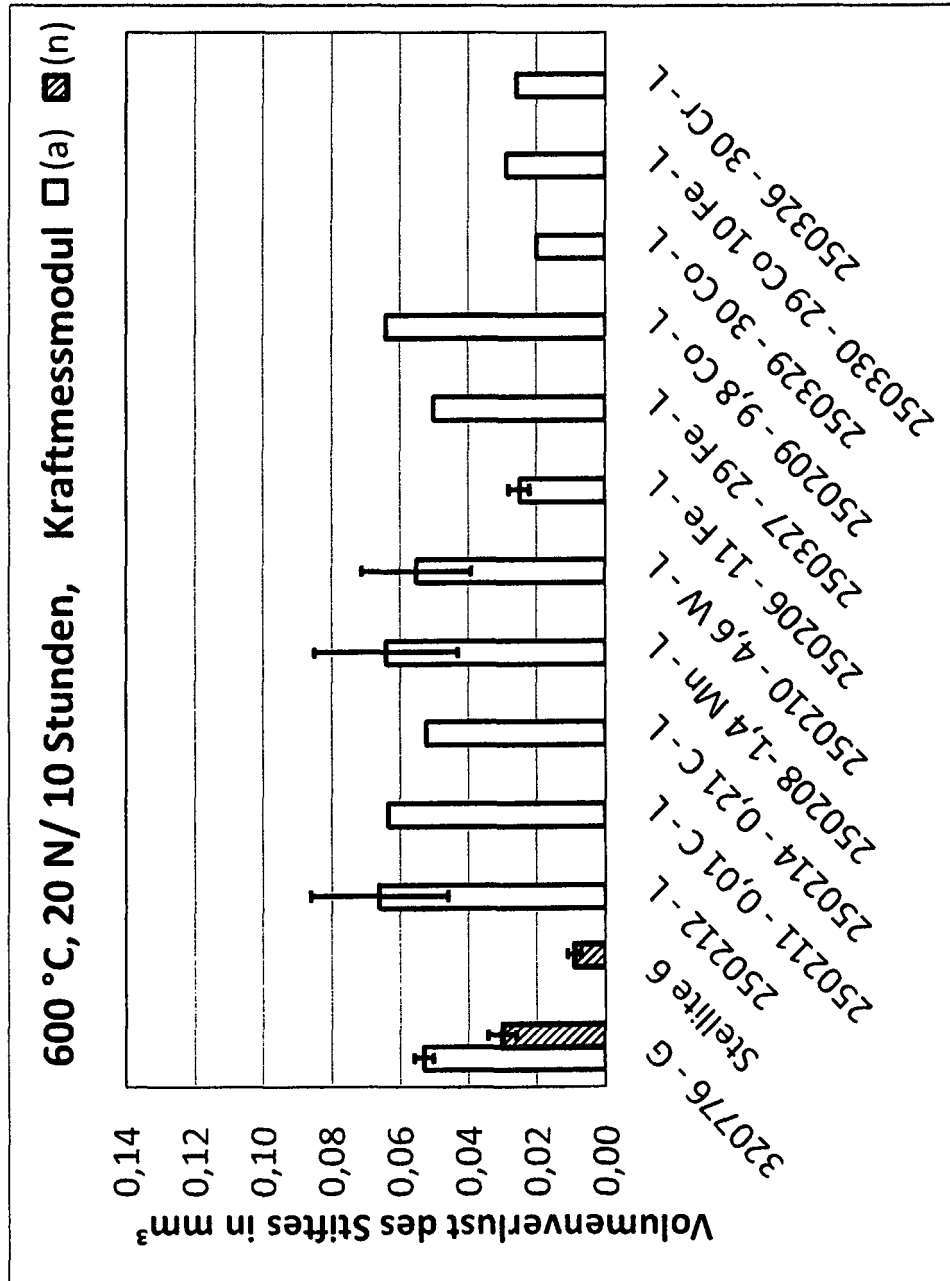


Bild 7

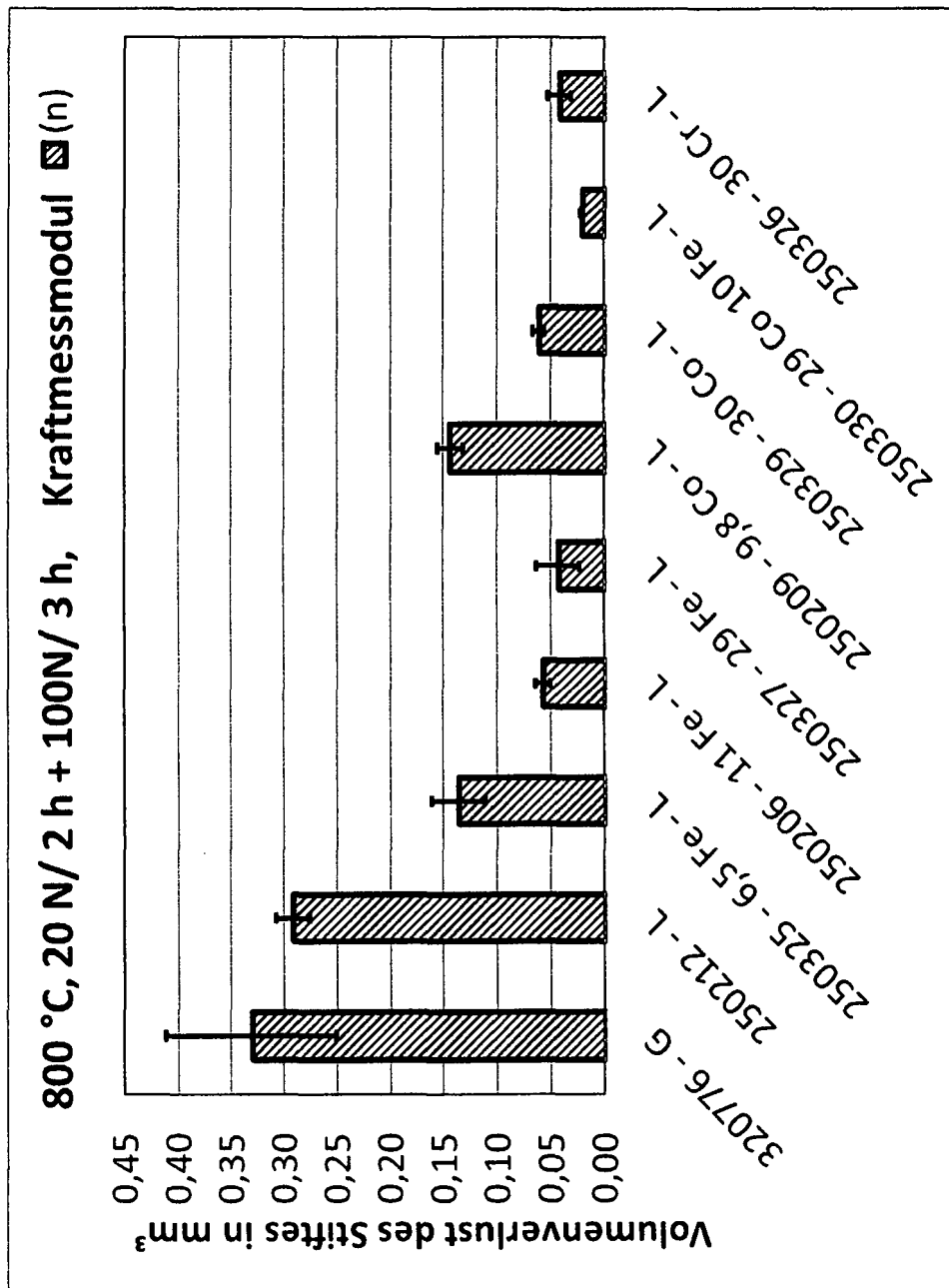


Bild 8

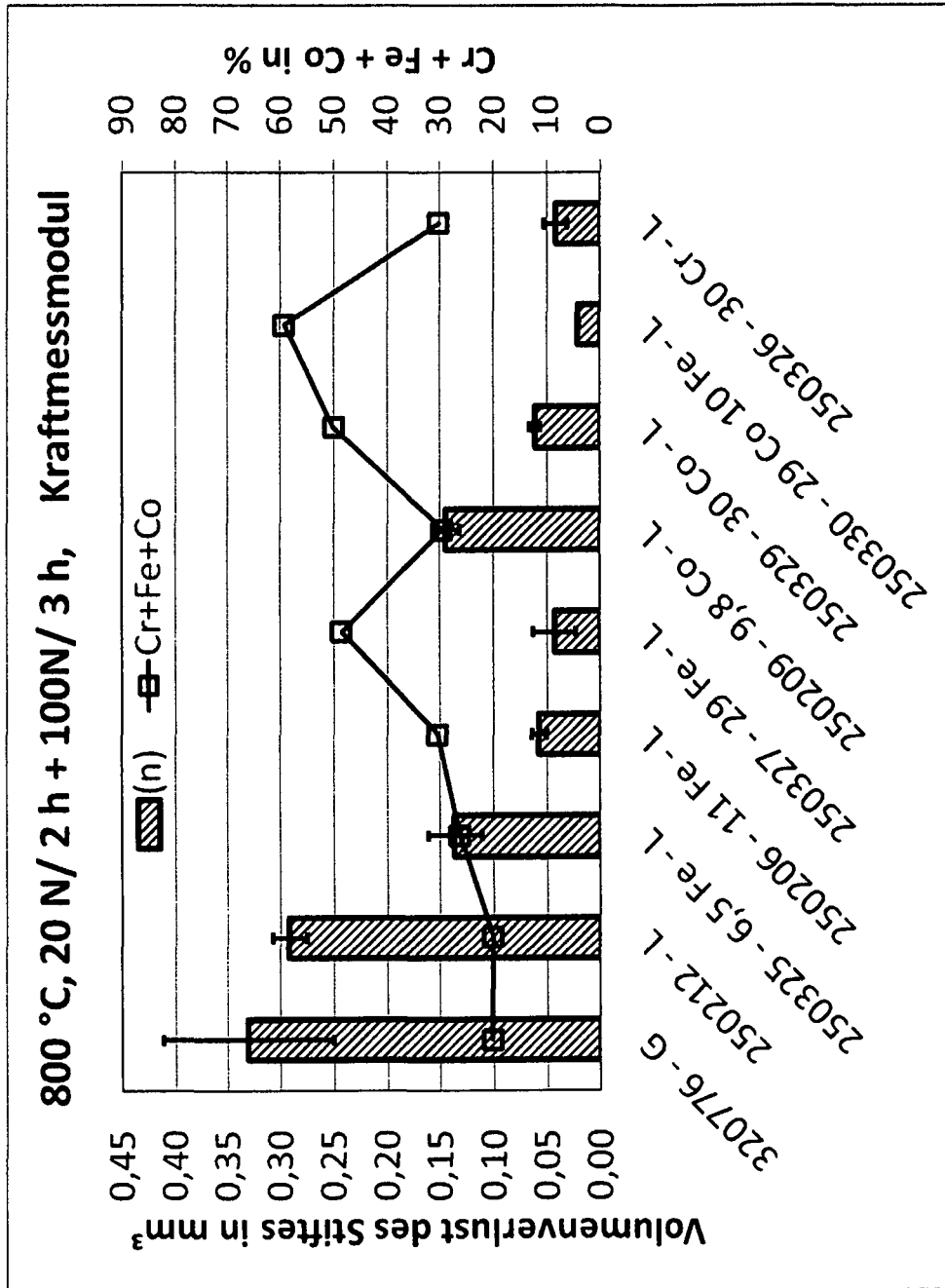


Bild 9

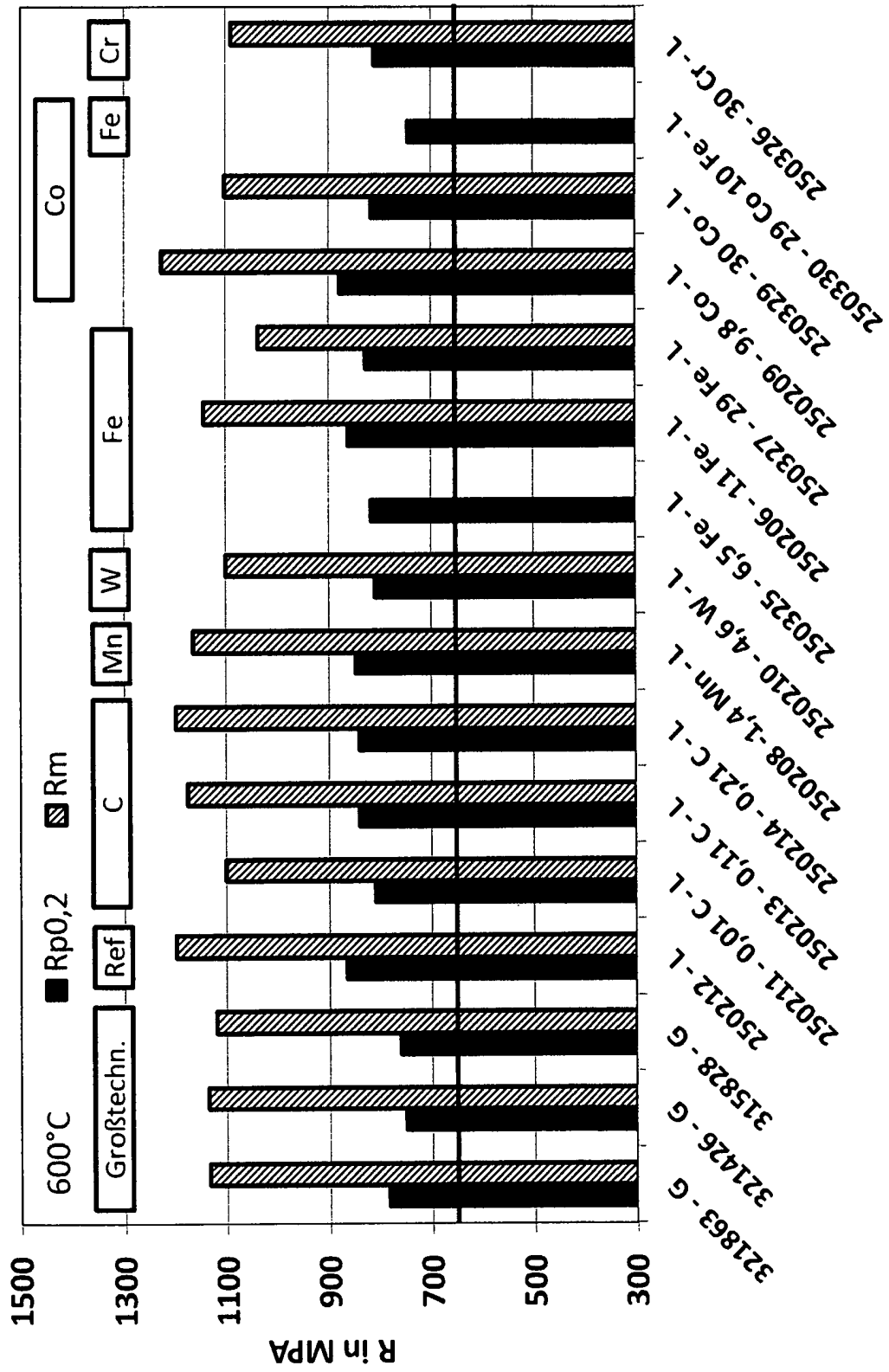


Bild 10

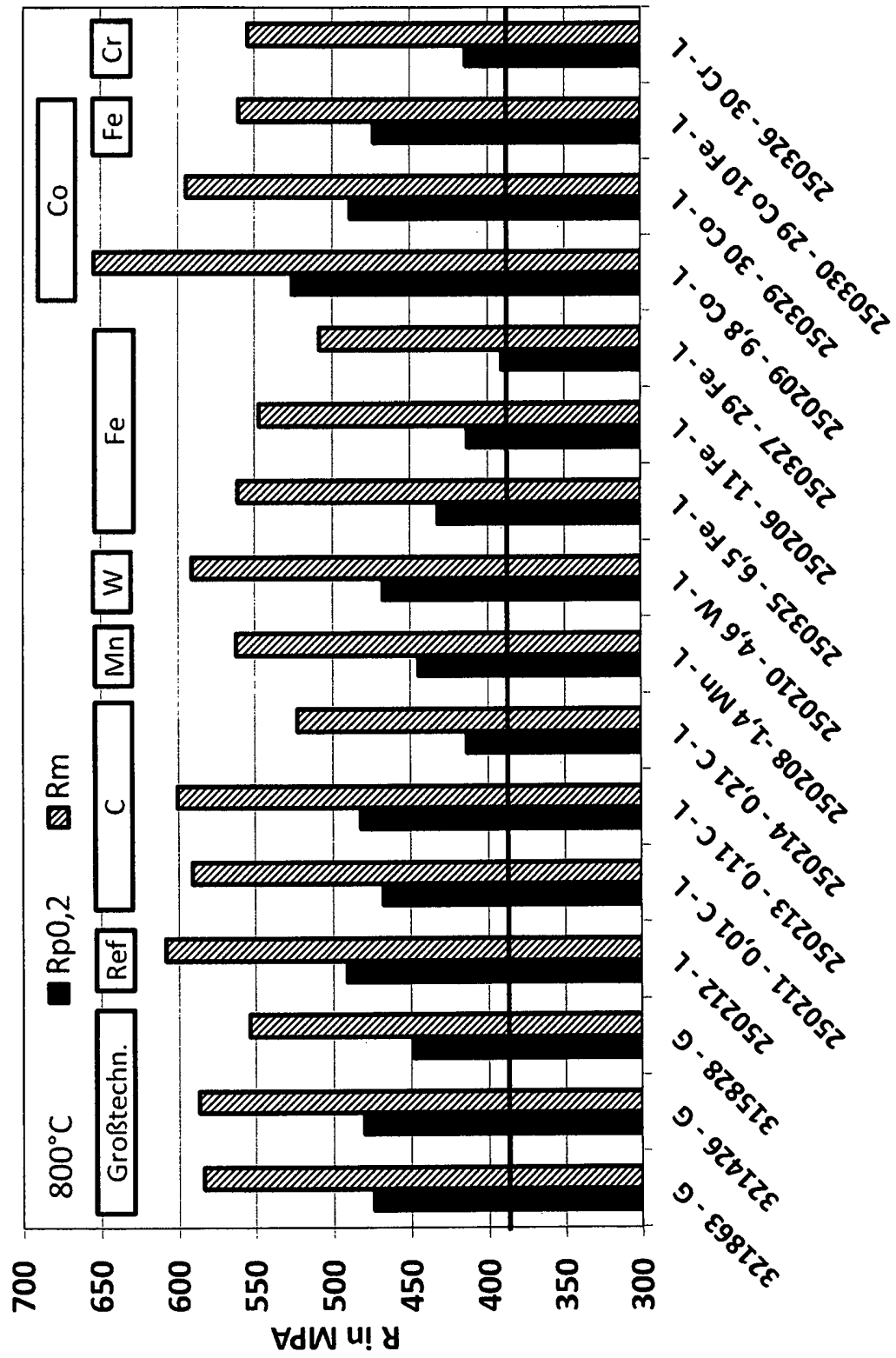


Bild 11

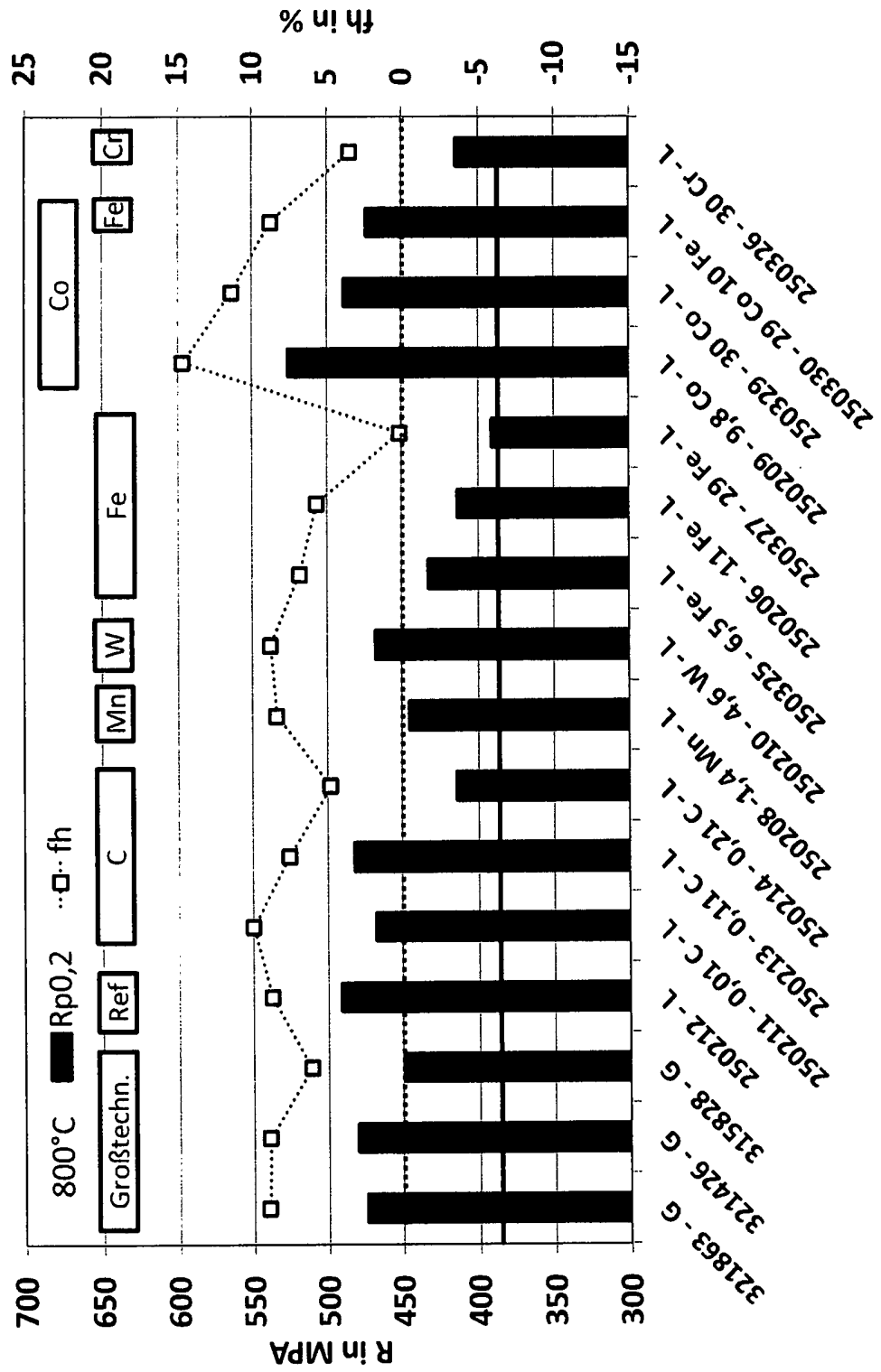


Bild 12

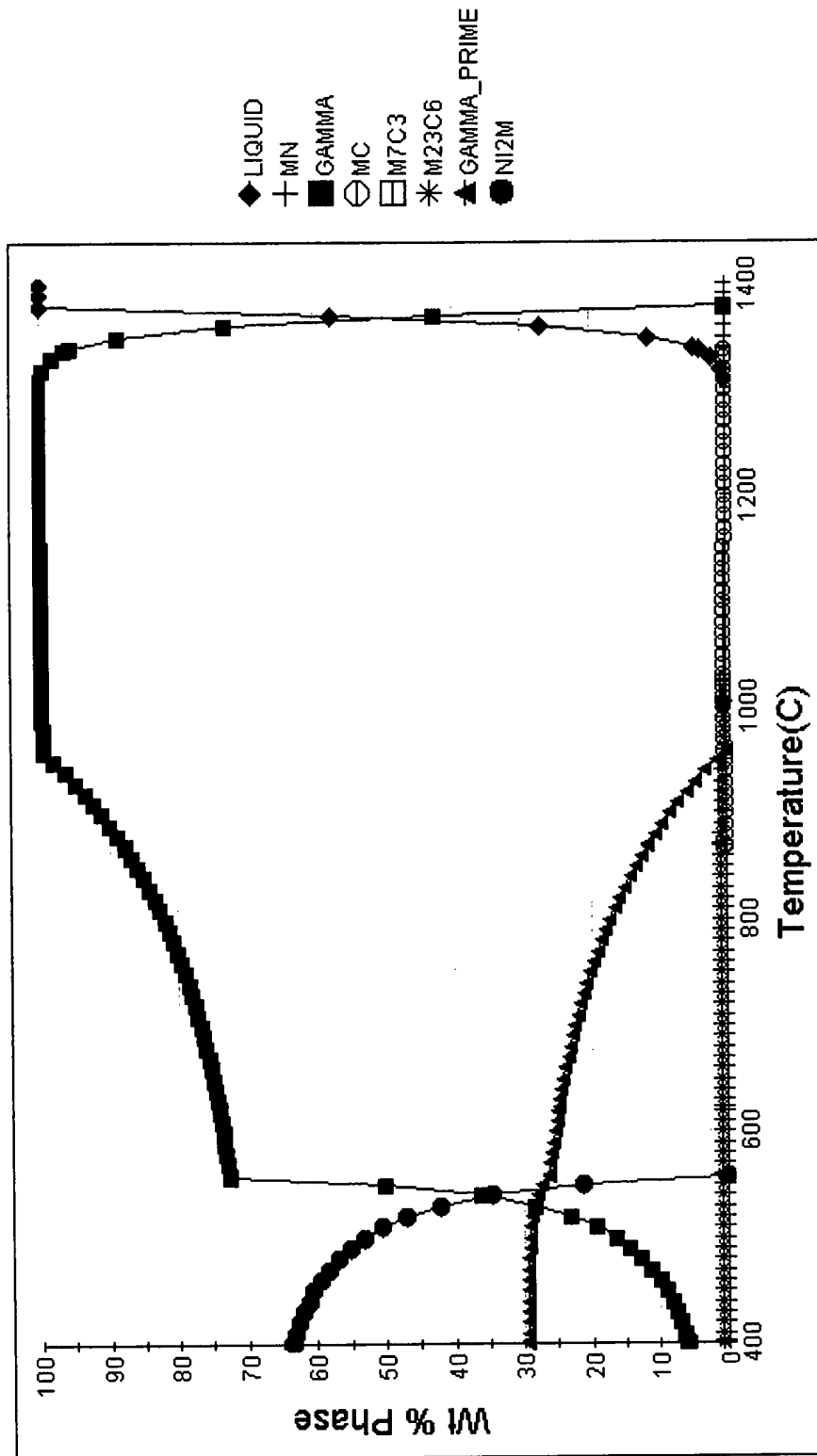


Bild 13

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

- EP 0639654 A2 [0006]
- WO 2008007190 A2 [0007]
- EP 1464718 A1 [0011]
- EP 1696108 A1 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- H. HATTENDORF ; J. KLÖWER ; H.-G. LÜDECKE ;
G. EGGELER. C. Rynio. *Mat.-wiss. u. Werkst-
offtech.*, 2013, vol. 44, 825 [0057]