



(11)

EP 1 752 560 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.06.2010 Patentblatt 2010/26

(51) Int Cl.:
C23C 30/00 ^(2006.01) **F02B 77/02** ^(2006.01)
F02B 77/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06405296.2**

(22) Anmeldetag: **11.07.2006**

(54) **Grossdieselmotor mit einem Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion, sowie die Verwendung einer Legierung im Grossdieselmotor als Hochtemperaturkorrosionsschutz.**

Large diesel engine protected against high temperature corrosion and use of an alloy in a large diesel engine for protecting against high temperature corrosion.

Grand moteur diesel protégé contre la corrosion à haute température et utilisation d'un alliage dans un grand moteur diesel pour protéger contre la corrosion à haute température.

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **10.08.2005 EP 05405468**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.02.2007 Patentblatt 2007/07

(73) Patentinhaber: **Wärtsilä Schweiz AG
8401 Winterthur (CH)**

(72) Erfinder: **Schlager, Dietmar
8408 Winterthur (CH)**

(74) Vertreter: **Sulzer Management AG
Patentabteilung / 0067
Zürcherstrasse 14
8401 Winterthur (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 816 660 GB-A- 2 196 023
US-A- 4 019 900 US-A- 5 496 391
US-A- 5 601 933**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 014, Nr. 368 (E-0962), 9. August 1990 (1990-08-09) & JP 02 132763 A (HITACHI LTD), 22. Mai 1990 (1990-05-22)
- **MALIK ANEES UDDIN ET AL: "HOT CORROSION BEHAVIOUR OF SOME INDUSTRIALLY IMPORTANT NICKEL-BASE ALLOYS IN PRESENCE OF H₂SO₄(S) AND NaCl(S)." Z METALLKD MAY 1988, Bd. 79, Nr. 5, Mai 1988 (1988-05), Seiten 285-295, XP009059497**
- **SCHLAGER D: "MATERIALABTRAGAN KOLBEN VON GROSSDIESELMOTOREN" MTZ MOTORTECHNISCHE ZEITSCHRIFT, VIEWEG VERLAG, WIESBADEN, DE, Bd. 55, Nr. 5, 1. Mai 1994 (1994-05-01), Seiten 300-307, XP000439563 ISSN: 0024-8525**
- **SCHLAGER, D. ET AL: "Protection against high temperature corrosion with laser welded claddings - applied and tested on exhaust valve discs of large diesel engines burning heavy fuel oil" MATERIALS AND CORROSION, 53(2), 103-110 CODEN: MTCREQ; ISSN: 0947-5117, 2002, XP002361318**

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).

EP 1 752 560 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Grossdieselmotor mit einem Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion, sowie die Verwendung einer Legierung zum Schutz eines Grossdieselmotor gegen Hochtemperaturkorrosion gemäss dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs der jeweiligen Kategorie.

[0002] Schutzschichten gegen Hochtemperaturkorrosion, häufig auch einfach als Heisskorrosion oder Heissgaskorrosion bezeichnet, sind im Stand der Technik wohlbekannt. Man versteht darunter zum Beispiel Oberflächenschutzschichten, die einen hohen Widerstand gegen Korrosion, insbesondere gegen Oxidation oder Sulfidation bei hohen Temperaturen und in chemisch aggressiven Umgebungen bieten. Sie werden beispielsweise durch thermisches Spritzen hergestellt, wobei MCrAlY-Schichten als Hochtemperaturkorrosionsschutz weit verbreitet sind. Das Metall M kann dabei z.B. Eisen, Kobalt oder Nickel oder eine Legierung dieser oder anderer Metalle sein. Auch Aluminium-Chrom-Schichten, die zum Beispiel durch Chromalitieren gebildet werden, zeigen in vielen Anwendungen eine mehr oder weniger gute Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion, insbesondere in sulfathaltigen Medien.

[0003] So wird zum Beispiel in der GB 2 196 023 eine Korrosionsschutzbeschichtung auf der Basis von Blei und Zinn vorgeschlagen, die insbesondere einen guten Korrosionsschutz in feuchten und salzhaltigen Umgebungen bietet. In der US 5,496,391 wird eine komplizierte Legierung auf Cu-Ni-Basis als Hochtemperaturkorrosionsschutz vorgeschlagen, die P, B, Si, Cr, Fe und C in bestimmtem Mengenverhältnissen umfasst, und bevorzugt in Form eines Spritzpulver in einem thermischen Spritzprozess auf die Oberfläche eines Werkstücks aufgebracht wird. Eine andere Legierung auf Cu-Ni Basis, die unter anderem Mn, Fe, Si, S und C umfasst, wird als Korrosionsschutz in der JP 02 132 763 vorgeschlagen.

[0004] Malik et al. ("Hot Corrosion Behaviour Of Some Industrially Important Nickel-Base Alloys in Presence of Na₂SO₄ (s) and NaCl(s)", Z. Metallkd, Bd. 79, Nr.5 Mai 1988, S. 285 - 295) untersuchten bereits das Hochtemperatur-Korrosionsverhalten handelsüblicher Legierungen, wie Inconel, Incoly oder verschiedener Nimonic Legierungen, die sämtlich Legierungen auf Ni-Basis darstellen und weitere Bestandteile wie Fe, Cr, Al, Co, Mo, C usw. in verschiedenen Konzentrationen enthalten können.

[0005] Damit verwandte Ni-Basis-Legierungen werden in der US 4,019,900 insbesondere als guter Schutz gegen Oxidation beschrieben.

[0006] Das Phänomen der Hochtemperaturkorrosion kann dabei überall dort auftreten, wo relativ hohe Prozesstemperaturen von einigen 100°C bis weit über 1000°C herrschen, wobei häufig nicht nur die hohen Temperaturen als solches für das Auftreten korrosiver Effekte verantwortlich sind, sondern auch chemisch aggressive Umgebungsbedingungen anzutreffen sind, die zum Beispiel auf Verbrennungsprodukte oder andere chemische Reaktionsprodukte zurückzuführen sind oder auch von Beimischungen in Brennstoffen, Schmiermitteln usw. hervorgerufen werden können.

[0007] Somit sind besonders Werkstücke, Bauteile und Maschinenkomponenten, die in mehr oder weniger direktem Kontakt mit Verbrennungsvorgängen stehen, von Hochtemperaturkorrosion bedroht. Beispiele hierfür sind Kolbenoberflächen von Kolben in Brennkraftmaschinen, Zylinderwände,

[0008] Zylinderdeckel, Einspritzdüsen, Gaswechselventile, aber auch die Komponenten der Abgassysteme von Brennkraftmaschinen, wie zum Beispiel Turbolader, insbesondere auch Turbinenteile und / oder die Abgas Zu- oder Abführung von Abgas- und Turbolader-Systemen.

[0009] Schlager et al. ("Protection Against High Temperature Corrosion With Laser Welded Claddings-Applied And Tested On Exhaust Valve Discs Of Large Diesel Engines Burning Heavy Fuel Oil", Materials and Corrosion 53, 103 - 110 (2002)) haben die schützende Wirkung verschiedene Funktionsschichten aus Nickel-Basis-Legierungen auf Auslassventilen von Grossdieselmotoren getestet, die unter anderem verschiedene Mengen von Chrom enthalten.

[0010] Exemplarisch sollen im folgenden kurz Probleme in Bezug auf Hochtemperaturkorrosion erläutert werden, wie sie beim Betrieb von Grossdieselmotoren, aber nicht nur bei diesen, seit langem bekannt sind und bisher nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnten.

[0011] Ein wesentlicher Einfluss der im Grossdieselmotor zu beobachtenden Hochtemperaturkorrosion geht von schmelzflüssigen Phasen aus. Solche schmelzflüssigen Phasen können insbesondere bei Verbrennung von Schweröl Vanadate enthalten, wie zum Beispiel Natriumvanadylvanadate, die unter anderem röntgenographisch nachweisbar sind.

[0012] Dieses Phänomen wurde zum Beispiel von Schlager in dem Artikel "Materialabtrag an Kolben von Grossdieselmotoren", MTZ Motortechnische Zeitschrift, 55 (1994) Mai, No. 5, S. 300 eingehend untersucht.

[0013] Beim Betrieb eines Dieselmotors kann die Aufschmelzung, das heisst das Auftreten der schmelzflüssigen Phasen ab ca. 400°C beobachtet werden. Solche schmelzflüssigen Phasen sind unter anderem in der Lage, quasi natürlich auf einem Metall aufgewachsene schützende Oxidschichten chemisch aufzuschliessen, so dass das darunter liegende Metall schutzlos einem Angriff durch Hochtemperaturkorrosion ausgeliefert ist.

[0014] Dabei sind die zuvor exemplarisch beschriebenen Probleme mit den schmelzflüssigen Vanadat Phasen nur ein Beispiel für einen Mechanismus, der zu Hochtemperaturkorrosion führt. Dem Fachmann sind eine Vielzahl weiterer Mechanismen und Heisskorrosionseffekte bekannt, die ebenfalls, und zwar nicht nur in Dieselmotoren, beobachtet werden, und zum Beispiel an den genannten Komponenten im Betrieb zu den bekannten Korrosionsschäden führen

können.

[0015] Auch wenn, wie bereits eingangs erwähnt, aus dem Stand der Technik verschiedene Massnahmen bekannt sind, um das Auftreten von Hochtemperaturkorrosion zu minimieren, haben die aus dem Stand der Technik bekannten Massnahmen verschiedene Nachteile. So sind die Materialien, aus denen zum Beispiel eine bekannte Oberflächenbeschichtung aufgebracht wird, relativ teuer, da sie einerseits aus einer Vielzahl verhältnismässig teurer Grundsubstanzen bestehen und andererseits die Herstellung, wie zum Beispiel im Fall von thermischem Spritzen, relativ aufwendig ist. Auch sind die bekannten Schutzschichten immer in Bezug auf bestimmte Korrosionsprozesse optimiert, so dass eine bestimmte Oberflächenschutzschicht letztlich immer einen Kompromiss darstellt, so dass die Heisskorrosion zwar minimiert, aber letztlich nicht im notwendigen Umfang verhindert wird.

[0016] Es ist somit eine Aufgabe der Erfindung ein verbessertes korrosionsgeschütztes Werkstück für hohe Temperaturen zur Verfügung zu stellen, wobei der Korrosionsschutz durch den Einsatz von einigen wenigen gut verfügbaren Haupt-Materialien bereitgestellt wird, das korrosionsgeschützte Werkstück somit besonders wirtschaftlich und einfach herstellbar ist, wobei das Werkstück gleichzeitig gegen im wesentlichen alle im Betriebszustand auf das Werkstück einwirkenden Heisskorrosionsmechanismen wirksam geschützt ist.

[0017] Die diese Aufgaben lösenden Gegenstände der Erfindung sind durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gekennzeichnet.

[0018] Die abhängigen Ansprüche beziehen sich auf besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

[0019] Die Erfindung betrifft somit ein Grossdieselmotor zur Verbrennung eines Vanadium enthaltenden Schweröls, wobei eine Oberfläche eines Werkstücks des Grossdieselmotors einen Hochtemperaturkorrosionsschutz aufweist, der bis auf Verunreinigungen aus einer Legierung aus Cu und Ni besteht.

[0020] Wobei im Rahmen dieser Anmeldung unter den zuvor erwähnten Verunreinigungen solche eventuell in der erfindungsgemässen Legierung aus Cu und Ni zusätzlich vorkommenden Elemente verstanden werden, die den Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion im wesentlichen nicht beeinflussen. Entsprechende, den Hochtemperaturkorrosionsschutz im wesentlichen nicht beeinflussenden Verunreinigungen können zum Beispiel 0 - 3% Gewichtsprozent Fe, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Fe, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Fe sein und / oder die Verunreinigungen können zum Beispiel 0 - 3% Gewichtsprozent Mn, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Mn, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Mn sein, und / oder die Verunreinigungen können zum Beispiel 0 - 3% Gewichtsprozent Co, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Co, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Co sein, und / oder die Verunreinigungen können zum Beispiel 0 - 3% Gewichtsprozent Si, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Si, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Si sein, und / oder die Verunreinigungen können zum Beispiel 0-3% Gewichtsprozent Zn, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Zn, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Zn sein, und / oder die Verunreinigungen können zum Beispiel 0 - 3% Gewichtsprozent Al, im Speziellen z.B. auch weniger als 2 % Gewichtsprozent Al, insbesondere weniger als 1 % Gewichtsprozent Al sein, und oder sonstige korrosionstechnisch nicht relevante Verunreinigungen in entsprechend geringen Mengen sein.

[0021] Es hat sich nämlich völlig überraschend gezeigt, dass eine einfache Legierung aus Kupfer und Nickel gegen beim Betrieb eines Grossdieselmotors auftretenden relevanten Hochtemperaturkorrosionsmechanismen in hervorragender Weise gleichzeitig Schutz bietet. Insbesondere die schädlichen Wirkungen der bei der Schwerölverbrennung auftretenden schmelzflüssigen Vanadat Phasen werden durch den erfindungsgemässen Hochtemperaturkorrosionsschutz aus einer Legierung aus Cu und Ni wirksam vermieden oder reduziert.

[0022] Der Hochtemperaturkorrosionsschutz gemäss der vorliegenden Erfindung hat sich dabei als so vielseitig in Bezug auf die verschiedenen bekannten Hochtemperaturkorrosionsmechanismen herausgestellt, dass der Hochtemperaturkorrosionsschutz aus einer Legierung aus Cu und Ni über weite Temperaturbereiche von einigen wenigen 100°C, zum Beispiel ab 200°C bis zu hohen Temperaturen von 900°C, über 1200°C und sogar bis über 1400°C, unter den verschiedensten Betriebsbedingungen und in ganz unterschiedlichen chemischen Umgebungen, vorteilhaft zur Verhinderung oder Reduzierung von Hochtemperaturkorrosion einsetzbar ist.

[0023] In einem ersten Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemässen Werkstücks umfasst die Legierung des Heisskorrosionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Ni, im speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Ni, und im besonderen 70% Ni, wobei der Rest bis auf Verunreinigungen aus Kupfer besteht.

[0024] Dabei umfasst die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes in einem anderen Fall höchstens 95%-Gewichtsprozent Cu, im speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Cu, im besonderen 70% Cu, wobei der Rest bis auf Verunreinigungen aus Nickel besteht.

[0025] Durch die spezielle Wahl des Anteils an Cu und / oder Ni kann der Heisskorrosionsschutz für ein erfindungsgemässes Werkstück je nach Anforderung optimiert werden.

[0026] Dabei ist zur Charakterisierung der Korrosionsfestigkeit der Materialabtrag der Korrosionsschutzschicht bzw. des Bauteils selbst unter vorgegebenen experimentellen Bedingungen eine leicht zugängliche Grösse, mit der sich die Schutzwirkung verschiedenartiger Beschichtungen quantitativ und qualitativ sehr gut vergleichen lassen.

[0027] Zur Charakterisierung von Werkstücken mit einem erfindungsgemässen Schutz gegen Hochtemperaturkorro-

sion zum Vergleich mit bekannten Legierungen, wurde das Korrosionsverhalten verschiedener Elemente und Legierungen systematisch untersucht.

[0028] Die verwendete Versuchsanordnung besteht aus einem Horizontalrohrföfen, der mit einem Quarzglasrohr von 70 mm Durchmesser zur Aufnahme der Proben ausgerüstet ist. Der Probenraum wird im Experiment über eine Gaszufuhr, in welche eine Befeuchtungseinrichtung zwischengeschaltet ist, mit Gas beschickt, so dass eine definierte Gaszusammensetzung als Versuchsatmosphäre einstellbar ist.

[0029] Die Versuchsgasatmosphäre bestand im wesentlichen aus Luft (N_2 -21 % O_2) mit einem Wassergehalt von 10%-Volumenprozent. Um die bei der Verbrennung von Schweröl, das als Treibstoff bei Dieselmotoren eingesetzt wird, entstehenden Beiträge zu simulieren, wurde eine künstliche Aschemischung mit folgender Zusammensetzung definiert: Na_2CO_3 zwei Massenanteile, V_2O_5 acht Massenanteile, $CaSO_4$ 1.5 Masseanteile.

[0030] Die Proben wurden innerhalb von Tiegeln platziert und mit einer Aschefüllung umgeben. Die teils mit thermisch gespritzten Schichten versehenen Proben besaßen mittig eine muldenförmige Vertiefung zur Aufnahme der künstlichen Asche. Eine Quarzglasschale diente zur Aufnahme der Tiegel bzw. der mit Asche bedeckten Proben, um eine Kontamination des Ofenrohres durch kriechende Asche zu vermeiden. Die Versuchstemperatur betrug durchgehend 600°C. Um ein Aufschmelzen der künstlichen Asche sicherzustellen, wurde bei Versuchsbeginn für 20 Min. eine Temperatur von 650°C eingestellt. Die Aufheizdauer auf diese Temperatur betrug etwa eine Stunde. Die Versuchszeiten betrugen zwischen 160 Stunden und 1100 Stunden. Nach Beendigung der Versuchsdauer wurden die Proben im Ofen abgekühlt. Dieser Vorgang benötigte etwa 8 Stunden.

[0031] Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt das Ergebnis des Materialabtrags unter den zuvor beschriebenen Versuchsbedingungen nach einer Standzeit von 580 Stunden für verschiedene Elemente bzw. Verbindungen und / oder Legierungen.

[0032] Tabelle 1 zeigt deutlich, dass nach einer Korrosionsbelastung von 580 Stunden unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen, die Cu-30Ni-Schichten (bis auf technisch unbedeutende Verunreinigungen bestehend aus 70% Kupfer und 30% Nickel) bzw. die Ni-30Cu-Schichten (bis auf technisch unbedeutende Verunreinigungen bestehend aus 70% Nickel und 30% Kupfer) den bei weitem geringsten Materialabtrag aufweisen und damit am korrosionsbeständigsten waren.

[0033] Während die zuvor genannten Ni-Cu-Legierungen nach 580 Stunden einen Materialabtrag von nur 0.055 mm bzw. 0.06 mm aufweisen, ist der Materialabtrag bei reinen Chrom oder Nickel Schichten, bei der Ni-Cr-Legierung Ni-50Cr unter gleichen Versuchsbedingungen mindestens doppelt so gross, bei der 16CrMo4 4 Verbindung sogar mehr als 20 mal grösser.

[0034] Es wird somit deutlich, dass zwar bei allen in der Tabelle angegebenen Werkstoffen eine erhebliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Konstruktionswerkstoff für Dieselmotorenkolben 16CrMo44 erreicht werden konnte.

Tabelle 1: Materialabtrag nach Korrosionsbelastung und thermische Ausdehnungskoeffizienten

Werkstoff	Abtrag nach 580h	α [$10^{-6}/K$] (20-300°C)
Cr	~ 0,1 mm	9,6
Ni	~ 0,12mm	14,3
Ni-50Cr	~ 0,11 mm	ca. 13-14
Cu-30Ni	~ 0,06 mm	15,8
Ni-30Cu	~ 0,055 mm	16,3
16CrMo4 4	> 1 mm	13,2

[0035] Völlig überraschend ist jedoch die hervorragende Beständigkeit der Ni-Cu-Legierungen, die bis auf Verunreinigungen keine weiteren Legierungselemente enthalten, vor allem vor dem Hintergrund des bekannten katastrophalen Versagens von reinem Kupfer unter Korrosionsbedingungen. Eine abschliessende Erklärung für dieses Verhalten kann derzeit noch nicht gegeben werden.

[0036] Somit erweist sich insbesondere eine Zusammensetzung aus 70%-Gewichtsprozent Ni und 30%-Gewichtsprozent Cu als besonders vorteilhaft für den Schutz von Komponenten eines Dieselmotors, wie den Schutz einer Kolbenoberfläche, eines Einspritzventils, eines Gaswechselventils, einer Zylinderwand oder einer Komponente des Abgassystems, wie zum Beispiel den Komponenten eines Abgas-Turbolader-Systems.

[0037] Vergleichbar gute Ergebnisse in Bezug auf den Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion erzielt man offenbar auch, wenn die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes aus 70%-Gewichtsprozent Cu und 30%-Gewichtsprozent Ni besteht, was zeigt, dass eine reine Ni-Cu-Legierungen in einem breiten Konzentrationsverhältnis von Ni/Cu einen hervorragenden Hochtemperaturkorrosionsschutz bieten.

[0038] Dabei zeigt die Tabelle exemplarisch nur einige Versuchsergebnisse. Wie erwähnt versteht es sich, dass je

nach speziellen Anforderungen auch eine andere Zusammensetzung von Cu und Ni zu sehr guten Ergebnissen in Bezug auf den Korrosionsschutz führen. So kann z.B. das Verhältnis von Kupfer zu Nickel je nach Art bzw. chemischer Zusammensetzung und / oder der Temperatur der korrodierenden Umgebung variieren. Oder je nach Material, Form oder Art des Bauteils kann es z.B. möglich sein das Cu-Ni-Verhältnis in Bezug auf andere Parameter, z.B. auf physikalische Eigenschaften des Bauteils abzustimmen. So kann es z.B. von Vorteil sein, das Ni-Cu-Verhältnis auf einen Wert einzustellen, der gleichzeitig einen optimalen Korrosionsschutz gewährleistet und andererseits zu einem Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Korrosionsschutzschicht führt, der optimal an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des zu schützenden Bauteils angepasst ist. Wie die Tabelle deutlich zeigt, lässt sich nämlich insbesondere der thermische Ausdehnungskoeffizient einer Korrosionsschutzbeschichtung gemäss der vorliegenden Erfindung hervorragend auf den Ausdehnungskoeffizienten des zu beschichtenden Materials anpassen.

[0039] Ähnliche Anpassungen können selbstverständlich vorteilhaft auch in Bezug auf andere chemische und / oder physikalische Randbedingungen vorgenommen werden, wie z.B. eine Anpassung der Gitterkonstanten der Schicht aus einer Ni-Cu-Legierung auf die Gitterkonstanten des Materials, aus dem das beschichtete Werkstück besteht, um neben dem Hochtemperaturkorrosionsschutz noch weitere gewünschte Wirkungen zu erzielen.

[0040] Somit ist klar, dass auch ein anderes Verhältnis von Kupfer zu Nickel als das in der Tabelle 1 angegebene vorteilhaft sein kann. Massgebend ist nur, dass der Hochtemperaturkorrosionsschutz der vorliegenden Erfindung eine Legierung umfasst, die, abgesehen von technisch nicht bedeutenden Verunreinigungen, nur aus Kupfer und Nickel besteht.

[0041] Bevorzugt ist dabei der Hochtemperaturkorrosionsschutz auf der Oberfläche des Werkstücks als eine Oberflächenschicht vorgesehen, die insbesondere aufgelötet, aufgeschweisst, heiss-isostatisch aufgepresst, aufgespritzt, insbesondere thermisch gespritzt, mechanisch verbunden, schmelztechnisch aufgebracht, oder in jeder anderen geeigneten Art aufgebracht ist.

[0042] Je nach Anwendung kann das Werkstück selbst, wenn z.B. die mechanischen, thermischen oder anderen Anforderungen an das Werkstück dies zulassen, als solches aus der Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes in einer Zusammensetzung wie oben exemplarisch angegeben, bestehen.

[0043] Wie bereits erläutert ist das Werkstück eine Komponente eines Grossdieselmotors, insbesondere eines Zweitakt-Grossdieselmotors, bevorzugt ein Kolben, ein Kolbenring, ein Gaswechselventil, eine Einspritzdüse, eine einen Brennraum bildende Komponente, oder eine im Brennraum an- oder eingebrachte Komponente wie ein Zylinder und / oder ein Zylinderdeckel, oder eine Komponente eines Turboladers, insbesondere eine Turbine eines Turboladers oder eine Abgas Zu- oder Abführung.

[0044] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung gemäß Anspruch 7. Das heisst, es wird für eine Oberfläche des Werkstücks ein Hochtemperaturkorrosionsschutz zur Verwendung vorgeschlagen, der bis auf Verunreinigungen nur aus Cu und Ni besteht.

[0045] Wie oben bereits erwähnt, hat sich in überraschenderweise ergeben, dass eine an sich bekannte Legierung, die bis auf Verunreinigungen nur aus Nickel und Kupfer besteht, sich hervorragend als Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion eignet, insbesondere, aber nicht nur, in Gegenwart von korrosiv wirkenden Vanadatphasen.

[0046] Dabei hat sich die Verwendung einer Legierung als Hochtemperaturkorrosionsschutz als besonders vorteilhaft gezeigt, die höchstens 95%-Gewichtsprozent Ni, im speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Ni, im besonderen 70%-Gewichtsprozent Ni umfasst und wobei der Rest bis auf Verunreinigungen aus Cu besteht, und / oder wobei die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Cu, im speziellen zwischen 10% und 80%-Gewichtsprozent Cu, im besonderen 70%-Gewichtsprozent Cu umfasst und der Rest bis auf Verunreinigungen aus Ni besteht.

[0047] In einer für die Praxis besonders wichtigen Anwendung, wird eine Cu-Ni Legierung gemäss der vorliegenden Erfindung als Hochtemperaturkorrosionsschutz auf der Oberfläche des Werkstücks in Form einer Oberflächenschicht verwendet, die insbesondere aufgelötet, aufgeschweisst, mechanisch verbunden, schmelztechnisch aufgebracht, heiss-isostatisch aufgepresst oder aufgespritzt, insbesondere thermisch aufgespritzt wird.

[0048] In einer weiteren Verwendung kann auch das Werkstück selbst aus der Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes gefertigt werden, so dass zum Beispiel das Aufbringen einer entsprechenden Schicht aus einer Cu-Ni-Legierung gemäss der vorliegenden Erfindung gar nicht notwendig ist, weil das Werkstück selbst und damit seine Oberfläche aus einer geeigneten Ni-Cu-Legierung besteht.

[0049] Bevorzugt wird eine Ni-Cu-Legierung als Hochtemperaturkorrosionsschutz für ein Werkstück verwendet, das eine Komponente eines Grossdieselmotors, insbesondere eines Zweitakt-Grossdieselmotors ist, bevorzugt ein Kolben, ein Kolbenring, ein Gaswechselventil, eine Einspritzdüse, eine einen Brennraum bildende Komponente, oder eine im Brennraum an- oder eingebrachte Komponente, wie ein Zylinder und / oder ein Zylinderdeckel, oder eine Komponente eines Turboladers, insbesondere eine Turbine eines Turboladers oder eine Abgas Zu- oder Abführung ist.

[0050] Es hat sich somit völlig überraschend gezeigt, dass eine einfache Legierung aus Kupfer und Nickel, die bis auf technisch irrelevante Verunreinigungen keine weiteren Legierungselemente umfasst, gegen verschiedene, beim Betrieb eines Grossdieselmotors auftretenden relevanten Hochtemperaturkorrosionsmechanismen in hervorragender Weise

gleichzeitig Schutz bietet. Insbesondere die schädlichen Wirkungen der bei der Schwerölverbrennung auftretenden schmelzflüssigen Vanadat Phasen werden durch den erfindungsgemässen Hochtemperaturkorrosionsschutz aus einer Legierung aus Cu und Ni wirksam vermieden oder zumindest massiv reduziert.

[0051] Der Hochtemperaturkorrosionsschutz gemäss der vorliegenden Erfindung hat sich dabei als so vielseitig in Bezug auf die verschiedenen bekannten Hochtemperaturkorrosionsmechanismen herausgestellt, dass der Hochtemperaturkorrosionsschutz aus einer Legierung aus Cu und Ni über weite Temperaturbereiche von einigen wenigen 100°C, zum Beispiel ab 200°C bis zu hohen Temperaturen von 900°C, über 1200°C und sogar bis über 1400°C, unter den verschiedensten Betriebsbedingungen und in ganz unterschiedlichen chemischen Umgebungen, vorteilhaft zur Verhinderung oder Reduzierung von Hochtemperaturkorrosion einsetzbar ist.

[0052] Darüber hinaus kann durch die Einstellung des Verhältnisses von Nickel zu Kupfer die entsprechende Legierung optimal auf spezielle chemische und / oder physikalische Erfordernisse, wie zum Beispiel die chemische Umgebung oder die Temperatur im Betriebszustand eingestellt werden. So kann z.B. der thermische Ausdehnungskoeffizient einer Ni-Cu-Korrosionsschutzschicht durch Einstellung des Ni-Cu-Verhältnisses optimal auf den Ausdehnungskoeffizienten oder zum Beispiel auf die Gitterkonstanten des zu schützenden Werkstücks eingestellt werden.

[0053] Auch wenn in bestimmten Fällen z.B., wie oben gezeigt ein Verhältnis von Ni/bzw Cu/Ni von 70/30 zu sehr guten Ergebnissen in Bezug auf Hochtemperaturkorrosionsschutz führen kann, können in bestimmten Fällen auch andere Cu/Ni Verhältnisse vorteilhaft zum Schutz vor Hochtemperaturkorrosion eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Grossdieselmotor zur Verbrennung eines Vanadium enthaltenden Schweröls, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oberfläche eines Werkstücks des Grossdieselmotors einen Hochtemperaturkorrosionsschutz gegen Hochtemperaturkorrosion durch schmelzflüssige Vanadat Phasen aufweist, der bis auf Verunreinigungen aus einer Legierung aus Cu und Ni besteht.
2. Grossdieselmotor nach Anspruch 1, wobei die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Ni, im Speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Ni, im besonderen 70%-Gewichtsprozent Ni umfasst und der Rest bis auf Verunreinigungen aus Cu besteht.
3. Grossdieselmotor nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Cu, im speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Cu, im besonderen 70% Cu umfasst und der Rest bis auf Verunreinigungen aus Ni besteht.
4. Grossdieselmotor nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Hochtemperaturkorrosionsschutz auf der Oberfläche des Werkstücks als eine Oberflächenschicht vorgesehen ist, die insbesondere aufgelötet, aufgeschweisst, mechanisch verbunden, schmelztechnisch aufgebracht, heiss-isostatisch aufgepresst oder aufgespritzt, insbesondere thermisch aufgespritzt ist.
5. Grossdieselmotor nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Werkstück aus der Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes besteht.
6. Grossdieselmotor nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Werkstück, bevorzugt ein Kolben, ein Kolbenring, ein Gaswechselventil, eine Einspritzdüse, eine einen Brennraum bildende Komponente, oder eine im Brennraum an- oder eingebrachte Komponente, wie ein Zylinder und / oder ein Zylinderdeckel, oder eine Komponente eines Turboladers, insbesondere eine Turbine eines Turboladers oder eine Abgas Zu- oder Abführung des Grossdieselmotors ist.
7. Verwendung einer Legierung zum Schutz eines Werkstücks eines Grossdieselmotors zur Verbrennung eines Vanadium enthaltenden Schweröls, **dadurch gekennzeichnet, dass** für eine Oberfläche des Werkstücks die Legierung als Hochtemperaturkorrosionsschutz gegen schmelzflüssige Vanadat Phasen verwendet wird, die bis auf Verunreinigungen aus Cu und Ni besteht.
8. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 7, wobei die Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Ni, im speziellen zwischen 10% und 80% Gewichtsprozent Ni, im besonderen 70%-Gewichtsprozent Ni umfasst und der Rest bis auf Verunreinigungen aus Cu besteht.
9. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei die Legierung des Hochtemperaturkorro-

sionsschutzes höchstens 95%-Gewichtsprozent Cu, im speziellen zwischen 10% und 80%-Gewichtsprozent Cu, im besonderen 70%-Gewichtsprozent Cu umfasst und der Rest bis auf Verunreinigungen aus Ni besteht.

10. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Hochtemperaturkorrosionsschutz auf der Oberfläche des Werkstücks als eine Oberflächenschicht vorgesehen wird, die insbesondere aufgelötet, aufgeschweisst, mechanisch verbunden, schmelztechnisch aufgebracht, heiss-isostatisch aufgepresst oder aufgespritzt, insbesondere thermisch aufgespritzt wird.
11. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das Werkstück aus der Legierung des Hochtemperaturkorrosionsschutzes gefertigt wird.
12. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das Werkstück eine Komponente eines Verbrennungssystems des Grossdieselmotors ist, bevorzugt ein Kolben, ein Kolbenring, ein Gaswechselventil, eine Einspritzdüse, eine einen Brennraum bildende Komponente, oder eine im Brennraum an- oder eingebrachte Komponente, wie ein Zylinder und / oder ein Zylinderdeckel, oder eine Komponente eines Turboladers, insbesondere eine Turbine eines Turboladers oder eine Abgas Zu- oder Abführung ist.

Claims

1. A large diesel engine for the combustion of a heavy fuel oil containing vanadium, **characterised in that** a surface of the workpiece of the large diesel engine has a high-temperature corrosion protection against high-temperature corrosion by molten vanadate phases which is made up of an alloy of Cu and Ni apart from contaminants.
2. A large diesel engine in accordance with claim 1, wherein the alloy of the high-temperature corrosion protection includes at most 95% by weight Ni, specifically between 10% and 80% by weight Ni, in particular 70% by weight Ni, and the residue is made up of Cu apart from contaminants.
3. A large diesel engine in accordance with claim 1 or claim 2, wherein the alloy of the high-temperature corrosion protection includes at most 95% by weight Cu, specifically between 10% and 80% by weight Cu, in particular 70% by weight Cu, and the residue is made up of Ni apart from contaminants.
4. A large diesel engine in accordance with any one of the preceding claims, wherein the high-temperature corrosion protection on the surface of the workpiece is provided as a surface layer which is in particular soldered on, welded on, mechanically connected, applied in a technical melting manner, applied by hot isostatic pressing or sprayed on, in particular thermally sprayed on.
5. A large diesel engine in accordance with any one of the preceding claims, wherein the workpiece is made up of the alloy of the high-temperature corrosion protection.
6. A large diesel engine in accordance with any one of the preceding claims, wherein the workpiece is preferably a piston, a piston ring, a gas exchange valve, an injection nozzle, a component forming a combustion chamber, or a component attached to or introduced into the combustion chamber such as a cylinder and/or a cylinder head or a component of a turbocharger, in particular a turbine of a turbocharger or an exhaust gas feed or discharge of the large diesel engine.
7. Use of an alloy for the protection of a workpiece of a large diesel engine for the combustion of a heavy oil fuel containing vanadium, **characterised in that**, for a surface of the workpiece, the alloy is used as a high-temperature corrosion protection against molten vanadate phases which is made up of Cu and Ni apart from contaminants.
8. Use of an alloy in accordance with claim 7, wherein the alloy of the high-temperature corrosion protection includes at most 95% by weight Ni, specifically between 10% and 80% by weight Ni, in particular 70% by weight Ni, and the residue is made up of Cu apart from contaminants.
9. Use of an alloy in accordance with one of the claims 7 or 8, wherein the alloy of the high-temperature corrosion protection includes at most 95% by weight Cu, specifically between 10% and 80% by weight Cu, in particular 70% by weight Cu, and the residue is made up of Ni apart from contaminants.

10. Use of an alloy in accordance with any one of the claims 7 to 9, wherein the high-temperature corrosion protection on the surface of the workpiece is provided as a surface layer which is in particular soldered on, welded on, mechanically connected, applied in a technical melting manner, applied by hot isostatic pressing or sprayed on, in particular thermally sprayed on.

11. Use of an alloy in accordance with any one of the claims 7 to 10, wherein the workpiece is produced from the alloy of the high-temperature corrosion protection.

12. Use of an alloy in accordance with any one of the claims 7 to 11, wherein the workpiece is a component of a combustion system of the large diesel engine, preferably a piston, a piston ring, a gas exchange valve, an injection nozzle, a component forming a combustion chamber, or a component attached to or introduced into the combustion chamber such as a cylinder and/or a cylinder head, or a component of a turbocharger, in particular a turbine of a turbocharger or an exhaust gas feed or discharge.

Revendications

1. Grand moteur Diesel pour la combustion d'une huile lourde contenant du vanadium, **caractérisé en ce qu'une** surface d'une pièce du grand moteur Diesel présente une protection contre la corrosion à haute température par des phases de vanadate en fusion qui est constituée, à part les impuretés, d'un alliage de Cu et Ni.

2. Grand moteur Diesel selon la revendication 1, où l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température comprend au maximum 95% en poids de Ni, spécialement entre 10% et 80% en poids de Ni, en particulier 70% en poids de Ni et le reste, à part les impuretés, est constitué de Cu.

3. Grand moteur Diesel selon la revendication 1 ou 2, où l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température comprend au maximum 95% en poids de Cu, spécialement entre 10% et 80% en poids de Cu, en particulier 70% de Cu et le reste, à part les impuretés, est constitué de Ni.

4. Grand moteur Diesel selon l'une des revendications précédentes, où la protection contre la corrosion à haute température est prévue sur la surface de la pièce comme une couche de surface qui est en particulier appliquée par brasage, soudage, liaison mécanique, technique de fusion, appliquée par pression ou projetée de manière isostatique à chaud, en particulier est projetée thermiquement.

5. Grand moteur Diesel selon l'une des revendications précédentes, où la pièce est constituée de l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température.

6. Grand moteur Diesel selon l'une des revendications précédentes, où la pièce, est de préférence un piston, un segment de piston, une vanne de changement de gaz, une buse d'injection, un composant formant une enceinte de combustion ou un composant appliqué ou introduit dans l'enceinte de combustion, comme un cylindre et/ou un couvercle de cylindre, ou un composant d'un turbochargeur, et en particulier une turbine d'un turbochargeur ou une amenée ou évacuation des gaz d'échappement du grand moteur Diesel.

7. Utilisation d'un alliage pour la protection d'une pièce d'un grand moteur Diesel pour la combustion d'une huile lourde contenant du vanadium, **caractérisée en ce qu'on** utilise pour une surface de la pièce l'alliage comme protection contre la corrosion à haute température contre des phases de vanadate en fusion, qui est constitué, à part les impuretés, de Cu et Ni.

8. Utilisation d'un alliage selon la revendication 7, où l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température comprend au maximum 95% en poids de Ni, spécialement entre 10% et 80% en poids de Ni, en particulier 70% en poids de Ni et le reste, à part les impuretés, est constitué de Cu.

9. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 7 ou 8, où l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température comprend au maximum 95% en poids de Cu, spécialement entre 10% et 80% en poids de Cu, en particulier 70% en poids de Cu, et le reste, à part les impuretés, est constitué de Ni.

10. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 7 à 9, où la protection contre la corrosion à haute température est prévue sur la surface de la pièce comme couche de surface, qui est en particulier appliquée par brasage,

EP 1 752 560 B1

soudage, liaison mécanique, technique de fusion, est appliquée par pression ou projetée de manière isostatique à chaud, en particulier est projetée thermiquement.

5 **11.** Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 7 à 10, où la pièce est fabriquée à partir de l'alliage de la protection contre la corrosion à haute température.

10 **12.** Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 7 à 11, où la pièce est un composant d'un système de combustion du grand moteur Diesel, de préférence un piston, un segment de piston, une vanne de changement de gaz, une buse d'injection, un composant formant une enceinte de combustion ou un composant appliqué ou introduit dans l'enceinte de combustion, comme un cylindre et/ou un couvercle de cylindre, ou un composant d'un turbo-chargeur, en particulier une turbine d'un turbo-chargeur ou bien une amenée ou évacuation des gaz d'échappement.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- GB 2196023 A [0003]
- US 5496391 A [0003]
- JP 02132763 A [0003]
- US 4019900 A [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MALIK et al.** Hot Corrosion Behaviour Of Some Industrially Important Nickel-Base Alloys in Presence of Na₂SO₄(s) and NaCl(s). *Z. Metallkd*, Mai 1988, vol. 79 (5), 285-295 [0004]
- **SCHLAGER et al.** Protection Against High Temperature Corrosion With Laser Welded Claddings-Applied And Tested On Exhaust Valve Discs Of Large Diesel Engines Burning Heavy Fuel Oil. *Materials and Corrosion*, 2002, vol. 53, 103-110 [0009]
- Materialabtrag an Kolben von Grossdieselmotoren. *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, Mai 1994, vol. 55 (5), 300 [0012]