



(11) **EP 2 227 572 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.01.2016 Patentblatt 2016/04

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

(21) Anmeldenummer: **08865541.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2008/001964

(22) Anmeldetag: **25.11.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/079972 (02.07.2009 Gazette 2009/27)

(54) **AUSTENITISCHE WARMFESTE NICKEL-BASIS-LEGIERUNG**

AUSTENITIC HEAT-RESISTANT NICKEL-BASE ALLOY

ALLIAGE AUSTÉNITIQUE À BASE DE NICKEL RÉSISTANT À LA CHALEUR

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

(30) Priorität: **20.12.2007 DE 102007062417**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.09.2010 Patentblatt 2010/37

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

(72) Erfinder:
• **KLÖWER, Jutta**
58636 Iserlohn (DE)
• **DE BOER, Bernd**
58762 Altena (DE)
• **SCHLAGER, Dietmar**
CH-8408 Winterthur (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 421 705 EP-A- 0 521 821
DE-C1- 10 123 566 US-A- 6 039 919
US-A- 6 139 660

EP 2 227 572 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 die Verwendung einer austenitischen warmfesten Nickel-Basis-Legierung.

[0002] Das Institute of Marine Engineers mit den "Proceedings" Diesel Engine Combustion Chamber Materials for Heavy Fuel Operation, 1990, vermittelt eine Zusammenfassung bezüglich des damaligen Stands der Technik und der in den vorangegangenen Jahren durchgeführten intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Ventilwerkstoffe. Etabliert hat sich danach für diese Anwendung hauptsächlich Alloy 80 A mit (in Masse-%) 0,08 % C, 19,5 % Cr, 75 % Ni, 1,4 % Al sowie 2,4 % Ti.

[0003] Vereinzelt wurde auch Alloy 81 mit (in Masse-%) 0,05 % C, 30 % Cr, 66 % Ni, 0,9 % Al sowie 1,8 % Ti genutzt. Fallweise werden diese Legierungen als Ventilgrundmaterialien eingesetzt, wobei die Ventilsitzpartie zusätzlich mit einem abriebfesten Material beschichtet wird, wie es beispielsweise in der EP-B 0521821 beschrieben ist. Diese Druckschrift gibt die chemische Zusammensetzung (in Masse %) für das Grundmaterial wie folgt an: 0,04 - 0,10 % C, $\leq 1,0$ % Si, $\leq 0,2$ % Cu, $\leq 1,0$ % Fe, $\leq 1,9$ % Mn, 18 - 21 % Cr, 1,8 - 2,7 % Ti, 1,0 - 1,8 % Al, $\leq 2,0$ % Co, $\leq 0,3$ % Mo, B, Zr, Rest Nickel. Ferner ist eine Variante dieser Legierung unter anderem auch mit 29 - 31 % Cr angeführt.

[0004] Bei den gegenwärtigen Einsatztemperaturen von unter 750° C zeichnete sich Alloy 80 A durch eine höhere Lebensdauer in LCF-Versuchen und eine bessere Abriebfestigkeit aus, während Alloy 81 wegen seiner besseren Korrosionsbeständigkeit unter den Bedingungen, wie sie zum Beispiel in Schiffsdieselmotoren anzutreffen sind, geprüft wurde. Jede dieser Legierungen hat also ihre besonderen Vorteile, wie sie jedoch erfüllt sämtliche Anforderungen an die mechanischen und korrosiven Eigenschaften. Die Abhilfe mit einer zusätzlichen Beschichtung bringt weitere unerwünschte Fertigungs- und Materialkosten mit sich. Unter Kostengesichtspunkten ungünstig ist auch der pulvermetallurgische Fertigungsweg. Derartige Kosten sollen möglichst vermieden werden.

[0005] Hierauf beziehen sich sowohl die US-A 6,139,660, als auch die US-A 6,039,919, welche eine Legierung folgender Zusammensetzung (in Masse %) für Ein- und Auslassventile von Dieselmotoren beschreiben: $\leq 0,1$ % C, $\leq 1,0$ % Si, $\leq 0,1$ % Mn, $\geq 25 \leq 32,2$ % Cr, ≤ 3 % Ti, $\geq 1 - \leq 2$ % Al, Rest Ni. Aber auch diese Legierung bringt keine ausreichende Heißkorrosionsbeständigkeit mit sich. Hinzu kommt, dass zukünftig leistungsfähigere Motoren, wie Schiffsdieselmotoren, bei Temperaturen bis etwa 850° C betrieben werden, was auch an den Ventilwerkstoff höhere Anforderungen stellt, zumal die Lebensdauer erhalten werden soll und auch keine zusätzlichen Wartungsarbeiten erwünscht sind.

[0006] Durch die DE-C 101 23 566 ist eine austenitische warmfeste Nickel-Basis-Legierung bekannt geworden, die (in Masse %) folgende Zusammensetzung aufweist: 0,03 - 0,1 % C, max. 0,005 % S, max. 0,05 % N, 25 - 35 % Cr, max. 0,2 % Mn, max. 0,1 % Si, max. 0,2 % Mo, 2 - 3 % Ti, 0,02 - 1,1 % Nb, max. 0,1 % Cu, max. 1 % Fe, max. 0,08 % P, 0,9 - 1,3 % Al, max. 0,01 % Mg, 0,02 - 0,1 % Zr, max. 0,2 % Co, wobei die Summe aus Al+Ti+Nb $\geq 3,5$ ist, Rest Ni sowie herstellungsbedingte Bedingungen. Die Legierung ist gekennzeichnet durch Zusätze von (in Masse %) 0,001-0,005 % B, 0,01-0,04 % Hf, sowie 0,01-0,04 % Y.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen bis zu Temperaturen von 850° C heißkorrosionsbeständigen Werkstoff mit mechanischen Eigenschaften, welche denen von Alloy 80 A nicht nachstehen, für definierte Anwendungsfälle bereitzustellen.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer austenitischen warmfesten Nickel-Basis-Legierung mit (in Masse %)

0,03 - 0,1 % C

28 - 32 % Cr

0,01 - $\leq 0,5$ % Mn

0,01 - $\leq 0,3$ % Si

0,01 - $\leq 1,0$ % Mo

2,5 - 3,2 % Ti

0,01 - $\leq 0,5$ % Nb

0,01 - $\leq 0,5$ % Cu

0,05 - $\leq 2,0$ % Fe

0,7 - 1,0 % Al

0,001 - $\leq 0,03$ % Mg

0,01 - $\leq 1,0$ % Co

0,01 - 0,10 % Hf

0,01 - 0,10 % Zr

0,002 - 0,02 % B

0,001 - 0,01 % N

max. 0,01 % S

max. 0,005 % Pb

max. 0,0005 % Bi

max. 0,01 % Ag

EP 2 227 572 B1

Rest Ni und herstellungsbedingte Beimengungen, wobei die Summe aus Ti + Al zwischen 3,3 und 4,3 % liegt, die Summe aus C + (10 x B) zwischen 0,05 und 0,2 % liegt, die Summe aus Hf + Zr zwischen 0,05 und 0,15 % liegt, das Verhältnis Ti/Al > 3 und das Verhältnis Zr/Hf = 0,1 - 0,5 % ist als Ventilwerkstoff.

[0009] Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

[0010] Derartige heißkorrosionsbeständige Werkstoffe erreichen mechanische Eigenschaften, welche denen von Alloy 80 A nicht nachstehen. Insofern ist der Werkstoff als Ventilwerkstoff für zukünftige Generationen von Schiffsdieselmotoren im Temperaturbereich bis maximal 850° C einsetzbar.

[0011] Tabelle 1 zeigt beispielhaft die chemische Zusammensetzung zweier erfindungsgemäßer Beispiele E1 und E2. Zum besseren Vergleich sind zwei typische Analysen der handelsüblichen Legierungen Alloy 80 A und Alloy 81 aufgeführt.

[0012] Die Analysen der Legierungen E1 und E2 gingen aus einer Serie von Laborschmelzen hervor, die in 10 kg schweren Blöcken im Vakuum-Induktionsofen erschmolzen, anschließend warmgewalzt und bei 1180° C für zwei Stunden in Luft mit anschließender Wasserabschreckung lösungsgeglüht wurden. Die Aushärtung der Legierungen erfolgte durch zwei weitere Glühungen:

6 Stunden bei 850° C mit Luftabkühlung gefolgt von
4 Stunden bei 700° C mit Luftabkühlung

[0013] Die Legierungen unterschieden sich im Gehalt der unten diskutierten Elemente, so dass die Auswertung ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Verhaltens im korrosiven Medium zu der erfindungsgemäßen Analyse führte.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierungen E1 und E2 im Vergleich zu Alloy 80 A und Alloy 81				
Element	Alloy 80 A	Alloy 81	E1	E2
Nu	Rest	Rest	Rest	Rest
Cr	19,5	28,4	29,1	31
Fe	0,13	0,09	0,1	1,7
Ti	2,25	2,1	2,8	3,1
Al	1,45	1,13	0,85	0,75
C		0,041	0,07	0,03
Mn	0,09	0,01	0,01	0,2
Si	0,20	0,04	0,02	0,1
Nb	0,001	< 0,01	0,04	0,01
Mo	0,008	0,01	0,01	0,02
zu	0,004	0,01	0,01	0,01
Mg	0,002	< 0,001	0,001	0,005
S		0,004	0,003	0,002
P		0,002	0,002	0,002
N		0,002	0,006	0,0015
Hf			0,04	0,06
Co	0,039	0,01	0,01	0,3
B			0,003	0,003

EP 2 227 572 B1

(fortgesetzt)

Chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierungen E1 und E2 im Vergleich zu Alloy 80 A und Alloy 81				
Element	Alloy 80 A	Alloy 81	E1	E2
Zr		0,02	0,02	0,04
Ti+Al	3,7	3,23	3,75	3,85
C+(10×B)			0,1	0,06
Hf + Zr			0,06	0,10
Ti / Al	1,55	1,86	3,29	4,13
(Masse %)				

[0014] Da ein erfindungsgemäßes Ziel mit Alloy 80 A vergleichbare Warmfestigkeiten bei Einsatztemperatur war, wurden Zugfestigkeit und Streckgrenze bei 600° C und 800° C gemessen. Tabelle 2 zeigt, dass bei 600°C Alloy 80 A vergleichbar und sogar noch fester ist. Bei 800° C sind die Legierungen vergleichbar.

Tabelle 2

Zugfestigkeit und Streckgrenze von E1 und E2 im Vergleich mit Alloy 80 A bei 600° C und 800° C				
Legierung	600°C		800°C	
	R _m / MPa	R _{p0.2} / MPa	R _m / MPa	R _{p0.2} / MPa
E1	1053	738	636	552
E2	1062	690	617	573
Alloy 80A	851	646	594	546

[0015] Für die Untersuchung des Korrosionsverhaltens wurden zunächst Proben im Labor in synthetischer Ölasche folgender Zusammensetzung durchgeführt:

40 % V₂O₃ + 10 % NaVO₃ + 20 % Na₂SO₄ + 15 % CaSO₄ + 15 % NiSO₄.

[0016] Die Atmosphäre war Luft mit einem SO₂-Gehalt von 0,5 %. Die Proben wurden sowohl bei 750 °C als auch bei 850 °C jeweils für 20 Stunden, 100 Stunden und 400 Stunden ausgelagert. Bei der 400 Stunden Auslagerung wurde die Asche nach 100 Stunden, 200 Stunden und 300 Stunden erneuert, um die Korrosivität aufrecht zu erhalten. Bei den Laborversuchen konnte die Tiefe der inneren Korrosion zuverlässig ausgemessen werden.

[0017] Als zuverlässiger - weil sie zum einen besser auswertbar sind und zum anderen auch erosive Effekte berücksichtigen - sind die Korrosionsuntersuchungen im Schiffsdieselventil selbst einzuschätzen. Es wurden von jeder Laborschmelze und zum Vergleich auch von dem Material Alloy 81 sowie 80 A Proben in einem Schiffsdieselventil eingesetzt. Dieses Schiffsdieselventil lief über 3000 Stunden in der Hauptmaschine eines weltweit fahrenden Hochseeschiffes. Anschließend wurden die Proben dem Ventil entnommen und der Korrosionsangriff metallographisch untersucht. Hier konnten Materialverlust, Schichtdicke und innerer Korrosionsangriff detailliert voneinander unterschieden werden.

[0018] Aus den Untersuchungen resultierten folgende Abhängigkeiten des Korrosionsverhaltens von dem Gehalt der einzelnen Legierungselemente.

[0019] Cr: der Cr-Gehalt muss aus Korrosionssicht so hoch wie möglich sein. Metallurgisch liegt aber bei 32% eine sinnvolle Obergrenze. Das zeigt der deutliche Unterschied zwischen den Legierungsvarianten mit ca. 30% Cr und denen mit 20% Cr. Der Korrosionsangriff bei erstgenannten Legierungen ist im günstigsten Fall nur halb so groß. Die im Ventil getesteten Proben mit einem Cr-Gehalt von 30 % zeigen auf Makroaufnahmen ein pflastersteinartiges Aussehen, das sich in den Schlibbildern als wellige Probenoberfläche widerspiegelt, was als Zeichen für nur mäßigen Korrosionsabtrag ist. Im Gegensatz dazu weisen die Cr ärmeren Proben bereits starke ebene Abplatzungen auf.

[0020] Ti, Al: Ein Verhältnis Ti:Al von > 3 resultiert in einer besseren Korrosionsbeständigkeit als geringere Ti:Al-Verhältnisse. Dies wird auf die Bildung eines Ti-reichen Saums zwischen äußerer Oxidschicht und dem Bereich innerer Sulfidierung bei hohen Ti-Gehalten zurückgeführt. Aluminium und Titan wirken sich durch Bildung von γ'-phase positiv auf die Warmfestigkeit aus. Die Summe der Elemente Al + Ti sollte vorteilhafterweise zwischen 3,5 und 4,3 % liegen.

Ein zu hoher Gesamtgehalt dieser Elemente erschwert die Warmformgebung des Materials.

[0021] Si: Silizium hat den Untersuchungen zufolge keinen positiven Effekt auf die Korrosionseigenschaften und sollte maximal 0,5 % betragen, besser ist weniger als 0,1%.

[0022] Nb: Die Niob-legierten Proben haben prinzipiell die dünnste Korrosionsschicht, dies hat jedoch keine Auswirkung auf den Materialverlust selbst. Da eine dicke Korrosionsschicht schützend gegen das Fortschreiten des Korrosionsangriffs wirkt, sollte der Nb-Gehalt auf maximal 0,5% beschränkt werden. Des Weiteren beeinflusst das Nb aufgrund seiner hohen Löslichkeit in der γ' -Phase die Materialfestigkeit. Bei geringeren Nb-Gehalten unter 0,5% müssen der Ti und Al-Gehalt nicht angepasst werden.

[0023] B, C: Die Zugabe von Bor in Gehalten von 0,002 - 0,01 % verbessert die Korrosionsbeständigkeit dahingehend, dass die innere Sulfidierung, die bevorzugt entlang der Korngrenzen verläuft, reduziert und damit der gesamte Korrosionsangriff verringert wird. Kohlenstoff bildet bevorzugt an den Korngrenzen Cr-Carbide. Bor bildet Boride, die zur Stabilisierung der Korngrenzen und damit zur Langzeitfestigkeit beitragen. Insbesondere die sich bildenden Cr-Carbide führen zu einer Cr-Verarmung in der Nähe der Korngrenzen, weshalb bei zu hohem C-Gehalt die Korrosion beschleunigt fortschreitet. Außerdem dürfen Carbide und Boride die Korngrenzen nicht zu stark belegen, da sie dann als harte Ausscheidungen die Duktilität des Materials stark herabsetzen. Als Kompromiss hat sich herausgestellt, dass die Summe von C + (10 x B) 0,1 % nicht überschreiten sollte. Vorteilhafterweise liegt die genannte Summe bei etwa 0,08 %.

[0024] Hf: Hafnium wird häufig zur Verbesserung der Hochtemperatur-Oxidationsbeständigkeit beigegeben und beeinflusst offensichtlich auch die Beständigkeit der Proben in Vanadiumasche und SO₂ - Atmosphäre positiv. Des Weiteren verändert Hf unter Carbid- oder Carbosulfid-Bildung ebenfalls die Korngreneigenschaften. Ein zu hoher Hf-Gehalt ist zu vermeiden, da sonst die Warmformgebung nicht mehr gewährleistet ist. Es ergibt sich daraus ein günstiger Konzentrationsbereich zwischen 0,02 und 0,08%, bevorzugt 0,05%. Die Wirkung des Hf auf die Korngrenzen ist vergleichbar mit der Wirkung des Zr, weshalb sich vorteilhafter Weise die Summenformel Hf + Zr < 0,10 % ergibt.

[0025] Zr: Zirkon bildet Carbosulfide, welche sich positiv auf die Langzeitfestigkeit auswirken und durch die Bindung von Schwefel auch zur Heißkorrosionsbeständigkeit beitragen. Es zeigte sich, dass sich ein Zr-Gehalt zwischen 0,01 und 0,05% positiv auswirkt. Anzustreben ist ein Zr-Gehalt im Bereich von 0,02%.

[0026] Co: Co ist ein Element, das prinzipiell die Beständigkeit gegenüber schwefelhaltigen Medien erhöht. Dem gegenüber ist es aber auch sehr teuer, weshalb auf das Zulegieren von Co verzichtet wird. Aufgrund von Beimengungen in den Einsatzstoffen kann der Co-Gehalt jedoch bis zu 2% erreichen, ohne dass erhöhte Kosten entstehen.

[0027] Fe: Das Element Eisen tritt u.a. als Begleitelement auf. Eine Reduzierung des Eisengehalts auf deutlich unter 1 % erhöht die Kosten, da hochwertigere Einsatzstoffe gewählt werden müssten. Bei einem auf 3% limitierten Fe-Gehalt muss man nicht mit einer deutlichen Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit rechnen und auch nicht mit zu hohen Kosten der Einsatzstoffe. Ein Fe-Gehalt unter 1% ist jedoch anzustreben.

[0028] Mn: Die für Fe erwähnten Bedingungen gelten auch für Mn, wobei sich der Mn-Gehalt ohne großen Aufwand unter 1 % reduzieren lässt.

[0029] Obwohl der Einfluss der verschiedenen Elemente auf Korrosionsverhalten und Warmfestigkeit häufig gegenläufig ist, konnten mit den Legierungen E1 und E2 Zusammensetzungen gefunden werden, welche die gestellten Anforderungen an das Hochtemperatur-Korrosionsverhalten und die Warmfestigkeit bei Temperaturen im Bereich zwischen 600 °C und 850 °C gleichzeitig erfüllen. Erklärbar ist die gute Korrosionsbeständigkeit durch die Zugabe der reaktiven Elemente, wie Hafnium und Zirkon, ohne dabei das gewählte Optimum (0,05 - 0,10 %) zu überschreiten. Höhere Gehalte verstärken den in das Material hinein gerichteten Korrosionsangriff. Die Limitierungen des Kohlenstoffgehaltes < 0,1 % und die von Mangan < 1 % tragen zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit bei. Für die Warmfestigkeit hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn Aluminium und Titan zugegeben werden, wobei ihr Summengehalt - wie bereits dargelegt - im Bereich zwischen 3,5 und 4,3 % liegen soll. Diese Warmfestigkeiten machen eine Beschichtung der Sitzpartie des Ventils überflüssig, wodurch Fertigungskosten eingespart werden können.

[0030] Die Legierung kann mit den üblichen Methoden eines Schmelzbetriebes hergestellt werden, wobei vorteilhafterweise eine Erschmelzung im Vakuum mit einer anschließenden Umschmelzung im Elektroschlackeverfahren sinnvoll ist. Die Umformbarkeit für die Herstellung von Stangen zur Weiterfertigung zu Ventilen, wie beispielsweise Schiffsdieselventilen, ist gegeben.

[0031] Die erfindungsgemäße Legierung eignet sich insbesondere auch für die Herstellung von Ventilen für Großdieselmotoren im Allgemeinen, also beispielsweise auch für solche Großdieselmotoren, die in Stationäranlagen zur Stromgewinnung eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verwendung einer austenitischen warmfesten Nickel-Basis-Legierung mit (in Masse-%)

0,03 - 0,1 % C

EP 2 227 572 B1

- 28 - 32 % Cr
0,01 - ≤ 0,5 % Mn
0,01 - ≤ 0,3 % Si
0,01 - ≤ 1,0 % Mo
5 2,5 - 3,2 % Ti
0,01 - 5 0,5 % Nb
0,01 - ≤ 0,5 % Cu
0,05 - ≤ 2,0 % Fe
0,7 - 1,0 % Al
10 0,001 - ≤ 0,03 % Mg
0,01 - ≤ 1,0 % Co
0,01 - 0,10 % Hf
0,01 - 0,10 % Zr
0,002 - 0,02 % B
15 0,001 - 0,01 % N
max. 0,01 % S
max. 0,005 % Pb
max. 0,0005 % Bi
max. 0,01 % Ag
20 Rest Ni und herstellungsbedingte Beimengungen, wobei
die Summe aus Ti + Al zwischen 3,3 und 4,3 % liegt,
die Summe aus C + (10 x B) zwischen 0,05 und 0,2 % liegt,
die Summe aus Hf + Zr zwischen 0,05 und 0,15 % liegt,
das Verhältnis Ti/Al > 3 und
25 das Verhältnis Zr/Hf = 0,1 - 0,5 % ist
als Ventilwerkstoff.
2. Verwendung nach Anspruch 1, die (in Masse-%) 28 - 31 % Cr enthält.
- 30 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, die (in Masse-%) 29 - 31 % Cr enthält.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die (in Masse-%) 2,8 - 3,2 % Ti enthält.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die (in Masse-%) 2,8 - 3,0 % Ti enthält.
- 35 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Zugabe Bor (in Masse-%) 0,002 - 0,01 %, insbesondere 0,002 - 0,005 %, enthält.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Summe aus C + (10 x B) zwischen 0,05 und 0,1 %, insbesondere zwischen 0,05 - 0,08 %, liegt.
- 40 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der der Zr-Gehalt zwischen 0,01 und 0,05 % eingestellt ist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der der Hf-Gehalt zwischen 0,01 und 0,08 % eingestellt ist.
- 45 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis Ti / Al zwischen 3,3 und 4,2 beträgt.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Ventilwerkstoff für im Temperaturbereich bis 850°C einsetzbare Ventile in Schiffsdieselmotoren.
- 50 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Ventil für einen Großdieselmotor.

55 Claims

1. A use of an austenitic heat resistant nickel-base alloy comprising (in % by mass)

- 0.03 - 0.1 % C
 28 - 32 % Cr
 0.01 - < 0.5 % Mn
 0.01 - ≤ 0.3% Si
 5 0.01 - < 1.0 % Mo
 2.5 - 3.2 % Ti
 0.01 - ≤ 0.5%Nb
 0.01 - ≤ 0.5% Cu
 10 0.05 - ≤ 2.0 % Fe
 0.7 - 1.0 % Al
 0.001 - ≤ 0.03 % mag
 0.01 - ≤ 1.0 % Co
 0.01 - 0.10 % Hf
 15 0.01 - 0.10 % Zr
 0.002 - 0.02 % B
 0.001 - 0.01 % N
 max. 0.01 % S
 max. 0.005 % Pb
 20 max. 0.0005 % Bi
 max. 0.01 % Ag
 the rest being Ni and production-related admixtures, wherein
 the total of Ti + Al is comprised between 3.3 and 4.3 %,
 the total of C + (10 x B) is comprised between 0.05 and 0.2 %,
 the total of Hf + Zr is comprised between 0.05 and 0.15 %,
 25 the ratio Ti/Al is > 3 and
 the ratio Zr/Hf = 0.1 - 0.5 %
 as a valve material.
2. A use of an alloy according to claim 1, which contains (in % by mass) 28 - 31 % Cr.
 30 3. A use of an alloy according to claim 1 or 2, which contains (in % by mass) 29 - 31 % Cr.
4. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 3, which contains (in % by mass) 2.8 - 3.2 % Ti.
- 35 5. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 4, which contains (in % by mass) 2.8 - 3.0 % Ti.
6. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 5, which contains (in % by mass) 0.002 - 0.01 %, in particular 0.002 - 0.005 % of boron as addition.
- 40 7. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 6, in which the total of C + (10 x B) is comprised between 0.05 and 0.1 %, in particular between 0.05 and 0.08 %.
8. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 7, in which the Zr content is set between 0.01 and 0.05 %.
- 45 9. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 8, in which the Hf content is set between 0.01 and 0.08 %.
10. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 9, **characterized in that** the ratio Ti/Al is comprised between 3.3 and 4.2.
- 50 11. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 10 as valve material for valves to be used in marine diesel engines in the temperature range up to 850°C.
12. A use of an alloy according to one of the claims 1 through 10 as valve for a large diesel engine.

55

Revendications

1. Utilisation d'un alliage austénitique à base de nickel résistant à la chaleur comprenant (en % en poids)

EP 2 227 572 B1

- 0,03 - 0,1 % de C
28 - 32 % de Cr
0,01 - ≤ 0,5 % de Mn
0,01 - ≤ 0,3 % de Si
5 0,01 - ≤ 1,0 % de Mo
2,5 - 3,2 % de Ti
0,01 - ≤ 0,5 % de Nb
0,01 - ≤ 0,5 % de Cu
10 0,05 - ≤ 2,0 % de Fe
0,7 - 1,0 % d'Al
0,001 - ≤ 0,03 % de Mg
0,01 - ≤ 1,0 % de Co
0,01 - 0,10 % de Hf
0,01 - 0,10 % de Zr
15 0,002 - 0,02 % de B
0,001 - 0,01 % de N
max. 0,01 % de S
max. 0,005 % de Pb
max. 0,0005 % de Bi
20 max. 0,01 % de Ag
le reste étant du Ni et des additions résultant de l'élaboration,
la somme de Ti + Al étant comprise entre 3,3 et 4,3,
la somme de C + (10 x B) étant comprise entre 0,05 et 0,2 %,
la somme de Hf + Zr étant comprise entre 0,05 et 0,15 %,
25 le rapport Ti/Al étant > 3 et
le rapport Zr/Hf = 0,1 - 0,5
en tant que matériau de vanne.
- 30 2. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1, lequel contient (en % en poids) 28 - 31 % de Cr.
- 3 3. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, lequel contient (en % en poids) 29 - 31 % de Cr.
- 4 4. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 3, lequel contient (en % en poids) 2,8 - 3,2 % de Ti.
- 35 5. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 4, lequel contient (en % en poids) 2,8 - 3,0 % de Ti.
- 6 6. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 5, lequel contient (en % en poids) 0,002 - 0,01 %, notamment 0,002 - 0,005 % de bore comme addition.
- 40 7. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la somme de C + (10 x B) est comprise entre 0,05 et 0,1 %, notamment entre 0,05 et 0,08 %.
- 8 8. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la teneur en Zr est fixée entre 0,01 et 0,05 %.
- 45 9. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la teneur en Hf est fixée entre 0,01 et 0,08 %.
- 10 10. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le rapport Ti/Al est compris entre 3,3 et 4,2.
- 50 11. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 10 comme matériau de soupape pour des soupapes dans des moteurs diesel de bateau qu'on peut utiliser dans la plage de température jusqu'à 850°C.
- 12 12. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 10 comme soupape pour un grand moteur diesel.

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

- EP 0521821 B [0003]
- US 6139660 A [0005]
- US 6039919 A [0005]
- DE 10123566 C [0006]