

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 182 046
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: 85112167.3

⑮

Int. Cl.⁴: **C 22 F 1/10, C 01 B 3/02**

⑱

Anmeldetag: 25.09.85

⑳

Priorität: 19.10.84 DE 3438339

㉑

Anmelder: **Nukem GmbH, Rodenbacher
Chaussee 6 Postfach 11 00 80, D-6450 Hanau 11 (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.05.86
Patentblatt 86/22

㉒

Erfinder: **Bergmann, Walter, Patershäuserstrasse 5,
D-6450 Hanau 9 (DE)**
Erfinder: **Ebinger, Horst, Ing. grad., Buchenstrasse 7,
D-6483 Bad Soden-Salmünster (DE)**
Erfinder: **Luthardt, Günther, Dipl.-Chem.,
Goethestrasse 7, D-6458 Rodenbach (DE)**
Erfinder: **Portscher, Volker, Müllerstrasse 7,
D-8751 Halbach (DE)**

㉔

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

㉕

Vertreter: **Nowak, Gerhard, DEGUSSA AG Fachbereich
Patente Postfach 1345, D-6450 Hanau 1 (DE)**

㉖

Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoffisotope enthaltende Medien.

㉗

Es werden Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoff enthaltende Medien aus Nickelbasislegierungen mit 40 bis 70% Nickel, 15 bis 30% Chrom, 0 bis 20% Kobalt, 5 bis 10% Molybdän und 0 bis 20% Eisen beschrieben, die optimale Permeationshemmwerte besitzen. Dazu enthalten die Legierungen 0,5 bis 0,8% Mangan und die Teile sind durch eine Temperaturbehandlung bei 850 bis 1000 °C in oxidierender Atmosphäre mit einer 1 bis 10 µm starken Oxidschicht versehen.

EP 0 182 046 A1

1 NUKEM GmbH
6450 Hanau 11

5

Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoffisotope enthaltende Medien

10

Gegenstand der Erfindung sind Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoffisotope enthaltende Medien, insbesondere Rohre für den Prozeßwärmetransport, aus Nickelbasislegierungen mit 40 bis 70 % Nickel, 15 bis 30 % Chrom, 0 bis 20 %
15 Kobalt, 5 bis 10 % Molybdän und 0 bis 20 % Eisen.

Beispielsweise bei der Kohleveredlung, bei der Methanreformierung mit Wasserdampf oder in der Petrochemie werden Konstruktionswerkstoffe benötigt, die neben einer guten Hochtemperaturfestigkeit bei 850 bis 1100° C und Oxidationsbeständigkeit auch einen hohen Widerstand gegen permeierende Wasserstoffatome aufweisen müssen. Es gibt Überlegungen, die für die Kohleveredlung erforderliche Energie aus nuklearen Quellen zu entnehmen, beispielsweise aus einem Hochtemperaturreaktor mit Helium als Wärmeträger. Da dieser
20 Wärmeträger auch das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium enthalten kann, dessen Übertritt in das Produktgas der Kohleveredlung soweit wie möglich verhindert werden muß, sind für die verwendbaren Konstruktionswerkstoffe in besonderem Maße hohe Permeationshemmwerte bei hohen Temperaturen
25 erforderlich.

Die Permeationswerte für Wasserstoff bzw. Tritium liegen bei bekannten, meist nickel- und chromhaltigen Hochtemperaturwerkstoffen sehr nahe beieinander und sind, vor allem
35 beim Einsatz im nuklearen Bereich, aber unzulässig hoch.

- 1 Daher wurde bereits vorgeschlagen, derartige Hochtemperaturwerkstoffe mit einer wasserstoffpermeationshemmenden Oxidschicht zu versehen.
- 5 In der DE-OS 31 04 112 wird eine Oxidschicht beschrieben, die auf allen Hochtemperaturlegierungen ganz allgemein erzeugt wird. Der Nachteil dabei ist jedoch, daß keine definierte Wasserstoffpermeationshemmung erzielt werden kann, so daß ein praktischer Einsatz solcher mit einer Oxid-
- 10 schicht versehenen Werkstoffe wegen stark schwankender Permeationshemmung problematisch ist, ebenso das Anpassen der Oxidschichtdicke an das jeweilige Permeationsproblem bei Anwendung des gesamten Spektrums von Hochtemperaturlegierungen. Fallweise unterscheiden sich die Hemmwirkungen der
- 15 Oxidschichten nur unerheblich vom Substrat. Bei gleicher Substratqualität innerhalb der vorgegebenen Rahmenzusammensetzung der Hochtemperaturlegierung und bei gleicher Oxidschichtdicke sind in Abhängigkeit von der erlaubten Schwankung der Legierungszusammensetzung und der erlaubten Ver-
- 20 unreinigung weiterhin z.T. erhebliche Schwankungen der Permeationshemmwirkung festzustellen. Die in der genannten Schrift und auch in den DE-OSen 31 08 160 und 32 15 314 beschriebenen Oxidschichten sind daher zwar als Korrosionsschutzschichten geeignet, jedoch nicht zuverlässig als
- 25 Wasserstoffpermeationsbarriere.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoffisotope enthaltende Medien, insbesondere Rohre für den Prozeßwärmetransport aus Nickelbasislegierungen mit 40 bis 70 % Nickel,

30 15 bis 30 % Chrom, 0 bis 20 % Kobalt, 5 bis 10 % Molybdän und 0 bis 20 % Eisen zu schaffen, die zu einer optimalen Ausbildung von Permeationshemmungsbarrieren definierter und daher gezielt einsetzbarer hoher Hemmungsqualität führen.

- 35 Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Konstruktionsteile zumindest in der Oberflächenzone

1 0,5 bis 0,8 % Mangan enthalten und die Teile durch eine
Temperaturbehandlung bei 850 bis 1000⁰ C in einer oxidie-
renden Atmosphäre mehrstufig während einer Behandlungszeit
von insgesamt 15 bis 45 Stunden mit einer 1 bis 10 µm dicken
5 Oxidschicht versehen sind.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß eine Zule-
gierung von 0,5 bis 0,8 % Mangan insgesamt im Zusammen-
wirken mit einer 1 bis 10 µm dicken Oxidschicht, die mehr-
10 stufig bei 850 bis 1000⁰ C in oxidierender Atmosphäre während
einer Behandlungszeit von insgesamt 15 bis 45 Stunden auf-
gebracht ist, eine definierte, reproduzierbare, hervorra-
gende Permeationshemmwirkung gegenüber Wasserstoffisotope
zur Folge hat.

15 Wird z.B. die Hemmwirkung von bekannten üblichen Nickelbasis-
legierungen, die mit einer Oxidschicht versehen sind und
0,08 % Mn enthalten, mit 40 gemessen, wobei das Substrat
allein mit 1 angesetzt ist, ergeben sich bei gleicher Oxid-
schicht, jedoch mit einem Mangangehalt von 0,5 % bzw. 0,77 %
20 Hemmwerte von 900 bzw. 780. Dieselbe Nickelbasislegierung
mit vergleichbarer Oxidschicht, jedoch mit einem Mangange-
halt von über 0,8 %, weist jedoch wieder abfallende Permea-
tionshemmwerte auf, die auf bekannte Weise gemessen werden.

25 Es ist also mit dem erfindungsgemäßen Konstruktionsteilen
möglich, eine gewünschte hohe Permeationshemmung einzustellen,
wobei die Hochtemperatur- und Festigkeits- sowie Korrosions-
eigenschaften erhalten bleiben.

30 In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden
die Konstruktionsteile oberflächlich zunächst mit einem 0,1
bis 1,0 µm dicken Manganüberzug, z.B. durch Bedampfen, be-
schichtet und nachfolgend der Mangangehalt von 0,5 bis 0,8%
in der Oberflächenzone der Konstruktionsteile durch Diffu-
35 sionsbehandlung beispielsweise bei 950⁰ C, eingestellt, wo-
nach sich die Ausbildung der Oxidschicht anschließt.

1 Fallweise kann somit eine Zulegierung von 0,5 bis 0,8 %
Mangan als Gesamtgehalt über das gesamte Volumen des Kon-
struktionsteils vermieden werden, falls die Auslegung der
Konstruktion dieses im speziellen Anwendungsfall erfordert.
5 Mit dieser vorteilhaften Ausgestaltung werden die gleichen
überraschend hohen Permeationshemmwerte erzielt, ohne daß
an die Diffusionszone besondere zusätzliche Ansprüche zu
stellen sind.

Es ist besonders günstig, wenn die Ausbildung der Oxid-
10 schicht in drei Stufen erfolgt und die Behandlungszeit bei
einer Nickelbasislegierung mit höherem Eisengehalt und ge-
ringem Kobaltgehalt, z.B. 19 % Fe und 2 % Co, ca. 5 Stunden
je Stufe und bei einer Nickelbasislegierung ohne Eisenge-
halt und höherem Kobaltgehalt, z.B. 0 % Fe und 12 % Co, ca.
15 15 Stunden je Stufe beträgt, wobei die oxidierende Atmos-
phäre aus Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen oder aus reinem
Wasserdampf besteht. Diese Dreistufenbehandlung heilt zw-
ischenzeitlich entstandene Schichtfehler aus und führt zu
einer Oxidschicht guter Qualität.
20 Es können jedoch auch zwei, vier oder mehr Behandlungsstufen
angewendet werden, deren Gesamtzeit zwischen ca. 15 bis ca.
45 Stunden liegt. Als oxidierende Atmosphäre sind fallweise
auch CO oder CO₂ geeignet.

25 Vor dem Aufbringen der Oxidschicht wird das betreffende
Konstruktionsteil gesäubert und zweckmäßigerweise einer
Wasserstoffglühung unterzogen. Damit wird das Konstruktions-
teil oberflächig blank und die durch die Oberflächenbear-
beitung anverformte Oberfläche rekristallisiert.

30

Folgende Beispiele sollen die Vorteile der erfindungsge-
mäßigen Konstruktionsteile näher darstellen:

Beispiel 1:

35 Es wurden Chargen einer Nickel-Chrom-Kobalt-Molybdänlegie-
rung der Zusammensetzung etwa 0,07 % Kohlenstoff,

1 21,5 % Chrom, 1,15 % Aluminium, 0,5 % Titan, 11,9 % Kobalt,
8,6 % Molybdän, 0,07 % Silizium und Mangangehalten von 0,08%;
0,5 %; 0,77 % und 1,1 %, Rest einschließlich erschmelzungs-
bedingten Verunreinigungen Nickel, erschmolzen, geschmiedet,
5 gewalzt und rekristallisierend gegläht. Aus diesen Material-
ien wurden Proben gefertigt und unter identischen Bedin-
gungen vorbehandelt und mit einer Oxidschicht versehen. Die
Vorbehandlung umfaßt einen mechanischen Schleifvorgang
(220-1200 grit, vorzugsweise 1200 grit) und eine Wasser-
10 stoffglühung von 0,5 - 3 Stunden bei 900 - 1000° C, vor-
zugsweise bei 950° C. Anschließend erfolgt eine dreistufige
Oxidation bei 850 - 1000° C, je 15 Stunden, vorzugsweise
925° C mit Wasserstoff-Wasserdampfgemischen oder mit reinem
Wasserdampf. Anschließend wurden die Proben auf ihre Permea-
15 tionshemmwirkung geprüft. Dabei wurden an Proben mit einem
Mangangehalt von 0,08 % ein Hemmwert von nur 40 gemessen,
während Proben mit einem erfindungsgemäßen Mangangehalt von
0,5 % bzw. 0,77 % Hemmwerte von 900 bzw. 780 erbrachten.
Proben mit einem Mangangehalt von 1,1 % erzielten hingegen
20 eine geringere Permeationshemmung von 400.

Beispiel 2:

Es wurden Proben aus Chargen einer Nickel-Chrom-Eisen-Molyb-
dänknetlegierung mit etwa 0,06 % Kohlenstoff, 0,1 % Alu-
25 minium, 21 % Chrom, 18,9 % Eisen, 8,7 % Molybdän, 0,6 %
Wolfram, 0,4 % Silizium und Mangangehalten von 0,37 % bzw.
0,7 %, Rest einschließlich erschmelzungsbedingten Verun-
reinigungen Nickel, gefertigt und unter identischen Be-
30 dingungen vorbehandelt und mit einer Oxidschicht versehen.
Die Vorbehandlung umfaßt einen mechanischen Schleifvorgang
1200 grit und eine Wasserstoffglühung von einer Stunde bei
1000° C. Es schloß sich eine dreimalige Oxidation von je
5 Stunden mit reinem Wasserdampf an. Anschließend wurden
35 die Proben auf ihre Permeationshemmwirkung geprüft. Dabei
wurde an Proben mit 0,37 % Mangan eine Hemmwirkung von nur

- 6 -

1 etwa 50, an Proben mit 0,7 % Mangan jedoch eine Hemmwirkung
von 1100 gemessen. Entfernt man die Oxidschichten von der
Metalloberfläche, so werden wieder die niedrigen Permeations-
werte gemessen, die dem blanken, nicht oxidschichtgeschützten
5 Metall entsprechen.

Demgegenüber werden im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung
keine verbesserten Permeationshemmwerte für Wasserstoff,
Deuterium und Tritium erhalten, wenn auf die blanken Proben
10 der erfindungsgemäßen Zusammensetzung von außen künstlich
Chrom z.B. aufgedampft wird und diese Chromschicht anschlie-
ßend unter den in den Beispielen angegebenen Bedingungen
oxidiert wird. Das bedeutet, daß der erfindungsgemäße de-
finierte Mangangehalt in ursächlichem Zusammenhang mit der
15 Ausbildung von ausgezeichneten, definiert permeationshem-
menden Oxidschichten aus dem Konstruktionsteil heraus steht.

20

25

30

35

1 NUKEM GmbH
6450 Hanau 11

84 206 KN
18.10.1984

5

10 Patentansprüche:

1. Konstruktionsteile für gasförmige Wasserstoffisotope
15 enthaltende Medien, insbesondere Rohre für den Prozeß-
wärmetransport, aus Nickelbasislegierungen mit 40 bis
70 % Nickel, 15 bis 30 % Chrom, 0 bis 20 % Kobalt, 5 bis
10 % Molybdän und 0 bis 20 % Eisen,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Konstruktionsteile zumindest in der Oberflächen-
zone 0,5 bis 0,8 % Mangan enthalten und die Teile durch
eine Temperaturbehandlung bei 850 bis 1000⁰ C in einer
oxidierenden Atmosphäre mehrstufig während einer Be-
handlungszeit von insgesamt 15 bis 45 Stunden mit einer
25 1 bis 10 µm dicken Oxidschicht versehen sind.
2. Konstruktionsteile nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konstruktionsteile oberflächig zunächst mit
einem 0,1 bis 1,0 µm dicken Manganüberzug beschichtet
30 sind und nachfolgend der Mangangehalt von 0,5 bis 0,8 %
in der Oberflächenzone der Konstruktionsteile durch
Diffusionsbehandlung eingestellt ist.
3. Konstruktionsteile nach Anspruch 1 und 2,
35 dadurch gekennzeichnet,

1

daß die Ausbildung der Oxidschicht in drei Stufen erfolgt ist und die Behandlungszeit bei einer Nickelbasislegierung mit höherem Eisengehalt und geringem Kobaltgehalt ca. 5 Stunden je Stufe und bei einer Nickelbasislegierung ohne Eisengehalt und mit höherem Kobaltgehalt ca. 15 Stunden je Stufe betragen hat, wobei die oxidierende Atmosphäre aus Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen oder aus reinem Wasserstoff bestand.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0182046

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 2167

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 16, 15. Oktober 1984, Seite 429, Nr. 137596x, Columbus, Ohio, US; A.D. LE CLAIRE: "Permeation of gases through solids. III - an assessment of measurements of the steady-state permeability of hydrogen and its isotopes through nickel and through several high-Ni commercial alloys and steels", & DIFFUS. DEFECT DATA 1984, 35, 1-36 * Zusammenfassung *	1	C 22 F 1/10 C 01 B 3/02														
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, Nr. 6, 6. Februar 1984, Seite 234, Nr. 38349s, Columbus, Ohio, US; A.D. LE CLAIRE: "Permeation of gases through solids. III. An assessment of measurements of the steady-state permeability of hydrogen and its isotopes through nickel and through several high-nickel commercial alloys and steels", & REPORT 1983, AERE-R-10846, 35 pp. * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 22 F 1/10 C 22 C 19/05 C 01 B														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-01-1986	Prüfer LIPPENS M.H.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0182046

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 2167

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 24, 12. Dezember 1983, Seite 258, Nr. 199256k, Columbus, Ohio, US; E.M. EDGE et al.: "Permeability of hydrogen isotopes through nickel-base alloys", & REPORT 1983, SAN-83-0500; ORDER NO. DE83009672, 21pp. * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-01-1986	Prüfer LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			