

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88200969.9**

51 Int. Cl.4: **C22C 38/42 , C22C 38/44**

22 Anmeldetag: **14.05.88**

30 Priorität: **19.05.87 DE 3716665**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.88 Patentblatt 88/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **VDM Nickel-Technologie**
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: **Rockel, Manfred, Dr.**
Dahlienweg 11
D-6382 Friedrichsdorf(DE)
Erfinder: **Wallis, Ernst**
Berliner Strasse 8
D-6236 Eschborn(DE)
Erfinder: **Köhler, Michael, Dr.**
Mainstrasse 26
D-6370 Oberursel(DE)
Erfinder: **Heubner, Ulrich, Dr.**
Borgheller Strasse 28
D-5980 Werdohl(DE)
Erfinder: **Kirchheiner, Rolf**
Im Tückwinkel 5
D-5860 Iserlohn(DE)

54 **Korrosionsbeständige Legierung.**

57 Zur Verbesserung verschiedener Korrosionseigenschaften wird vorgeschlagen, bei einer bekannten Ni-Cr-Fe-Legierung (Werkstoff Nr. 1.4563) den Molybdängehalt zu erhöhen und Stickstoff in gewissen Grenzen zuzulegen. Auf diese Weise konnte das Lochfraßpotential, die kritische Spaltkorrosions- und Lochfraßtemperatur beträchtlich erhöht werden, ohne daß sich die Beständigkeit der Legierung gegen technische Phosphorsäure verschlechtert hat.

Die erfindungsgemäße Legierung weist folgende Zusammensetzung auf:

Ni 30 bis 32 %

Cr 26 bis 28 %

Mo 6 bis 7 %

Cu 0,5 bis 1,5 %

Mn bis 2,0 %

Si bis 1,0 %

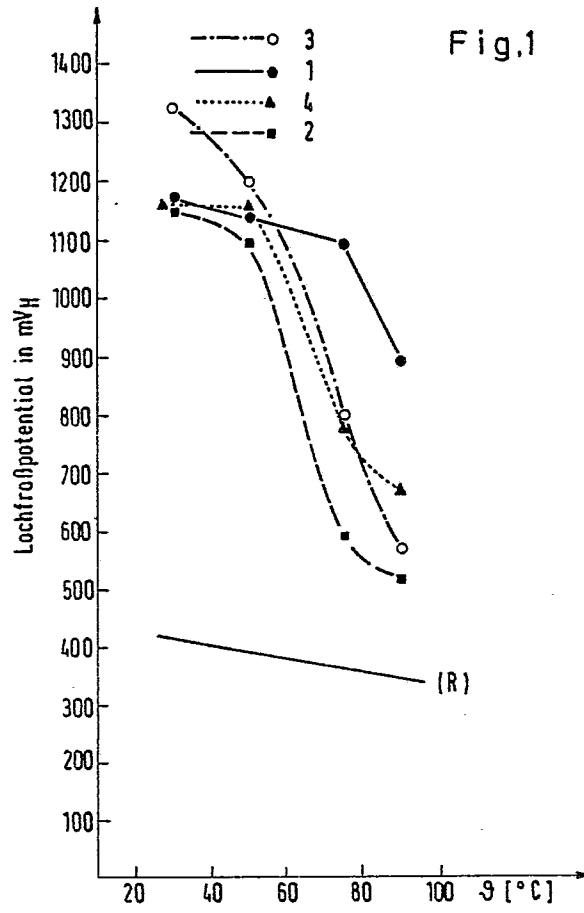
Al bis 0,2 %

C bis 0,02 %

N 0,10 bis 0,25 %

Fe Rest, einschließlich unvermeidbarer Beimengungen.

EP 0 292 061 A1



Korrosionsbeständige Legierung

Die Erfindung bezieht sich auf eine modifizierte Legierung gemäß Werkstoff Nr. 1.4563 sowie deren Verwendung.

Diese bekannte Legierung weist folgende Zusammensetzung auf:

- Ni 30 bis 32 %
- 5 Cr 26 bis 28 %
- Mo 3 bis 4 %
- Cu 0,8 bis 1,5 %
- Mn bis 2,0 %
- Si bis 1,0 %
- 10 Al bis 0,2 %
- C bis 0,02 %

Fe Rest, einschließlich unvermeidbarer Beimengungen.

Diese Legierung ist entwickelt worden, um einen Werkstoff zur Verfügung stellen zu können, der insbesondere gegenüber technischer Phosphorsäuren korrosionsbeständig ist.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese bekannte Legierung in ihren Korrosionseigenschaften noch weiter zu verbessern, ohne daß andere Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Dieses Ziel konnte überraschenderweise erreicht werden, indem man den Molybdängehalt auf 6 bis 7 % anhebt und außerdem für einen Stickstoffzusatz von 0,10 bis 0,25 % sorgt. Durch den erhöhten Molybdängehalt wird die Beständigkeit gegenüber Lochfraß- und Spaltkorrosion in chloridhaltigen Medien 20 deutlich verbessert, während der Stickstoffgehalt das austenitische Gefüge stabilisiert und dessen Neigung zur Ausscheidung von TCP-Phasen herabsetzt.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn der Stickstoffgehalt im Bereich 0,14 bis 0,22 % liegt, vorzugsweise bei 0,16 bis 0,20 % bzw. bei 0,18 %.

Die Legierung wird vorteilhafterweise verwendet als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die einer 25 oder mehreren der folgenden Bedingungen genügen müssen:

a) In technischer Phosphorsäure mit einer Chloridionenkonzentration bis zu 1000 ppm soll die Abtragungsrate bei 100°C weniger als 0,20 mm/a betragen.

b) In wäßrigen neutralen Medien mit einer Chloridionenkonzentration in der Größenordnung von 20.000 ppm soll das Lochfraßpotential bei 75°C mindestens 1000 mV_H und bei 90°C mindestens 800 mV_H 30 betragen.

c) In sauren Medien mit einer Chloridionenkonzentration von 50.000 ppm und mehr, wie z.B. in einer FeCl₃-Lösung, soll eine kritische Lochfraßtemperatur von mindestens 80°C und eine kritische Spaltkorrosionstemperatur von mindestens 50°C vorhanden sein.

d) Unter den Bedingungen gemäß ASTM G 28, Practice A, soll Beständigkeit gegen interkristalline 35 Korrosion vorhanden sein.

e) Unter den Bedingungen gemäß ASTM G 28, Practice B, eine Abtragungsrate von weniger als 0,5 mm/a aufweisen müssen.

f) Unter den Bedingungen eines aggressiven Sauergas-Tests frei von Spannungsriß- und Lochfraßkorrosion sein müssen.

40 Weitere Einzelheiten und Vorteile des Erfindungsgedankens werden anhand der nachfolgenden Tabellen und Diagramme näher erläutert.

Tabelle 1 enthält Angaben zu der chemischen Zusammensetzung von 5 mal 2 Proben, die den nachfolgend beschriebenen Prüfungen unterzogen worden sind. Die Proben 11 und 12 sind Beispiele der erfindungsgemäßen Legierung, während die Proben 21 und 22 sich auf die Ausgangslegierung beziehen, 45 die weniger Molybdän und keinen Stickstoff enthält. Außerdem sind in der Tabelle je 2 Proben von 3 weiteren Versuchslegierungen aufgeführt. Im folgenden wird zur Kennzeichnung der 5 verschiedenen Legierungen jeweils nur die erste Ziffer der Probennummer benutzt.

In Fig. 1 sind die gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode gemessenen Lochfraßpotentiale von 4 untersuchten Legierungen über der Prüftemperatur aufgetragen. Mit einem Blick ist zu erkennen, daß die 50 erfindungsgemäße Legierung allen anderen Legierungen im Temperaturbereich oberhalb von 60°C deutlich überlegen ist. Die Werte wurden in belüftetem künstlichen Meerwasser potentiostatisch bestimmt. Außerdem ist unten noch das Redoxpotential (R) des Prüfmediums eingetragen.

Tabelle 2 enthält Angaben zu verschiedenen Eigenschaften der 5 vergleichend untersuchten Legierungen. In Spalte 1 sind die Legierungen mit 1 bis 5 bezeichnet. Spalte 2 bezieht sich auf die kritische Spaltkorrosionstemperatur, Spalte 3 auf die kritische Lochfraßtemperatur, jeweils in 6 %iger FeCl₃-Lösung.

Spalte 4 enthält Werte für die Korrosionsraten in technischer Phosphorsäure (H_3PO_4 , 72 %). In Spalte 5 sind die Abtragungsraten bei Bedingungen gemäß ASTM G 28, Practice B, angegeben. In Spalte 6 sind schließlich Angaben für die Sensibilisierungszeit im Hinblick auf die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion aufgeführt, wobei jeweils Bereiche angegeben sind, weil insoweit mit starken Schwankungen gerechnet werden muß.

Die kritischen Spaltkorrosions- und Lochfraßtemperaturen liegen bei der erfindungsgemäßen Legierung deutlich höher als bei der Ausgangslegierung. Es werden Temperaturen erreicht, die bisher nur von dem wesentlich höher legierten Werkstoff Nr. 5 erreicht worden sind. Die Korrosionsraten in technischer Phosphorsäure liegen im Bereich der für diese Zwecke konzipierten Vergleichslegierung Nr. 2. Damit ist auch hier das gesteckte Ziel erreicht, nämlich einen Werkstoff zu schaffen, bei dem die Verbesserung einiger Eigenschaften nicht zu Lasten anderer Eigenschaften geht. Die Abtragungsrate gemäß Spalte 5 ist bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als bei den Vergleichswerkstoffen. Dies ist besonders bemerkenswert, weil man bisher annahm, daß Molybdän nur die Beständigkeit eines Werkstoffs gegen Korrosion in reduzierenden Säuren verbessert. Offenbar ist die jetzt festgestellte deutliche Verbesserung auch in oxidierenden Säuren auf die kombinierte Wirkung des Molybdäns und des Chrom zurückzuführen.

Lediglich bei der Sensibilisierungszeit muß eine gewisse Verschlechterung der Werte hingenommen werden. Diese insbesondere für die Schweißbarkeit maßgebliche Eigenschaft ist aber in der Praxis nicht ernsthaft beeinträchtigt, da selbst der Werkstoff Nr. 3 mit einer Sensibilisierungszeit, die nur bei der Hälfte bzw. einem Drittel derjenigen der erfindungsgemäßen Legierung liegt, als gut schweißbar gilt. Zusammenfassend ist demnach festzustellen, daß mit der erfindungsgemäßen Legierung die im Vergleich zur Ausgangslegierung angestrebte Verbesserung des Eigenschaften beim Lochfraßpotential, bei der kritischen Spaltkorrosions- und Lochfraßtemperatur erreicht wurde, daß die Beständigkeit gegen technische Phosphorsäure sich nicht verschlechtert hat und daß lediglich mit einer Verkürzung der Sensibilisierungszeit hinsichtlich der IK-Beständigkeit gerechnet werden muß, womit jedoch keine Beeinträchtigung der Schweißbarkeit verbunden ist.

In Figur 2 sind die Abtragungsraten in Monochloressigsäure für drei verschiedene Werkstoffe gegenübergestellt, und zwar einmal für den Grundwerkstoff und einmal für geschweißtes Material. Der erfindungsgemäße Werkstoff 1 schneidet in allen Fällen besser ab als die Vergleichswerkstoffe 2 und 3.

Der Test nach ASTM G 28, Practice A, wird angewandt, um Werkstoffe auf ihre Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion zu untersuchen. Er wird in einer siedenden Lösung mit 50 % H_2SO_4 und 3,7 % $Fe_2(SO_4)_3$ durchgeführt. Solche Bedingungen treten in der Praxis beispielsweise bei der Handhabung verunreinigter Schwefelsäuren auf.

Der Test nach ASTM G 28, Practice B, wird zur Feststellung des Korrosionsverhaltens von Werkstoffen in stark oxidierenden, metallionenhaltigen Säuren benutzt. Dabei wird eine siedende Lösung mit 23 % H_2SO_4 , 1,2 % HCl, 1 % $FeCl_3$ und 1 % $CuCl_2$ angewandt. Damit werden Bedingungen simuliert, wie sie beispielsweise in Beizbetrieben auftreten.

Zum Nachprüfen der Beständigkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion unter Bedingungen, wie sie in tiefen Bohrlöchern bei der Suche nach Erdgas und Erdöl auftreten können, sind Sauer gas-Prüf-Tests entwickelt worden. Dabei werden die Materialproben beispielsweise in einer 25 %igen NaCl-Lösung im Autoklaven 35 Tage bei 232°C, 50 bar CO_2 , 10 bar H_2S und 10 bar H_2O in einer Dreieckbiegeprobe mit $\sigma_B = 0,95 \times R_{p0,2}$ geprüft. Der erfindungsgemäße Werkstoff zeigte in einem solchen Test keine Schädigung durch Spannungsrißkorrosion und keine Lochfraßkorrosion.

45

50

55

TABELLE 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben

Probe-Nr.	Ni	Cr	Mo	Cu	Mn	Si	Al	C	Fe	N ₂	Ti	Nb
11	31,20	26,80	6,50	1,23	0,89	0,080	0,10	0,010	Rest	0,16	-	-
12	31,50	27,10	6,60	1,18	0,96	0,130	0,09	0,030	Rest	0,22	-	-
21	31,45	26,85	3,43	2,05	1,48	0,28	-	0,011	Rest	-	-	-
22	30,65	26,75	3,46	1,21	1,50	0,30	-	0,008	Rest	-	-	-
31	25,00	20,80	6,27	0,86	0,85	0,29	-	0,011	Rest	0,20	-	-
32	24,75	20,70	6,10	0,85	0,87	0,28	-	0,009	Rest	0,19	-	-
41	47,00	23,00	6,90	2,05	0,52	0,10	-	0,008	Rest	-	-	0,49
42	47,30	22,7	6,70	2,10	0,49	0,12	-	0,010	Rest	-	-	0,42
51	Rest	21,85	9,16	-	0,05	0,22	0,10	0,026	3,13	-	0,17	3,55
52	Rest	22,31	9,07	0,03	0,04	0,12	0,15	0,022	3,47	-	0,17	3,60

TABELLE 2: Eigenschaften der Legierungen

1	2	3	4	5	6
Legierung	KSKT (°) in 6 %iger FeCl ₃ -Lösung	KLFT (°)	Korr. Rate in H ₃ PO ₄ , 72 % (mm/a)	Korr. Rate nach ASTM G 28 Practice B (mm/a)	Sensibilisierungs- zeit t (h) (IK-Beständigkeit)
1	50 - 70	85	0,13 - 0,15	0,2	1 - 3
2	20 - 30	52,5	0,15	80	30 - 100
3	45	61,5	-	80	0,5 - 1
4	35	77,5	0,17	-	1 - 3
5	60	85	0,25	-	30 - 100

Ansprüche

5

Legierung mit 30 bis 32 % Nickel, 26 bis 28 % Chrom, 0,5 bis 1,5 % Kupfer, max. 2 % Mangan, max. 1,0 % Silizium, max. 0,2 % Aluminium, max. 0,03 % Kohlenstoff, Rest Eisen, einschließlich unvermeidbarer Beimengungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung noch 6 bis 7 % Molybdän und 0,10 bis 0,25 % Stickstoff enthält.

10

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt 0,14 bis 0,22 % beträgt.

3. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt 0,16 bis 0,20 % beträgt.

4. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt etwa 0,18 % beträgt.

15

5. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die in wässrigen, neutralen oder sauren Medien mit hoher Chloridionenkonzentration eine gute Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegenüber Lochfraß- und/oder Spaltkorrosion aufweisen müssen.

6. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die in technischer Phosphorsäure mit einer Chloridionenkonzentration bis zu 1000 ppm bei 20 100°C eine Abtragungsrate von weniger als 0,20 mm/a aufweisen müssen.

7. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die in wässrigen neutralen Medien mit einer Chloridionenkonzentration in der Größenordnung von 20.000 ppm bei 75°C ein Lochfraßpotential von mindestens 1000 mV_H und bei 90°C von mindestens 800 mV_H aufweisen müssen.

25

8. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die in sauren Medien mit einer Chloridionenkonzentration von 50.000 ppm und mehr, wie z.B. in einer FeCl₃-Lösung eine kritische Lochfraßtemperatur von mindestens 80°C und eine kritische Spaltkorrosionstemperatur von mindestens 50°C aufweisen müssen.

9. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von 30 Bauteilen, die unter den Bedingungen gemäß ASTM G 28, Practice A, gegenüber interkristalliner Korrosion beständig sein müssen.

10. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die unter den Bedingungen gemäß ASTM G 28, Practice B, im lösungsgeglühten Zustand eine Abtragungsrate von weniger als 0,5 mm/a aufweisen müssen.

35

11. Verwendung der Legierung nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen, die unter den Bedingungen eines aggressiven Sauer gas-Prüf-Tests frei von Spannungsriß- und Lochfraßkorrosion sein müssen.

40

45

50

55

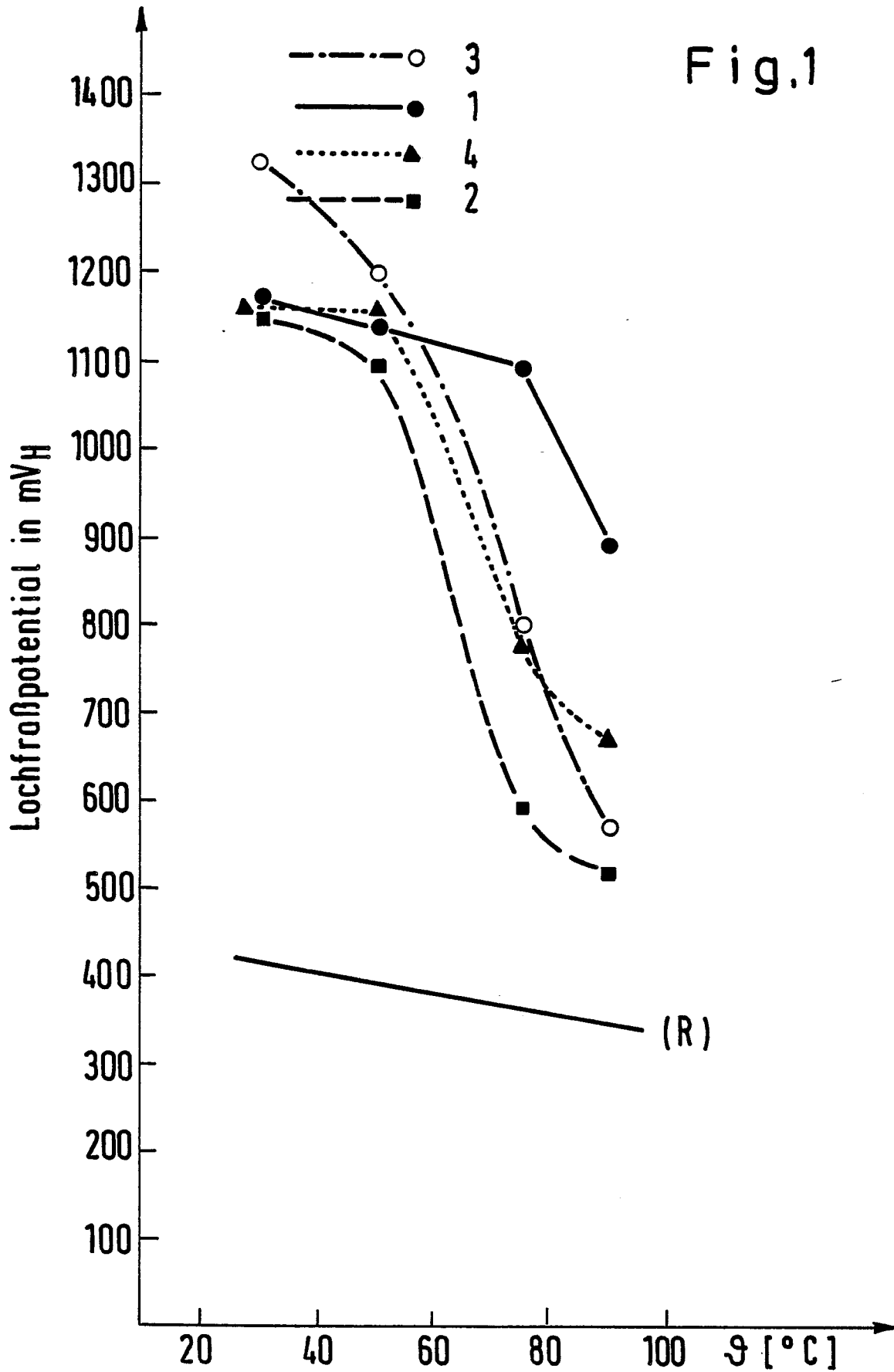
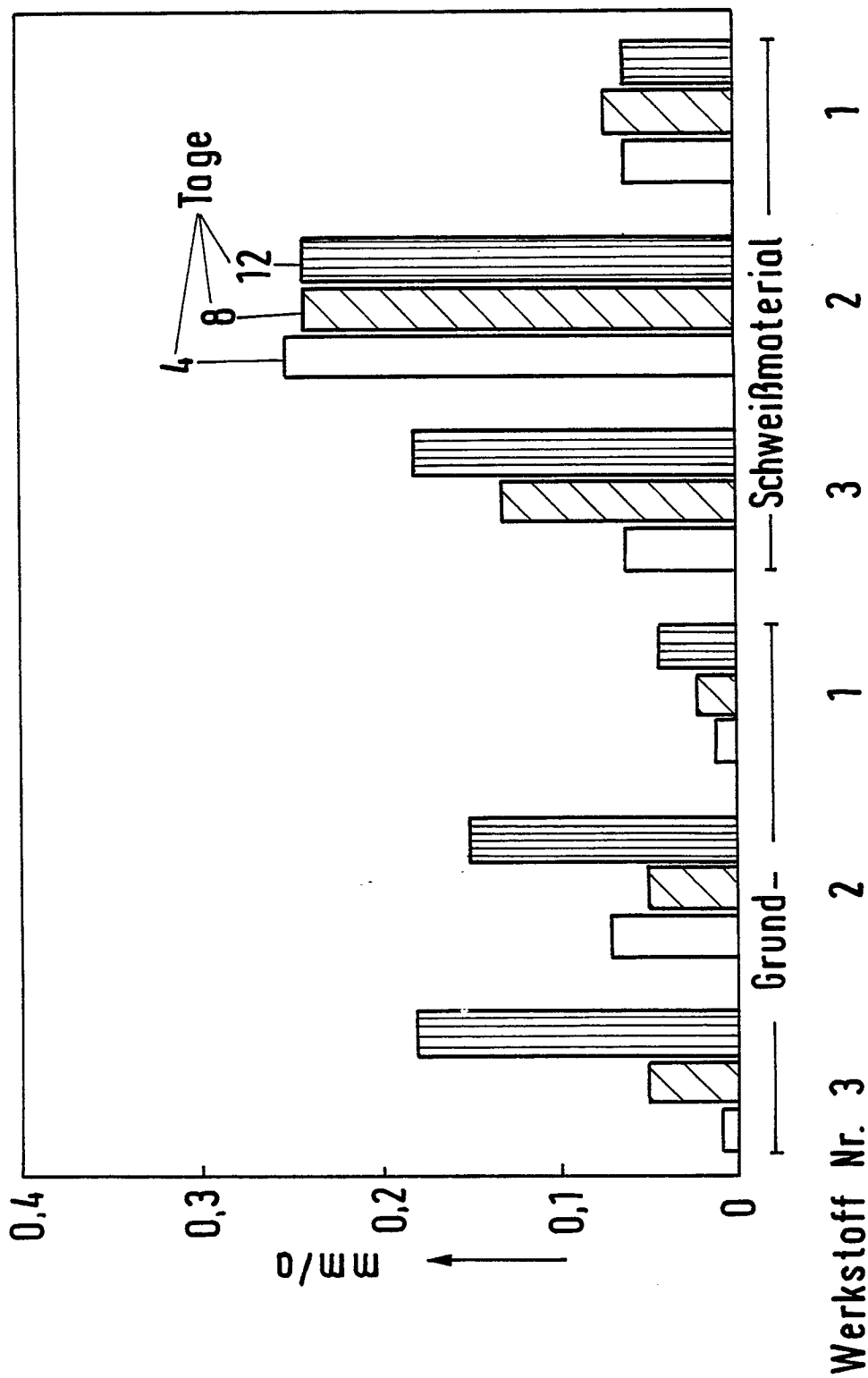


Fig.2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-4 201 575 (HENTHORNE et al.) * Ansprüche 1,2,6; Spalte 8, Zeilen 17-25 *	1,5	C 22 C 38/42 C 22 C 38/44
A	US-A-3 044 871 (MOTT) * Ansprüche 1,2; Spalte 5, Zeilen 43-71; Tabelle 10 *	1,5	
A	DE-B-1 950 932 (GEBR. BÖHLER & CO.) * Anspruch 1 * & GB-A-1 295 889	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 C 38
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-08-1988	Prüfer LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	