

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 361 554
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89202071.0

(51)

Int. Cl.⁵ **C22C 38/48 , C22C 38/44**

(22)

Anmeldetag: 10.08.89

(30)

Priorität: 07.09.88 DE 3830365

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.90 Patentblatt 90/14

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(72)

Erfinder: **Dörr, Karl-Heinz**
Am Gonsenheimer Spiess 6
D-6500 Mainz(DE)
Erfinder: **Müller, Hermann**
Lehenthal 34
D-8650 Kulmbach(DE)
Erfinder: **Sander, Ulrich, Dr.**
Taunusstrasse 116
D-6382 Friedrichsdorf(DE)
Erfinder: **Schalk, Wolfram**
Geschw.-Scholl-Weg 4
D-6392 Neu-Anspach(DE)
Erfinder: **Wallis, Ernst, Dr.**
Berliner Strasse 8
D-6236 Eschborn(DE)

(54)

Verwendung von ferritischen Chrom-Molybdän-Stählen als gegen konzentrierte Schwefelsäure beständigem Werkstoff.

(57)

Ferritische Chrom-Molybdän-Stähle mit
26 bis 30 % Chrom

1,8 bis 3,0 % Molybdän

3,0 bis 4,5 % Nickel

Kohlenstoff $\leq 0,02$ %

Silizium $\leq 1,00$ %

Mangan $\leq 1,00$ %

Schwefel $\leq 0,015$ %

Kohlenstoff + Stickstoff $\leq 0,045$ %

Niob $\geq 12 \times \% C \leq 1,2$ %

Rest Eisen sowie schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen

werden als korrosionsfester Werkstoff zur Herstellung von Konstruktionsteilen, die gegenüber Schwefelsäure einer Konzentration ab 94 Gew.-% mit einer Temperatur bis unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure beständig sind, verwendet.

EP 0 361 554 A1

Verwendung von ferritischen Chrom-Molybdän-Stählen als gegen konzentrierte Schwefelsäure beständigem Werkstoff

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines ferritischen Chrom-Molybdän-Stahles mit guter Korrosionsbeständigkeit gegenüber konzentriert Schwefelsäure.

Schwefelsäure wird im allgemeinen durch katalytische Umsetzung des SO_2 -Gehaltes von Gasen zu SO_3 und - bei trockenen Gasen - anschließender Absorption des gebildeten SO_3 in konzentrierter Schwefelsäure oder - bei feuchten Gasen - anschließender Kondensation der gebildeten Schwefelsäure hergestellt.

Dabei kommen Trockner, Absorber, Wärmeaustauscher, Pumpenvorlagen, Rohrleitungen usw. mit konzentrierter Schwefelsäure ab etwa 94 Gew.-% und erhöhter Temperatur in Berührung. Diese Schwefelsäure ist ein äußerst aggressives Medium, das auf die verwendeten Konstruktionsteile eine schnelle und starke Korrosion ausübt. Alle Konstruktionsteile, die mit dieser Schwefelsäure in Berührung kommen, müssen deshalb aus korrosionsbeständigen Materialien bestehen. Als solche Materialien werden spezielle Stahllegierungen, Gußeisen, Kunststoffe, Keramik, Glas, Graphit oder entsprechende Auskleidungen verwendet. Die nicht-metallischen Materialien haben jedoch eine geringe mechanische Festigkeit und für viele Anwendungsfälle treten Verarbeitungsprobleme auf. Die metallischen Materialien haben zwar eine gute mechanische Festigkeit, jedoch ist ihre Korrosionsbeständigkeit in manchen Fällen nicht ausreichend, das Material läßt sich schlecht verformen oder das Material ist sehr teuer.

Aus der DE-C-21 54 126 ist die Verwendung einer Chrom, Molybdän, Kobalt, Mangan, Kupfer und Silizium enthaltenden austenitischen Nickellegierung für Säurekonzentrationen von 65 % und mehr bekannt. Diese Legierung ist wegen ihrer schwierigen Verformbarkeit auf den Einsatz als Wellen, Lager, Pumpen, Ventilbestandteile und dergleichen Elemente beschränkt.

Aus der DE-A-33 20 527 ist die Verwendung von austenitischen Stählen mit einem Siliziumgehalt von 4,6 -5,8 % bekannt. Die Verarbeitbarkeit und die Herstellung dieses Materials ist aber erschwert.

In der EP-B-0 130 967 sind vier Werkstoffe für den Einsatz in Schwefelsäure von 98 bis 101 % und einer Temperatur von mehr als 120 °C beschrieben. Die besten Korrosionseigenschaften hat der ferritische Werkstoff Alloy 26-1 (Werkstoff Nr. 1.4131, XICrMo261), dessen Nickelgehalt maximal 0,5 % beträgt. Dieser Werkstoff bedingt jedoch Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und seine Korrosionsbeständigkeit nimmt mit fallender Konzentration der Schwefelsäure stark ab.

In der EP-A-0 181 313 wird nach dem Alloy 26-1 der ferritische Werkstoff 29-4-2 als nächstbester Werkstoff für den Einsatz in Schwefelsäure von 98-101 % genannt. Dieser Werkstoff enthält 28-30 % Cr, 3,50-4,20 % Mo und 2,00-2,50 Ni. Auch dieser Werkstoff bedingt erhebliche Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und seine Korrosionsbeständigkeit nimmt mit fallender Konzentration der Schwefelsäure stark ab.

Aus der EP-B-0 200 862 ist die Verwendung einer Molybdän-freien, Chrom-haltigen Legierung für den Einsatz in Schwefelsäure oberhalb 96 % und Temperaturen bis 350 °C bekannt, wobei es nicht von Bedeutung ist, ob sie in ferritischer, ferritisch-austenitischer oder austenitischer Gefügeform vorliegt. Dieser Werkstoff hat, insbesondere in austenitischer und austenitisch-ferritischer Gefügeform und bei Schwefelsäuren mit geringerer Konzentration keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff zur Verfügung zu stellen, der auch in niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist, gute Kneteigenschaften und damit Verarbeitungseigenschaften hat, und der kostengünstig hergestellt werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch die Verwendung ferritischer Chrom-Molybdän-Stähle mit

26 bis 30 % Chrom

1,8 bis 3,0 % Molybdän

3,0 bis 4,5 % Nickel

Kohlenstoff $\leq 0,02$ %

Silizium $\leq 1,00$ %

Mangan $\leq 1,00$ %

Schwefel $\leq 0,015$ %

Kohlenstoff + Stickstoff $\leq 0,045$ %

Niob $\geq 12 \times 10^{-6}$ % C $\leq 1,2$ %

Rest Eisen sowie schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen

als korrosionsfester Werkstoff zur Herstellung von Konstruktionsteilen, die gegenüber Schwefelsäure einer Konzentration ab 94 Gew.-% mit einer Temperatur bis unterhalb des Siedepunktes beständig sind.

Schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen können z.B. sein Phosphor, Aluminium, Vanadium, Titan,

Tantal, Calcium, Magnesium, Cer, Bor.

Diese Verunreinigungen sollen zusammen nicht mehr als 1 % betragen. Der Werkstoff hat gute Umformungseigenschaften und eignet sich sehr gut zur Herstellung von Konstruktionsteilen aus Blechen oder Bändern, wie z.B. Wärmeaustauscher, Rohrleitungen, Pumpenvorlagen, Berieselungssysteme, Absorber usw. Der Werkstoff ist auch gegen kalte Schwefelsäure korrosionsfest.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht in der Verwendung eines ferritischen Chrom-Molybdän-Stahles mit

27 bis 29 % Chrom

2,0 bis 3,0 % Molybdän

3,0 bis 4,5 % Nickel

Kohlenstoff $\leq 0,02$ %

Kohlenstoff + Stickstoff $\leq 0,045$ %

(Niob + Zirkon) $\geq 10 \times$ % (Kohlenstoff + Stickstoff)

Rest Eisen sowie schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen

Dieser Stahl zeigt besonders gut Korrosionseigenschaften.

In der Tabelle I wird das Korrosionsverhalten des erfindungsgemäßen Werkstoffes bei verschiedenen Temperaturen und Schwefelsäurekonzentrationen gezeigt.

Das Korrosionsverhalten wurde durch Tauchversuche ermittelt. Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 25 Tage. Die Abtragungsraten wurden durch gravimetrische Differenzwägung und Umrechnung auf mm/a bestimmt. Das Prüfmedium wurde nach jedem Prüfzyklus erneuert.

Der Werkstoff enthielt 28 % Cr, 2 % Mo und 4 % Ni.

Tabelle I

	Konzentration	Temperatur	Bezeichnung der Proben	Prüftage	Abtragungsrate	
					g/m ² h	linear mm/a
5	98,5 %	150°C	1	7	0,01	0,01
10				18	0,01	0,01
				25	< 0,01	< 0,01
15			2	7	0,01	0,01
				18	0,01	0,01
				25	0,01	0,01
20	99,0 %	150°C	3	7	0,01	0,01
				18	< 0,01	< 0,01
				25	< 0,01	< 0,01
			4	7	0,01	0,01
				18	0,01	0,01
				25	< 0,01	< 0,01
25	99,5 %	150°C	5	7	< 0,01	< 0,01
				18	< 0,01	< 0,01
				25	< 0,01	< 0,01
			6	7	< 0,01	< 0,01
				18	< 0,01	< 0,01
				25	< 0,01	< 0,01
30	98,5 %	175°C	7	7	0,02	0,02
				18	0,01	0,01
				25	0,01	0,01
35			8	7	0,02	0,02
				18	0,01	0,01
				25	0,01	0,01
40	99,0 %	175°C	9	7	0,02	0,02
				18	0,01	0,01
				25	0,01	0,01
			10	7	0,01	0,02
				18	0,01	0,01
				25	0,01	0,01
45	99,5 %	175°C	11	7	< 0,01	< 0,01
				18	< 0,01	< 0,01
				25	< 0,01	< 0,01
			12	7	< 0,01	< 0,01
				18	< 0,01	< 0,01
50				25	< 0,01	< 0,01

Tabelle I - Fortsetzung

Konzentration	Temperatur	Bezeichnung der Proben	Prüftage	Abtragungsrate	
				g/m ² h	linear mm/a
98,5 %	200°C	13	7	0,03	0,04
			18	0,02	0,02
			25	0,02	0,02
		14	7	0,03	0,03
			18	0,02	0,02
			25	0,02	0,02
99,0 %	200°C	15	7	0,02	0,03
			18	0,02	0,02
			25	0,02	0,02
		16	7	0,02	0,03
			18	0,02	0,02
			25	0,02	0,02
99,5 %	200°C	17	7	0,01	0,01
			18	0,01	0,01
			25	< 0,01	< 0,01
		18	7	0,01	0,01
			18	0,01	0,01
			25	< 0,01	< 0,01

In Schwefelsäure mit einer Konzentration von 95 Gew.-% betrugen die Abtragungsraten.

bei 100 °C	0,06 mm/a
bei 125 °C	0,05 mm/a
bei 150 °C	0,32 mm/a

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung des Werkstoffes bestehen darin, daß im angegebenen Bereich für das Molybdän die Ausscheidungsneigung von spröden, intermetallischen Phasen relativ gering ist. Der Nickelgehalt erhöht die Ausscheidungsträgheit relativ stark und engt im thermodynamischen Gleichgewicht die heterogenen Gebiete ein. Die Kombination dieser beiden Wirkungen führt zu einer höheren Gefügestabilität beim Schweißen und bei Wärmebehandlungsvorgängen. Diese ergibt eine gute Korrosionsbeständigkeit und Duktilität in Form von Kerbschlagfestigkeit. Der Werkstoff ist bis zu einer Dicke von 50 mm schweißbar, während der Werkstoff 29-4-2 nur bis zu etwa 2 mm schweißbar ist.

Der erfindungsgemäße Werkstoff weist also bei sehr guter Korrosionsfestigkeit eine sehr gute Verarbeitbarkeit auf.

Ansprüche

1. Verwendung ferritischer Chrom-Molybdän-Stähle mit
 - 26 bis 30 % Chrom
 - 1,8 bis 3,0 % Molybdän
 - 3,0 bis 4,5 % Nickel
 - Kohlenstoff \leq 0,02 %
 - Silizium \leq 1,00 %
 - Mangan \leq 1,00 %

Schwefel $\leq 0,015$ %

Kohlenstoff + Stickstoff $\leq 0,045$ %

Niob $\geq 12 \times$ % C $\leq 1,2$ %

Rest Eisen sowie schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen

- 5 als korrosionsfester Werkstoff zur Herstellung von Konstruktionsteilen, die gegenüber Schwefelsäure einer Konzentration ab 94 Gew.-% mit einer Temperatur bis unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure beständig sind.

2. Verwendung ferritischer Chrom-Molybdän-Stähle nach Anspruch 1, mit

27 bis 29 % Chrom

- 10 2,0 bis 3,0 % Molybdän

3,0 bis 4,5 % Nickel

Kohlenstoff $\leq 0,02$ %

Kohlenstoff + Stickstoff $\leq 0,045$ %

(Niob + Zirkon) $\geq 10 \times$ % (Kohlenstoff + Stickstoff)

- 15 Rest Eisen sowie schmelztechnisch bedingte Verunreinigungen
als korrosionsfester Werkstoff zur Herstellung von Konstruktionsteilen, die gegenüber Schwefelsäure einer Konzentration ab 94 Gew.-% mit einer Temperatur bis unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure beständig sind.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 324 752 (SANDVIK AKTIEBOLAG und AVESTA JERNVERKS AKTIEBOLAG) * Ansprüche 1-9 *	1	C 22 C 38/48 C 22 C 38/44
A	FR-A-2 349 659 (CRUCIBLE INC.) * Ansprüche 1,3-6; Seite 25, Tabelle VII; Seite 26, Zeilen 11-22; Seite 33, Zeilen 1-10 * & GB-A-1 565 419	1	
A	FR-A-2 197 996 (SCHOELLER-BLECKMANN STAHLWERKE AG) * Anspruch 1 *	1	
A,D	DE-A-3 320 527 (C.I.L. INC.) * Ansprüche 1,6,7,11-15,17-19,22-30,32-34,36-38,40,44,45,47,50,51 *	1,2	
A	DE-A-3 508 532 (BAYER AG) * Ansprüche 1,2 * EP-A-200 862 (Kat. A,D)	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C 38
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1989	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 Patentdokument, 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	