

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 366 646 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.11.93**

51 Int. Cl.⁵: **C21D 6/00, C22C 19/05,
C22C 38/44, B32B 15/01**

21 Anmeldenummer: **89890278.8**

22 Anmeldetag: **23.10.89**

54 **Verfahren zum Herstellen eines plattierten Formkörpers.**

30 Priorität: **28.10.88 AT 2666/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.90 Patentblatt 90/18

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
24.11.93 Patentblatt 93/47

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

56 Entgegenhaltungen:
**AT-B- 210 235
AT-B- 384 245**

**VOLK: NICKEL UND NICKELLEGIERUNGEN
1970, Seiten 392-395, Springer-Verlag Berlin,
DE**

73 Patentinhaber: **VOEST-ALPINE STAHL LINZ
Gesellschaft m.b.H.
Turmstrasse 45
A-4020 Linz(AT)**

72 Erfinder: **Enöckl, Hans, Dipl.Ing. Dr.
Lessingstrasse 9
A-4020 Linz(AT)**
Erfinder: **Schimböck, Roland, Dipl.Ing.
Am Ipfbach 12
A-4490 St. Florian(AT)**
Erfinder: **Veitl, Giswalt, Dipl.Ing. Dr.
Neumühl 10
A-4273 Unterweissenbach(AT)**
Erfinder: **Pleschko, Ruth, Dipl.Ing.
Sophiengutstrasse 22
A-4020 Linz(AT)**

74 Vertreter: **Haffner, Thomas M., Dr. et al
Patentanwaltskanzlei
Dipl.-Ing. Adolf Kretschmer
Dr. Thomas M. Haffner
Schottengasse 3a
A-1014 Wien (AT)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 366 646 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines plattierten, insbesondere walzplattierten, aus einem Grundwerkstoff und mindestens einem hochlegierten, korrosionsbeständigen Auflegewerkstoff bestehenden Formkörpers.

Für bestimmte Verwendungsgebiete werden plattierte Formkörper verlangt, deren Grundwerkstoff eine hohe Festigkeit mit einer hohen Zähigkeit auch bei tiefen Temperaturen verbindet und dessen Auflegewerkstoff in besonderem Maß korrosionsbeständig ist. Diese Forderungen bestehen für bestimmte Komponenten in der Offshore-Industrie, in der chemischen Industrie sowie Rauchgasentschwefelungsanlagen.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist bereits aus der AT-PS 384 245 bekanntgeworden, bei welchem durch Plattieren auf einen Grundwerkstoff ein 3 bis 7 Gew.-% Mo aufweisender Auflegewerkstoff aufgebracht und der so erhaltene Formkörper auf 1000 bis 1100 °C erhitzt und mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 bis 10 °C/s auf 550 bis 620 °C abgeschreckt, sowie dann an ruhender Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 bis 15 °C/min abgekühlt wird. Der auf diese Weise erhaltene Verbundwerkstoff weist eine für den Apparatebau ausreichende Verformbarkeit sowie eine relativ gute Korrosionsbeständigkeit auf. Wenn jedoch aus derartigen Materialien gefertigte Apparaturen längere Zeit extrem starken organischen oder anorganischen Säuren, insbesondere bei höheren Temperaturen, ausgesetzt werden, wird der Auflegewerkstoff durch die hoch-korrosive Beanspruchung stark angegriffen, wodurch die Apparaturen für den weiteren Einsatz unter korrosiven Bedingungen unbrauchbar werden.

Die Erfindung zielt darauf ab, die Korrosionsbeständigkeit gegenüber organischen und anorganischen Säuren, insbesondere H₂S, H₂SO₄, HCl und oxidierenden Säuren bzw. Säuregemischen, wie Königswasser, weiter zu verbessern und auch bei hohen Säuretemperaturen und höherem Druck höhere Beständigkeit zu erzielen.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren in einem Verfahren zum Herstellen eines plattierten, insbesondere walzplattierten, aus einem Grundwerkstoff und mindestens einem hochlegierten, nicht rostenden Auflegewerkstoff bestehenden Formkörpers, wobei

- der Grundwerkstoff bis 0,25 Gew.-% C, 0,10 bis 1,5 Gew.-% Si, 0,50 bis 1,70 Gew.-% Mn, bis 1,00 Gew.-% Cr, bis 0,30 Gew.-% Cu, bis 0,50 Gew.-% Mo, bis 3,00 Gew.-% Ni, bis 0,05 Gew.-% Nb, bis 0,10 Gew.-% V, bis 0,02 Gew.-% N, bis 0,04 Gew.-% P, bis 0,025 Gew.-% S, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen enthält, wobei % Nb

+ % Ti + % V kleiner gleich 0,20 Gew.-% und

(% Al + % Ti + % Zr) . % N größer gleich 0,005 Gew.-% ist,

- der Auflegewerkstoff aus 0,001 bis 0,1 Gew.-% C, 0,001 bis 2,0 Gew.-% Si, 0,01 bis 5,0 Gew.-% Mn, 0,5 bis 40,0 Gew.-% Cr, 35,0 bis 80,0 Gew.-% Ni, 7,0 bis 30,0 Gew.-% Mo, bis 5,0 Gew.-% Cu, bis 1,0 Gew.-% Ti, bis 1,0 Gew.-% Nb, bis 0,04 Gew.-% P, bis 5,0 Gew.-% W, bis 0,025 Gew.-% S, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen besteht, und
- die Werkstoffe nach dem Plattieren auf eine Temperatur zwischen 1000 und 1150 °C gebracht, anschließend auf eine Temperatur zwischen 700 und 450 °C, vorzugsweise zwischen 620 und 550 °C, mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 10 °C/s und 1 °C/s abgeschreckt und danach an ruhender Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 15 °C/min und 5 °C/min abgekühlt werden.

Entgegen den Vorurteilen der Fachwelt, die bei Erhöhung des Mo-Gehaltes bei walzplattierten Auflegewerkstoffen keine Verbesserungen in den Korrosionseigenschaften erwarten ließen, hat es sich überraschenderweise herausgestellt, daß die gleichzeitige Anhebung des Ni-Gehaltes im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens und die erfindungsgemäße Plattierung eine gute Verformbarkeit bei gleichzeitig wesentlicher Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und hohen Drücken zur Folge hat. Die gleichzeitige Erhöhung des Ni-Gehaltes führt hierbei zu den verbesserten Materialeigenschaften, wobei bei hohen Ni-Gehalten eine Anhebung des Cr-Gehaltes gleichfalls zur Austenitstabilisierung bzw. zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führt.

Die AT-PS 210 235 beschreibt zwar walzplattierte Stahlbleche, deren Auflegewerkstoff, ähnlich der Erfindung, aus einer Hastelloy-Legierung besteht, gibt aber keine Wärmebehandlung an. Wesentlich für die Erfindung ist die Wärmebehandlung mit der gesteuerten raschen Abkühlung von Austenitisierungstemperatur auf 700 °C bis 450 °C und dem daran anschließenden langsamen Abkühlen. Mit dieser Methode werden die Korrosionsbeständigkeit verschlechternde Ausscheidungen im Auflegewerkstoff mit Sicherheit unterdrückt, wogegen der Grundwerkstoff in ein feines Ferrit- und Perlitgefüge oder azikularen Ferrit umgewandelt wird. Eine solche Wärmebehandlung ist dem Stand der Technik weder für Hastelloy noch für mit Hastelloy plattiertem Stahl zu entnehmen.

In vorteilhafter Weise wird das Verfahren so geführt, daß die Werkstoffe so walzplattiert werden, daß am Ende des Walzvorganges eine Temperatur zwischen 1000 und 1060 °C erreicht wird und an-

schließlich die rasche Abkühlung von Austenitisierungstemperatur erfolgt. Dadurch, daß die Aufлагewerkstoffe sich vor der raschen Abkühlung noch im ausscheidungsfreien Zustand befinden, wird sichergestellt, daß die so hergestellten walzplattierten Formkörper höchstmögliche Korrosionseigenschaften aufweisen.

Um neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit auch eine hohe Festigkeit und hohe Kerbschlagzähigkeit des Verbundwerkstoffes sicherzustellen, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß die Werkstoffe auf eine Temperatur zwischen 620 und 550 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 7 °C/s und 3 °C/s abgeschreckt werden. Durch eine derartige Abschreckbehandlung des Verbundwerkstoffes können die Festigkeitswerte des Grundwerkstoffes weiter erhöht werden und gleichzeitig exzellente Korrosionseigenschaften des Aufлагewerkstoffes sichergestellt werden.

In vorteilhafter Weise wird der Verbundwerkstoff an ruhender Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 10 °C/min weiter abgekühlt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines plattierten, insbesondere walzplattierten, aus einem Grundwerkstoff und mindestens einem hochlegierten, nicht rostenden Aufлагewerkstoff bestehenden Formkörpers, wobei
 - der Grundwerkstoff bis 0,25 Gew.-% C, 0,10 bis 1,5 Gew.-% Si, 0,50 bis 1,70 Gew.-% Mn, bis 1,00 Gew.-% Cr, bis 0,30 Gew.-% Cu, bis 0,50 Gew.-% Mo, bis 3,00 Gew.-% Ni, bis 0,05 Gew.-% Nb, bis 0,10 Gew.-% V, bis 0,02 Gew.-% N, bis 0,04 Gew.-% P, bis 0,025 Gew.-% S, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen enthält, wobei % Nb + % Ti + % V kleiner gleich 0,20 Gew.-% und (% Al + % Ti + % Zr) · % N größer gleich 0,005 Gew.-% ist,
 - der Aufлагewerkstoff aus 0,001 bis 0,1 Gew.-% C, 0,001 bis 2,0 Gew.-% Si, 0,01 bis 5,0 Gew.-% Mn, 0,5 bis 40,0 Gew.-% Cr, 35,0 bis 80,0 Gew.-% Ni, 7,0 bis 30,0 Gew.-% Mo, bis 5,0 Gew.-% Cu, bis 1,0 Gew.-% Ti, bis 1,0 Gew.-% Nb, bis 0,04 Gew.-% P, bis 5,0 Gew.-% W, bis 0,025 Gew.-% S, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen besteht, und
 - die Werkstoffe nach dem Plattieren auf eine Temperatur zwischen 1000 und 1150 °C gebracht, anschließend auf eine Temperatur zwischen 700 und 450 °C, vorzugsweise zwischen 620 und 550 °C,

mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 10 °C/s und 1 °C/s abgeschreckt und danach an ruhender Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 15 °C/min und 5 °C/min abgekühlt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstoffe nach dem Walzplattieren eine Temperatur zwischen 1000 und 1060 °C aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstoffe auf eine Temperatur zwischen 620 und 550 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 7 °C/s und 3 °C/s abgeschreckt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen an ruhender Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 10 °C/min erfolgt.

Claims

1. Process for producing a clad, in particular roll-bonded, moulded body consisting of a base material and at least one high-alloy stainless deposited material,
 - the base material containing 0.25 % by weight of C, 0.10 to 1.5 % by weight of Si, 0.50 to 1.70 % by weight of Mn, up to 1.00 % by weight of Cr, up to 0.30 % by weight of Cu, up to 0.50 % by weight of Mo, up to 3.00 % by weight of Ni, up to 0.05 % by weight of Nb, up to 0.10 % by weight of V, up to 0.02 % by weight of N, up to 0.04 % by weight of P and up to 0.025 % by weight of S, the remainder being iron and impurities resulting from smelting, the % Nb + % Ti + % V being less than or equal to 0.20 % by weight and (% Al + % Ti + % Zr) · % N being greater than or equal to 0.005 % by weight,
 - the deposited material consisting of 0.001 to 0.1 % by weight of C, 0.001 to 2.0 % by weight of Si, 0.01 to 5.0 % by weight of Mn, 0.5 to 40.0 % by weight of Cr, 35.0 to 80.0 % by weight of Ni, 7.0 to 30.0 % by weight of Mo, up to 5.0 % by weight of Cu, up to 1.0 % by weight of Ti, up to 1.0 % by weight of Nb, up to 0.04 % by weight of P, up to 5.0 % by weight of W and up to 0.025 % by weight of S, the remainder being iron and impurities resulting from smelting, and

- the materials being brought, after cladding, to a temperature of between 1000 and 1150 °C and subsequently quenched to a temperature of between 700 and 450 °C, preferably between 620 and 550 °C, at a cooling rate of between 10 °C/s and 1 °C/s and then being cooled in still air at a cooling rate of between 15 °C/min and 5 °C/min. 5
- 2. Process according to Claim 1, characterized in that the materials are at a temperature of between 1000 and 1060 °C after the roll-bonding. 10
- 3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the materials are quenched to a temperature of between 620 and 550 °C at a cooling rate of between 7 °C/s and 3 °C/s. 15
- 4. Process according to one of Claims 1, 2 or 3, characterized in that the cooling takes place in still air at a cooling rate of about 10 °C/min. 20
- les matériaux, après le placage, sont portés à une température de 1.000 à 1.150 °C, puis refroidis jusqu'à une température de 700 à 450 °C, de préférence de 620 à 550 °C, à une vitesse de 10 °C/sec. à 1 °C/sec., puis finalement refroidis dans l'air au repos à une vitesse de 15 °C/min. à 5 °C/min.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les matériaux, après le placage par laminage, sont à une température de 1.000 à 1.060 °C. 10
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les matériaux sont refroidis rapidement à une température de 620 à 550 °C à une vitesse de 7 °C/sec. à 3 °C/sec. 15
- 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le refroidissement dans l'air au repos est réalisé à une vitesse d'environ 10 °C/min. 20

Revendications

- 1. Procédé pour la fabrication d'un corps moulé plaqué, en particulier plaqué par laminage, et qui consiste en un matériau de base et au moins un matériau de placage fortement allié, ne rouillant pas, selon lequel : 25
 - le matériau de base contient jusqu'à 0,25 % en poids de C, de 0,10 à 1,5 % en poids de Si, 0,50 à 1,70 % en poids de Mn, jusqu'à 1,00 % en poids de Cr, jusqu'à 0,30 % en poids de Cu, jusqu'à 0,50 % en poids de Mo, jusqu'à 3,00 % en poids de Ni, jusqu'à 0,05 % en poids de Nb, jusqu'à 0,10 % en poids de V, jusqu'à 0,02 % en poids de N, jusqu'à 0,04 % en poids de P, jusqu'à 0,025 % en poids de S, le solde consistant en fer et impuretés provenant de la fusion, sous réserve que Nb % + Ti % + V % est inférieur à 0,20 % en poids, et (Al % + Ti % + Zr %) • N % est supérieur à 0,005 % en poids, 30
 - le matériau de placage consiste en 0,001 à 0,1 % en poids de C, 0,001 à 2,0 % en poids de Si, 0,01 à 5,0 % en poids de Mn, 0,5 à 40,0 % en poids de Cr, 35,0 à 80,0 % en poids de Ni, 7,0 à 30,0 % en poids de Mo, jusqu'à 5,0 % en poids de Cu, jusqu'à 1,0 % en poids de Ti, jusqu'à 1,0 % en poids de Nb, jusqu'à 0,04 % en poids de P, jusqu'à 5,0 % en poids de W, jusqu'à 0,025 % en poids de S, le solde consistant en fer et impuretés provenant de la fusion, et 40