

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 558 915 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93101162.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 19/05**

(22) Anmeldetag: **27.01.93**

(30) Priorität: **06.02.92 DE 4203328**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.09.93 Patentblatt 93/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(71) Anmelder: **Krupp VDM GmbH**
Plettenberger Strasse 2
D-58791 Werdohl(DE)

(72) Erfinder: **Köhler, Michael, Dr. Ing.**
Oestricher Strasse 173
W-5860 Iserlohn(DE)
Erfinder: **Heubner, Ulrich, Dr. Ing.**
Borgheller Strasse 28
W-5980 Werdohl(DE)

(74) Vertreter: **Patentanwaltsbüro Cohausz &
Florack**
Schumannstrasse 97
D-40237 Düsseldorf (DE)

(54) **Austenitische Nickel-Legierung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit hoher Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion, gegen Spalt-, Lochfraß- und Spannungsrißkorrosion sowie interkristalline Korrosion, bestehend aus (in % Massengehalt):

Kohlenstoff:	bis 0,01 %
Silizium:	bis 0,05 %
Mangan:	bis 0,50 %
Phosphor:	bis 0,020 %
Schwefel:	bis 0,010 %
Chrom:	14,0 bis 18,0 %
Molybdän:	14,0 bis 18,0 %
Kobalt:	bis 2,0 %
Wolfram:	bis 0,5 %
Calcium:	0,001 bis 0,010 %
Magnesium:	0,001 bis 0,020 %
Aluminium:	0,05 bis 0,30 %
Stickstoff:	bis 0,02 %
Eisen:	bis 3,0 %
Kupfer:	bis 0,5 %
Titan:	bis 0,01 %

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an (Kohlenstoff + Silizium + Titan) auf maximal 0,05 % beschränkt, und die Summe der Elemente (Calcium + Magnesium + Aluminium) in den Grenzen 0,055 bis 0,33 % eingestellt ist.

Diese Ni-Legierung eignet sich insbesondere als Werkstoff zur Herstellung von Stromrollen für elektrolytische Bandverzinkungsanlagen und zur Herstellung von Absorberkomponenten für die Reinigung und Entschwefelung von Rauchgasen.

EP 0 558 915 A2

Die Erfindung betrifft eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit hoher Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion, gegen Spalt-, Lochfraß- und Spannungsrißkorrosion sowie gegen interkristalline Korrosion, und ihre Verwendung für in korrosiven Medien eingesetzte Bauteile.

Austenitische Werkstoffe, die eine gute Beständigkeit gegenüber allgemeiner Korrosion sowohl in oxidierenden als auch reduzierenden Medien und zugleich auch gegenüber Lokalkorrosion besitzen, weisen in der Regel erhöhte Chrom- und Molybdängehalte auf. Dabei ist bekannt, daß Molybdän im Hinblick auf die Beständigkeit gegen Lokalkorrosion einen stärkeren Einfluß ausübt als Chrom. Dies kommt bei der Berechnung der Wirksumme $W = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo}$ zum Ausdruck, einer Größe, die als Maß die von der Legierungszusammensetzung her zu erwartende Lokalkorrosionsbeständigkeit beschreibt. Häufig wird auch das Legierungselement Stickstoff mit einem Faktor von 30 in die Berechnung der Wirksumme mit einbezogen, da ihm ebenfalls ein positiver Einfluß auf die Lokalkorrosionsbeständigkeit zugeschrieben wird. Höhere Gehalte an Chrom und Molybdän beeinträchtigen jedoch die Gefügestabilität der Werkstoffe und wirken sich damit nachteilig auf das Verarbeitungsverhalten (Warmumformung, Schweißen etc.) aus. Eine Möglichkeit, die Gefügestabilität zu verbessern, kann durch das Zulegieren von Stickstoff erreicht werden, jedoch sind dieser Maßnahme durch die begrenzte Löslichkeit von Stickstoff in austenitischen Werkstoffen Grenzen gesetzt. Darüber hinaus kann es zur Ausscheidung von Chromnitriden kommen, die die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen. Höchste Legierungsgehalte an Chrom und Molybdän können nur dann in den Werkstoffen eingestellt werden, wenn parallel der Nickelgehalt angehoben wird. Aufgrund der geringeren Kohlenstofflöslichkeit in Nickelbasiswerkstoffen gegenüber Stählen steigt jedoch die Kohlenstoffaktivität in Nickelbasiswerkstoffen vergleichsweise stärker an. Um eine gute Korrosionsbeständigkeit zu erzielen, insbesondere um die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion zu reduzieren, ist es nach dem Stand der Technik erforderlich, die bekannte Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung NiMo16CrTi (Werkstoff Hr. 2.4610 gemäß Stahl-Eisen-Liste des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; Verlag Stahleisen mbH, 7. Auflage, 1981 entsprechend dem US-Werkstoff UNS N06455) mit Titan zu stabilisieren. Darüber hinaus wird ein Zusatz an Vanadium, beispielsweise als Stabilisierungselement für die bekannten Nickelbasiswerkstoffe NiMo16Cr15 (Werkstoff Hr. 2.4819, entsprechend UNS N10276) sowie NiCr21Mo14W (Werkstoff Nr. 2.4602, entsprechend UNS N06022) gefordert. Der Werkstoff NiCr22Mo9Nb (Werkstoff Nr. 2.4856, entsprechend UNS N06625) wird durch einen Zusatz von Niob stabilisiert. Die Höhe der zulegierten Gehalte dieser Stabilisierungselemente beträgt üblicherweise das 10- bis 20fache des Kohlenstoffgehaltes, geht aber auch beim Werkstoff NiCr22Mo9Nb bis zum 50- bis 100fachen. Die Stabilisierung (Abbinden des Kohlenstoffes) garantiert die bessere Korrosionsbeständigkeit geschweißter Komponenten ohne zusätzliche Wärmebehandlung.

Dem Werkstoff NiMo16CrTi werden üblicherweise 0,25 - 0,5 % Titan zulegiert. Nach Untersuchungen von R. W. Kirchner und F. G. Hodge (Werkstoffe und Korrosion, Vol. 24, 1973, 1042-1049) bindet das Titan neben dem Kohlenstoff über die Bildung von Nitriden auch Stickstoff ab. Durch diese Wirkung soll das Titan die Sensibilisierungsneigung des Werkstoffs reduzieren und so die Weiterverarbeitung, z.B. das Schweißen, erleichtern. Nachteilig ist jedoch, daß die entstehenden Titanitride verstreut im Werkstoffgefüge vorliegen und insbesondere bei größeren Abmessungen in Form von wolkenförmigen Ansammlungen örtlich stärker konzentriert sein können. Dies hat dann entsprechende Ungleichmäßigkeiten des Werkstoffes zur Folge, welche sich bei stärkerer Korrosions- und Erosionsbeanspruchung in örtlich ungleichmäßigem Abtrag äußern können. Der Werkstoff verliert dadurch die in vielen Prozeßabläufen erwünschte glattwandige Oberfläche, die unbedingt benötigt wird, um Anbackungen zu vermeiden, z.B. die Ablagerung von Gips in Absorbern für die Rauchgasentschwefelung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine korrosionsbeständige und schweißbare Nickel-Legierung zu schaffen, bei der örtlich ungleichmäßige Korrosionsabträge vermieden werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung, bestehend aus (in % Massengehalt):

50

55

5

10

15

Kohlenstoff:	bis 0,01 %
Silizium:	bis 0,05 %
Mangan:	bis 0,50 %
Phosphor:	bis 0,020 %
Schwefel:	bis 0,010 %
Chrom:	14,0 bis 18,0 %
Molybdän:	14,0 bis 18,0 %
Kobalt:	bis 2,0 %
Wolfram:	bis 0,5 %
Calcium:	0,001 bis 0,010 %
Magnesium:	0,001 bis 0,020 %
Aluminium:	0,05 bis 0,30 %
Stickstoff:	bis 0,02 %
Eisen:	bis 3,0 %
Kupfer:	bis 0,5 %
Titan:	bis 0,01 %

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an (Kohlenstoff + Silizium + Titan) auf maximal 0,05 % beschränkt, und die Summe der Elemente (Calcium + Magnesium + Aluminium) in den Grenzen 0,055 bis 0,33 % eingestellt ist.

Die erfindungsgemäße Nickel-Legierung zeichnet sich durch gute Schweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Beim Einsatz dieser Nickel-Legierung für Gegenstände, die in korrosiven Medien eingesetzt werden, treten örtlich ungleichmäßige Korrosionsabträge nicht auf.

Die erfindungsgemäße Nickel-Legierung eignet sich daher besonders als Werkstoff für Konstruktionsteile in elektrolytischen Behandlungsanlagen zur Oberflächenveredelung von Metallbändern, insbesondere als Werkstoff zur Herstellung von Transportrollen und Stromrollen für elektrolytische Bandverzinkungsanlagen, bei denen es auf eine absolut glatte Oberfläche der Rollen im Hinblick auf die Qualität des zu behandelnden Metallbandes ankommt. Beim Einsatz von Rollen, die aus dem bekannten Werkstoff 2.4610 gefertigt worden waren, hat sich gezeigt, daß in Metallband-Behandlungsanlagen eine ungleiche Erosionskorrosion sowie abtragende Korrosion auf der Oberfläche der Rollen einsetzte, wodurch sich die Standzeit der Rollen verringerte. Gleichzeitig übertrug sich die Oberflächenbeschädigung der Rollen auf die Oberflächen der zu behandelnden Metallbänder und führte so zu einer starken Beeinträchtigung der Produktqualität, z.B. die eines verzinkten Metallbandes. Beim Einsatz von Rollen, gefertigt aus der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung, trat dieser Fehler nicht auf. Die Rollen zeigten im Einsatz eine bisher nicht bekannte Standzeit, die 5 bis 10fach höher lag als bei Rollen aus der bekannten Legierung 2.4610.

Wegen ihrer hervorragenden Oberflächenqualität bei Einsatz in korrosiven Medien eignet sich die erfindungsgemäße Nickel-Legierung weiterhin als Werkstoff zur Handhabung chemischer Prozeßmedien, wie Eisen-III- und Kupfer-II-Chlorid enthaltende Lösungen sowie heiße verunreinigte Mineralsäuren, Ameisen- und Essigsäure, mit guter Beständigkeit gegenüber feuchtem Chlorgas, Hypochlorit und Chlorid-oxidlösungen.

Die erfindungsgemäße Nickel-Legierung wird ferner bevorzugt verwendet als Werkstoff zur Herstellung von Absorberkomponenten für die Reinigung und die Entschwefelung von Rauchgasen.

Die erfindungsgemäße Nickel-Legierung ist auch ein geeigneter Werkstoff zur Herstellung von Beizbadbehältern und zugehörigen Komponenten sowie von Anlagen zur Regenerierung von Beizmedien.

Bei der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung ist die allgemeine Korrosionsbeständigkeit gegeben durch die Gehalte an Chrom und Molybdän, die jeweils 14 - 18 % betragen.

Durch die Begrenzung der Summe der Elemente (Kohlenstoff + Silizium + Titan) auf max. 0,05 % wird die Ausscheidungsgeschwindigkeit von intermetallischen Phasen, z.B. der molybdän- und chromreichen sogenannten μ -Phase reduziert. Gleichzeitig werden auch Ausscheidungen von molybdänreichen M_6C -Karbiden sowie Titankarbiden, Titannitriden und Titankarbonitriden unterdrückt, die bei der bekannten Legierung 2.4610 beobachtet werden und beim Einsatz zur Oberflächenbeschädigung in oxidierenden und reduzierenden Medien führen.

Der Stickstoffgehalt darf zur Vermeidung der Titannitride und Titankarbonitride einen Wert von 0,02 % nicht überschreiten. Die Elemente Calcium, Magnesium und Aluminium in den vorgegebenen Gehalten desoxidieren und verbessern die Warmformgebungseigenschaften des erfindungsgemäßen Werkstoffs.

Die Elemente Kobalt, Wolfram, Mangan, Eisen und Kupfer beeinflussen in den angegebenen Höchstgrenzen nicht die guten Werkstoffeigenschaften der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung. Diese Elemente

können bei der Erschmelzung über den Schrott eingebracht werden.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Nickel-Legierung anhand von Versuchsergebnissen näher erläutert:

Tabelle 1 zeigt die Analysen von 5 betrieblich hergestellten 4,5 to-Schmelzen der erfindungsgemäßen Legierung (Legierungen A bis E) im Vergleich zu einer Legierung entsprechend dem Werkstoff NiMo16Cr16Ti (Werkstoff Nr. 2.4610).

Die Chargen wurden durch Schmelzen im Elektrolichtbogenofen mit anschließender Vakuumdesoxidationsbehandlung sowie durch zusätzliches Umschmelzen in einer Elektroschlackeumschmelz-Anlage hergestellt. Über die üblichen Warmformgebungsverfahren wurden Hohlkörper der Abmessung: Außendurchmesser 490 mm, Innendurchmesser 290 mm, Länge 3200 mm geschmiedet. Die Schmiedeteile wurden anschließend lösungsgeglüht und in Wasser abgeschreckt. Bei der Fertigung der Schmiedeteile konnte gezeigt werden, daß die Warmumformbarkeit durch die legierungstechnischen Maßnahmen bei der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung nicht nur erhalten, sondern sogar verbessert werden konnte, denn durch das Zulegieren von Aluminium, Magnesium und Calcium im vorgegebenen Bereich zeigte sich deutlich, daß die Anfälligkeit für die Kantenrißbildung im Vergleich zu Rollen aus der Legierung 2.4610 reduziert war.

Rollen, gefertigt aus der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung, wiesen unter den Korrosionsbedingungen von Elektrolyten in Bandverzinkungsanlagen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit gegen Erosionskorrosion sowie gegen abtragende Korrosion auf und hatten eine 5 bis 10fach höhere Standzeit als Rollen aus der Legierung 2.4610.

Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung wurde im Vergleich zum Werkstoff NiMo16Cr16Ti (2.4610 bzw. UNS NO6455) in 50 %iger Schwefelsäure mit einem Zusatz von 42 g/l $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ sowie in 10 % HCl jeweils kochend über 24 Stunden geprüft und der dabei ermittelte Massenverlust zu einer Korrosionsrate (mm/Jahr) umgerechnet.

Durch die oxidierende Wirkung des Eisen-III-Sulfates können dabei bevorzugt Ausscheidungen von M_6C Karbiden als auch von μ -Phase nachgewiesen werden. Die reduzierende Prüfung in HCl weist dagegen bevorzugt die an Molybdän verarmten Zonen in der Umgebung der Mohaltigen Ausscheidungen nach. Die Ergebnisse der Korrosionstests (siehe dazu Tabelle 2) zeigen, daß durch die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung die Korrosionsbeständigkeit nicht gegenüber der herkömmlichen Legierung 2.4610 beeinträchtigt wird, sowohl in Bezug auf die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion als auch auf die Beständigkeit gegen allgemeine abtragende Korrosion.

Durch diese Tests wurde festgestellt, daß bei der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung keine Ausscheidungen von M_6C -Karbiden sowie μ -Phase auftraten.

Zum Nachweis der Lokalkorrosionsbeständigkeit wurde die kritische Loch (CPT)- und Spaltkorrosionstemperatur (CCT) der erfindungsgemäßen Legierung A in diversen Medien überprüft.

a) In der Testlösung "Grüner Tod", bestehend aus 7 % H_2SO_4 , 3 Volumen-% HCl, 1 % CuCl_2 , 1 % $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, wobei die Proben je 5 °C Temperaturstufe für 24 Stunden gehalten wurden, betrug die kritische (CPT)-Temperatur 100 °C und die kritische (CCT)-Temperatur 90 °C.

Für WIG (Wolfram-Inert-Gas)-geschweißte Proben lag die (CPT)-Temperatur bei 95 °C.

Die kritische Temperatur ist der Temperaturwert, bei der erste Korrosionsangriffe zu beobachten sind.

Die gemessenen kritischen Temperaturen der erfindungsgemäßen Nickel-Legierung bedeuten eine exzellente Beständigkeit gegen Lochfraß- und Spaltkorrosion, sowohl im gekneteten (gleich dem warmumgeformten) als auch im geschweißten Zustand.

b) Beim Test in schwefelsaurer Lösung mit Chloridzusatz (H_2SO_4 , pH-Wert = 1; 7 % Chlorionen), in der die Proben bei 105 °C (siedend) für 21 Tage gehalten wurden, wurden keine Lochfraßkorrosions- und keine Spaltkorrosionsangriffe beobachtet.

Tabelle 1: Beispiele für die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierung im Vergleich zu dem mit dem Werkstoff NiMo16Cr16Ti vorgegebenen Stand der Technik. Alle Angaben in % Massegehalt.

Legierung	Cr	Mo	Fe	Ni	Si	Mn	Co	P	S	Cu	Ti	C	Ca	Mg	Al	N
NiMo16Cr16Ti*	14-18 15,9	14-17 15,8	< 3,0 0,20	Rest Rest	< 0,08 0,03	< 1,0 0,51	< 2,0 0,03	< 0,04 0,005	< 0,03 0,002	< 0,5 0,02	0,05- 0,70 0,38	< 0,015 0,005	-	-	-	-
Charge 2128 Legierung A	15,65	15,70	0,5	Rest	0,04	0,03	0,01	0,006	0,003	0,02	< 0,01	0,005	0,002	0,002	0,25	0,010
Charge 2134 Legierung B	15,65	15,70	0,5	Rest	0,03	0,03	0,01	0,007	0,003	0,02	< 0,01	0,004	0,002	0,002	0,17	0,010
Charge 2141 Legierung C	15,90	15,75	0,33	Rest	0,02	0,01	0,01	0,006	0,002	0,01	< 0,01	0,004	0,002	0,002	0,22	0,010
Charge 2142 Legierung D	15,50	15,70	0,32	Rest	0,03	0,01	0,01	0,007	0,003	0,01	< 0,01	0,006	0,002	0,002	0,23	0,015
Charge 2143 Legierung E	15,90	15,75	0,33	Rest	0,02	0,01	0,01	0,006	0,002	0,01	< 0,01	0,004	0,002	0,002	0,20	0,009
* Deutsche Werkstoff-Nr. 2.4610, UNS N06455	(Sollanalyse)															
+	" " (Istanalyse)															

Legierungen A bis E = erfindungsgemäß

Tabelle 2:

Prüfung des Korrosionsverhalten der erfindungsgemäßen Legierung im Vergleich zum Werkstoff NiMo16Cr16Ti (2.4610)

1. Prüfung auf Beständigkeit gegen interkristalline (IK)-Korrosion gemäß ASTM G 28 A
(50 % H₂SO₄ + 42 g/l Fe₂(SO₄)₃ x 9 H₂O)

Werkstoff nach Tab. 1	Massenverlust (Korrosionsrate)
NiMo16Cr16Ti ⁺	3,0 - 3,7 mm/Jahr
erfindungsgemäße Leg. A	3,3 mm/Jahr

2. Prüfung in 10 % HCl kochend über 24 h (abtragende Korrosion)

Werkstoff nach Tab. 1	Massenverlust (Korrosionsrate)
NiMo16Cr16Ti ⁺	5,0 - 5,8 mm/Jahr
erfindungsgemäße Leg. A	5,7 mm/Jahr

Patentansprüche

1. Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit hoher Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion, gegen Spalt-, Lochfraß- und Spannungsrißkorrosion sowie interkristalline Korrosion, bestehend aus (in % Massengehalt):

EP 0 558 915 A2

Kohlenstoff:	bis 0,01 %
Silizium:	bis 0,05 %
Mangan:	bis 0,50 %
Phosphor:	bis 0,020 %
Schwefel:	bis 0,010 %
Chrom:	14,0 bis 18,0 %
Molybdän:	14,0 bis 18,0 %
Kobalt:	bis 2,0 %
Wolfram:	bis 0,5 %
Calcium:	0,001 bis 0,010 %
Magnesium:	0,001 bis 0,020 %
Aluminium:	0,05 bis 0,30 %
Stickstoff:	bis 0,02 %
Eisen:	bis 3,0 %
Kupfer:	bis 0,5 %
Titan:	bis 0,01 %

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an (Kohlenstoff + Silizium + Titan) auf maximal 0,05 % beschränkt, und die Summe der Elemente (Calcium + Magnesium + Aluminium) in den Grenzen 0,055 bis 0,33 % eingestellt ist.

2. Verwendung einer austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff für Konstruktionsteile in elektrolytischen Behandlungsanlagen zur Oberflächenveredelung von Metallbädern.
3. Verwendung einer austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zur Herstellung von Transportrollen und Stromrollen für elektrolytische Bandverzinkungsanlagen.
4. Verwendung einer austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zur Handhabung chemischer Prozeßmedien wie Eisen-III- und Kupfer-II-Chlorid enthaltende Lösungen sowie heiße verunreinigte Mineralsäuren, Ameisen- und Essigsäure, mit guter Beständigkeit gegenüber feuchtem Chlorgas, Hypochlorit und Chloridoxidlösungen.
5. Verwendung einer austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zur Herstellung von Absorberkomponenten für die Reinigung und die Entschwefelung von Rauchgasen.
6. Verwendung einer austenitischen Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zur Herstellung von Beizbadbehältern und zugehörigen Komponenten sowie von Anlagen zur Regenerierung von Beizbädern.