

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 818 552 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.11.2004 Patentblatt 2004/48

(51) Int Cl.7: **C22C 38/44**, C22C 38/46,
C22C 38/48, C22C 38/00

(21) Anmeldenummer: **97111887.2**

(22) Anmeldetag: **12.07.1997**

(54) **Rostfreie ferritisch-austenitische Gussstahllegierung**

Ferritic-austenitic stainless steel casting alloy

Alliage de coulée en acier inoxydable du type ferritique-austénitique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **13.07.1996 DE 19628350**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(73) Patentinhaber: **Schmidt + Clemens GmbH + Co.**
51789 Lindlar (DE)

(72) Erfinder:
• **Kleemann, Willi**
69509 Moerlenbach (DE)
• **Hoffmann, Benno**
51766 Engelskirchen (DE)

(74) Vertreter: **König, Reimar, Dr.-Ing. et al**
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Lohengrinstrasse 11
40549 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 220 141 **EP-A- 0 534 864**
EP-A- 0 545 753 **WO-A-95/00674**
DE-A- 2 721 998 **US-A- 4 715 908**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 007**
(C-0794), 9.Januar 1991 & JP 02 258956 A
(SUMITOMO METAL IND.LTD.), 19.Oktober 1990,

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 0 818 552 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Gegenständen aus einer rostfreien ferritisch-austenitischen Chrom-Nickel-Stahllegierung mit geringen Mengen aufeinander abgestimmter Gehalte weiterer Legierungsmittel, Ein Gefüge, das zu 50 Vol.-% aus Deltaferrit als Grundgefüge mit feinverteiltem Austenit als Rest besteht, verleiht den Duplex-Stahllegierungen eine gute Korrosionsbeständigkeit und hohe Festigkeit.

[0002] Duplex-Legierungen dieser Art sind an sich bekannt. So beschreibt die europäische Patentschrift 0 220 141 eine rostfreie, hoch-stickstoffhaltige Duplex-Knetlegierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Gefügestabilität, die höchstens 0,05 % Kohlenstoff, 23 bis 27 % Chrom, 5,5 bis 9 % Nickel, 0,25 bis 0,40 % Stickstoff, höchstens 0,8 % Silizium, höchstens 1,2 % Mangan, 3,5 bis 4,9 % Molybdän, höchstens 0,5 % Kupfer, höchstens 0,5 % Wolfram, höchstens 0,010 % Schwefel, bis 0,5 % Vanadium und bis 0,18 % Cer, Rest einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen Eisen enthält; deren Gehalte an Legierungselementen innerhalb der angegebenen Gehaltsgrenzen in bestimmter Weise aufeinander abgestimmt sind. Diese Legierung erfordert ein Lösungsglühen bei etwa 1075°C, um das Gefüge auf einen Ferritanteil von 30 bis 55% einzustellen; sie eignet sich im lösungsgeglühten, kaltverformten und auch geschweißten Zustand insbesondere für eine Verwendung in chloridischer Umgebung.

[0003] Des weiteren ist aus der europäischen Patentschrift 0 156 778 eine korrosionsbeständige, rostfreie ferritisch-austenitische Duplex-Stahllegierung bekannt.

[0004] Diese Stahllegierungen haben sich wegen ihrer hohen Festigkeit und ihrer Beständigkeit gegen Lochfraß bzw. lokale Korrosion in Anwesenheit von Chloriden in der Praxis durchgesetzt; infolge ihrer Korrosionsbeständigkeit vermögen sie höherlegierte und demgemäß teurere Stahllegierungen zu ersetzen. Gleichwohl sind sie mit Nachteilen behaftet; denn ihre Korrosionsbeständigkeit ist im Vergleich zu gekneteten Stählen nur mäßig, weil es beim Erstarren zu einer Mikrosteigerung insbesondere von Molybdän und Chrom kommt, die von einer Verarmung an Molybdän und Chrom begleitet ist. Die molybdän- und chromverarmten Zonen des Gefüges sind naturgemäß von weniger Korrosionsbeständigkeit und erlauben daher den Beginn einer lokalen Korrosion und deren vergleichsweise leichte Ausbreitung.

[0005] Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, die Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit dieser Art von Gußstahllegierungen weiter zu verbessern.

[0006] Zur Lösung dieses Problems schlägt die Erfindung die Verwendung gemäß Anspruch 1 vor.

[0007] Der erfindungsgemäß zu verwendende Stahl enthält vorzugsweise mindestens 0,1 % besser noch mindestens 0,2% Wolfram, Vanadium, Niob und Tantal einzeln oder nebeneinander. Der Wolframgehalt kann auch über 0,5% liegen, beispielsweise bei 0,55% oder auch bei 0,6%. Des weiteren kann der Gesamtgehalt an Wolfram und Tantal bei 0,05 bis 0,80% liegen.

[0008] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen des näheren ertäutert.

[0009] Um die Erfindung gemäß Anspruch 1 für eine kobaltfreie Basislegierung mit einer nominellen Zusammensetzung von bis 0,030% Kohlenstoff, bis 0,30% Silizium, bis 0,40% Mangan, 6,5 bis 8,5% Nickel, 0,25 bis 0,30% Stickstoff, 24,5 bis 26,5% Chrom, 4,0 bis 4,5% Molybdän, bis 1,0% Wolfram, bis 0,20% Vanadium, bis 0,3% Niob, 0,15 bis 0,3% Vanadium und Niob, bis 0,31% Tantal, bis 0,015% Phosphor, bis 0,005% Schwefel, Rest Eisen zu veranschaulichen, wurden im Rahmen einer weiteren Versuchsreihe zwei Schmelzen 1 und 2 mit der Zusammensetzung nach Tabelle 1 als Beispiel für eine Vanadium, Niob und Tantal enthaltende Gußstahllegierung (25,0 Cr- 4,25 Mo-7,4 Ni-0,28 N-Fe), jedoch mit niedrigem Chromgehalt hergestellt.

Tabelle 1

| Legierung (%) | 1 | 2 |
|---------------|-------|-------|
| C | 0,026 | 0,016 |
| Si | 0,10 | 0,14 |
| Mn | 0,15 | 0,08 |
| Ni | 7,60 | 7,43 |
| N | 0,282 | 0,267 |
| P | 0,010 | 0,011 |
| S | 0,005 | 0,005 |
| Cr | 25,23 | 24,93 |
| Mo | 4,24 | 4,29 |
| W | 0,070 | 0,07 |

EP 0 818 552 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

| Legierung (%) | 1 | 2 |
|---------------|-------|------|
| V | 0,015 | 0,02 |
| Nb | 0,27 | 0,26 |
| Ta | 0,02 | 0,31 |
| Fe | Rest | Rest |

[0010] Die nachfolgende Tabelle II gibt die kritische Lochfraß-Temperaturgrenze der Versuchsteillegierungen 1 und 2 bei dem oben geschilderten Versuch nach ASTM G 48-76 wieder. Die dabei ermittelten kritischen Temperaturen (T_k) liegen im Vergleich zu handelsüblichen Gußstahllegierungen wesentlich höher; sie sind den jeweiligen PREN-Werten der einzelnen Legierungen gegenübergestellt.

Tabelle II

| Legierung | 1 | 2 |
|------------|------|------|
| PREN | 43,7 | 43,3 |
| T_k (°C) | 80 | 85 |

[0011] Das Diagramm der Figur 1 zeigt die gemessenen kritischen Temperaturen in Abhängigkeit von den PREN-Werten herkömmlicher Gußstahllegierungen und der erfindungsgemäßen Gußstahllegierungen 1 und 2. Dabei zeigt sich, daß die kritischen Temperaturen der erfindungsgemäßen Versuchsteillegierungen nicht der üblichen Abhängigkeit $T_k = f$ (PREN) herkömmlicher rostfreier ferritisch-austenitischer Gußstahllegierungen:

$$T_k \text{ (°C)} = 2,397 \cdot \text{PREN} - 54,37$$

folgen.

[0012] Die in der Standardlösung nach einer Versuchszeit von 72 Stunden ermittelten Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Legierungen mit ihren sorgfältig aufeinander abgestimmten Gehalten an Vanadium, Niob und Tantal einerseits sowie Kohlenstoff und Stickstoff andererseits für den Fall einer 25Cr-4,3Mo-0,28N-Legierung bei einem PREN-Wert von etwa 44% eine merklich bessere Korrosionsbeständigkeit besitzen; dies ergibt sich aus dem Diagramm der Fig. 2.

[0013] Die Zusammensetzungen der dem Diagramm der Figur 1 zugrundeliegenden herkömmlichen gegossenen bzw. gekneteten Legierungen A bis E ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle III.

Tabelle III

| Legierung (%) | A | B | C | D | E |
|---------------|-------|-------|-------|------|------|
| C | 0,03 | 0,03 | 0,03 | -- | -- |
| Si | 0,35 | 0,31 | 0,20 | -- | -- |
| Mn | 0,75 | 0,54 | 0,80 | -- | -- |
| P | 0,019 | 0,031 | 0,012 | -- | -- |
| S | 0,005 | 0,011 | 0,002 | -- | -- |
| Cr | 25,5 | 27,2 | 27,4 | 25,0 | 27 |
| Mo | 4,1 | 3,1 | 3,1 | 3,0 | 3,1 |
| Ni | 7,0 | 8,3 | 8,0 | 5,5 | 8 |
| Cu | 0,24 | 2,71 | 2,51 | 1,7 | 1,0 |
| V | -- | -- | -- | -- | -- |
| W | -- | -- | -- | -- | -- |
| N | 0,27 | 0,23 | 0,24 | 0,18 | 0,22 |
| Nb | -- | -- | -- | -- | -- |
| Ta | -- | -- | -- | -- | -- |
| Fe | Rest | Rest | Rest | Rest | Rest |

[0014] Die Festigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Legierungen 1 und 2 ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle IV.

Tabelle IV

| Legierung | 0,2-Streckgrenze (MPa) | 1,0-Streckgrenze (MPa) | Zugfestigkeit (MPa) | Dehnung (%) | Einschn. (%) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|------------------------|----------------|-----------------|
| 1 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 2 | 565 | 659 | 746 | 7 | 19 |

Patentansprüche

1. Verwendung von Gegenständen aus einer rostfreien ferritisch-austenitischen Stahllegierung mit hoher Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit, insbesondere Lochfraßbeständigkeit mit

| | |
|----------------|-------------------|
| bis 0,030% | Kohlenstoff |
| bis 0,30% | Silizium |
| bis 0,40% | Mangan |
| 6 bis 8,5% | Nickel |
| bis 0,30% | Kobalt |
| 0,25 bis 0,30% | Stickstoff |
| 24,5 bis 26,5% | Chrom |
| 4,0 bis 4,5% | Molybdän |
| bis 1,0% | Wolfram |
| bis 0,20% | Vanadium |
| bis 0,3% | Niob |
| 0,15 bis 0,30 | Vanadium und Niob |
| bis 0,31% | Tantal |
| bis 0,015% | Phosphor |
| bis 0,005% | Schwefel, |

Rest einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen Eisen, deren Gehalte an Vanadium, Niob, Tantal, Kohlenstoff und Stickstoff der Bedingung

$$[(\%V) + (\%Nb) + (\%Ta)]/[(\%C) + (\%N)] = 0,5 \text{ bis } 1,0$$

genügen, im gegossenen Zustand.

2. Verwendung von Gegenständen nach Anspruch 1 mit mindestens 0,1% Wolfram, Vanadium, Niob und Tantal einzeln oder nebeneinander im gegossenen Zustand.
3. Verwendung von Gegenständen nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Gesamtgehalt an Wolfram und Titan von 0,05 bis 0,80%.
4. Verwendung von Gegenständen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Gesamtgehalt an Vanadium und Niob von 0,15 bis 30%.
5. Verwendung von Gegenständen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die bei guter Zähigkeit einer hohen Festigkeit

und Korrosionsbeständigkeit, insbesondere Lochfraßbeständigkeit in chloridischen Medien bedürfen.

Claims

1. Use of articles made of ferritic-austenitic stainless steel alloy of high strength and high resistance to corrosion, and particularly resistance to pitting corrosion, having

| | |
|---------------|----------------------|
| up to 0.03% | carbon |
| up to 0.3% | silicon |
| up to 0.4% | manganese |
| 6.5 to 8.5% | nickel |
| 0.25 to 0.3% | nitrogen |
| 24.5 to 26.5% | chromium |
| 4 to 4.5% | molybdenum |
| up to 1% | tungsten |
| up to 0.2% | vanadium |
| up to 0.3% | niobium |
| 0.15 to 0.3% | vanadium and niobium |
| up to 0.31% | tantalum |
| up to 0.015% | phosphorus |
| up to 0.005% | sulphur |

the remainder, including production-related impurities, being iron, the vanadium, niobium, tantalum, carbon and nitrogen contents of said alloy meeting the condition

$$[(\%V) + (\%Nb) + (\%Ta)] / [(\%C) + (\%N)] = 0.5 \text{ to } 1,$$

in the cast state.

2. Use of articles according to claim 1 having at least 0.1% tungsten, vanadium, niobium and tantalum, singly or together, in the cast state.
3. Use of articles according to claim 1 or 2 having a total tungsten and titanium content of 0.05 to 0.8%.
4. Use of articles according to any of claims 1 to 3 having a total vanadium and niobium content of 0.15 to 30%.
5. Use of articles according to one of claims 1 to 4 which, with good toughness, require high strength and high resistance to corrosion, and particularly resistance to pitting corrosion in chloridic media.

Revendications

1. Utilisation d'objets composés d'un alliage inoxydable ferritique-austénitique présentant une grande stabilité et une grande résistance à la corrosion, en particulier une grande résistance contre les piqûres de corrosion, comportant

| | |
|-----------------|--------------|
| jusqu'à 0,030 % | de carbone |
| jusqu'à 0,30 % | de silicium |
| jusqu'à 0,40 % | de manganèse |
| 6,5 à 8,5 % | de nickel |
| 0,25 à 0,30 % | d'azote |
| 24,5 à 26,5 % | de chrome |
| 4,0 à 4,5 % | de molybdène |
| jusqu'à 1,0 % | de tungstène |

EP 0 818 552 B1

(suite)

| | |
|-----------------|---------------------------|
| jusqu'à 0,20 % | de vanadium |
| Jusqu'à 0,3 % | de niobium |
| 0,15 à 0,3 % | de vanadium et de niobium |
| jusqu'à 0,31 % | de tantale |
| jusqu'à 0,015 % | de phosphore |
| jusqu'à 0,005 % | de soufre, |

le reste étant du fer comportant des impuretés, conditionnées par la fusion, les teneurs en vanadium, niobium, tantale, carbone et azote répondant à la condition

$$[(\% V + (\% Nb) + (\% Ta)) / ((\% C) + (\% N))] = 0,5 \text{ à } 1,0,$$

à l'état fondu.

2. Utilisation d'objets selon la revendication 1 comportant au moins 0,1 % de tungstène, de vanadium, de niobium et de tantale, seuls ou les uns avec les autres, à l'état fondu.
3. Utilisation d'objets selon la revendication 1 ou 2, comportant une teneur totale en tungstène et titane comprise entre 0,05 et 0,80 %.
4. Utilisation d'objets selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, présentant une teneur totale en vanadium et niobium comprise entre 0,15 et 30 %.
5. Utilisation d'objets selon l'une des revendications 1 à 4, qui exigent, pour une bonne ténacité, une stabilité et une résistance à la corrosion élevées, en particulier une résistance contre les piqûres de corrosion dans des milieux chlorés.

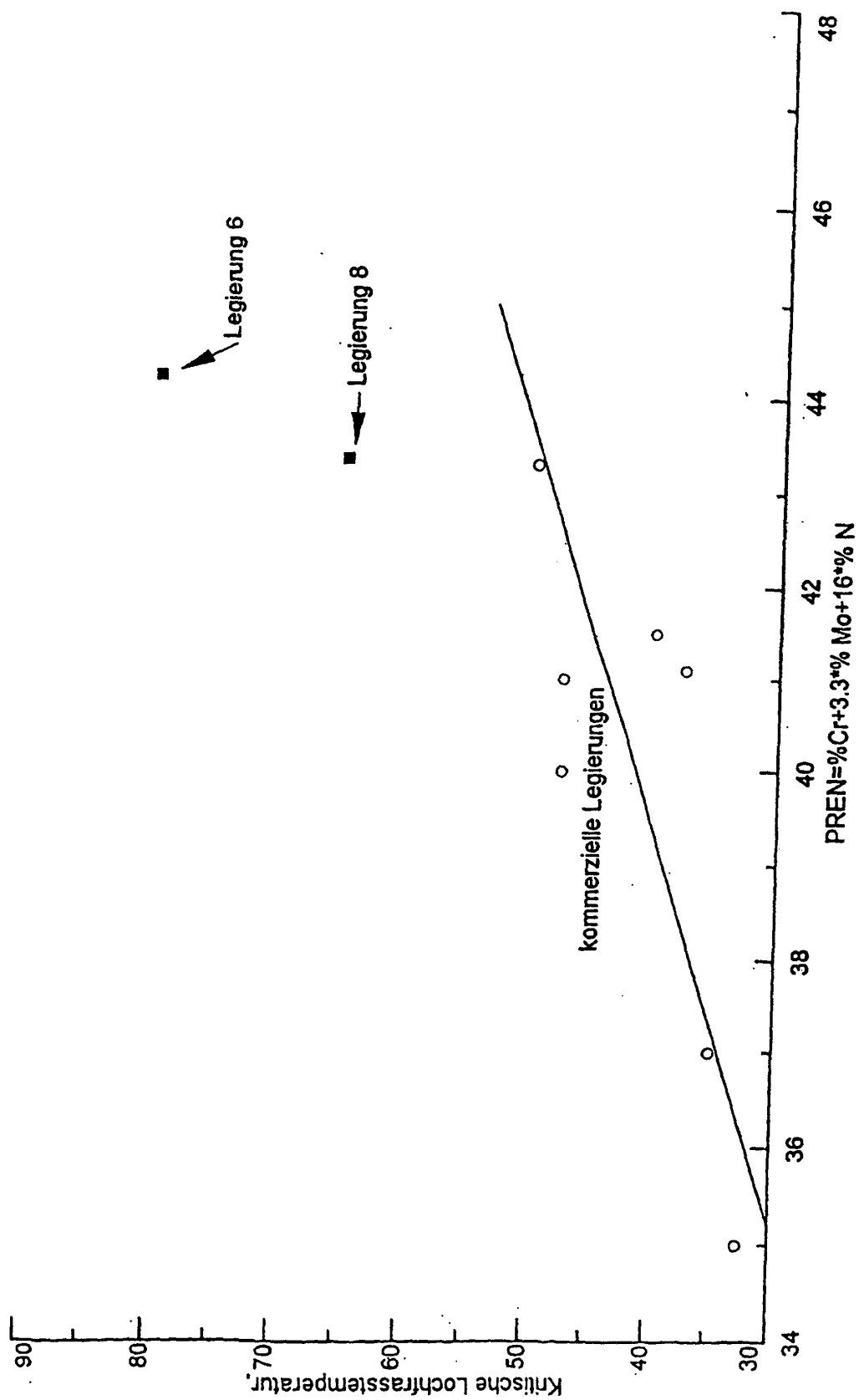


Fig. 1