

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 317 864 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.03.92**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 38/40**, C22C 38/44,
C22C 30/00

21 Anmeldenummer: **88118958.3**

22 Anmeldetag: **14.11.88**

54 **Verwendung einer chromhaltigen Legierung.**

30 Priorität: **25.11.87 DE 3739903**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.03.92 Patentblatt 92/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

56 Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 135 321	EP-A- 0 200 862
GB-A- 1 135 906	US-A- 28 772
US-A- 3 129 120	US-A- 3 171 738
US-A- 3 486 885	US-A- 3 645 725
US-A- 4 405 389	

**Handbook of Stainless Steels, Pecker &
Bernstein, 1977, McGraw Hill;**

**Lexikon Der Begriffe und Bezeichnungen in
der Eisen und Stahlindustrie mit Definitio-
nen und Erklärungen, 1974**

73 Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Horn, Elmar-Manfred, Dr.**
Hebbelstrasse 7
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Diekmann, Helmut**
Bienenhof 4
W-5068 Odenthal(DE)

EP 0 317 864 B1

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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Legierungen mit den Massenanteilen

35,5-69 % Eisen,
 5 27 -32 % Chrom,
 10 -25 % Nickel,
 0 - 4,5 % Molybdän,
 $\leq 1,05\%$ Silicium,
 $\leq 10\%$ Mangan und
 10 $\leq 0,5\%$ Stickstoff,

sowie den üblichen Begleitelementen, wie Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Kobalt, Aluminium, Vanadin, Titan, Tantal und/oder Niob, die ein austenitischferritisches Gefüge mit einem Ferritflächenanteil oberhalb von 10% aufweisen, als Werkstoff für Gegenstände, die gegen Salpetersäure bis zu einer Konzentration von etwa 75 Gew.-% im Temperaturbereich vom Schmelzpunkt der Salpetersäure bis zu
 15 150 ° C beständig sind.

Die genannte Legierung ist vor allem durch ihren hohen Gehalt an Chrom ausgezeichnet, der 27-32 % beträgt. Der Gehalt an Nickel beträgt 10-25 %, bevorzugt 10-20 %. Die Legierung kann weiterhin Molybdängehalte bis zu 4,5 %, bevorzugt bis zu 3 % aufweisen. Neben den oben bereits genannten Begleitelementen können die erfindungsgemäß einsetzbaren Legierungen auch mit Mangan bis zu 10 %, bevorzugt bis zu 6 %, Stickstoff bis zu 0,5 %, bevorzugt bis zu 0,2 %, und/oder Silicium bis zu 1,05% legiert sein. Das gegebenenfalls vorliegende Legierungselement Mangan wirkt sich in den erfindungsgemäß einzusetzenden Legierungen nicht negativ auf die Salpetersäurebeständigkeit aus. Die Stickstofflöslichkeit steigt im angegebenen Rahmen mit steigendem Chromgehalt.

Die Legierungen besitzen ein austenitisch-ferritisches Gefüge, dessen Ferritflächenanteil oberhalb von
 25 10 % liegt.

Die genannten Legierungen können erfindungsgemäß als Werkstoff für Gegenstände, die gegen Salpetersäure beständig sind, eingesetzt werden. Solche Gegenstände sind Apparate der verschiedensten Art, Reaktoren, Rohrleitungen, Pumpen, Pumpenteile, Rührer, Armaturen, Flansche, Filterkörbe sowie Schweißzusatzwerkstoff für Schweißverbindungen solcher Apparate oder Apparateteile. In bevorzugter
 30 Weise sind die genannten Legierungen einsetzbar als Schweißzusatzwerkstoff und als Stahlguß für gegossene Apparate oder Apparateteile, wie Pumpen.

Die Beständigkeit der erfindungsgemäß einsetzbaren Legierungen reicht bis zu Salpetersäurekonzentrationen von 75 %. In gleicher Weise ist eine hohe Beständigkeit gegen Mischsäure aus Schwefelsäure und Salpetersäure gegeben, wie sie beispielsweise zum Nitrieren aromatischer Verbindungen eingesetzt wird.
 35 Die Beständigkeit ist weiterhin gegeben für den Temperaturbereich vom Schmelzpunkt der Salpetersäure bis zu etwa 150 ° C, bevorzugt bis zu 130 ° C. Das heißt, daß eine Beständigkeit gegeben ist sowohl für die Salpetersäure in flüssiger Phase als auch für Salpetersäuredämpfe, etwa im Gasraum oberhalb eines auf entsprechende Temperaturen erhitzten salpetersäurehaltigen Gemisches,

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der oben genannten Legierungen als Schweißzusatzwerkstoff
 40 kann dieser für alle bekannten Verbindungs- und Auftragsschweißverfahren eingesetzt werden.

aus EP 0 200 862 A1 ist die Verwendung einer Fe-Cr-Ni-Mn-Legierung als Werkstoff für Gegenstände, die gegen Schwefelsäure einer Konzentration oberhalb von 96% beständig sind, bekannt, Diese Legierung zeichnet sich durch einen niedrigen Preis und durch einfache Handhabung aus. Es ist jedoch aus der Monographie Frank F. Berg, Korrosionsschaubilder, 2. Aufl, 1969, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, bekannt,
 45 daß Korrosionsfestigkeiten gegenüber Schwefelsäure nicht auf Salpetersäure und auch nicht umgekehrt übertragen werden können.

Zur Handhabung von bis zu etwa 75 %igen Salpetersäuren wurden bisher vorwiegend austenitische Chrom-Nickel-(Molybdän, Kupfer)-Werkstoffe verwendet, beispielsweise Werkstoffe mit den Nummern 1.4306, 1.4335 oder 2,4858. Zum Verbindungsschweißen dieser Werkstoffe verwendete man entweder
 50 ähnlich zusammengesetzte oder überlegierte Schweißzusatzwerkstoffe. Die Zusatzwerkstoffe führen im allgemeinen zu einem vollaustenitischen Schweißgut, beispielsweise mit der Richtzusammensetzung 25 % Chrom, 22 % Nickel, 2,2 % Molybdän, 5 % Mangan und 0,15 % Stickstoff. Mußte aus Gründen der Heißrißsicherheit auf ein deltaferrithaltiges Schweißgut zurückgegriffen werden, war die Ausbildung eines zusammenhängenden Ferritnetzwerkes zu vermeiden. Mit einer solchen Netzbildung ist ab etwa 10 %
 55 Ferritflächenanteil zu rechnen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß auch bei größeren Ferritflächenanteilen eine hohe Salpetersäurebeständigkeit dann erzielt werden kann, wenn Legierungen der hier beschriebenen Art verwendet werden.

Beispiel 1

Abgeschmolzenes Schweißgut der Zusammensetzung (Massenanteile in %)

5	0,033	C
	0,14	Si
	1,0	Mn
	0,017	P
10	0,010	S
	24,8	Cr
	12,1	Ni
	0,09	N
	Rest	Fe

15 mit einem Deltaferritgehalt um 13,5 % wurde in siedender azeotroper Salpetersäure beansprucht. Die Prüfdauer betrug 50 Prüfabschnitte zu je 48 h. Es stellten sich flächenbezogene Massenverluste von im Mittel 0,19 g/(m².h) bei einer Tiefe des interkristallinen Angriffs von max. 40 µm ein. Durch Lösungsglühen (1050 °C/20 min/Wasser) ließen sich die Massenverlusten auf 0,08 bis 0,10 g/(m².h) reduzieren; die Tiefe des Korngrenzenangriffs lag nun bei lediglich max. 5 µm. Durch das Lösungsglühen wurde der Deltaferrit-
 20 anteil nicht meßbar verändert.

Beispiel 2

25 Analog Beispiel 1 wurde abgeschmolzenes Schweißgut der Zusammensetzung (Massenanteile in %)

	0,022	C
	1,05	Si
30	1,01	Mn
	0,019	P
	0,012	S
	29,25	Cr
	12,05	Ni
35	0,135	N
	Rest	Fe

mit einem Deltaferritanteil von 24 bis 26 % hergestellt und im abgeschmolzenen Zustand sowie nach zusätzlichem Lösungsglühen (1060 °C/15 min/Wasser) in siedender azeotroper Salpetersäure, wie in
 40 Beispiel 1 beschrieben, beansprucht. Es ergaben sich flächenbezogene Massenverlusten von im Mittel 0,10 g/(m².h), die über die Prüfdauer hinweg praktisch konstant waren. Dieser Befund gilt sowohl für den geschweißten als auch für den lösungsgeglühten Zustand. In beiden Fällen war metallographisch kein interkristalliner Angriff zu erkennen; die Werkstoffproben hatten sich lediglich, der Abtragsrate entsprechend, angeraut. Das Schweißgut wurde durch Abschmelzen einer umhüllten Stabelektrode, Kerndraht-
 45 durchmesser 3,25 mm, hergestellt.

Beispiel 3

Aus 4 mm dicken Blechen aus den nichtrostenden austenischen Stählen X 1 CrNi 25 21 und X 1 NiCr
 50 31 27 wurden mit Hilfe der im Beispiel 2 verwendeten umhüllten Stabelektrode, Kerndrahtdurchmesser 3,25 mm, Verbindungsschweißungen hergestellt. Diese Verbindungsschweißungen wurden 100 Tage lang ohne Zwischenwägungen in siedender azeotroper Salpetersäure beansprucht. Die Abtragsraten belaufen sich auf 0,07 mm/a (X 1 CrNi 25 21) bzw. 0,05 mm/a (X 1 NiCr 31 27). Die Korngrenzen von Grundwerkstoff und Schweißgut waren lediglich angeätzt.

55

Patentansprüche

1. Verwendung von Legierungen mit den Massenanteilen

35,5-69 % Eisen,
 27 -32 % Chrom,
 10 -25 % Nickel,
 0 - 4,5 % Molybdän,
 5 ≤ 1,05 % Silicium,
 ≤ 10 % Mangan und
 ≤ 0,5 % Stickstoff,
 sowie den üblichen Begleitelementen, wie Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Kobalt, Aluminium,
 10 Vanadin, Titan, Tantal und/oder Niob, die ein austenitisch-ferritisches Gefüge mit einem Ferritflächenan-
 teil oberhalb von 10 % aufweisen, als Werkstoff für Gegenstände, die gegen Salpetersäure bis zu einer
 Konzentration von etwa 75 Gew.-% im Temperaturbereich vom Schmelzpunkt der Salpetersäure bis zu
 150 ° C beständig sind.

2. Verwendung einer Legierung gemäß Anspruch 1 als Schweißzusatzwerkstoff und als Stahlguß für
 15 Bauteile.

Claims

1. Use of alloys containing the following proportions by mass:

20 35.5 - 69% of iron,
 27 - 32% of chromium,
 10 - 25% of nickel,
 0 - 4.5% of molybdenum,
 ≤ 1.05% of silicon,
 25 ≤ 10% of manganese and
 ≤ 0.5% of nitrogen,
 and the customary accompanying elements, such as carbon, phosphorus, sulphur, copper, cobalt,
 aluminium, vanadium, titanium, tantalum and/or niobium, which have an austenitic/ferritic structure,
 ferrite making up more than 10% of the surface area, as a material for articles which are stable to nitric
 30 acid up to a concentration of about 75% by weight in the temperature range from the melting point of
 nitric acid up to 150 ° C.

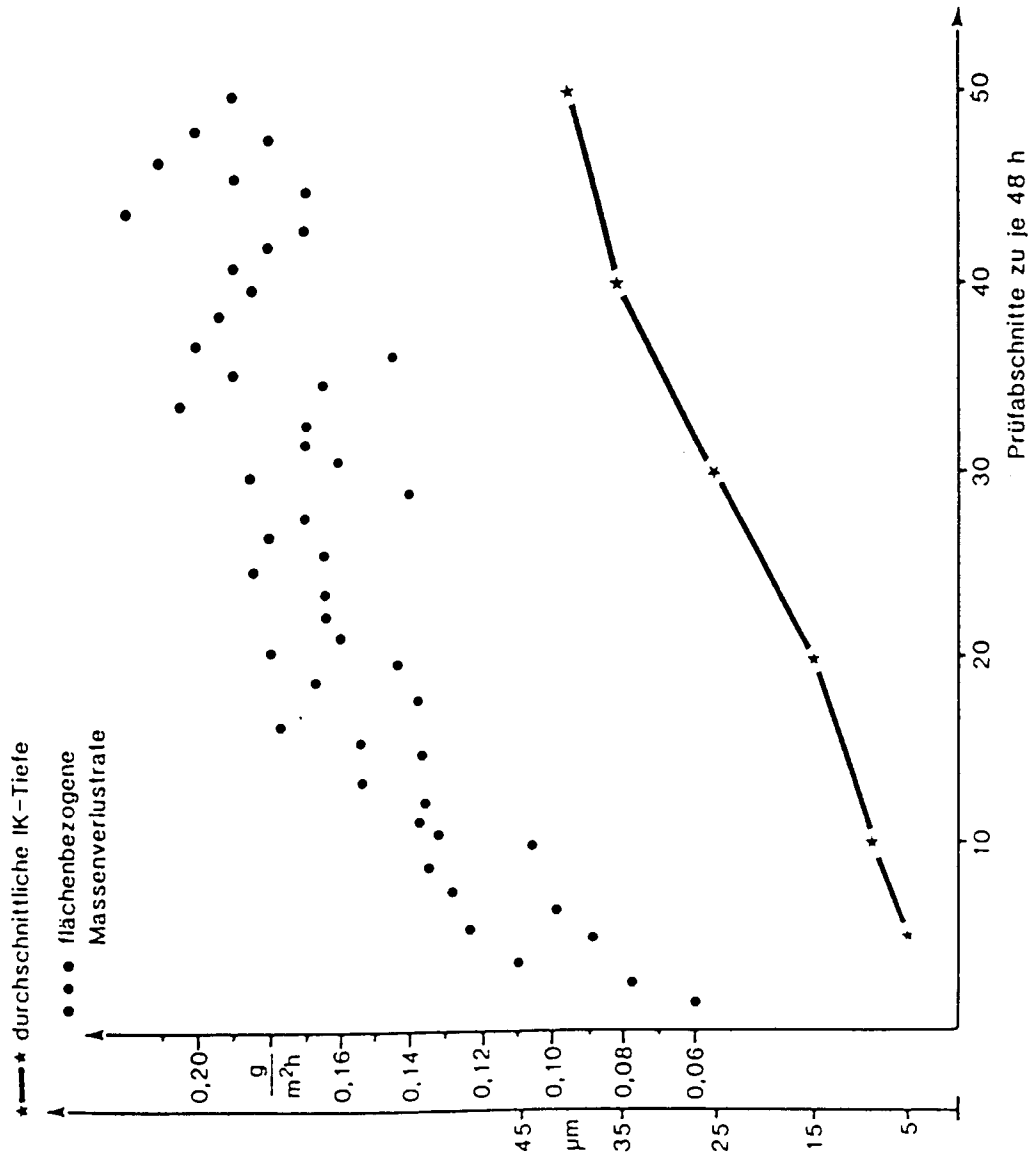
2. Use of an alloy according to Claim 1 as welding filler and as cast steel for components.

Revendications

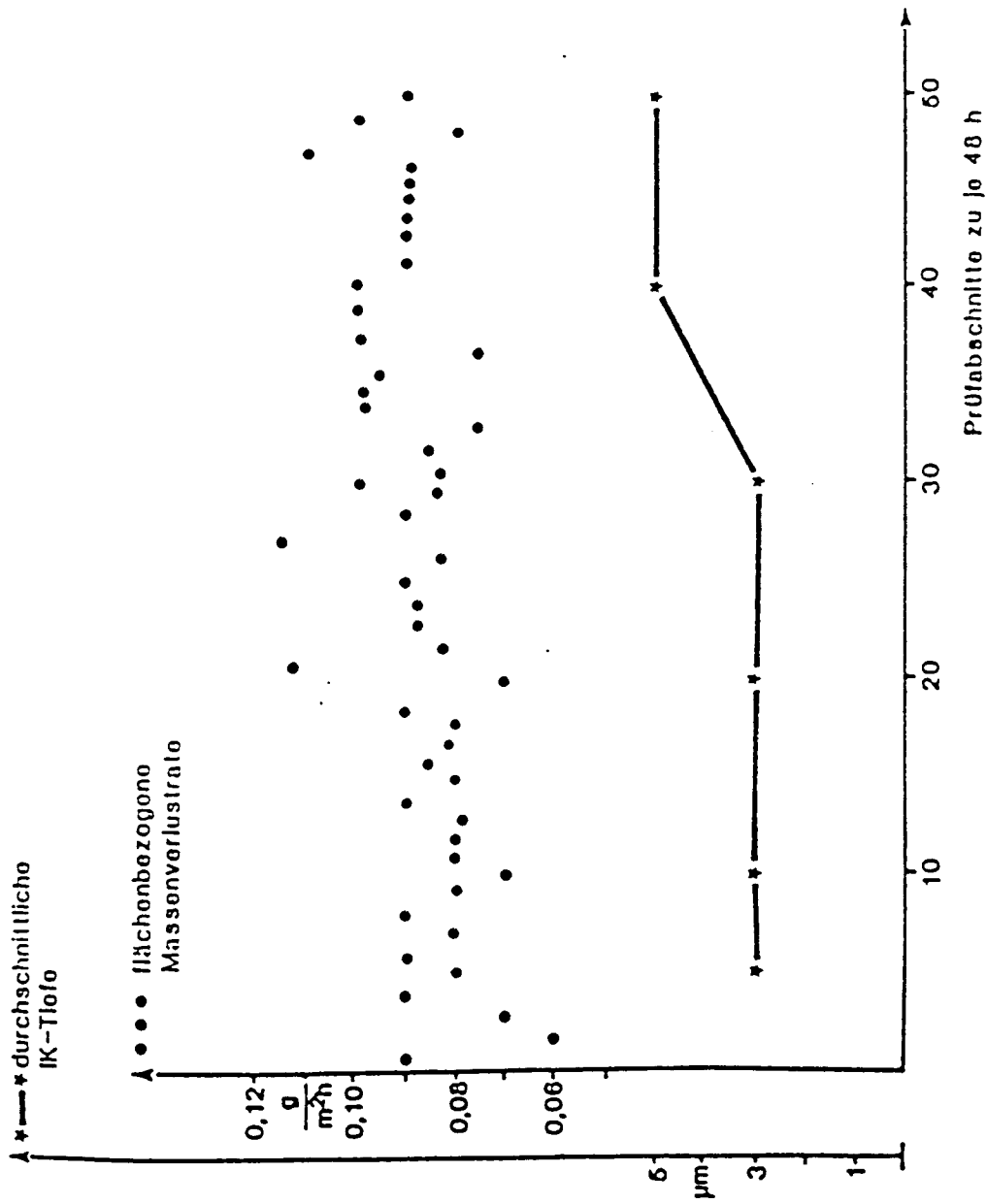
1. Utilisation d'alliages renfermant les proportions massiques suivantes :

35,5-69 % de fer,
 27 -32 % de chrome,
 40 10 -25 % de nickel,
 0 - 4,5 % de molybdène,
 ≤ 1,05 % de silicium,
 ≤ 10 % de manganèse et
 ≤ 0,5 % d'azote,
 45 ainsi que les impuretés classiques telles que carbone, phosphore, soufre, cuivre, cobalt, aluminium,
 vanadium, titane, tantale et/ou niobium, qui présentent une structure austénitique-ferritique avec une
 proportion d'aire ferritique au-dessus de 10 %, comme matériau pour des objets qui sont stables à
 l'acide nitrique jusqu'à une concentration d'environ 75 % en poids dans la plage de températures allant
 du point de fusion de l'acide nitrique jusqu'à 150 ° C.

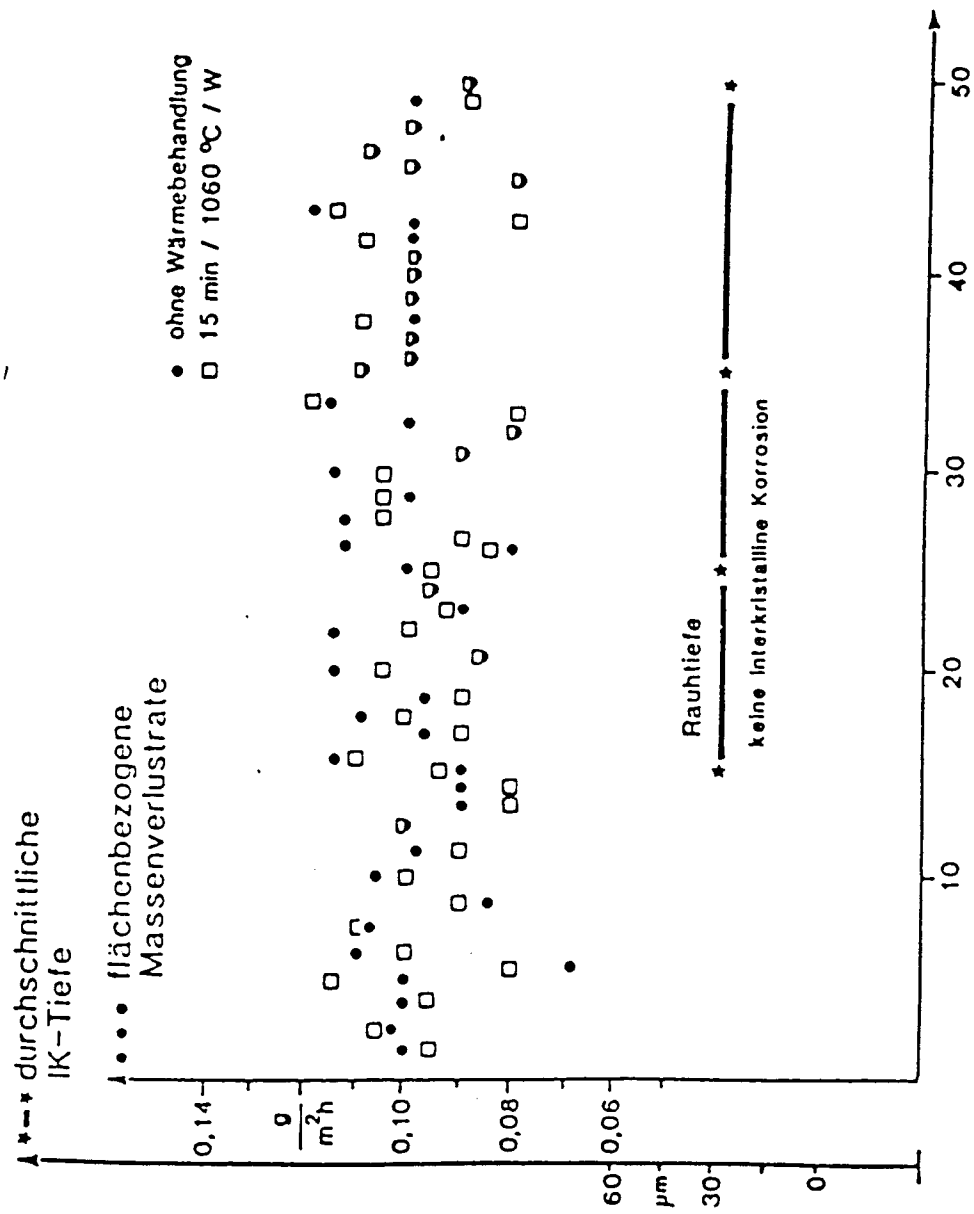
2. Utilisation d'un alliage suivant la revendication 1 comme matériau d'apport de soudure et comme acier
 moulé pour éléments de construction.



Beispiel 1 : Tiefe des interkristallinen Angriffs (IK-Tiefe) und Massenverluste im Huey-Test/Destillationsverfahren



Beispiel 1 : Tiefe des interkristallinen Angriffs (IK-Tiefe) und Massenverluste im Huey-Test/Destillationsverfahren nach Lösungsglühen ($1050^{\circ}\text{C}/20\text{min/Wasser}$).



Beispiel 2 : Tiefe des interkristallinen Angriffs (IK-Tiefe) und Massenverluste im Huey-Test/Destillationsverfahren mit bzw. ohne Lösungsglühen.