

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85730016.4

⑤① Int. Cl.⁴: **C 21 D 8/10**
C 22 C 38/04

⑱ Anmeldetag: 01.02.85

⑳ Priorität: 24.04.84 DE 3415590

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.11.85 Patentblatt 85/45

㉔ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE FR GB IT

⑦① Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
Mannesmannufer 2
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: **von Hagen, Ingo, Dr.-Ing.**
Taubenstrasse 43
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Hillenbrand, Hans-Georg, Dr.-Ing.**
Auf der Krone 2
D-4000 Düsseldorf 31(DE)

⑦② Erfinder: **Pöpperling, Rolf Konrad, Dr.-Ing.**
Langenfeldstrasse 88
D-4330 Mülheim(DE)

⑦④ Vertreter: **Presting, Hans-Joachim et al,**
Patentanwaltsbüro Meissner & Meissner Herbertstrasse
22
D-1000 Berlin 33 West(DE)

⑤④ **Verwendung eines Stahls in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Stahls in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre.

Um ein feinkörniges ferritisches perlitisches Gefüge zu erzeugen, das vergleichbare Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit wie vergütetes Gefüge mit vergleichbaren Streckgrenzen aufweist, wird erfindungsgemäß die Verwendung eines ferritisch-perlitischen Stahls vorgeschlagen, der folgende Zusammensetzung in Massen-Prozenten hat:

0,3 bis 0,45 C
1,4 bis 1,8 Mn
0,2 bis 0,5 Si
0,2 bis 0,5 Cr
0,04 bis 0,1 V
bis 0,06 Nb
≤ 0,003 S
Rest Fe

Festigkeitswerte aufweist:

552 N/qmm ≤ 0,2 % Dehngrenze ≤ 655 N/qmm
und Zugfestigkeit > 655 N/qmm

für Rohre, die eine hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion in schwefelwasserstoffhaltigen Medien aufweisen sollen.

wobei für die Niob- und Vanadinegehalte die Abhängigkeit % V + 2 × % Nb ≥ 0,1 gilt, aus dem durch Warmformgebung Rohre hergestellt werden, die aus der Warmformgebungshitze an Luft abgekühlt werden, so daß das Gefüge eine ASTM-Korngröße feiner als 8 und das Produkt folgende

Bekannt ist ein Stahl mit Legierungsbereichen der Elemente C, Mn, Si, Cr, V, N, von denen der gegenwärtige eine Auswahl ist (DE-OS 31 27 373). Von derartigen Stählen ist es bekannt, daß bei einer besonderen Verformungs- und Temperaturführung das fertige Produkt
5 eine Streckgrenze zwischen 480 und 650 N/qmm besitzt. Die Besonderheit besteht darin, daß bei der Rohrherstellung der Hohlkörper vor dem abschließenden Längswalzen auf eine Temperatur zwischen Ac1 und plus 500° C abgekühlt und danach zum Streckreduzieren als letzten Walzabschnitt auf eine Temperatur über Ar3 erwärmt wird. Dieses Pro-
10 dukt entspricht den Qualitätsbedingungen der API-Spezifikation N 80.

Von der Gütestufe N 80 wird aber weder verlangt noch gewährleistet, daß das Produkt in schwefelwasserstoffhaltigen Medien eingesetzt generell hinreichend zuverlässige Beständigkeit gegen Spannungsriß-
15 korrosion besitzt. Deswegen ist für den Einsatz unter Sauer gasbedin- gungen nach API die Gütestufe L 80 vorgeschrieben, die gegenüber der Gütestufe N 80 eingeschränkte technologische Eigenschaften und eine Begrenzung der Härte auf maximal HRC 22 und ein Vergütungsgefüge aufweist. Das Vergüten besteht aus einem Abschreckhärten und nach-
20 folgendem Anlassen. Der hohe Energie- und Zeitaufwand für die Be- handlung und die Nacharbeit des Produktes wird als Nachteil em- pfunden.

Die Erfindung geht aus von der vorstehenden Stahllegierung und der
25 Herstellung von Rohren daraus. Sie hat sich die Aufgabe gestellt, Legierungsbereiche auszuwählen und die Wärmebehandlung so zu führen, daß ein feinkörniges ferritisches perlitische Gefüge erzeugt wird, das vergleichbare Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit wie vergütetes Gefüge mit vergleichbarer Streckgrenzen aufweist.

30

Aufgrund eines höheren Verhältnisses von Streckgrenze zu Zugfestig-
keit von vergüteten im Vergleich zu ferritisch-perlitischen Stählen
weisen ferritisch-perlitische Stähle bei gleicher Streckgrenze eine
höhere Zugfestigkeit und damit Härte auf. Die Gefüge der im Anspruch
35 1 genannten Stähle weisen maximal Härten von HRC 26 auf. Gleichzei-

5 tig besitzen diese Stähle vergleichbare Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit wie Vergütungsstähle mit HRC 22. Diese Bedingung ist aber mit den bislang üblichen Werkstoffen, die die außerdem geforderte mechanische Festigkeit erreichen, nicht praktiziert und auch nicht in der Literatur bekanntgeworden.

10 Der gegenwärtige Vorschlag vermeidet das nachträgliche Vergüten und benennt eine Legierungsauswahl für einen Stahl, der aus der Warmformgebungshitze an Luft abgekühlt und ggf. während der nach dem Warmwalzvorgang eine Normalisierungsbehandlung erfährt und sowohl Forderungen nach einem engen Streckgrenzenbereich als auch nach hoher Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion erfüllt. Es ergibt sich somit eine vereinfachte Herstellung eines Produktes für die Verwendung in schwefelwasserstoffhaltiger
15 Atmosphäre.

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

20	Ein Stahl mit	0,38	% C
		1,53	% Mn
		0,37	% Si
		0,32	% Cr
		0,08	% V
		0,034	% Nb
25		0,002	% S,
			Rest Fe

30 der somit unter die in Anspruch 1 genannte Zusammensetzung fällt, ist auf die Walztemperatur 1250° C aufgeheizt und anschließend auf die Rohrabmessung 139,7 x 7,7 mm gewalzt worden. Vor dem letzten Walzabschnitt ist auf eine Temperatur von unter 550° C bis zur völligen Umkörnung abgekühlt und anschließend wieder auf eine Walztemperatur von 920° C aufgeheizt worden. Nach dem Fertigwalzen ist aus der Walzhitze an Luft abgekühlt worden.

Die Festigkeitskennwerte stellen sich wie folgt dar:

0,2%-Dehngrenze	570 N/qmm
Zugfestigkeit	810 N/qmm.

5

Die Härte lag bei HRC 23 und die Korngröße betrug im Mittel ASTM 10.

Die anschließend durchgeführte Prüfung auf Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion in einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung mit pH = 3 ergab nach 1000stündiger Versuchsdauer eine kritische Grenzspannung für Spannungsrißkorrosion von 40 % der Streckgrenze. Diese Grenzspannung liegt somit, wie aus der beigefügten Figur zu entnehmen ist, im Streuband für vergütete Kohlenstoff-Mangan-Stähle gleicher Festigkeitsstufe mit HRC \leq 22.

10

Mannesmann Aktiengesellschaft
 Mannesmannufer 2
 4000 Düsseldorf 1

01.02.1985
 Pr/Dö/23332

Verwendung eines Stahls in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre

Patentanspruch:

1. Verwendung eines ferritisch-perlitischen Stahls mit der
 Zusammensetzung in Massen-Prozenten

	0,3 bis 0,45	C
5	1,4 bis 1,8	Mn
	0,2 bis 0,5	Si
	0,2 bis 0,5	Cr
	0,04 bis 0,1	V
	bis 0,06	Nb
10	$\leq 0,003$	S,
	Rest	Fe

wobei für die Niob- und Vanadinegehalte die Abhängigkeit
 $\% V + 2 \times \% Nb \geq 0,1$ gilt, aus dem durch Warmformgebung Rohre
 hergestellt werden, die aus der Warmformgebungshitze an Luft
 15 abgekühlt werden, so daß das Gefüge eine ASTM-Korngröße feiner
 als 8 und das Produkt folgende Festigkeitswerte aufweist:

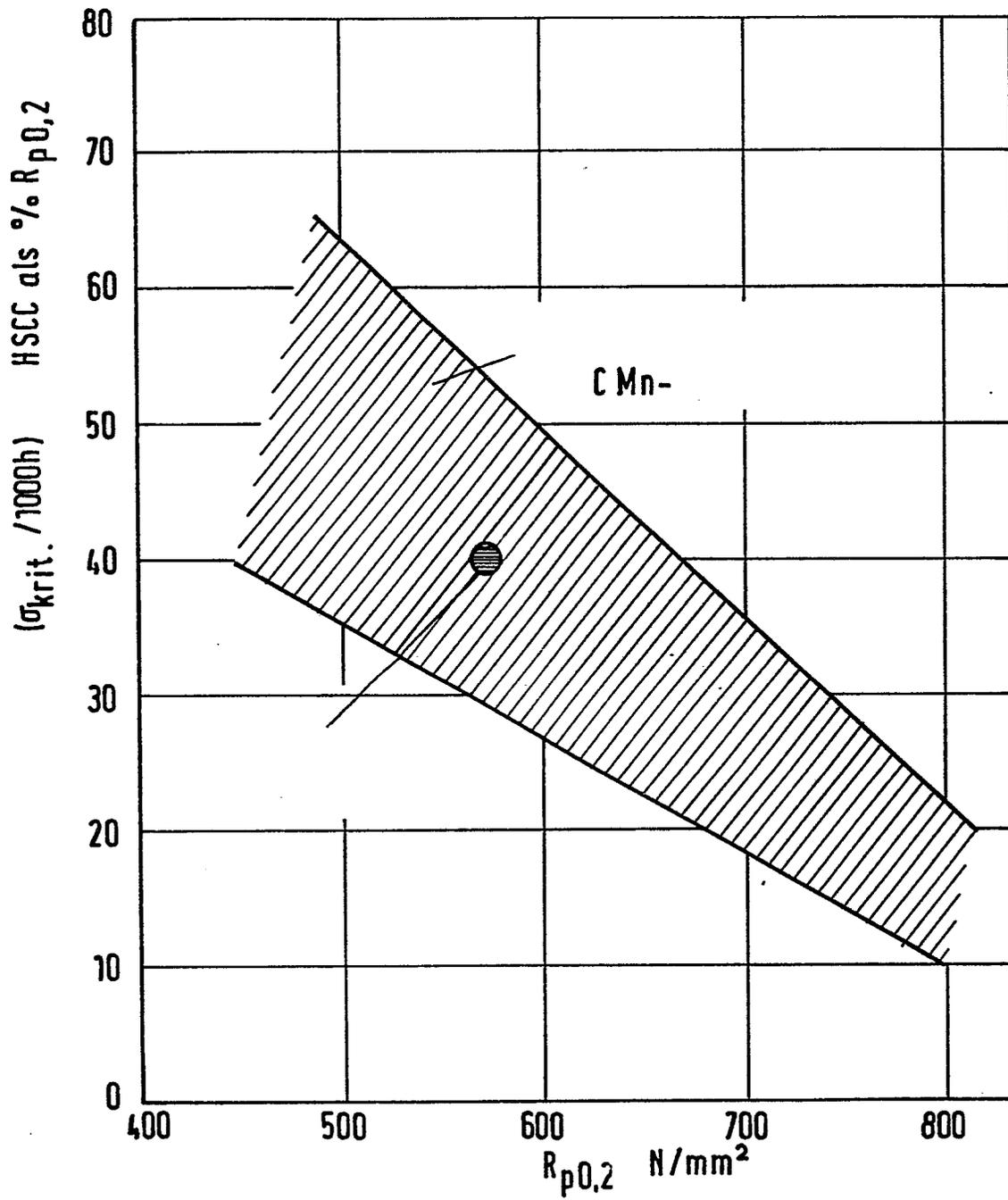
552 N/qmm \leq 0,2 % Dehngrenze \leq 655 N/qmm
 und Zugfestigkeit $>$ 655 N/qmm

20

für Rohre, die eine hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißkorro-
 sion in schwefelwasserstoffhaltigen Medien aufweisen sollen.

2. Stahl nach Anspruch 1, bei dem die Rohre aus der Warmform-
gebungshitze eine Normalisierungsbehandlung erfahren, wobei sie
auf eine Temperatur unter 600° C bis Raumtemperatur abgekühlt
werden, anschließend wieder auf über 850° C erwärmt und dann an
Luft abgekühlt werden für die Verwendung nach Anspruch 1.

3. Stahl nach Anspruch 1, bei dem die Rohre während des Walzvorgan-
ges vor dem letzten Walzabschnitt auf eine Temperatur unter 600°
C bis 400° C abgekühlt, von dieser Temperatur auf über 850° C er-
wärmt, fertiggewalzt und an Luft abgekühlt werden für die Verwen-
dung nach Anspruch 1.



HSCC

H₂S- (pH=3))
(0,2%)