

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **88730190.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 38/04**
C 21 D 9/00, C 21 D 1/18

②② Anmeldetag: **23.08.88**

③⑩ Priorität: **16.09.87 DE 3731481**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.89 Patentblatt 89/12

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT

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

⑦② Erfinder: **von Hagen, Ingo, Dr.-Ing.**
Schumannstrasse 1
D-4150 Krefeld 1 (DE)

Schnabel, Ekkehardt, Dipl.-Ing.
Dohne 49
D-4330 Mülheim (DE)

Kulgemeyer, Axel, Dr.-mont.
Kesenhofweg 9
D-4150 Krefeld 11 (DE)

Vespermann, Dieter, Dr.-Ing.
Im Brucksche Feld 36
D-4130 Moers 2 (DE)

⑦④ Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
Meissner & Meissner Patentanwälte Herbertstrasse 22
D-1000 Berlin 33 Grunewald (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus Stahl.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus Stahl. Um die Herstellung der Druckbehälter zu vereinfachen und deren Eigenschaften zu erhöhen, wird ein Stahl vorgeschlagen mit einer Zusammensetzung von

0,15 - 0,26 % Kohlenstoff
1,25 - 2,00 % Mangan
0,2 - 0,5 % Silizium
maxim. - 0,02 % Phosphor
maxim. - 0,005 % Schwefel
0,1 - 0,5 % Molybdän
0,010 - 0,035 % Titan
0,0030 - 0,0100 % N
0,001 - 0,003 % Bor
0 - 0,04 % Niob
Rest Eisen und übliche Verunreinigungen,

wobei das Verhältnis des Titangehaltes zum Stickstoffgehalt zwischen 3,6 und 6,5 eingestellt wird, sowie ein Wärmebehandlungsverfahren für die aus diesem Stahl hergestellten Behälter.

EP 0 308 361 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus Stahl gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Die Sicherheitsanforderungen an Druckbehälter, wie sie beispielsweise in den "Technische Regeln Druckgase" des Deutschen Druckbehälter Ausschusses (DBA) festgelegt sind, schlagen sich in gleichermaßen hohen Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe nieder. Bei Stahlflaschen (Prüfdruck 300 bar) wird in diesem Zusammenhang gefordert:

0,2% - Dehngrenze über 755 N/mm²
Zugfestigkeit 880 - 1030 N/mm²
ISO-V-Kerbschlagarbeit (quer) bei -20 °C über 25 J
Dehngrenzenverhältnis unter 90%.

Zur Einhaltung dieser Forderungen werden im Druckbehälterbau im allgemeinen Vergütungsstähle wie beispielsweise Werkstoff 34 CrMo4 eingesetzt.

Um den Transport und die Handhabung von Druckbehältern zu verbilligen bzw. zu erleichtern, ist man bestrebt, den Druckbehälter möglichst gewichtssarm, d.h. mit geringen Wanddicken, herzustellen. Dabei sollen die Sicherheitsanforderungen jedoch voll erfüllt bleiben. Dies ist aber nur möglich, wenn die Festigkeitseigenschaften des verwendeten Werkstoffs entsprechend gesteigert werden. Das aber ist bei den üblichen Vergütungsstählen unter Einhaltung der genannten Bedingungen nur in geringem Maße durchführbar.

Ein weiterer Nachteil ist in der eingeschränkten Schweißbarkeit dieser Stähle zu sehen, die durch den hohen Kohlenstoff-Gehalt von über 0,3% bedingt ist. Daneben entspricht auch die in der Regel erforderliche Ölvergütung für solche Stähle nicht mehr den heutigen Anforderungen an moderne Fertigungsanlagen, die nach Möglichkeit eine Wasservergütung vorsehen. Schließlich weisen die für die Behälterfertigung üblicherweise verwendeten Werkstoffe Mängel hinsichtlich ihrer Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen auf. Einsatztemperaturen von unter -20 °C sind schon als problematisch anzusehen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem Druckbehälter herstellbar sind, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere soll eine Verringerung des Druckbehältergewichts durch erhöhte Festigkeitseigenschaften (Reduzierung der Wanddicken) bei ausreichender Sicherheit und unter günstigen Kosten ermöglicht werden, wobei der verwendete Werkstoff gute Schweiß Eigenschaften und mindestens folgende Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte quer zur Verformungsrichtung aufweisen soll:

0,2% - Dehngrenze über 900 N/mm²
Dehngrenzenverhältnis maximal 95%
Brucheinschnürung mindestens 16%
ISO-V-Kerbschlagarbeit bei +20 °C über 80 J
ISO-V-Kerbschlagarbeit bei -60 °C über 36 J
Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit

den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zur weiteren Verbesserung der Durchhärbarkeit der Druckbehälter (insbesondere bei Wanddicken über 30 mm) wird dem verwendeten Stahl vorteilhaft entsprechend Patentanspruch 2 Chrom bis maximal 0,3% zugesetzt.

Der erfindungsgemäß verwendete Vergütungsstahl ist trotz des relativ hohen Kohlenstoffanteils von bis zu 0,25% in der vorgegebenen Legierungszusammensetzung nach den üblichen Verfahren problemlos, d.h. heißbleibfrei schweißbar. Darüber hinaus kann er sowohl öl- als auch wasservergütet werden. In Kombination mit der Mischkristallverfestigung und der Verbesserung der Durchhärbarkeit durch Bor ergeben sich außerordentlich gute Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte. Diese überschreiten die gesetzten Grenzwerte zum Teil deutlich. Um die festigkeitssteigernde Wirkung des Bors maximal ausnutzen zu können, ist ein Titan/Stickstoff-Verhältnis von 3,6 bis 6,5 erforderlich. Durch Zusatz von bis zu 0,04% Niob kann die Feinkörnigkeit und damit die Zähigkeit des erfindungsgemäßen Stahls noch weiter gesteigert werden. Wenngleich sich das Dehngrenzenverhältnis bei dem erfindungsgemäßen Stahl auf etwa 95% erhöhen kann, so ist dennoch eine ausreichende Sicherheit gegen ein Zerlegen des Behälters vorhanden, weil die Brucheinschnürung auf jeden Fall auf Werten von mindestens 16% gehalten werden kann. Besonders wesentlich ist, daß die Kerbschlagarbeit bei -60 °C quer zur Verformungsrichtung (ISO-V-Kerbschlagproben) über 36 J liegt. Dies macht den Werkstoff auch für eine Anwendung bei tiefen Temperaturen, wie sie unter arktischen Bedingungen herrschen, verwendbar.

Die besondere Eignung des erfindungsgemäßen Stahl für den Bau von Druckbehältern wird durch die beiden nachfolgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

Beispiel 1:

Für eine Flasche (Wanddicke 4 mm) aus einem Stahl mit der Zusammensetzung:

0,24 % C
1,4 % Mn
0,28 % Si
0,013 % P
0,0018 % S
0,29 % Mo
0,023 % Ti
0,0020 % B
0,0037 % N

ergaben sich nach der erfindungsgemäßen Vergütungsbehandlung (15 min bei 870 °C, Abschrecken im Ölbad; 30 min bei 600 °C, Abkühlen an Luft) folgende Eigenschaften:

0,2 % - Dehngrenze 903 N/mm²
Zugfestigkeit 950 N/mm²

Dehngrenzenverhältnis 95%
 Brucheinschnürung 20%
 ISO-V-Kerbschlagarbeit bei +20 °C (quer) 133 J
 ISO-V-Kerbschlagarbeit bei -60 °C (quer) 58 J.

Beispiel 2:

Für einen Serienbehälter (6 mm Wanddicke) aus einem Stahl mit der Zusammensetzung:

0,2 % C
 1,74 % Mn
 0,3 % Si
 0,013 % P
 0,0014 % S
 0,30 % Mo
 0,021 % Ti
 0,0022 % B
 0,0048 % N

ergaben sich nach der erfindungsgemäßen Vergütungsbehandlung (15 Min bei 880 °C, Abschrecken im Wasserbad; 30 min bei 500 °C, Abkühlen an Luft) folgende Eigenschaften:

0,2 % - Dehngrenze 992 N/mm²
 Zugfestigkeit 1042 N/mm²
 Dehngrenzenverhältnis 95%
 Brucheinschnürung 17%
 ISO-V-Kerbschlagarbeit bei +20 °C (quer) 114 J
 ISO-V-Kerbschlagarbeit bei -60 °C (quer) 40 J.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus Stahl durch Warm- und/oder Kaltformgebung und anschließendes Härten und Anlassen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stahl mit der Zusammensetzung
 - 10 0,15 - 0,26 % Kohlenstoff
 - 1,25 - 2,00 % Mangan
 - 0,2 - 0,5 % Silizium
 - maximal 0,02 % Phosphor
 - maximal 0,005 % Schwefel
 - 0,1 - 0,5 % Molybdän
 - 15 0,010 - 0,035 % Titan
 - 0,0030 - 0,0100 % N
 - 0,001 - 0,003 % Bor
 - 0 - 0,04 % Niob
 - Rest Eisen und übliche Verunreinigungen
- 20 verwendet wird, wobei das Verhältnis des Titangehaltes zum Stickstoffgehalt zwischen 3,6 und 6,5 eingestellt wird, daß die Druckbehälter zum Härten auf 30-50 K oberhalb Ac₃ erwärmt und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 15-40 K/s auf unter 100°C abgekühlt werden und daß das Anlassen bei Temperaturen von mindestens 500 °C bis maximal 50 K unterhalb Ac₁ und einer Haltezeit von mindestens 5 min durchgeführt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Stahl zusätzlich maximal 0,3% Chrom enthält.

35

40

45

50

55

60

65

3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 73 0190

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 287 519 (KOBE STEEL) ----		C 22 C 38/04
A	GB-A-1 083 466 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA JUKOGYO K.K.) ----		C 21 D 9/00 C 21 D 1/18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 50 (C-476)[2897], 16. Februar 1988; & JP-A-62 196 326 (SUMITOMO METAL IND. LTD) 29-08-1987 ----		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 225 (C-247)[1662], 16. Oktober 1984; & JP-A-59 110 725 (KAWASAKI SEITETSU K.K.) 26-06-1984 ----		
A	METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, Band 27, Nr. 9-10, September/Oktober 1985, Seiten 646-649, Plenum Publishing Corp., New York, US; T.A. BEILINOVA et al.: "Quenching of tanks in "water-air" medium" -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 21 D C 22 C
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-12-1988	Prüfer MOLLET G.H.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	