

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 367 360
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89250061.2

51

Int. Cl.⁵: **C21D 9/00 , C21D 8/10 ,
C22C 38/32**

22

Anmeldetag: 23.10.89

30

Priorität: **01.11.88 DE 3837400**

71

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

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.90 Patentblatt 90/19

72

Erfinder: **Vespermann, Dieter, Dr.-Ing.
Im Bruckschefeld 36
D-4130 Moers-Kapellen(DE)**

64

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Erfinder: **Müller, Heinz
Folkenbornstrasse 32
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)**
Erfinder: **Hoffmann, Bernhard, Dipl.-Ing.
In der Aue 45
D-4224 Hünxe(DE)**
Erfinder: **Von Hagen, Ingo, Dr.-Ing.
Schumannstrasse 1
D-4150 Krefeld(DE)**

74

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

54

Verfahren zur Herstellung nahtloser Druckbehälter.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nahtloser Druckbehälter aus einem mit Aluminium beruhigten CrMo-Stahl bestimmter Zusammensetzung. Die Druckbehälter werden nach dem Warmumformen vergütet durch Austenieren bei 830 bis 880 °C, Abkühlen bei einer Geschwindigkeit von 5 bis 15 K/s bis zur Raumtemperatur und Anlassen bis zu 680 °C und Abkühlen an Luft. Die Stahllegierung zeichnet sich durch einen Stickstoffgehalt von 0,003 bis 0,01 % aus und enthält außerdem 0,010 bis 0,040 % Titan und 0,001 bis 0,03 % Bor, mit einem Ti/N - Verhältnis von mindestens 3,4.

EP 0 367 360 A2

Verfahren zur Herstellung nahtloser Druckbehälter

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nahtloser Druckbehälter aus einem CrMo-Stahl gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Die Herstellung derartiger Druckbehälter gehört seit vielen Jahren zum bekannten Stand der Technik. Die bei der Fertigung zu beachtenden Randbedingungen sind in technischen Regelwerken wie etwa dem VdTÜV-Werkstoffblatt 431 (Fassung 03.88) niedergelegt. Außer der Zusammensetzung des zu verwendenden Werkstoffs, die weitgehend mit den Gehaltsgrenzen im Oberbegriff des Patentanspruchs übereinstimmt, sind in diesem Werkstoffblatt u.a. eine Vergütungsbehandlung und ein Anlassen des fertigen Druckbehälters vorgeschrieben. Das Härten im Rahmen der Vergütung erfolgt nach einem Glühen bei 830 bis 880°C und einer Haltedauer von mindestens 1 min. je mm Wanddicke des Druckbehälters, mindestens jedoch von 15 min. mit einem anschließenden Abschrecken in Öl, das maximal 50°C warm ist. Das Anlassen wird bei 530 bis 680°C mit einer Haltedauer von mindestens 2 min je mm Wanddicke, mindestens jedoch von 30 min. und mit anschließendem Abkühlen an Luft durchgeführt. Die Druckbehälter sollen mindestens die folgenden wesentlichen Werkstoffkennwerte aufweisen:

0,2 % - Dehngrenze	$R_{p0,2}$	> 755 N/mm ²
Zugfestigkeit	R_m	= 880 - 1030 N/mm ²
Bruchdehnung	A_2''	> 14 %
Kerbschlagzähigkeit (Mittelwert von 3 Proben)	$a_{K-20^\circ C \text{ quer}}$	> 25 J/cm ²

20

Bei einem aus dem herkömmlichen Werkstoff 34 CrMo4 mit der Analyse

0,36 % C

0,21 % Si

25 0,68 % Mn

0,014 % P

0,007 % S

1,03 % Cr

0,24 % Mo

30 0,0081 % N

hergestellten Druckbehälter mit 229 mm Durchmesser und 5,8 mm Mindestwanddicke, der nach einer 15-minütigen Glühung bei 850°C in Öl abgeschreckt, anschließend 30 min. bei 630°C angelassen und schließlich an Luft abgekühlt wurde, wurden folgende Werkstoffkennndaten gemessen:

$R_{p0,2} = 812 \text{ N/mm}^2$

35 $R_m = 938 \text{ N/mm}^2$

$A_2'' = 15,6 \%$

$a_{K-20^\circ C \text{ quer}} = 87 \text{ J/cm}^2$

$a_{K-40^\circ C \text{ quer}} = 52 \text{ J/cm}^2$ (mit Sprödbbruchanteilen)

40 Die Werte für die 0,2-Dehngrenze streuten, wobei der Streubereich 85 N/mm² betrug. Ähnliches gilt auch für die Härte, die über einen Bereich von 40 HB streute.

Für besondere Anwendungsfälle ist es erwünscht, die Festigkeitseigenschaften von Druckbehältern unter gleichzeitiger Beibehaltung der Zähigkeitseigenschaften deutlich zu steigern oder unter Beibehaltung der Festigkeitseigenschaften die Zähigkeitseigenschaften wesentlich zu verbessern.

45 Nach dem aus dem im Stand der Technik bekannten Herstellungsverfahren ist bei entsprechender Variation der Wärmebehandlung eine Verbesserung der Zähigkeit stets mit einer deutlichen Verringerung der Festigkeit verbunden und umgekehrt.

50 Aufgabe der Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Druckbehältern aus einem CrMo-Stahl dahingehend zu verbessern, daß eine Steigerung der Festigkeitskennwerte oder Zähigkeitseigenschaften nicht mit einer entsprechenden Verschlechterung der jeweils anderen Eigenschaften verbunden ist. Außerdem sollen die mechanisch-technologischen Eigenschaften vergleichmäßig werden.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind durch die Merkmale der Unteransprüche 2 und 3 gekennzeichnet.

Es ist bekannt, daß mit den Mikrolegierungselementen Ti und B Festigkeits- bzw. Zähigkeitseigenschaf-

ten verbessernde Wirkungen nach einem Vergüten verbunden sind. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise auf die DE-AS 26 49 019 zu verweisen, aus der Stähle für die Herstellung von nahtlosen Stahlrohren bekannt sind, die vorzugsweise die nachfolgende Zusammensetzung aufweisen und die Härtung der Rohre aus der Walzhitze heraus ermöglichen sollen, ohne daß die Rohre sich dabei stärker verziehen:

- 5 0,05 - 0,30 % C
 0,01 - 0,40 % Si
 0,80 - 1,50 % Mn
 sowie eines oder mehrere der folgenden Elemente
 0,01 - 5,00 % Cr
 10 0,01 - 2,0 % Ni
 0,01 - 1,0 % Cu
 0,01 - 2,0 % Mo
 bis 0,10 % Al
 bis 0,50 % V
 15 bis 0,50 % Ti
 bis 0,50 % Zr
 bis 0,50 % Nb
 0,0003 - 0,0050 % B
 Rest Eisen und übliche Verunreinigungen

- 20 In den Ausführungsbeispielen dieser Veröffentlichung ist keine einzige Legierung angegeben, die der erfindungsgemäßen Zusammensetzung entspricht. Generell sind nämlich die dort genannten C-Gehalte zu niedrig und die Gehalte an P und S überhaupt nicht beziffert. Noch wichtiger ist es im Hinblick auf die vorliegende Erfindung, daß bei den Ti und B enthaltenden Stählen Mo überhaupt nicht und Cr in viel zu geringer Menge (0,51 %) bzw. ebenfalls überhaupt nicht vorgesehen ist. Dies entspricht vollständig der
 25 bisher üblichen Praxis, daß man CrMo-Vergütungsstähle stets unabhängig von den TiB-Vergütungsstählen gesehen hat. Über die Werte der Kerbschlagarbeit sind in der DE-AS 26 49 019 keine Angaben gemacht worden. Aus den Werten der Übergangstemperatur der Kerbschlagarbeit lassen sich darauf auch keine Rückschlüsse ziehen.

- Es war daher völlig überraschend, daß bei einem Stahl mit den erfindungsgemäß eng begrenzten
 30 Legierungsanteilen bei bestimmten N-Gehalten und einem Zulegieren von Ti und B sowie bei Einhaltung der Bemessungsregel für das Ti/N-Verhältnis und Einhaltung der erfindungsgemäßen Parametergrenzen für die Wärmebehandlung derart drastische Verbesserungen hinsichtlich Festigkeit und Zähigkeit (Kerbschlagarbeit) erzielt werden können, wie sie aus den beiden in der Tabelle aufgeführten Ausführungsbeispielen zu entnehmen sind. Zur Verdeutlichung wurde darin auch das bereits angeführte Vergleichsbeispiel zum Stand der Technik aufgenommen. Alle Beispiele beziehen sich auf einen Druckbehälter mit 229
 35 mm Durchmesser und 5,8 mm Mindestwanddicke. In den erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen wurde ein Werkstoff mit folgender Analyse verwendet:

- 0,31 % C
 0,23 % Si
 40 0,72 % Mn
 0,017 % P
 0,004 % S
 0,98 % Cr
 0,21 % Mo
 45 0,0068 % N
 0,031 % Ti
 0,0014 % B

- Im erfindungsgemäßen Beispiel 1 wurde bei geringfügig verbessertem $R_{p0,2}$ -Wert von 819 N/mm² eine
 50 Steigerung der Kerbschlagzähigkeit bei -20°C um 55 % und bei -40°C sogar um 108 % erreicht. Bemerkenswert ist, daß sich die Breite des Streubandes der Dehngrenze $R_{p0,2}$ um etwa 44 % und die Härte um 35 % gegenüber den Vergleichswerten gemäß dem Stand der Technik verringerten.

- Das Beispiel 2 zielte auf eine Steigerung der Festigkeit unter weitgehender Beibehaltung der Zähigkeitseigenschaften ab. Mit Werten für die Kerbschlagzähigkeit von 95 J/cm² und 68 J/cm² bei -20°C bzw.
 -40°C ergaben sich sogar noch Zähigkeitsverbesserungen gegenüber dem Vergleichsbeispiel um etwa 9 %
 55 bzw. 31 %; die Dehnung A_2 lag dabei mit 13,5 % nur geringfügig unter dem an sich geforderten Mindestwert von 14 %. Diese Beeinträchtigung ist jedoch vor dem Hintergrund, daß die Dehngrenze $R_{p0,2}$ ohne Zähigkeitseinbuße von 812 N/mm² auf 1025 N/mm², also um etwa 26 % gesteigert werden konnte, ohne weiteres tolerierbar. Die Breite der Streubänder der Dehngrenze und der Härte verringerten sich dabei

gleichzeitig noch um 39 % bzw. 22 %.

Die beiden Ausführungsbeispiele der Erfindung machen deutlich, daß mit geringem Aufwand erhebliche Verbesserungen der Festigkeits- und/oder der Zähigkeitseigenschaften an nahtlosen Druckbehältern aus CrMo-Stahl erreicht werden können.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

Kenndaten	Vergleichsbeispiel		Erfindung	
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 1	Beispiel 2
Austenitisierung	Temperatur (°C)	850	850	830
	Haltezeit (min)	15	15	15
Abschrecken		Öl	Öl	Öl
Anlassen	Temperatur (°C)	630	630	530
	Haltezeit (min)	30	30	30
$R_{p0,2}$ (N/mm ²)		812	819	1025
$\Delta R_{p0,2}$ (N/mm ²)		85	48	52
R_m (N/mm ²)		938	962	1110
A_2 (%)		15,6	16,1	13,5
$a_{K-20}^{\circ C \text{ quer}}$ (J/cm ²)		87	135	95
$a_{K-40}^{\circ C \text{ quer}}$ (J/cm ²)		52 (mit Sprödbruchanteilen)	108 (ohne Sprödbruchanteile)	68 (mit Sprödbruchanteilen)
Δ Härte (HB)		40	26	31

Ansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung nahtloser Druckbehälter durch Warmumformung von Stahlrohren aus einem mit Aluminium beruhigten CrMo-Stahl mit (Gew.-%)

0,28 - 0,38 % C

0,15 - 0,40 % Si

10 0,45 - 0,90 % Mn

max. 0,02 % P

max. 0,005 % S

0,90 - 1,30 % Cr

0,15 - 0,35 % Mo

15 Rest Eisen und übliche Verunreinigungen,

bei dem die Druckbehälter nach dem Warmumformen vergütet werden, indem sie bei 830 - 880°C austenitisiert, dann mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 - 15 K/s bis auf Raumtemperatur abgekühlt, danach bei Temperaturen bis zu 680°C angelassen und schließlich an Luft abgekühlt werden,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß ein Stahl verwendet wird, der bei einem vorgegebenen N-Gehalt von 0,003 - 0,010 % zusätzlich

0,010 - 0,040 % Ti

0,001 - 0,003 % B

enthält, wobei das Verhältnis Ti/N mindestens 3,4 beträgt,

und

25 daß das Anlassen je nach gewünschter Festigkeitsstufe zwischen 510°C und 660°C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß zur Steigerung der Kerbschlagzähigkeit das Anlassen bei 620 - 660°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

30 dadurch gekennzeichnet,

daß zur Erhöhung der Festigkeit das Anlassen bei 510 - 550°C durchgeführt wird.

35

40

45

50

55