

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 681 033 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95250049.4**

51 Int. Cl.⁸: **C22C 38/22, C22C 38/24,
C22C 38/28, C22C 38/32**

22 Anmeldetag: **01.03.95**

30 Priorität: **09.03.94 DE 4408640
06.05.94 DE 4416794**

71 Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft
Mannesmannufer 2
D-40213 Düsseldorf (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.95 Patentblatt 95/45

72 Erfinder: **Bendick, Walter, Dr.-Ing.
Werthausen Strasse 7d
D-47228 Duisburg (DE)**
Erfinder: **Haarmann, Klaus, Dr.-Ing.
Portmannweg 7
D-40878 Ratingen (DE)**
Erfinder: **von Hagen, Ingo, Dr.-Ing.
Schumannstrasse 1
D-47800 Krefeld (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE DK ES FR GB IT NL SE

74 Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Meissner & Meissner,
Patentanwaltbüro,
Hohenzollerndamm 89
D-14199 Berlin (DE)**

54 **Hochwarmfester Stahl für den Kesselbau.**

57 Die Erfindung betrifft einen hochwarmfesten Stahl für den Kesselbau.
Zur Bereitstellung eines hochwarmfesten Stahls mit verbesserter Zeitstandfestigkeit und geringer Aufhärtungsneigung in geschweißtem Zustand wird erfindungsgemäß ein Stahl mit folgender Schmelzanalyse (Gew.-%) vorgeschlagen:

C 0,05 bis 0,095 %
Si 0,15 bis 0,45 %
Mn 0,30 bis 0,70 %
P ≤ = 0,020 %
S ≤ = 0,010 %
Al ≤ = 0,020 %
Cr 2,20 bis 2,60 %
Mo 0,90 bis 1,10 %
V 0,20 bis 0,30 %
Ti 0,05 bis 0,10 %
B 0,0015 bis 0,0070 %
N = 0,01 %

Rest Eisen und übliche Verunreinigungen,
der über eine Zeit von 30 bis 60 min bei 980 bis 1040 °C gegläht, anschließend an Luft abgekühlt und danach mindestens eine Stunde lang bei 730 bis 760 °C angelassen wird.

EP 0 681 033 A1

EP 0 681 033 A1

Die Erfindung betrifft einen hochwarmfesten Stahl für den Kesselbau.

Ein bekannter Kesselbaustahl ist der Stahl 10 CrMo 9 10, der etwa dem Grade T 22 der ASTM A 199, 200 und 213 sowie Grade P 22 der ASTM A 335 entspricht und folgende Legierungselemente (Gew.-%) enthält:

- 5 C 0,08 bis 0,15
Si \leq 0,50
Mn 0,40 bis 0,70
P \leq 0,035
S \leq 0,035
10 Cr 2,0 bis 2,5
Mo 0,9 bis 1,2

Dieser Stahl weist eine für viele Einsatzzwecke ausreichende Warmfestigkeit auf, kann aber Anwendungen mit erhöhtem Anspruchsniveau nicht mehr genügen. Für hohe Beanspruchungen werden daher vielfach hochlegierte und infolgedessen nicht nur teure, sondern auch schwieriger verarbeitbare Stähle eingesetzt, wie etwa der hochwarmfeste Stahl X 20 CrMo V 12 I, der 12 % Chrom enthält.

Aus der EP 0 411 515 A1 ist darüber hinaus eine hochfeste wärmebeständige Stahllegierung mit folgenden Legierungselementen (Gew.-%) bekannt:

- C 0,03 bis 0,12
Si \leq 1,0
20 Mn 0,2 bis 1,0
P \leq 0,03
S \leq 0,03
Ni \leq 0,8
Cr 0,7 bis 3,0
25 Mo 0,3 bis 0,7
W 0,6 bis 2,4
V 0,05 bis 0,35
Nb 0,01 bis 0,12
N 0,1 bis 0,05

30 Die Gehalte an W und Mo müssen dabei so bemessen werden, daß sie der Beziehung

$$0,8 \% \leq (\text{Mo \%} + 1/2 \text{ W \%}) \leq 1,5 \%$$

35 genügen. Die Erschmelzung eines solchen Stahles erfordert erheblichen Aufwand, insbesondere auch im Hinblick auf eine homogene Verteilung des W-Gehalts. Außerdem ergeben sich wegen des hohen Verformungswiderstandes Erschwernisse im Hinblick auf die Warmumformung, z.B. beim Walzen nahtloser Rohre. Es besteht daher der Wunsch, einen hochwarmfesten Stahl zu finden, der einerseits sehr hohe Warmfestigkeitswerte gewährleistet, andererseits aber zu vergleichsweise niedrigen Kosten erzeugbar und gut weiterverarbeitbar ist.

40 Ausgehend von dem bekannten Kesselbaustahl 10 CrMo 9 10 hat sich die Erfindung die Aufgabe gestellt, einen hochwarmfesten Stahl mit wesentlich verbesserter Zeitstandfestigkeit zu entwickeln. Im Gegensatz zu den bekannten hochwarmfesten martensitischen Stählen soll der erfindungsgemäße Stahl im geschweißten Zustand deutlich weniger stark zur Aufhärtung neigen, so daß für dünnwandige Bauteile nach dem Schweißen eine Wärmenachbehandlung nicht mehr erforderlich sein soll.

45 Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch einen bainitischen hochwarmfesten Stahl mit folgender chemischer Zusammensetzung:

- C 0,05 bis 0,095 %
Si 0,15 bis 0,45 %
Mn 0,30 bis 0,70 %
50 P \leq = 0,020 %
S \leq = 0,010 %
Al \leq = 0,020 %
Cr 2,20 bis 2,60 %
Mo 0,90 bis 1,10 %
55 V 0,20 bis 0,30 %
Ti 0,05 bis 0,10 %
B 0,0015 bis 0,0070 %
N \leq = 0,01 %

Rest Eisen und übliche Verunreinigungen.

Der Stahl wird 30 bis 60 min lang bei 980 bis 1040 °C geglüht, dann an Luft abgekühlt und abschließend mindestens eine Stunde lang bei 730 bis 760 °C angelassen. Er eignet sich insbesondere zur Herstellung nahtloser und auch geschweißter Stahlrohre sowie von Blechen. Die daraus hergestellten Produkte werden in vergüteter Form eingesetzt. Nach einem Schweißen ist eine Wärmenachbehandlung dünnwandiger Komponenten nicht erforderlich. Daher eignet er sich insbesondere zur Herstellung von Membranwänden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß sich der bekannte Stahl 10 CrMo 9 10 durch relativ einfache Maßnahmen so modifizieren läßt, daß er extrem gute Warmfestigkeitswerte und eine sehr gute Weiterverarbeitbarkeit aufweist. Hierzu ist zunächst eine deutliche Absenkung des maximal zulässigen C-Gehalts auf unter 0,1 % erforderlich. Darüber hinaus sind in den vorstehend genannten Grenzen V, Ti und B zuzusetzen. Durch die Begrenzung des C-Gehalts wird zwar eine gewisse Beeinträchtigung von Festigkeitswerten, wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung hervorgerufen, wichtiger ist aber, daß hierdurch die Neigung zur Aufhärtung nach Schweißvorgängen soweit vermindert wird, daß eine Wärmenachbehandlung nicht mehr erforderlich ist. Durch V und Ti werden thermisch sehr stabile Karbonitride gebildet, die die Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit fördern. Durch B werden die Durchvergütung und die Festigkeit des Stahls verbessert; darüber hinaus ist es wichtig, daß B die Morphologie und die Verteilung der Karbonitride positiv beeinflusst. Das Zusammenwirken der gezielten Einstellung der Mengenanteile an C, V, Ti und B führt zu einer in ihrer Höhe völlig überraschenden Verbesserung der Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit gegenüber dem bekannten Stahl 10 CrMo 9 10.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele wird die Wirksamkeit der Erfindung näher erläutert.

Es wurden zwei Stähle erschmolzen, deren Zusammensetzung hinsichtlich der einzelnen Legierungselemente (Rest Eisen und übliche Verunreinigungen) in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist.

Elemente	Stahl 1 (Gew.-%)	Stahl 2 (Gew.-%)
C	0,08	0,073
Si	0,31	0,30
Mn	0,32	0,32
P	0,004	0,003
S	0,004	0,004
Al	0,013	0,008
Cr	2,53	2,55
Mo	1,08	1,01
V	0,26	0,25
Ti	0,08	0,076
B	0,0049	0,0063
N	0,0032	0,0017

Nach einer Vergütungsbehandlung in Form einer Glühung bei 1000 °C über 30 min mit anschließender Abkühlung an Luft sowie einer weiteren Glühung bei 750 °C über zwei Stunden mit wiederum anschließender Abkühlung an Luft ergaben sich bei Raumtemperatur für die Streckgrenze $R_{p 0,2}$, die Zugfestigkeit R_m , die Bruchdehnung A_5 , die Brucheinschnürung Z und die Kerbschlagarbeit $A_{V iso}$ die folgenden Ergebnisse:

	Stahl 1	Stahl 2
$R_{p 0,2}$ (N/mm ²)	615 - 629	595 - 601
R_m (N/mm ²)	700 - 714	686 - 691
A_5 (%)	18	17 - 20
Z (%)	76 - 77	64 - 68
$A_{V iso}$ (J)	206 - 252	297 - 300
	100 % Scherbruch	100 % Scherbruch

Mit diesen Ergebnissen zeigt sich der erfindungsgemäße Stahl einem herkömmlichen 10 CrMo 9 10-Stahl bereits deutlich überlegen. Zeitstandsuntersuchungen an Proben aus den beiden Stählen der Ausführungsbeispiele ergaben darüber hinaus nach einer Prüfdauer von bis zu 63000 Stunden eine überraschend starke Verbesserung der Zeitstandfestigkeitswerte. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, liegen die erzielten Werte

EP 0 681 033 A1

bezogen auf eine Prüfdauer von 10000 und 100000 h ganz beträchtlich über den entsprechenden Vergleichswerten des herkömmlichen Stahls.

5

Stahl	10 CrMo 9 10	Erfindung
Prüftemperatur (°C)	500 550 600	500 550 600
σ B/10000 h (N/mm ²)	196 108 61	285 200 110
σ B/100000 h (N/mm ²)	135 68 34	250*) 160*) 54*)

10

*)Werte extrapoliert nach 63000 h Prüfdauer

Diese Ergebnisse zeigen, daß der erfindungsgemäße Stahl hinsichtlich seiner Zeitstandfestigkeit einem Vergleich mit dem aus der EP 0 411 515 bekannten Stahl ohne weiteres standhält. Seine Herstellung und Verarbeitung erfordern deutlich weniger Aufwand.

15

Patentansprüche

1. Hochwärmfester Stahl für den Kesselbau mit folgender Schmelzanalyse (Gew.-%):

20

C 0,05 bis 0,095 %

Si 0,15 bis 0,45 %

Mn 0,30 bis 0,70 %

P \leq = 0,020 %

S \leq = 0,010 %

Al \leq = 0,020 %

25

Cr 2,20 bis 2,60 %

Mo 0,90 bis 1,10 %

V 0,20 bis 0,30 %

Ti 0,05 bis 0,10 %

B 0,0015 bis 0,0070 %

30

N \leq = 0,01 %

Rest Eisen und übliche Verunreinigungen,

der über eine Zeit von 30 bis 60 min bei 980 bis 1040 °C geglüht, anschließend an Luft abgekühlt und danach mindestens eine Stunde lang bei 730 bis 760 °C angelassen wird.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 25 0049

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 411 515 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 6. Februar 1991 * Ansprüche; Beispiele * ---	1	C22C38/22 C22C38/24 C22C38/28 C22C38/32
A	EP-A-0 159 119 (KOBE STEEL LTD) 23. Oktober 1985 * Anspruch 2; Beispiele * ---	1	
A	US-A-4 381 940 (WATANABE JURO ET AL) 3. Mai 1983 * Anspruch 1 * ---	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8631 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 86-202479 & JP-A-61 136 622 (NIPPON STEEL CORP) , 24. Juni 1986 * Zusammenfassung * ---	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9333 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H05, AN 93-262040 & JP-A-05 179 403 (JAPAN STEEL WORKS LTD) , 20. Juli 1993 * Zusammenfassung * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C
A	TRANSACTIONS OF THE INDIAN INSTITUTE OF METALS, Bd. 37, Nr. 5, Oktober 1984 INDIA, Seiten 451-463, SINGH R. UND KUMAR R. 'On some aspects of creep deformation of low alloy Cr-Mo-V creep-resistant steels' * Seiten 459-460 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 16. August 1995	Prüfer Pivalica-Bjoerk, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)