

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 529 853 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.05.2005 Patentblatt 2005/19

(51) Int Cl.7: **C22C 38/44**, C22C 38/46

(21) Anmeldenummer: **04450192.2**

(22) Anmeldetag: **13.10.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **07.11.2003 AT 17832003**

(71) Anmelder:

- **BÖHLER Edelstahl GmbH**
A-8605 Kapfenberg (AT)
- **Böhler Hochdrucktechnik GmbH**
8605 Kapfenberg (AT)

(72) Erfinder:

- **Zand, Johann**
8605 Kapfenberg (AT)
- **Schedelmaier, Johannes**
8605 Kapfenberg (AT)
- **Pölzl, Manfred**
8715 Feistritz bei Knitterfeld (AT)

(74) Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al**
Patentanwälte

Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Jellinek
Landstrasser Hauptstrasse 50
1030 Wien (AT)

(54) **Stahl für Chemie-Anlagen-Komponenten**

(57) Die Erfindung betrifft einen Bauteil mit erhöhter Arbeitstemperatur, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen - Hochdruckanlagen, mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, eine Legierung im Wesentlichen mit einer Zusammensetzung gemäß Werkstoff Nr. 1.6952 nach Stahl-Eisen-Liste mit eingeschränkten bzw. bestimmten Elementen und Elementengruppen mit einer Verformung von größer 4,1-fach, welcher Werkstoff eine hohe Festigkeit und Zähigkeit bei einer Arbeitstemperatur bis 350°C aufweist, für obige Bauteile einzusetzen.

Der Bauteil weist eine Zugfestigkeit R_m von größer 1100 N/mm², eine 0,2% Streckgrenze bei RT von größer 1000 N/mm² und eine 0,2% Streckgrenze bei 320°C von größer 880 N/mm² auf.

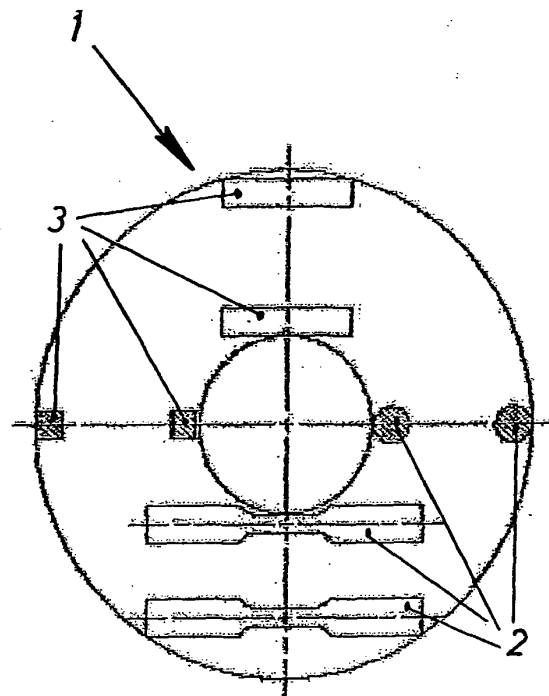


Fig. 1

EP 1 529 853 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Eisenbasislegierung zur Verwendung als Werkstoff für Hochdruckkomponenten mit erhöhter Arbeitstemperatur, insbesondere Vergütungsstahl für Bauteile wie Rohr-Wärmetauscher in Polyethylen - Hochdruckanlagen, enthaltend die Hauptlegierungselemente in Gew.-% von:

Kohlenstoff (C)	0,22	bis	0,29
Chrom (Cr)	1,1	bis	1,5
Molybdän (Mo)	0,3	bis	0,6
Nickel (Ni)	3,3	bis	3,7
gegebenenfalls			
Vanadin (V)	0,05	bis	0,15
Rest Eisen (Fe)			

weitere sulfid- und oxidbildende - sowie Begleit- und Verunreinigungs-Elemente. Weiters betrifft die Erfindung einen Bauteil mit erhöhter Arbeitstemperatur, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen - Hochdruckanlagen gebildet aus einer oben genannten Eisenbasislegierung.

[0002] Als Werkstoffe für Bauteile, die bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel bei 300 bis 400°C, hohen mechanischen Beanspruchungen widerstehen müssen, wie Rohr-Wärmetauscher von chemischen Anlagen mit einem Innendruck von 3000 bar und mehr, kommen zumeist Eisenbasislegierungen gemäß DIN Werkstoff Nr. 1.6604 bzw. Werkstoff Nr. 1.6580 bzw. Werkstoff Nr. 1.6586 sowie Werkstoff Nr. 1.6926 bzw. Werkstoff Nr. 1.6944 und Werkstoff Nr. 1.6952 zum Einsatz. Zur Erstellung der gewünschten Materialfestigkeit werden die Teile austenitisiert und von der Austenitisierungstemperatur mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit gehärtet bzw. abgeschreckt und danach angelassen, wobei diesem thermischen Vergüten des Werkstoffes oftmals eine Entspannungsbehandlung bei Temperaturen bis zur Anlaßtemperatur folgt.

[0003] Eine durch ein Vergüten mittels Härtens und Anlassens bewirkte Erhöhung der Zugfestigkeit des Materials wirkt sich auch wesentlich auf die übrigen mechanischen Werkstoffeigenschaften bei Raumtemperatur und bei erhöhten Arbeitstemperaturen aus. Eine Steigerung der Zugfestigkeit über einen Wert von 1000 N/mm² bis 1100 N/mm² und darüber erhöht überproportional die 0,2 % Streckgrenze des Eisenbasiswerkstoffes, wodurch ein für die Sicherheit des Betriebes von Hochdruckeinrichtungen kennzeichnendes Verhältnis von 0,2 % Dehngrenze ($R_{p0,2}$) zu Zugfestigkeit (R_m) in ungünstiger Weise beeinflusst wird. Mit anderen Worten: die Dehngrenze nähert sich der Zugfestigkeit, wobei die Bruchdehnung und die Kerbschlagzähigkeit des Materials wesentlich erniedrigt und die Reißbruchzähigkeit entscheidend verringert werden.

[0004] Aus Gründen der Betriebssicherheit von Hochdruckkomponenten, insbesondere jener von Anlagen der chemischen Industrie, werden die vorgenannten Werkstoffe nur bis zur jener Festigkeit thermisch vergütet, bei welcher die damit zusammenhängenden Dehnungs- und Zähigkeitseigenschaften des Materials als ausreichend erachtet werden oder Vorschriften entsprechen. Als anlagentechnischer Nachteil ist damit eine große Wandstärke der Hochdruckbauteile erforderlich, gegebenenfalls eine Beeinflussung einer Reaktionskinetik der chemischen Stoffe und eine geringe Wirtschaftlichkeit des Reaktors bzw. der Einrichtung gegeben. Werden beispielsweise Hochdruckwärmetauscher zur Einstellung ausreichend hoher Dehnungs- und Zähigkeitswerte des Werkstoffes mit erforderlicher Festigkeit desselben ausgelegt, so muß der Belastung entsprechend die Wandstärke groß dimensioniert sein, womit ein geringer spezifischer Wärmedurchgang verbunden ist, was große dickwandige Reaktoren erfordert.

[0005] Ein Nachteil bei dickwandigen Rohren ist ein Erreichen des sogenannten Leck vor Bruch - Kriteriums, welches in der Hochdrucktechnik aus Sicherheitsgründen immer erfüllt sein muß. Mit anderen Worten: Wenn im Betrieb eines Reaktors in der Rohrwand ein Riss wächst, so muß dieser zuerst die Außenoberfläche erreichen (= Leck), bevor ein instabiler Bruch eintritt. Als Kennwert für instabilen Bruch zählen die kritischen Bruchzähigkeiten wie K_{Ic} bzw. J_{Ic} oder die kritische Risslänge a_c . Diese materialspezifischen Kennwerte sind vor allem von der Zähigkeit des Materials abhängig.

[0006] Die Erfindung will diese Mängel beseitigen und stellt sich die Aufgabe, eine Eisenbasislegierung der eingangs genannten Art zur Verwendung für Hochdruckkomponenten mit erhöhter Festigkeit bei hohen Dehnungs- und Zähigkeitswerten des Werkstoffes anzugeben.

[0007] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Bauteiles, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen-Hochdruckanlagen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften und/oder dergleichen Sicherheitskriterien gebildet aus einem vorgenannten Eisenbasiswerkstoff mit hoher Festigkeit und gleichzeitig günstigen Dehnungs- und Zähigkeitswerten.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine Eisenbasislegierung verwendet wird, deren sulfid- und oxid bildenden sowie Begleit- und Verunreinigungs-elemente Einzelkonzentrationen und/oder Summenge-

halte für gleichartig wirkende Elementengruppen Werte in Gew.-% aufweisen und zwar:

- im Mischkristall einlagerbare Elemente:		
Mangan (Mn)	= MIN 0,15	MAX 0,5
Co + Cu + W		= MAX 0,31
-Verunreinigungselemente		
Schwefel (S)		= MAX 0,003
Phosphor (P)		= MAX 0,005
P + S		= MAX 0,006
- Sauerstoff (O)		= MAX 0,0038
- Oxidbildende Elemente		
Silizium (Si)	= MIN 0,10	MAX 0,25
Aluminium (Al)	= MIN 0,008	MAX 0,02
Kalzium (Ca)	= MIN 0,0001	MAX 0,0008
Magnesium (Mg)	= MIN 0,0001	MAX 0,0006
Ca + Mg	= MIN 0,00012	MAX 0,0008
- Monokarbidbildende Elemente Ti + Nb + Ta + Zr + Hf		= MAX 0,01
- Korngrenzen-Belegungselemente As + Bi + Sb + Sn + Zn + B		= MAX 0,015
- Gase		
Stickstoff (N)		= MAX 0,001
N + H		= MAX 0,01
	vorzugsweise	= MAX 0,008

und der Werkstoff einen Verformungsgrad von größer 4,1-fach besitzt, wobei die Komponenten bzw. Bauteile nach einer thermischen Vergütung weitgehend isotrope mechanische Eigenschaften und hohe Festigkeit und Zähigkeit bei einer Arbeitstemperatur bis 350°C aufweisen.

[0009] Die mit der Erfindung erreichten Vorteile sind im Wesentlichen darin zu sehen, dass durch eine Einstellung oder eine Maximierung von Gehalten an bestimmten Elementen und/oder Elementengruppen im Werkstoff eine Mikrogefüge-Darstellung durch thermisches Vergüten ermöglicht ist, die sowohl eine hohe Materialfestigkeit als auch eine wesentlich verbesserte Zähigkeit und günstigere Dehnungswerte erbringt.

[0010] Es ist dem Fachmann bekannt und Stand der Technik, dass mit sinkender Konzentration der Verunreinigungselemente einer Legierung die Eigenschaftswerte des Werkstoffes beeinflusst und einige oftmals verbessert werden können. Hochreine Legierungen neigen jedoch zu einer Grobkornbildung bei einer Wärmebehandlung, was einen nachteiligen Einfluß auf bestimmte Materialwerte haben kann.

[0011] Bei Entwicklungsarbeiten wurde überraschend gefunden, dass legierungstechnisch durch Absenken oder Festlegen der Konzentrationen einiger Elemente oder Elementengruppen eine vorteilhafte Mikrostruktur nach einem thermischen Vergüten des erfindungsgemäßen Stahles erreichbar ist, wobei auch bei einer hohen Materialhärte vergleichsweise wesentlich verbesserte Dehnungs-, Einschnürungs- und Zähigkeitswerte des Werkstoffes vorliegen. Diese sprunghaften Verbesserungen sind wissenschaftlich noch nicht restlos geklärt, es wird jedoch angenommen, dass diese diskontinuierlichen Eigenschaftsveränderungen mit einer Vermeidung von Anlaß-Versprödungsphänomenen und/oder einem Unterbinden einer Korngrenzenbelegung beim Entspannen des Teiles bei höheren Temperaturen zu begründen sind.

[0012] In der Folge soll die Wirkungsweise der in der erfindungsgemäßen Legierung vorliegenden Elemente näher dargelegt werden, wobei die Hauptlegierungselemente bezogen auf eine thermische Vergütung wirkungskinetisch aufeinander abgestimmt sind.

[0013] Kohlenstoff löst sich bei der Erwärmung in das Austenitgebiet der Legierung im Mischkristall und bewirkt beim Abschrecken eine Verspannung des Kristallgitters und dadurch eine Härtung des Werkstoffes. In der Legierung nach der Erfindung sind C-Gehalte von mindestens 0,22 Gew.-% erforderlich, um bei einer Vergütung eine Materialhärte von mindestens 1100 N/mm² zu erreichen. Übersteigt die Kohlenstoffkonzentration 0,29 Gew.-%, können stabilere Karbide im und erniedrigte Zähigkeitswerte des Werkstoffes vorliegen, so dass ein Gehaltsbereich in engen Grenzen von 0,22 bis 0,29 Gew.-% C vorgesehen ist.

[0014] Chrom bindet je nach den Konzentrationen der Elemente im Wesentlichen Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ und Cr₃C₂ Karbide und beeinflusst im hohen Maße die Härtungskriterien des Werkstoffes. Um ein gewünschtes Eigenschaftsprofil des Werkstoffes zu erreichen, sind mindestens 1,1, höchstens jedoch 1,5 Gew.-% Cr günstig für eine gewünschte Karbid- und Mischkarbidausbildung.

[0015] Molybdän wirkt mindernd auf eine Anlaßversprödung, ist ein stärkerer Karbidbildner als Chrom und Eisen und soll im Einklang mit Cr mit einem Gehalt von mindestens 0,3 Gew.-% im Stahl vorliegen, um eine entsprechende härtesteigernde Wirkung beim Vergüten des Teiles auszuüben. Vorteilhaft feine Mo-Karbide und Mischkarbide werden beim Anlassen bis einem Mo-Gehalt von 0,6 Gew.-% ausgeschieden, was die Duktilität des Werkstoffes bei hoher Härte desselben fördert.

[0016] Nickel beeinflusst im Wesentlichen die Härbarkeit des Werkstoffes und wirkt zähigkeitsfördernd. Geringere Nickelgehalte als 3,3 Gew.-% sind wenig wirksam, wohingegen höhere Nickelkonzentrationen als 3,7 Gew.-% eine zu starke Austenitstabilisierungswirkung besitzt, wodurch ein enger Nickelgehaltsbereich der Legierung begründet ist.

[0017] Vanadin mit Gehalten von 0,05 bis 0,15 Gew.-% kann im Werkstoff vorgesehen sein. V als sehr starker Karbidbildner wirkt als Mikrolegierungselement kornfeinend durch eine äußerst feine Sekundärkarbidausscheidungen materialhärtesteigernd beim Anlassen nach dem Härten im Temperaturbereich zwischen 450°C und 560°C. Höhere Gehalte als 0,15 Gew.-% V können die Härbarkeit ungewünscht beeinflussen und die Materialzähigkeit reduzieren.

[0018] Die erfindungsgemäße Eisenbasislegierung besitzt neben den Hauptlegierungselementen als Rest Eisen und Begleit- sowie Verunreinigungselemente.

[0019] Eine Gruppe dieser Begleit- und Verunreinigungselemente sind die Elemente Mn, Co, Cu und W, die im Mischkristall eingelagert sind.

Mangan wirkt sich auf die Härbarkeit des Stahles aus, bindet den Restschwefelgehalt ab und ist vorteilhaft in einem Konzentrationsbereich von 0,15 bis 0,5 Gew.-% im Stahl vorgesehen. Geringere Gehalte können eine zu geringe Schwefelaktivität bewirken, wodurch die Bruchgefahr erhöht und das Eigenschaftsprofil nachteilig beeinflusst werden. Co, Cu und W sind zwar Elemente, die in gewissen Gehalten im Mischkristall eingelagert vorliegen können, wirken jedoch in Konzentrationen über 0,31 Gew.-% äußerst nachteilig auf das Verhältnis

$$\frac{R_{p0,2}}{R_m}$$

[0020] Bei gegebener hoher Zugfestigkeit erhöht sich der Wert für die 0,2 % Dehngrenze des Werkstoffes bei Summengehalten (Co, Cu und W) von größer 0,31 sprunghaft, wodurch sich ein Verhältniswert mit Nachteil von über 0,95 einstellt.

[0021] Die Verunreinigungselemente Schwefel und Phosphor führen bei sinkenden Gehalten zu einer vom Fachmann erwarteten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes, sollen jedoch im Hinblick auf das geforderte extrem hohe Eigenschaftsprofil des vergüteten Werkstoffes Werte von 0,003 Gew.-% S und 0,005 Gew.-% P bei einer Summenkonzentration von 0,006 Gew.-% nicht übersteigen.

[0022] Gelöster Sauerstoff im Stahl wird durch oxidbildende Elemente abgebunden, wobei oxidische Einschlüsse gebildet werden, welche die Werkstoffeigenschaften, insbesondere die Zähigkeit und Dehnung verschlechtern. Auch durch Umschmelzprozesse können die Oxidationsprodukte nicht vollkommen aus der Legierung eliminiert werden, so dass deren Sauerstoffgehalt maximal 0,0038 Gew.-% betragen soll.

[0023] Um bei einer vorgesehenen Erschmelzung, Bearbeitung und Vergütung des Werkstoffes auf höchste Härte gute weitere Eigenschaftswerte zu erhalten, ist es wichtig, die oxidbildenden Elemente in den vorgesehenen Gehalten einzustellen, um einerseits die vollständige Desoxidation unter Bildung von günstigen Mischoxiden in feinstverteilter Form zu erhalten und andererseits eine Korngrenzenbelegung, die eine sprunghafte Zähigkeitsminderung bewirken kann, mit Sicherheit auszuschalten. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei der Gehalt von Ca und Mg, welcher Summengehalt im Bereich zwischen 0,00012 Gew.-% und 0,0008 Gew.-% liegen soll.

[0024] Es wurde im Hinblick auf eine günstige Wirkung von V überraschend gefunden, dass die weiteren monokarbidbildenden Elemente Ti, Nb, Zr und Hf sich durchwegs nachteilig auf die Zähigkeit und Trennbruchempfindlichkeit des auf hohe Festigkeit vergüteten Werkstoffes auswirken, was eine höchste Summenkonzentration dieser Elemente in der Legierung von MAX 0,01 Gew.-% begründet.

[0025] Wenn, wie erfindungsgemäß vorgesehen ist, die Korngrenzenbelegungselemente As, Bi, Sb, Sn, Zn und B mit einem Summengehalt von weniger als 0,015 Gew.-% in der Legierung vorliegen, ist auch bei hohen Härtewerten des vergüteten Materials die Duktilität desselben in ausreichendem Maße gegeben. Ein Überschreiten dieses Summenkonzentrationswertes fördert jedoch eine verformungslose Trennbruchneigung.

[0026] Obwohl die starken Nitridbildner in der erfindungsgemäßen Legierung niedrige Gehalte aufweisen, ist jedoch eine höchste Summenkonzentration von N + H von 0,01 Gew.-%, mit Vorteil von 0,008 Gew.-% erforderlich, um ein gewünschtes Eigenschaftsniveau des Werkstoffes erreichen zu können.

[0027] Wenn der Werkstoff durch Schmieden oder Walzen warmumgeformt ist und einen Verformungsgrad von größer 4,1-fach besitzt, können nach einem thermischen Vergüten des Teiles, insbesondere einer Stange oder eines Rohres hohe Festigkeitswerte und dabei wesentlich verbesserte Zähigkeitseigenschaften bei einer Arbeitstemperatur von 350°C erreicht werden.

[0028] Eine weitere Erhöhung des erreichbaren Eigenschaftsniveaus von Bauteilen kann bei einer Verwendung einer erfindungsgemäßen Legierung erreicht werden, wenn eine oder mehrere der Einzelkonzentrationen und Summengehalte der Elemente in Gew.-% von:

Mn	= MIN 0,15	MAX 0,4
Co + Cu + W		= MAX 0,24
S		= MAX 0,0008
S + P		= MAX 0,005
O		= MAX 0,0011
Si	= MIN 0,1	MAX 0,20
Al	= MIN 0,005	MAX 0,018
Ca + Mg	= MIN 0,0001	MAX 0,0006
Ti+NB+TA+Zr+HF	= MIN 0,001	MAX 0,008
As+Bi+Sb+Sn+Zn+B		= MAX 0,010
N + H		= MAX 0,008

gegeben sind.

[0029] Mit Vorteil wird die Legierung mittels pfannenmetallurgischer Verfahren und/oder unter Verwendung des ESU-Prozesses und/oder des Vakuum-Lichtbogenofen-Prozesses hergestellt, weil diese Herstellung auch eine Seigerung im Block minimiert und somit die Voraussetzung für im Wesentlichen gleiche Materialeigenschaften in Längs- und Querrichtung des Teiles schafft.

Das weitere Ziel der Erfindung wird bei einem Bauteil, insbesondere

[0030] Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen-Hochdruckanlagen, gebildet aus einer Eisenbasislegierung mit einer Zusammensetzung gemäß den vorstehenden Angaben dadurch erreicht, dass das Bauteil auf eine Zugfestigkeit R_m des Werkstoffes von größer 1100 N/mm² aufweist und eine 0,2% Streckgrenze bei 320°C von größer 880 N/mm² besitzt..

[0031] Unter Nutzung der hohen Materialfestigkeit kann die Wandstärke der Hochdruckkomponenten verringert werden, weil die 0,2% Streckgrenze bei Raumtemperatur und bei einer Arbeitstemperatur von 320°C wesentlich beabstandet vom Festigkeitswert ist und dadurch eine hohe Sicherheit des Bauteiles gegen Trennbruch vorliegt. Dünnere Wandstärken, beispielsweise eines Wärmetauschers, bewirken auch einen höheren spezifischen Wärmedurchgang, so dass der Reaktor mit wesentlich verminderter Dimension die gleiche Leistung erbringt oder bei gleicher Größe der Reaktor eine höhere Leistung besitzt. Von besonderer Bedeutung ist dabei das "Leck vor Riß" - Kriterium.

[0032] Erfindungsgemäß ist dabei vorgesehen, dass folgende mechanische Eigenschaftswerte gemessen in Richtung der Längserstreckung und/quer zur Längserstreckung des Bauteiles vorliegen:

Bruchdehnung A5	> 16/14 %
Bruchdehnung A4	> 18/16 %
Brucheinschnürung Z	> 55/45 %
Kerbschlagzähigkeit AV (RT)	> 80/60 J
Kerbschlagzähigkeit AV (-40°C)	> 50/40 J

[0033] Wenn das Bauteil, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen-Hochdruckanlagen, auf eine Zugfestigkeit R_m des Werkstoffes von größer 1170 N/mm² vergütet ist, dieser eine 0,2% Streckgrenze von größer 1060 N/mm² aufweist und eine 0,2% Streckgrenze bei 320°C von größer 930 N/mm² besitzt, ist eine weitere Verringerung der Wandstärke von Hochdruckkomponenten möglich, was wesentliche anlagentechnische, aber auch reaktionskinetische Vorteile erbringen kann.

[0034] Nach der Erfindung sind die mechanischen Eigenschaftswerte dieses vorgenannten höherfesten Werkstoffes gemessen in Richtung Längserstreckung und quer zur Längserstreckung des Bauteiles:

Bruchdehnung A5	> 15/14 %
Bruchdehnung A4	> 17/16 %
Brucheinschnürung Z	> 55/45 %

(fortgesetzt)

Kerbschlagzähigkeit AV (RT)	> 80/60 J
Kerbschlagzähigkeit AV (-40°C)	> 50/35 J

[0035] Besonders hohe Sicherheit gegen Versagen, insbesondere gegen ein Auftreten eines Trennbruches wird erreicht mit einem Verhältniswert des Werkstoffes von 0,2 % Streckgrenze gebrochen durch Zugfestigkeit von kleiner 0,94, vorzugsweise von kleiner 0,92.

[0036] Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Bauteil mit einer Rissbruchzähigkeit J_{1C} des Werkstoffes von größer 150 kJ/m² gemessen nach ASTM - E 813.

[0037] Ein wesentlicher Bestandteil der Erfindung ist eine Wahl bzw. Einstellung des aktuellen Spannungsintensitätsfaktors zur Erfüllung des "Leck vor Bruch"-Kriteriums.

[0038] Anhand von Untersuchungsergebnissen soll die Erfindung näher weiter dargelegt werden.

[0039] Aus Tabelle 1 geht die chemische Zusammensetzung von zwei erfindungsgemäßen Werkstoffen hervor. Die Schmelzen wurden pfannenmetallurgisch behandelt und jeweils zu Elektroden gegossen. Der Block der Charge H 75142 wurde im Vakuum-Lichtbogenofen umgeschmolzen und in einer Langschmiedemaschine 5,85-fach zu einem Stab mit einem Durchmesser von 200 mm ϕ weiterverformt, aus welchem Stab Rohre für einen Wärmetauscher eines Polyethylen-Reaktors hergestellt wurden. Die thermische Vergütung des Rohrwerkstoffes erfolgte auf eine Festigkeit R_m von etwa R_m 1250 MPa.

[0040] Der Block der Charge G 53227 wurde nach dem ESU-Verfahren hergestellt. Die Weiterverarbeitung zu Wärmetauscherrohren erfolgte gleich wie beim VLBO-Block.

[0041] Fig. 1 zeigt die Stellen vom bearbeiteten Stab 1 mit einem Durchmesser von 190 mm ϕ , von welchen die Proben entnommen wurden. Es bedeuten: 2 = Zugproben, 3 = Kerbschlagproben, 4 = Sonderproben

[0042] In Tabelle 2 sind die gemessenen mechanischen Kennwerte des Werkstoffes vom Stabmaterial angegeben.

[0043] Die Angabe "ZVF" steht für Zugversuch mit Feindehnungsmessung, jene für "ZVW" steht für Warmzugversuch bei 320°C. Die Angabe "KR" weist auf eine Kerbschlagzähigkeitsprüfung bei Raumtemperatur hin, jene mit "KK" bedeutet Kerbschlagzähigkeitswerte bei erniedrigter Temperatur, im gegebenen Fall - 23 °C. Um den hohen Sicherheitsanforderungen Rechnung zu tragen, wurde die Kerbschlagzähigkeit des Werkstoffes mittels dreier Proben geprüft.

[0044] Die Bezeichnung A5 steht für die verwendete Probenlänge und zwar 5x dem Probendurchmesser.

[0045] Die Tabelle 2 zeigt im Vergleich der Messwerte die erfindungsgemäße Verbesserung der Materialeigenschaften und im Vergleich mit dem Stand der Technik dem Fachmann den technischen Fortschritt betreffend die Steigerung des Eigenschaftsniveaus von Werkstoffen für Hochdruckkomponenten, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Anlagen der chemischen Industrie.

[0046] Die Wirkmechanismen, die zu den erfindungsgemäßen Verbesserungen der Eigenschaften des hochvergüteten Werkstoffes führen, wurden durch umfangreiche Untersuchungen bestätigt.

[0047] Dazu zeigt Fig. 2 eine Abhängigkeit der 0,2 % Dehnung von der Summenkonzentration der Elemente (Co+Cu+W), Fig.3 Bruchdehnungswerte des vergüteten Werkstoffes in Abhängigkeit von der Summenkonzentration der enthaltenden Elemente (As+Bi+Sb+Sn+Zn+B).

[0048] Aus Fig. 2 ist deutlich eine sprunghafte Erhöhung der 0,2% Dehnwerte des Materials ersichtlich, wenn dieses erhöhte Werte der Konzentrationen von (Co+Cu+W) aufweist.

[0049] Eine Verringerung der Bruchdehnung ist mit erhöhten Gehalten von (As+Bi+Sb+Sn+Zn+B) verbunden.

Tabelle. 1

Chemische Elemente	H75142	G53227
C:	0,25	0,23
Cr:	1,27	1,37
Mo:	0,43	0,43
Ni:	3,43	3,42
V:	0,10	0,093
Mn:	0,31	0,32
Co:	0,05	0,02
Cu:	0,02	0,02
W:	0,02	0,05

EP 1 529 853 A2

Tabelle. 1 (fortgesetzt)

Chemische Elemente	H75142	G53227
Co+Cu+W:	0,09	0,09
S:	0,0005	0,0006
P:	0,003	0,003
S+p:	0,0035	0,0036
O:	0,0009	0,0011
Si:	0,19	0,18
Al:	0,014	0,011
Ca:	0,0002	0,0002
Mg:	0,0002	0,0002
Ca+Mg:	0,0004	0,0004
Ti:	0,001	0,001
Nb:	0,001	0,001
Ta:	0,002	0,002
Zr:	0,002	0,002
Hf:	—	—
Ti+Nb+Ta+Zr+Hf:	0.006	0. 006
As:	0,0032	0,0029
Bi:	0,0005	0,0005
Sb:	0,0005	0,0007
Sn:	0,004	0,0036
Zn:	0,0005	0,0017
B:	0,0005	0,0005
As+Bi+Sb+Sn+Zn+B:	0,0092	0,0099
N:	0,0045	0,0081
H:	0,00005	0,00008
N+H:	0,00455	0,00818

Tabelle. 2

	ESU G53227	VLBO H75142
<i>ZVF- außen / längs</i>		
Rp0,2 [MPa]	1157	1158
Rm [MPa]	1258	1267
Rp0,2/Rm	0,920	0,914
A5[%]	16	17
Z[%]	63	66
<i>ZVF- Innen / längs</i>		
Rp0,2 [MPa]	1159	1190
Rm [MPa]	1259	1284
Rp0,2/Rm	0,921	0,927
A5 [%]	16	16
Z[%]	66	68
<i>ZVF- außen / quer</i>		
Rp0,2 [MPa]	1170	1163

Tabelle. 2 (fortgesetzt)

	ESU G53227	VLBO H75142
<i>ZVF- außen / quer</i>		
Rm [MPa]	1270	1275
Rp0,2/Rm	0,921	0,912
A5[%]	15	16
Z [%]	53	63
<i>ZVF- innen / quer</i>		
Rp0,2 [MPa]	1134	1144
Rm [MPa]	1245	1246
Rp0,2/Rm	0,911	0,918
A5 [%]	14	15
Z[%]	57	59
<i>ZVW 320°C - außen / längs</i>		
Rp0,2 [MPa]	987	995
Rm [MPa]	1126	1144
A5 [%]	18	19
Z[%]	70	69
<i>ZVW 320°C - innen / längs</i>		
Rp0,2 [MPa]	1028	1025
Rm [MPa]	1154	1162
A5 [%]	17	20
Z [%]	71	69
<i>KR-RT[J]</i>		
außen / längs	89/100/97	97/105/109
Innen / längs	91/92/90	95/93/96
außen / quer	86/83/83	99/88/92
Innen / quer	82/85/82	95/93/85
<i>KK - 23°C[J]</i>		
außen / längs	64/70/68	69/72/79
Innen / längs	60/65/57	79/78/81
außen / quer	56/55/54	76/75/75
innen / quer	55/51/55	69/74/77

Patentansprüche

1. Eisenbasislegierung zur Verwendung als Werkstoff für Hochdruckkomponenten mit erhöhter Arbeitstemperatur, insbesondere Vergütungsstahl für Bauteile wie Rohr-Wärmetauscher in Polyethylen-Hochdruckanlagen, enthaltend die Hauptlegierungselemente in Gew.-% von:

Kohlenstoff (C)	0,22	bis	0,29
Chrom (Cr)	1,1	bis	1,5
Molybdän (Mo)	0,3	bis	0,6
Nickel (Ni)	3,3	bis	3,7
gegebenenfalls			
Vanadin (V)	0,05	bis	0,15
Rest Eisen (Fe),			

EP 1 529 853 A2

weitere sulfid- und oxidbildende- sowie Begleit- und Verunreinigungs-Elemente, wobei deren Einzelkonzentrationen und Summengehalte für gleichartig wirkende Elementengruppen Werte in Gew.-% aufweisen und zwar:

- im Mischkristalleinlagerbare Elemente:		
Mangan (Mn)	= MIN 0,15	MAX 0,5
Kobalt (Co)		
Kupfer (Cu) <u>Co + Cu + W</u>		= MAX 0,31
Wolfram (W)		
- Verunreinigungselemente:		
Schwefel (S)		= MAX 0,003
Phosphor (P)		= MAX 0,005
Schwefel (S) + Phosphor (P) <u>S+P</u>		= MAX 0,006
- Sauerstoff (O)		= MAX 0,0038
- Oxidbildende Elemente		
Silizium (Si)	= MIN 0,10	MAX 0,25
Aluminium (Al)	= MIN 0,008	MAX 0,02
Kalzium (Ca)	= MIN 0,0001	MAX 0,0008
Magnesium (Mg)	= MIN 0,0001	MAX 0,0006
Magnesium (Mg) + Kalzium (Ca)		
<u>Ca + Mg</u>	= MIN 0,00012	MAX 0,0008
- Moniokarbidbildende Elemente		
Titan (Ti)		
Niob (Nb)		
Tantal (Ta) <u>Ti + Nb + Ta + Zr + Hf</u>		= MAX 0,01
Zirkon (Zr)		
Hafnium (Hf)		
- Kongenzen - Belegungselemente		
Arsen (As)		
Wismuth (Bi)		
Antimon (Sb) <u>As + Bi + Sb + Sn + Zn + B</u>		= MAX 0,015
Zinn (Sn)		
Zink (Zn)		
Bor (B)		
- Gase		
Stickstoff (N)		
Wasserstoff (H) <u>N + H</u>		= MAX 0,01
	vorzugsweise	= MAX 0,008

und der Werkstoff einen Verformungsgrad von größer 4,1-fach besitzt, wobei die Komponenten bzw. Bauteile nach einer thermischen Vergütung weitgehend isotrope, mechanische Eigenschaften und hohe Festigkeit und Zähigkeit bei einer Arbeitstemperatur bis 350°C aufweisen.

2. Eisenbasislegierung nach Anspruch 1 mit einer oder mehreren der Einzelkonzentrationen und Summengehalten der Elemente in Gew.-% von:

Mn	= MIN 0,15	MAX 0,4
Co + Cu + W		= MAX 0,24
S		= MAX 0,0008
S + P		= MAX 0,005
O		= MAX 0,0011
Si	= MIN 0,1	MAX 0,20
Al	= MIN 0,005	MAX 0,018

EP 1 529 853 A2

(fortgesetzt)

Ca + Mg	= MIN 0,0001	MAX 0,0006
Ti+ Nb + Ta + Zr + Hf	= MIN 0,001	MAX 0,008
As+Bi+Sb+Sn+Zn+B		= MAX 0,010
N + H		= MAX 0,008

3. Eisenbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung mittels pfannenmetallurgischer Verfahren und/oder unter Verwendung des ESU-Prozesses uod/oder des Vakuum-Lichtbogenofen-Prozesses hergestellt ist.

4. Bauteil, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen-Hochdruckanlagen, gebildet aus einer Eisenbasislegierung gemäß einem der vorgeordneten Ansprüche, welcher Bauteil auf eine Zugfestigkeit Rm des Werkstoffes von größer 1100 N/mm² vergütet ist, dieser eine 0,2 % Streckgrenze von größer 1000 N/mm² aufweist und eine 0,2 % Streckgrenze bei 320°C von größer 880 N/mm² besitzt

Rm (RT)	> 1100 N/mm ²
Rp 0,2 (RT)	> 1000 N/mm ²
Rp 0,2 (320°C)	> 880 N/mm ²

5. Bauteil, insbesondere Rohr-Wärmetauscher für Polyethylen-Hochdruckanlagen, gebildet aus einer Eisenbasislegierung gemäß einem der vorgeordneten Ansprüche, welcher Bauteil auf eine Zugfestigkeit Rm des Werkstoffes von größer 1170 N/mm² vergütet ist, dieser eine 0,2 % Streckgrenze von größer 1060 N/mm² aufweist und eine 0,2 % Streckgrenze bei 320 ° C von größer 920 N/mm² besitzt

Rm (RT)	> 1170 N/mm ²
Rp 0,2 (RT)	> 1060 N/mm ²
Rp 0,2 (320°C)	> 920 N/mm ²

6. Bauteil nach Anspruch 4, mit den mechanischen Eigenschaftswerten des Werkstoffes gemessen in Richtung Längserstreckung und quer zur Längserstreckung des Bauteils von:

Bruchdehnung A 5	> 16 / 14 %
Bruchdehnung A 4	> 18/ 16 %
Brucheinschnürung Z	> 55 / 45 %
Kerbschlagzähigkeit AV (RT)	> 80 / 60 J
Kerbschlagzähigkeit AV (- 40°C)	> 50 / 40 J

7. Bauteil nach Anspruch 5 mit den mechanischen Eigenschaftswerten des Werkstoffes gemessen in Richtung Längserstreckung und quer zur Längserstreckung des Bauteiles von

Bruchdehnung A 5	> 15/ 14 %
Bruchdehnung A 4	> 17/16 %
Brucheinschnürung Z	> 55/ 45 %
Kerbschlagzähigkeit AV (RT)	> 80/ 60 J
Kerbschlagzähigkeit AV (-40°C)	> 50/ 35 J

8. Bauteil nach einem der Ansprüche 4 bis 7 mit einem Verhältniswert des Werkstoffes von 0,2 % Streckgrenze gebrochen durch Zugfestigkeit von kleiner 0,94, vorzugsweise von kleiner 0,92

$$\frac{R_{p0,2}}{R_m} < 0,94, \text{ vorzugsweise } < 0,92$$

9. Bauteil nach einem der Ansprüche 4 bis 8 mit einer Rissbruchzähigkeit J_{1C} des Werkstoffes von größer 150 kJ/

EP 1 529 853 A2

m² gemessen nach ASTM - E 813

$$J_{IC} > 170 \text{ kJ/m}^2$$

- 5
10. Rohrbauteil mit hohem Innendruck, bei welchem das "Leck vor Bruch" - Kriterium erfüllt ist, das heißt, dass der aktuelle Spannungsintensitätsfaktor kleiner ist als der kritische Spannungsintensitätsfaktor des Rohrwandwerkstoffes.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

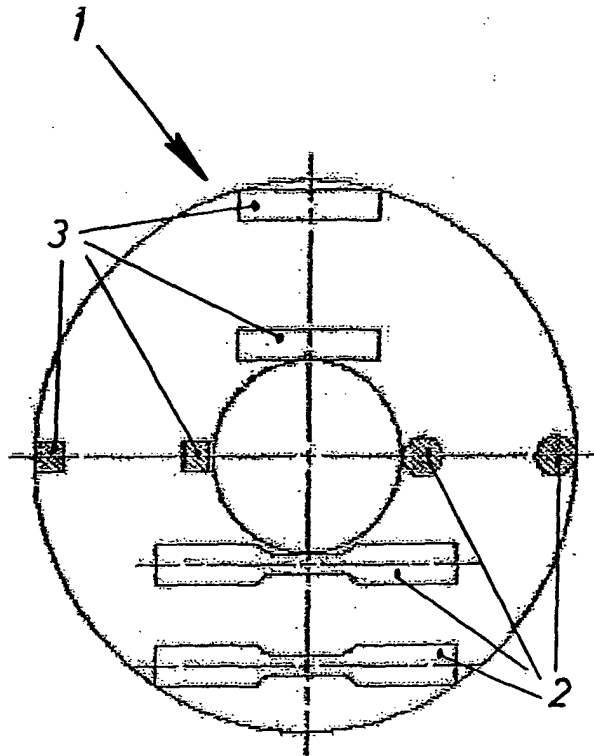
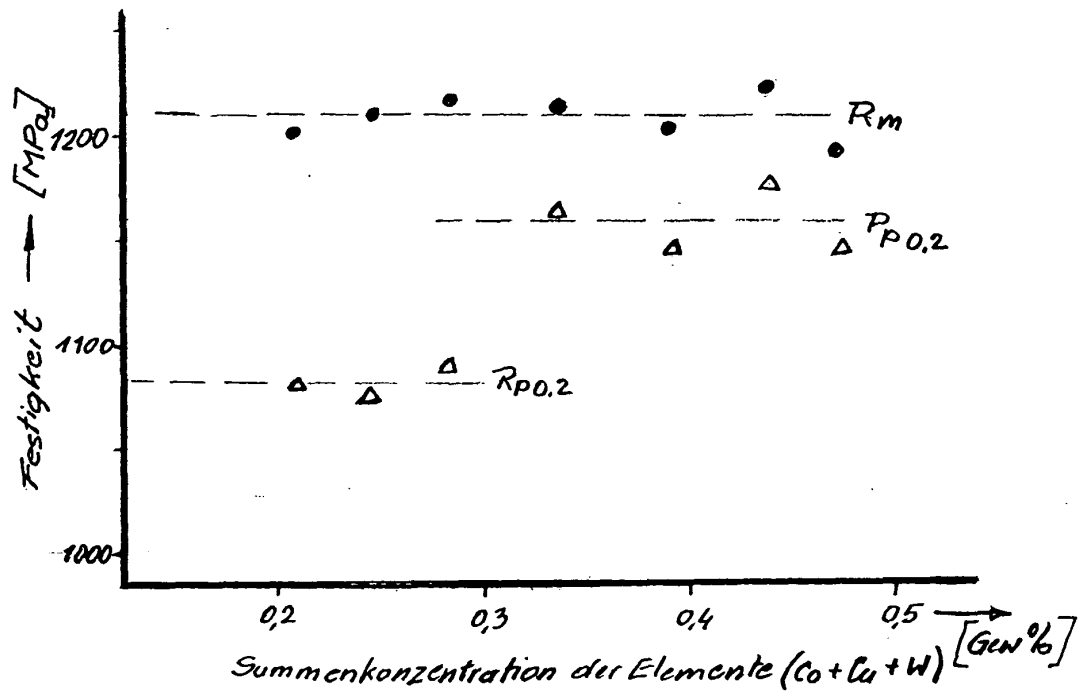
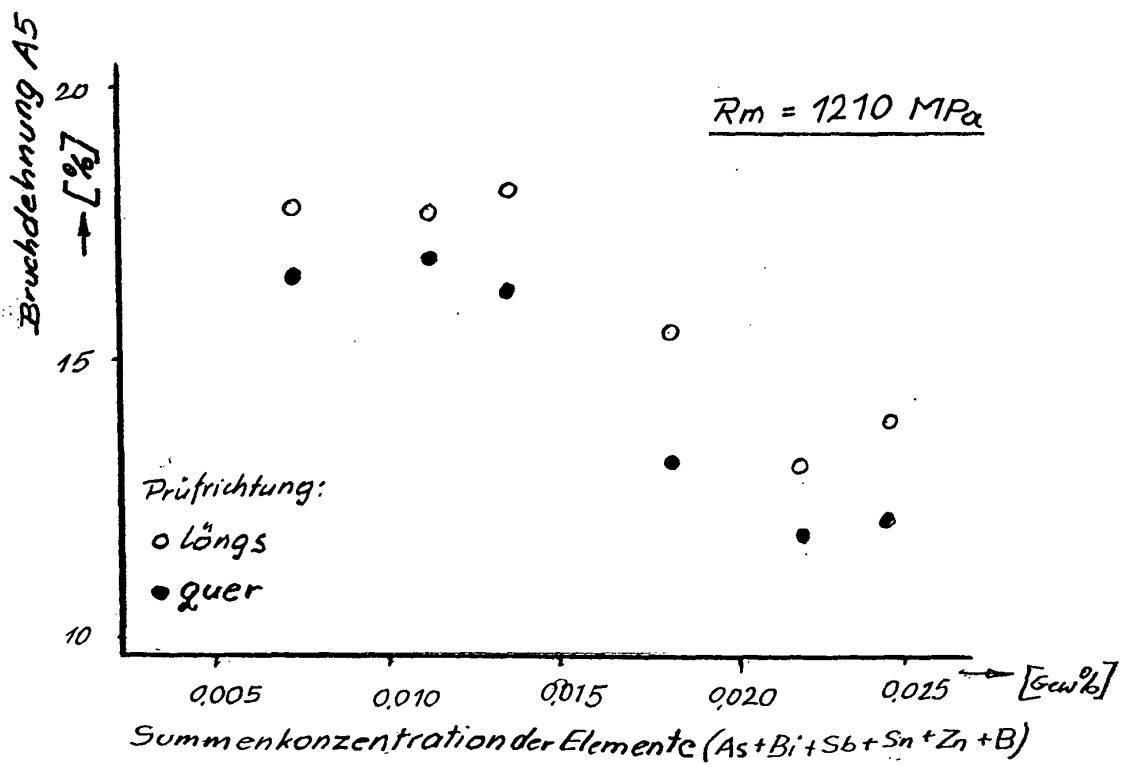


Fig. 1

Fig. 2Fig. 3