(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 350 329 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.12.2017 Patentblatt 2017/51

(21) Anmeldenummer: **09744619.9**

(22) Anmeldetag: **13.10.2009**

(51) Int Cl.:
C22C 19/05 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/007345

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/043375 (22.04.2010 Gazette 2010/16)

(54) **NICKEL-CHROM-LEGIERUNG**

NICKEL-CHROMIUM ALLOY

ALLIAGE NICKEL-CHROME

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **13.10.2008 DE 102008051014**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.2011 Patentblatt 2011/31

(73) Patentinhaber: **Schmidt + Clemens GmbH + Co. KG**
51779 Lindlar (DE)

(72) Erfinder:
- **JAKOBI, Dietlinde**
  50733 Köln (DE)
- **KARDUCK, Peter**
  52146 Würselen (DE)
- **FREIHERR VON RICHTHOFEN, Alexander**
  52076 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **Tilmann, Max Wilhelm et al**
König-Szynka-Tilmann-von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Postfach 11 09 46
40509 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-B1- 0 322 156
EP-B1- 1 065 290
DE-B4- 10 302 989
JP-A- 2004 052 036
US-A- 3 826 689

- **Clyde L. Briant: "Impurities in Engineering Materials", 1 January 1999 (1999-01-01), Marcel Dekker, Inc., New York ISBN: 0-8247-9965-8 pages 62-63,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 350 329 B1

Beschreibung

[0001] Die Erdölchemie verlangt für Hochtemperatur-Verfahren Werkstoffe, die sowohl temperatur- als auch korrosionsbeständig sind und insbesondere einerseits den heißen Produkt- und andererseits den ebenfalls heißen Verbrennungsgasen beispielsweise von Steam-Crackern gewachsen sind. Deren Rohrschlangen unterliegen von außen den oxidierenden aufstickenden Verbrennungsgasen mit Temperaturen bis 1.100 °C und mehr sowie im Innern bei Temperaturen bis etwa 900 °C und gegebenenfalls auch hohem Druck einer aufkohlenden und oxidierenden Atmosphäre.

[0002] Im Kontakt mit den heißen Verbrennungsgasen kommt es deshalb, ausgehend von der äußeren Rohroberfläche zu einer Aufstickung des Rohrwerkstoffs und zum Entstehen einer Zunderschicht.

[0003] Die aufkohlende Kohlenwasserstoff-Atmosphäre im Innern der Rohre ist mit der Gefahr verbunden, dass von dort der Kohlenstoff in den Rohrwerkstoff diffundiert, die Karbide im Werkstoff zunehmen und aus dem dort vorhandenen Karbid $M_{23}C_9$ mit zunehmender Aufkohlung das kohlenstoffreichere Karbid M_7C_6 bildet. Die Folge davon sind innere Spannungen aufgrund der mit der Karbidbildung bzw. -umwandlung verbundenen Volumenzunahme der Karbide sowie eine Verringerung der Festigkeit und Zähigkeit des Rohrwerkstoffs. Des weiteren kommt es an der Innenoberfläche zum Entstehen einer festhaftenden, bis zu mehreren Millimeter dicken Koksschicht. Zyklische Temperaturbelastungen, wie sie als Folge eines Herunterfahrens der Anlage auftreten, führen des weiteren dazu, dass die Rohre infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des metallischen Rohrs und der Koksschicht auf die Koksschicht aufschrumpfen. Das führt zu hohen Spannungen im Rohr, die zum Entstehen von Rissen in der inneren Rohroberfläche führen. Durch solche Risse kann dann vermehrt Kohlenstoffwasserstoff in den Rohrwerkstoff gelangen.

[0004] Aus der US-Patentschrift 5 306 358 ist eine nach dem WIG-Verfahren schweißbare Nickel-Chrom-Eisen-Legierung mit bis 0,5% Kohlenstoff, 8 bis 22% Chrom, bis 36% Eisen, bis 8% Mangan, Silizium und Niob, bis 6% Aluminium, bis 1% Titan, bis 0,3% Zirkonium, bis 40% Kobalt, bis 20% Molybdän und Wolfram sowie bis 0,1% Yttrium, Rest Nickel bekannt.

[0005] Des weiteren beschreibt die deutsche Patentschrift 103 02 989 eine auch als Werkstoff für Rohrschlangen von Crack- und Reformeröfen geeignete Nickel-Chrom-Gusslegierung mit bis 0,8% Kohlenstoff, 15 bis 40% Chrom, 0,5 bis 13% Eisen, 1,5 bis 7% Aluminium, bis 0,2% Silizium, bis 0,2% Mangan, 0,1 bis 2,5% Niob, bis 11% Wolfram und Molybdän, bis 1,5% Titan, 0,1 bis 0,4% Zirkonium und 0,01 bis 0,1% Yttrium, Rest Nickel. Diese Legierung hat sich insbesondere bei der Verwendung als Rohrwerkstoff durchaus bewährt, wenngleich die Praxis weiterhin nach Rohrwerkstoffen mit verlängerter Lebensdauer verlangt.

[0006] Schließlich beschreibt die *japanische Offenlegungsschrift* 2004 052 036 eine als Werkstoff für Hochtemperaturöfen geeigneten Chrom-Nickel-Eisen-Legierung mit 0,1 bis 0,6% Kohlenstoff, 20 bis 40% Chrom, 1,5 bis 4% Aluminium, bis 3% Silizium, bis 3% Mangan, 0,5 bis 2% Niob, 0,5 bis 5% Wolfram, 0,01 bis 0,5% Titan, 0,01 bis 0,5% Zirkonium, 0,5 bis 5% Molybdän und 20 bis 65% Nickel; Rest Eisen.

[0007] Die Erfindung ist daher auf eine Nickel-Chrom-Legierung mit verbesserter Beständigkeit unter Bedingungen gerichtet, wie sie beispielsweise beim Cracken und Reformieren von Kohlenwasserstoffen gegeben sind.

[0008] Diese Aufgabe wird durch eine Nickel-Chrom-Legierung nach Anspruch 1, ein Verfahren nach Anspruch 2 oder die Verwendungen der Nickel-Chrom-Legierung nach Anspruch 1 gemäß den Ansprüchen 11 bis 14 gelöst.

[0009] Die erfindungsgemäße Legierung ist insbesondere geprägt durch ihre vergleichsweise hohen Gehalte an Chrom und Nickel sowie einen zwingenden Kohlenstoffgehalt innerhalb eines vergleichsweise engen Bereichs.

[0010] Von den Legierungsbestandteilen verbessert das Silizium die Oxidations- und die Aufkohlungsbeständigkeit. Das Mangan wirkt sich ebenfalls positiv auf die Oxidationsbeständigkeit sowie zusätzlich günstig auf die Schweißbarkeit aus, desoxidiert die Schmelze und bindet den Schwefel stabil ab.

[0011] Niob verbessert die Zeitstandfestigkeit, bildet stabile Karbide und Karbonitride; es dient zudem als Mischkristallhärter. Titan und Tantal verbessern die Zeitstandfestigkeit. Schon bei sehr geringen Gehalten bilden sich sehr fein verteilte Karbide und Karbonitride. Bei höheren Gehalten wirken Titan und Tantal als Mischkristallhärter.

[0012] Wolfram verbessert die Zeitstandfestigkeit. Insbesondere bei hohen Temperaturen verbessert Wolfram im Wege einer Mischkristallhärtung die Festigkeit, da die Karbide bei höheren Temperaturen zum Teil in Lösung gehen.

[0013] Kobalt verbessert ebenfalls die Zeitstandfestigkeit im Wege einer Mischkristallhärtung, Zirkonium durch die Bildung von Karbiden, insbesondere im Zusammenwirken mit Titan und Tantal.

[0014] Yttrium und Cer verbessern offensichtlich nicht nur die Oxidationsbeständigkeit und insbesondere die Haftung sowie das Wachstum der Al2O3-Deckschicht. Zudem verbessern Yttrium und Cer schon bei sehr geringen Gehalten die Kriechbeständigkeit, da sie den etwa noch vorhandenen freien Schwefel stabil abbinden. Geringe Gehalte an Bor verbessern ebenfalls die Zeitstandfestigkeit, verhindern eine Schwefelseigerung und verzögern die Alterung durch Vergröberung der M23C6-Carbide.

[0015] Auch Molybdän verbessert die Zeitstandfestigkeit insbesondere bei hohen Tempera-turen im Wege einer Mischkristallhärtung. Insbesondere weil bei hohen Temperaturen die Karbide teilweise in Lösung gehen. Der Stickstoff verbessert die Zeitstandfestigkeit im Wege einer Karbonitridbildung, während Hafnium schon bei geringen Gehalten die Oxidationsbeständigkeit im Wege einer besseren Haftung der Deckschicht verbessert und sich positiv auf die Zeitstand-

festigkeit auswirkt.

[0016] Phosphor, Schwefel, Zink, Blei, Arsen, Wismut, Zinn und Tellur zählen zu den Verunreinigungen, ihre Gehalte sollten daher geringstmöglich sein.

[0017] Unter diesen Bedingungen eignet sich die Legierung insbesondere als Gusswerkstoff für Komponenten von petrochemischen Anlagen, beispielsweise zum Herstellen von Rohrschlangen für Crack- und Reformeröfen, Reformerrohre, aber auch als Werkstoff für Eisenerz-Direktreduktionsanlagen sowie für ähnlich beanspruchte Bauteile. Hierzu gehören Ofenteile, Strahlrohre zum Beheizen von Öfen, Rollen für Glühöfen, Teile von Strang- und Bandgussanlagen, Hauben und Muffen für Glühöfen, Teile von Großdieselmotoren und Formkörper für Katalysatorfüllungen.

[0018] Insgesamt zeichnet sich die Legierung durch eine hohe Oxidations- und Aufkohlungsbeständigkeit sowie eine gute Zeitstandsfestigkeit und Kriechfestigkeit aus. Die Innenoberfläche von Crack- oder Reformerrohren zeichnet sich zudem durch eine katalytisch inerte aluminiumhaltige Oxidschicht aus und unterbindet damit das Entstehen katalytischer Koksfäden, sogenannten Carbon-Nanotubes. Die den Werkstoff auszeichnenden Eigenschaften bleiben auch bei einem vielfachen Herausbrennen des sich beim Cracken zwangsläufig an der Innenwand der Rohre abscheidenden Kokses erhalten.

[0019] Besonders vorteilhaft ist eine Verwendung der Legierung zum Herstellen von Schleudergussrohren, wenn diese mit einem Anpressdruck von 10 bis 40 MPa, beispielsweise 10 bis 25 MPa, aufgebohrt werden. Bei einem derartigen Aufbohren kommt es aufgrund des Anpressdrucks zu einer Kaltverformung bzw. Kaltverfestigung des Rohrwerkstoffs in einer oberflächennahen Zone mit Tiefen von beispielsweise 0,1 bis 0,5 mm. Beim Aufheizen des Rohrs rekristallisiert die kaltverformte Zone, wobei es zu einem sehr feinkörnigen Gefüge kommt. Das Rekristallisationsgefüge verbessert die Diffusion der oxidbildenden Elemente Aluminium und Chrom, die das Entstehen einer vornehmlich aus Aluminiumoxid bestehenden geschlossenen Schicht mit hoher Dichte und Stabilität fördert.

[0020] Das dabei entstehende fest haftende aluminiumhaltige Oxid bildet eine geschlossene Schutzschicht der Rohrinnenwand, die weitestgehend frei von katalytisch aktiven Zentren beispielsweise aus Nickel oder Eisen und selbst nach einer längeren zyklischen Wärmebeanspruchung noch stabil ist. Diese aluminiumhaltige Oxidschicht verhindert im Gegensatz zu anderen Rohrwerkstoffen ohne eine solche Deckschicht das Eindringen von Sauerstoff in den Grundwerkstoff und damit eine innere Oxidation des Rohrwerkstoffs. Des Weiteren unterdrückt die Deckschicht nicht nur die Aufkohlung des Rohrwerkstoffs, sondern auch eine Korrosion durch Verunreinigungen im Prozessgas. Die Deckschicht besteht vornehmlich aus Al_2O_3 und dem Mischoxid $(Al, Cr)_2O_3$ und ist weitgehend inert gegen eine katalytische Koksbildung. Sie ist arm an Elementen, die wie Eisen und Nickel die Koksbildung katalysieren.

[0021] Von besonderem Vorteil für die Bildung einer haltbaren oxidischen Schutzschicht ist die Wärmebehandlung, die in sehr wirtschaftlicher Weise auch in situ stattfinden kann; sie dient einer Konditionierung beispielsweise der Innenoberfläche von Steam-Cracker-Rohren nach deren Einbau, wenn der betreffende Ofen auf seine Betriebstemperatur aufgeheizt wird.

[0022] Dieses Konditionieren lässt sich als Aufheizen mit zwischengeschalteten isothermen Wärmebehandlungen in einer Ofenatmosphäre durchführen, die während des erfindungsgemäßen Aufheizens eingestellt wird, beispielsweise in einer sehr schwach oxidierenden wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von höchstens 10^{-20}, vorzugsweise höchstens 10^{-30} bar.

[0023] Besonders geeignet ist eine Schutzgasatmosphäre aus 0,1 bis 10 Mol-% Wasserdampf, 7 bis 99,9 Mol-% Wasserstoff und Kohlenwasserstoff einzeln oder nebeneinander sowie 0 bis 88 Mol-% Edelgase.

[0024] Die Atmosphäre beim Konditionieren besteht vorzugsweise aus einem äußerst schwach oxidierenden Gemisch aus Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Edelgasen in einem Mengenverhältnis, dass der Sauerstoffpartialdruck des Gemischs bei einer Temperatur von 600 °C geringer als 10^{-20} bar, vorzugsweise geringer als 10^{-30} bar ist.

[0025] Das anfängliche Aufheizen des Rohrsinnern nach einem vorherigen mechanischen Abtragen einer Oberflächenschicht, d. h. das separate Aufheizen der dabei entstandenen kaltverformten Oberflächenzone geschieht vorzugsweise unter sehr schwach oxidierendem Schutzgas in mehreren Phasen jeweils mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 °C/h zunächst auf 400 bis 750 °C, vorzugsweise etwa 550 °C an der die Innenoberfläche des Rohrs. Diese Aufheizphase schließt sich ein ein- bis fünfzigstündiges Halten innerhalb des erwähnten Temperaturbereich an. Das Aufheizen geschieht in Anwesenheit einer Wasserdampf-Atmosphäre, sobald die Temperatur einen Wert erreicht hat, der das Entstehen von kondensiertem Wasser ausschließt. Im Anschluss an dieses Halten wird das Rohr sodann bis auf die Betriebstemperatur, beispielsweise auf 800 bis 900 °C gebracht und ist damit betriebsbereit.

[0026] Die Rohrtemperatur erhöht sich jedoch im Crack-Betrieb allmählich als Folge des Abscheidens von pyrolytischem Koks weiter und erreicht schließlich an der Innenoberfläche etwa 1.000 °C oder auch 1.050 °C. Bei dieser Temperatur wandelt sich die im wesentlichen aus Al_2O_3 und in geringem Maße aus $(Al, Cr)_2O_3$ bestehende Innenschicht aus einem Übergangsoxid wie γ, δ- oder θ - Al_2O_3 in stabiles α-Aluminiumoxid um.

[0027] Damit hat das Rohr mit seiner mechanisch abgetragenen Innenschicht in einem mehrstufigen, jedoch vorzugsweise einzügigen Verfahren seinen Betriebszustand erreicht.

[0028] Das Verfahren braucht jedoch nicht zwingend einstufig abzulaufen, sondern kann auch mit einer separaten Vorstufe beginnen. Diese Vorstufe umfasst das anfängliche Aufheizen nach dem Abtragen der Innenoberfläche bis zu

dem Halten bei 400 bis 750 °C.

[0029] Das so vorbehandelte Rohr kann dann beispielsweise in einer anderen Fabrikationsstätte ausgehend von seinem kalten Zustand in der oben beschriebenen Weise in situ weiterbehandelt, d. h. im eingebauten Zustand auf die Betriebstemperatur gebracht werden.

[0030] Die erwähnte separate Vorbehandlung ist allerdings nicht auf Rohre beschränkt, sondern eignet sich auch für eine partielle oder auch vollständige Konditionierung von Oberflächenzonen anderer Werkstücke, die sodann entsprechend ihrer Beschaffenheit und Verwendung weiterbehandelt werden wie nach der Erfindung oder auch nach anderen Verfahren, jedoch mit einem definierten Ausgangszustand.

[0031] Nachfolgend werden beispielhaft fünf Nickellegierungen im Vergleich mit zehn anderen Nickellegierungen erläutert, deren Zusammensetzung sich aus Tabelle I ergibt und die sich insbesondere hinsichtlich ihrer Gehalte an Kohlenstoff (Legierungen 5 und 6), Chrom (Legierungen 4, 13 und 14), Aluminium (Legierungen 12, 13), Kobalt (Legierungen 1, 2) und Eisen (Legierungen 3, 12, 14, 15), von den ersten fünf Nickel-Chrom-Eisen-Legierung unterscheiden.

[0032] Wie sich aus dem Diagramm gemäß Bild 1 ergibt, kommt es bei der Legierung 9 nach einem fünfundvierzigminütigen Glühen bei 1.150 °C an Luft auch bei mehr als 200 Zyklen zu keinerlei Innenoxidation, während die beiden Vergleichslegierungen 12 und 13 schon nach wenigen Zyklen einer zunehmenden Gewichtsabnahme als Folge einer katastrophalen Oxidation unterliegen.

[0033] Des Weiteren zeichnet sich die Legierung 9 auch durch eine hohe Aufkohlungsbeständigkeit aus; denn sie besitzt nach dem Diagramm des Bildes 2 aufgrund der geringen Gewichtszunahme nach allen drei Aufkohlungsbehandlungen die geringste Gewichtszunahme im Vergleich zu den herkömmlichen Legierungen 12 und 13.

[0034] Weiterhin zeigen die Diagramme der Bilder 3a und 3b, dass die Zeitstandfestigkeit der Nickellegierung 11 in einem wesentlichen Bereich noch besser ist als bei den beiden Vergleichslegierungen 12 und 13. Eine Ausnahme bildet hier die wegen ihres zu geringen Eisengehalts nicht unter die Erfindung fallende Legierung 15, mit ihrer jedoch wesentlich schlechteren Oxidations-, Aufkohlungs- und Verkokungsbeständigkeit.

[0035] Schließlich ergibt sich aufgrund des Diagramms nach Bild 4, dass die Kriechfestigkeit der Legierung 11 weitaus besser ist, als diejenige der Vergleichslegierung 12.

[0036] Des weiteren wurden bei der Simulationsreihe eines Crack-Betriebes mehrere Rohrabschnitte aus einer Nickellegierung in einer Laboranlage eingesetzt, um Aufheizversuche mit unterschiedlichen Gasatmosphären und Aufheizbedingungen durchzuführen, denen sich eine dreißigminütige Crackphase bei einer Temperatur von 900 °C anschloss, um die Anfangsphase der katalytischen Koksbildung, bzw. die Neigung zur katalytischen Koksbildung zu untersuchen und zu bewerten.

[0037] Die Daten und die Ergebnisse dieser Versuche mit Proben der Legierung 11 aus Tabelle I sind in der Tabelle II zusammengestellt. Sie zeigen, dass die jeweilige Gasatmosphäre in Verbindung mit einer erfindungsgemäßen Temperatursteuerung mit einer erheblichen Reduzierung der ohnehin geringen katalytischen Koksbildung verbunden ist.

[0038] Beispiele für die Oberflächenbeschaffenheit des Rohrinneren von Ofenrohren mit der Zusammensetzung der Legierung 8 ergeben sich aus den Abbildungen 5 und 6. Die Abbildung 6 (Versuch 7 nach Tabelle II) zeigt die Überlegenheit einer Oberfläche nach einem erfindungsgemäßen Konditionieren im Vergleich zu der Abbildung 5, die eine nicht erfindungsgemäß konditionierte Oberfläche betrifft (Tabelle II, Versuch 2).

[0039] In den Bildern 7 (Legierung 14) und 8 sind oberflächennahe Bereiche im Querschliff dargestellt. Die Proben wurden auf 950 °C aufgeheizt und unterlagen sodann 10 Crack-Zyklen von jeweils 10 Stunden in einer Atmosphäre aus Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Nach jedem Zyklus wurden die Proberohre zum Entfernen der Koksablagerungen eine Stunde ausgebrannt. Dazu zeigt die Gefügeaufnahme des Bildes 7 in Gestalt der dunklen Bereiche das großflächige und damit auch großvolumige Ergebnis einer inneren Oxidation an der Innenseite eines Rohrs bei einer herkömmlichen Nickel-Chrom-Gusslegierung im Vergleich zu der Gefügeaufnahme des Bildes 8 der Legierung 9, die praktisch keiner Innenoxidation unterlag, obgleich beide Proben in gleicher Weise einer mehrfachen zyklischen Behandlung aus Cracken einerseits und Entfernen der Kohlenstoffablagerungen andererseits unterworfen wurden.

[0040] Die Versuche zeigen, dass es bei den Proben aus den herkömmlichen Legierungen ausgehend von Oberflächendefekten zu einer starken inneren Oxidation auf der Rohrinnenseite kommt. Dadurch bedingt entstehen auf der inneren Rohroberfläche kleine metallische Zentren mit einem hohen Anteil an Nickel, an denen sich in erheblichem Maße Kohlenstoff in Form von Carbon-Nanotubes bildet (Bild 11).

[0041] Die Probe 9 weist hingegen nach demselben zehnfachen zyklischen Cracken und einem anschließenden Auslagern in einer Verkokungsatmosphäre keine Carbon-Nanotubes auf, was auf eine im wesentlichen durchgehend dichte, katalytisch inerte aluminiumhaltige Oxidschicht zurückzuführen ist. Dagegen betrifft Bild 11 eine REM-Draufsicht der in Bild 7 im Schliff dargestellten herkömmlichen Probe; sie zeigt aufgrund der fehlenden Deckschicht eine katastrophale Oxidation und ein dementsprechend katastrophales Entstehen von katalytischem Koks in Gestalt von Carbon-Nanotubes.

[0042] Besonders anschaulich zeigt sich die Stabilität der Oxidschicht auf einer Legierung anhand des Verlaufs der Aluminiumkonzentration über die Tiefe der Randzone nach zehn Crackphasen mit jeweiligem Entfernen der Koksabla-

gerungen durch Ausbrennen in einer Zwischenphase bei einem Vergleich der Diagramme nach Bild 9 und 10. Während nach dem Diagramm des Bildes 9 im oberflächennahen Bereich infolge des lokalen Versagens der schützenden Deckschicht und danach einsetzender starker innerer Aluminiumoxidation der Werkstoff an Aluminium verarmt ist, bewegt sich die Aluminiumkonzentration bei dem Diagramm des Bildes 10 in etwa auf dem Ausgangsniveau des Gusswerkstoffs. Hier zeigt sich deutlich die Bedeutung einer durchgehenden, dichten und insbesondere fest haftenden inneren aluminiumhaltigen Oxidschicht bei den Rohren nach der Erfindung.

[0043] Die Stabilität der aluminiumhaltigen Oxidschicht wurde ebenfalls durch Langzeitversuche in einer Laboranlage unter prozessnahen Bedingungen untersucht. Die Proben der Legierungen 9 und 11 wurden unter Wasserdampf auf 950 °C aufgeheizt und unterlagen sodann jeweils dreimal einem 72-stündigen Cracken bei dieser Temperatur; sie wurden sodann jeweils vier Stunden einem Ausbrennen bei 900 °C unterworfen. Die Aufnahme des Bildes 12 zeigt die geschlossene aluminiumhaltige Oxidschicht nach den drei Crackzyklen und darüber hinaus, wie die aluminiumhaltige Oxidschicht den Werkstoff selbst über Chromkarbide in der Oberfläche hinweg abdeckt. Es ist erkennbar, dass an der Oberfläche vorhandene Chromkarbide von der aluminiumhaltigen Oxidschicht vollständig überdeckt sind.

[0044] Selbst in gestörten Oberflächenbereichen, in denen primäre Karbide des Grundwerkstoffs gehäuft vorliegen und die deshalb besonders anfällig für eine innere Oxidation sind, wird der Werkstoff durch eine gleichmäßige aluminiumhaltige Oxidschicht geschützt, wie dies die Gefügeaufnahme des Bildes 13 deutlich macht. Es ist erkennbar, wie oxidiertes ehemaliges MC-Karbid von aluminiumhaltigem Oxid überwachsen und somit gekapselt ist.

[0045] Die Gefügeaufnahmen der oberflächennahen Zone nach den Bildern 14 und 15 zeigen, dass selbst nach den zyklischen Langzeitversuchen keine innere Oxidation aufgetreten ist, was durch die stabile und durchgehende aluminiumhaltige Oxidschicht bedingt ist. Bei diesen Versuchen wurden Proben der Legierungen 8 bis 11 eingesetzt.

[0046] Insgesamt zeichnet sich die erfindungsgemäße Nickel-Chrom-Eisen-Legierung beispielsweise als Rohrwerkstoff nach einem Abtragen der Innenoberfläche unter mechanischem Druck und einer sich anschließenden mehrstufigen In-situ-Wärmebehandlung zum Konditionieren der Innenoberfläche durch eine hohe Oxidations-, Korrosions- und insbesondere durch eine hohe Zeitstandfestigkeit und Kriechbeständigkeit aus.

[0047] Besonders hervorzuheben ist jedoch vor allem die außerordentliche Aufkohlungsbeständigkeit des Werkstoffs, die durch einen raschen Aufbau einer im wesentlichen geschlossenen und stabilen Oxid- bzw. Al_2O_3-Schicht bedingt ist. Vor allem auch unterdrückt diese Schicht bei Steam-Cracker- und Reformerrohren weitestgehend das Entstehen von katalytisch aktiven Zentren mit der Gefahr einer katalytischen Koksbildung. Diese Werkstoffeigenschaften gehen auch nicht nach einer Vielzahl von jeweils deutlich verlängerten Crack-Zyklen, verbunden jeweils mit einem Ausbrennen des abgelagerten Kokses, verloren.

Tabelle I

Legierung	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Co	Nb	Al	Ti	Hf	Zr	Y	Ta	Ce
1	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,50	0,20	46,90	18,20	0,07	0,40	0,68	3,05	0,15	0,15	0,06	-	-	-
2	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,60	0,15	46,75	17,90	0,07	0,30	0,67	3,18	0,16	0,60	0,06	-	-	-
3	0,49	0,02	0,01	0,010	0,004	30,80	0,01	51,60	12,50	0,08	0,01	0,64	3,58	0,10	-	0,06	0,004	0,01	0,005
4	0,42	0,03	0,03	0,007	0,005	26,70	0,02	46,10	Rest	0,07	0,01	0,69	2,24	0,08	-	0,05	0,004	0,01	-
5	0,20	0,01	0,01	0,010	0,003	30,40	0,01	52,30	Rest	0,07	0,01	0,52	3,17	0,12	-	0,06	0,004	-	-
6	0,38	0,11	0,01	0,006	0,003	29,75	0,05	44,50	19,70	0,03	0,05	0,68	4,25	0,19	0,20	0,06	-	-	-
7	0,48	0,11	0,01	0,007	0,003	30,35	0,05	44,00	19,40	0,38	0,05	0,69	4,05	0,13	-	0,04	-	-	-
8	0,47	0,59	0,13	0,006	0,002	29,50	0,07	42,70	20,72	0,09	0,06	0,80	4,54	0,18	-	0,06	0,24	-	-
9	0,44	0,16	0,09	0,006	0,002	30,35	0,07	42,20	Rest	0,03	0,01	0,78	3,17	0,1	-	0,07	0,013	-	-
10	0,50	1,43	0,17	0,006	0,002	30,10	0,01	Rest	19,20	0,05	0,05	0,78	4,00	0,15	-	0,07	0,18	-	-
11	0,42	0,07	0,09	0,007	0,003	30,30	0,02	Rest	21,20	0,04	0,01	0,77	3,28	0,23	-	0,11	0,15	-	-
12	0,45	1,85	1,26	0,007	0,003	35,02	0,01	45,70	14,85	0,01	0,05	0,81	0,10	0,20	-	0,05	-	-	0,01
13	0,44	1,72	1,23	0,010	0,005	25,02	0,01	34,40	Rest	0,04	0,01	0,84	0,13	0,10	-	0,02	-	-	-
14	0,45	0,14	0,06	0,01	0,003	25,7	0,02	57,50	11,40	0,04	0,01	0,53	3,90	0,15	-	0,05	0,04	-	-
15	0,44	0,05	0,19	0,01	0,002	30,4	0,07	55,27	10,71	0,05	0,09	0,10	2,40	0,14	-	0,05	0,024	-	-

Tabelle II

Versuch	Gaszusammensetzung während der Aufheizphase:	Temperaturverlauf während der Aufheizphase:	Relative Bedeckung der Oberfläche mit katalytischem Koks*:
1	100% Luft	Von 150°C bis 875°C, 50°C/h; 40 h Halten bei 875°C	1,4%
2	100% Wasserdampf		1,1%
3	70% Wasserdampf 30%Methan	Von 150°C bis 600°C, 50°C/h; 40 h Halten bei 600°C; von 600°C bis 875°C, 50°C/h	1,2%
4	3% Wasserdampf 97% Methan		0,37%
5	3% Wasserdampf 97% Methan (+H_2S-Schock**)		0,26%
6	3% Wasserdampf 97% Ethan(+H_2S-Schock**)		0,08%
7	3% Wasserdampf 97% Ethan		0,05%
*: Dieser Wert wurde durch Auszählen der Koksfäden auf einer definierten Rohrfläche bestimmt. **: Nach Erreichen der Betriebstemperatur 1 h Behandlung mit 250 ppm Schwefel (H_2S) in Wasserdampf.			

Patentansprüche

1. Nickel-Chrom-Legierung mit hoher Oxidations- und Aufkohlungsbeständigkeit, Zeitstandsfestigkeit und Kriechbeständigkeit aus

0,4 bis 0,6% Kohlenstoff
28 bis 33 % Chrom
17 bis 22% Eisen
3 bis 4,5% Aluminium
0,01 bis 1% Silizium
0,01 bis 0,5% Mangan
0,01 bis 1,0% Niob
0,01 bis 0,5% Tantal
0,01 bis 0,6% Wolfram
0,001 bis 0,5% Titan
0,001 bis 0,3% Zirkonium
0,001 bis 0,3% Yttrium
0,001 bis 0,3% Cer
0,01 bis 0,5% Molybdän
0,001 bis 0,1% Stickstoff
Rest Nickel einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

2. Verfahren zum mindestens partiellen Konditionieren von Gegenständen aus einer Nickel-Chrom-Legierung mit hoher Oxidations- und Aufkohlungsbeständigkeit, Zeitstandsfestigkeit und Kriechbeständigkeit aus

0,4 bis 0,6% Kohlenstoff
28 bis 33% Chrom
15 bis 25% Eisen
2 bis 6% Aluminium

bis 2% Silizium
bis 2% Mangan
bis 1,5% Niob
bis 1,5% Tantal
bis 1,0% Wolfram
bis 1,0% Titan
bis 1,0% Zirkonium
bis 0,5% Yttrium
bis 0,5% Cer
bis 0,5% Molybdän
bis 0,1% Stickstoff
Rest Nickel einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen

in einer Oberflächenzone durch mechanisches Abtragen mit einem Anpressdruck von 10 bis 40 MPa und anschließendes Erwärmen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 bis 100 °C/h auf eine Temperatur an der Oberfläche von 400 bis 740 °C unter schwach oxidierenden Bedingungen unter Vermeidung einer Kondensatbildung.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anpressdruck 15 bis 30 MPa beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufheizen unter Schutzgas stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Abtragen eine Oberflächenzone von 0,1 bis 0,5 mm Tiefe kaltverformt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **gekennzeichnet durch** ein abschließendes Glühen, ein- bis fünfzigstündiges Halten bei 400 bis 750 °C sowie ein abschließendes Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 °C/h auf die Betriebstemperatur.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haltetemperatur 550 bis 650 °C beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glühatmosphäre aus einem schwach oxidierenden Gemisch von Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Edelgasen mit einem Sauerstoffpartialdruck bei 600 °C unter 10^{-20} bar besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **gekennzeichnet durch** einen Sauerstoffpartialdruck unter 10^{-30} bar.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glühatmosphäre aus 0,1 bis 10 Mol-% Wasserdampf, 7 bis 99,9 Mol-% Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen einzeln oder nebeneinander sowie 0 bis 88 Mol-% Edelgasen einzeln oder nebeneinander besteht.

11. Verwendung einer Legierung nach der Anspruch 1 als Werkstoff zum Herstellen von Gussstücken.

12. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff für petrochemische Anlagen.

13. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff für Rohrschlangen von Crack- und Reformeröfen, Vorwärmer, Reformerrohre sowie Eisen-Direktreduktionsanlagen.

14. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 als Werkstoff zum Herstellen von Ofenteilen, Strahlrohren zum Beheizen von Öfen, Rollen für Glühöfen, Teilen von Strang- und Bandgussanlagen, Hauben und Muffen für Glühöfen, Teilen von Großdieselmotoren und Formkörper für Katalysatorfüllungen.

Claims

1. Nickel-chromium alloy with high resistance to oxidation and carburisation, creep rupture strength and creep resistance, from,

0.4 to 0.6% carbon

28 to 33 % chromium
17 to 22% iron
3 to 4.5% aluminium
0.01 to 1% silicon
0.01 to 0.5% manganese
0.01 to 1.0% niobium
0.01 to 0.5% tantalum
0.01 to 0.6% tungsten
0.001 to 0.5% titanium
0.001 to 0.3% zirconium
0.001 to 0.3% yttrium
0.001 to 0.3% cerium
0.01 to 0.5% molybdenum
0.001 to 0.1% nitrogen
The remainder is nickel including impurities from the smelting process.

2. Method with at least partial conditioning of objects made from a nickel-chromium alloy with high resistance to oxidation and carburisation, creep rupture strength and creep resistance, from

0.4 to 0.6% carbon
28 to 33% chromium
15 to 25% iron
2 to 6% aluminium
up to 2% silicon
up to 2% manganese
up to 1.5% niobium
up to 1.5% tantalum
up to 1.0% tungsten
up to 1.0% titanium
up to 1.0% zirconium
up to 0.5% yttrium
up to 0.5% cerium
up to 0.5% molybdenum
up to 0.1 % nitrogen
The remainder is nickel including impurities from the smelting process in a surface zone by mechanical removal with a contact pressure of 10 to 40 MPa, following by heating up at a heating rate of 10 to 100 °C/hr to a temperature on the surface of 400 to 740 °C under weak oxidising conditions and avoiding a build-up of condensation.

3. Method according to claim 2, **characterised in that** the contact pressure is 15 to 30 MPa.

4. Method according to claim 2 or 3, **characterised in that** the heating takes place in an inert gas.

5. Method according to claim 2 to 4, **characterised in that,** during removal, a surface zone is cold-formed to a depth of 0.1 to 0.5 mm.

6. Method according to any one of claims 2 to 5, **characterised by** a final annealing, held at 400 to 750 °C for one to fifty hours, then finally heated to the operating temperature at a heating rate of 10 to 100 °C/hr.

7. Method according to claim 6, **characterised in that** the holding temperature is 550 to 650 °C.

8. Method according to any one of claims 6 to 7, **characterised in that** the annealing atmosphere consists of a weak oxidising mixture of water vapour, hydrogen, hydrocarbons and inert gases with an oxygen partial pressure below 10^{-20} bar at 600 °C.

9. Method according to claim 8, **characterised by** an oxygen partial pressure below 10^{-30} bar.

10. Method according to any one of claims 2 to 9, **characterised in that** the annealing atmosphere consists of 0.1 to

10 mol % of water vapour, 7 to 99.9 mol % of water vapour and hydrocarbons individually or together and 0 to 88 mol % of inert gases individually or together.

11. Application of an alloy conforming to claim 1 as a material to produce castings.

12. Application of an alloy conforming to claim 1 as a material to produce petrochemical equipment.

13. Application of an alloy conforming to claim 1 as a material to produce pipe coils for cracking and reforming furnaces, preheaters, reforming pipes and iron direct reduction plants.

14. Application of an alloy conforming to claim 1 as a material to produce furnace components, radiant tubes for the heating of furnaces, rollers for annealing furnaces, components for continuous casting plants and strip casting plants, hoods and sleeves for annealing furnaces, components for large diesel engines and moulding bodies for catalyst fillings.

Revendications

1. Alliage nickel-chrome très résistant à l'oxydation et à la carburation, résistant au fluage et résistant à la déformation plastique composé

de 0,4 à 0,6 % de carbone
de 28 à 33 % de chrome
de 17 à 22 % de fer
de 3 à 4,5 % d'aluminium
de 0,01 à 1 % de silicium
de 0,01 à 0,5 % de manganèse
de 0,01 à 1,0 % de columbium
de 0,01 à 0,5 % de tantale
de 0,01 à 0,6 % de tungstène
de 0,001 à 0,5 % de titane
de 0,001 à 0,3 % zirconium
de 0,001 à 0,3 % de yttrium
de 0,001 à 0,3 % de cérium
de 0,01 à 0,5 % de molybdène
de 0,001 à 0,1 % d'azote
le reste étant du nickel comprenant des impuretés dues à la fusion.

2. Procédé destiné au conditionnement au moins partiel d'objets composés d'un alliage nickel-chrome très résistant à l'oxydation et à la carburation, résistant au fluage et résistant à la déformation plastique composé

de 0,4 à 0,6 % de carbone
de 28 à 33 % de chrome
de 15 à 25 % de fer
de 2 à 6 % d'aluminium
jusqu'à 2 % de silicium
jusqu'à 2 % de manganèse
jusqu'à 1,5 % de columbium
jusqu'à 1,5 % de tantale
jusqu'à 1,0 % de tungstène
jusqu'à 1,0 % de titane
jusqu'à 1,0 % zirconium
jusqu'à 0,5 % de yttrium
jusqu'à 0,5 % de cérium
jusqu'à 0,5 % de molybdène
jusqu'à 0,1 % d'azote
le reste étant du nickel comprenant des impuretés dues à la fusion dans une zone surfacique par enlèvement mécanique avec une pression d'appui de 10 à 40 MPa et un chauffage ultérieur à une vitesse de chauffage de

10 à 100 °C/h à une température surfacique de 400 à 740 °C dans des conditions faibles d'oxydation en évitant la formation de condensat.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la pression d'appui est de 15 à 30 MPa.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que** le chauffage s'effectue sous gaz inerte.

5. Procédé selon les revendications 2 à 4, **caractérisé en ce qu'**une zone surfacique de 0,1 à 0,5 mm de profondeur est façonnée à froid lors de l'enlèvement.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, **caractérisé en** un recuit final, un maintien d'une à cinquante heures de 400 à 750 °C ainsi qu'en un chauffage final avec une vitesse de 10 à 100 °C/h à la température de service.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la température de maintien est de 550 à 650 °C.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 à 7, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de recuit est composée d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau, d'hydrogène, d'hydrocarbures et de gaz rares avec une pression partielle d'oxygène en dessous de 10^{-20} bar à 600 °C.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en** une pression partielle d'oxygène en dessous de 10^{-30} bar.

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de recuit est composée isolément ou simultanément de 0,1 à 10 % en moles de vapeur d'eau, de 7 à 99,9 % en moles d'hydrogène et d'hydrocarbures ainsi qu'isolément ou simultanément de 0 à 88 % en moles de gaz rares.

11. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 comme matériau destiné à la fabrication de pièces coulées.

12. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 comme matériau destiné à des installations pétrochimiques.

13. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 comme matériau destiné à des serpentins de fours de reformage et de craquage, préchauffeurs, tubes de reformage ainsi qu'à des installations de réduction directe du fer.

14. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 comme matériau destiné à la fabrication de pièces de fours, de tubes en acier pour le chauffage de fours, de roulis pour des fours de recuit, de pièces d'installations de coulée et de bande continues, de hottes et manchons pour fours de recuit, de pièces de gros moteurs Diesel et de corps moulés pour le remplissage de catalyseur.

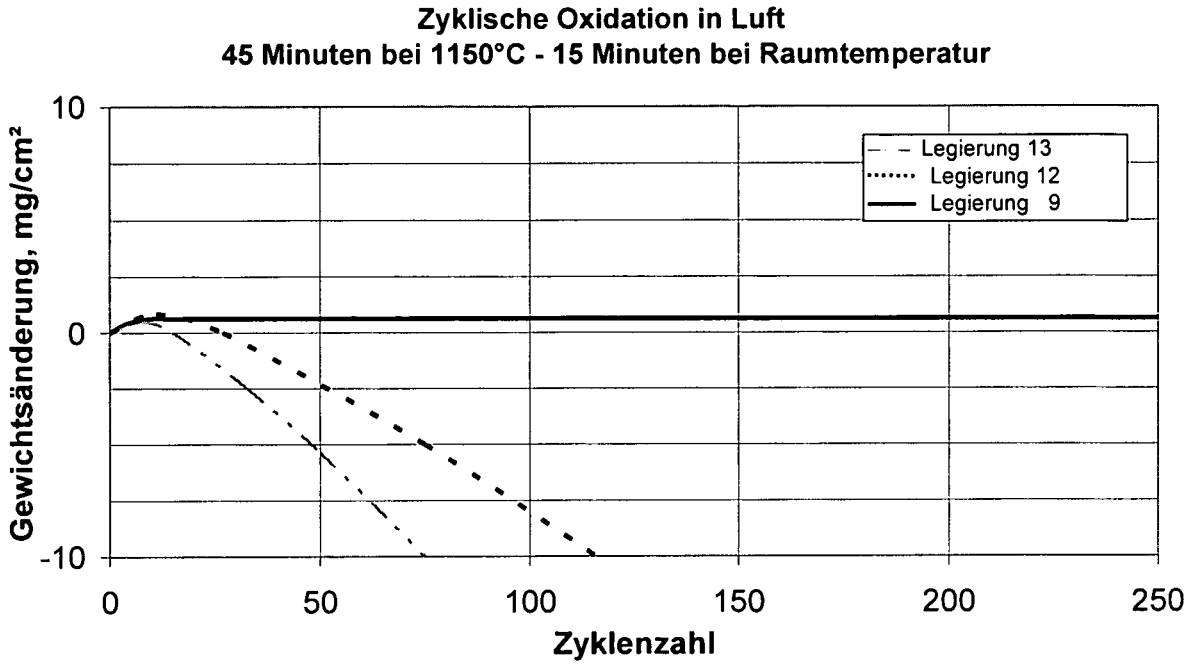

Zyklische Oxidation in Luft
45 Minuten bei 1150°C - 15 Minuten bei Raumtemperatur
Gewichtsänderung, mg/cm²
10
0
-10
0
50
100
150
200
250
Zyklenzahl
Legierung 13
Legierung 12
Legierung 9

Bild 1

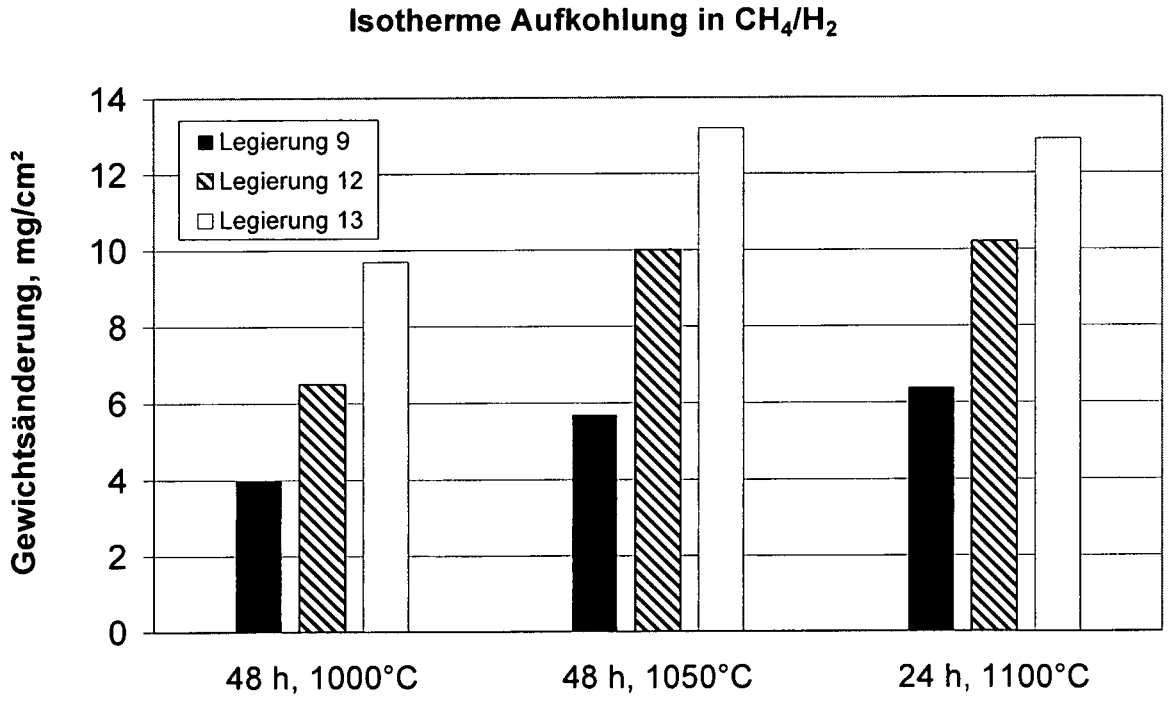

Isotherme Aufkohlung in CH4/H2
Gewichtsänderung, mg/cm²
14
12
10
8
6
4
2
0
Legierung 9
Legierung 12
Legierung 13
48 h, 1000°C
48 h, 1050°C
24 h, 1100°C

Bild 2

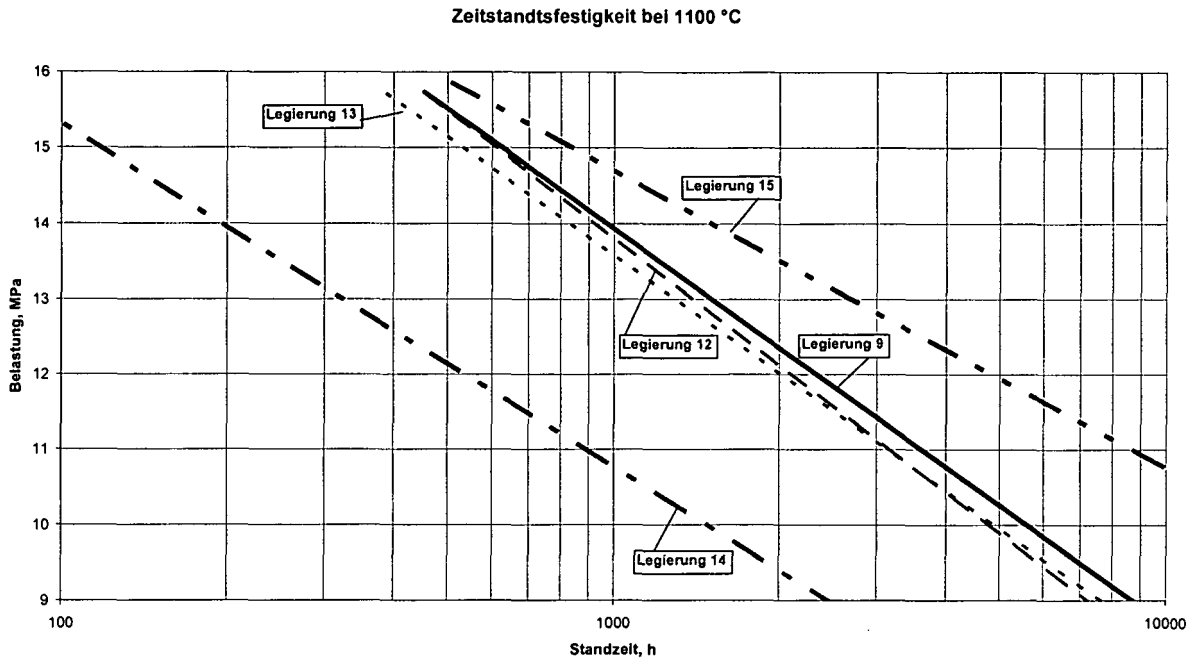


Bild 3a

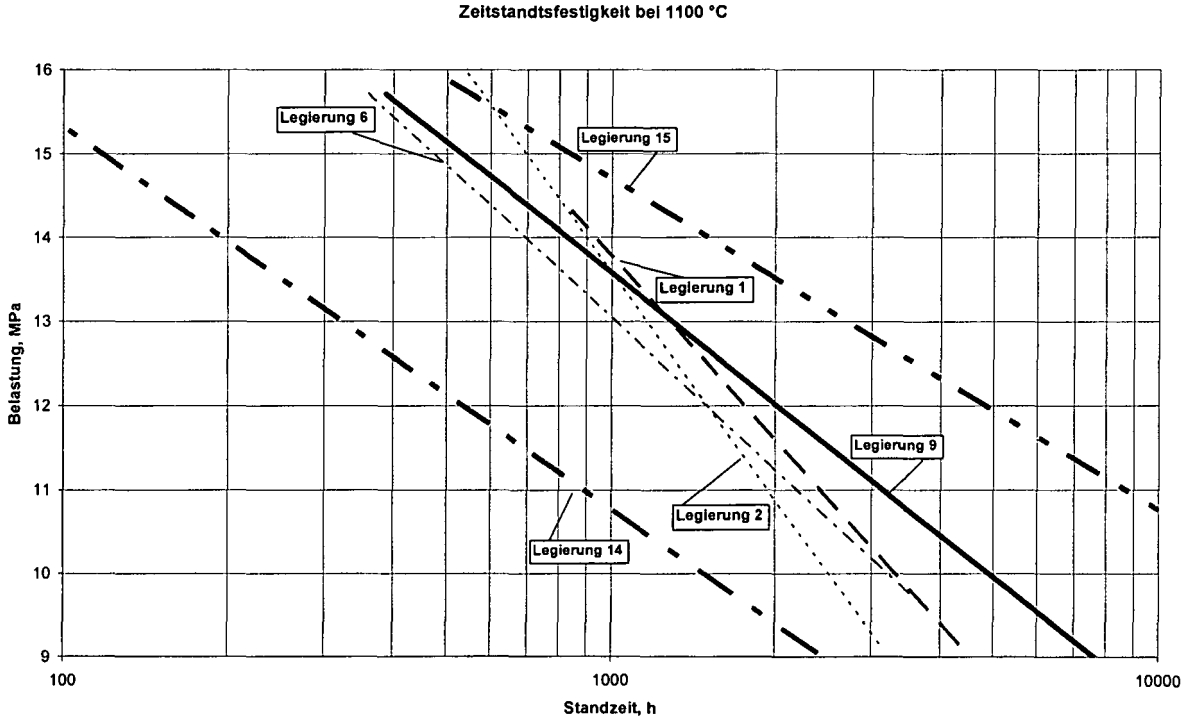


Bild 3b

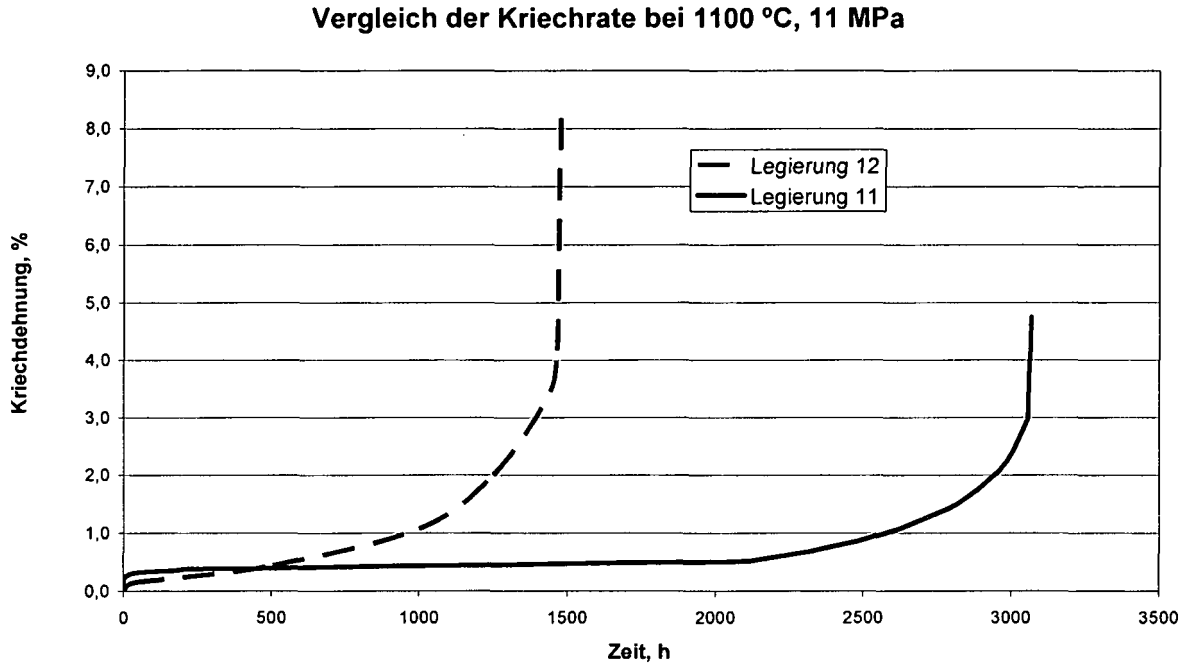

Vergleich der Kriechrate bei 1100 °C, 11 MPa
Kriechdehnung, %
9,0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Zeit, h
Legierung 12
Legierung 11

Bild 4

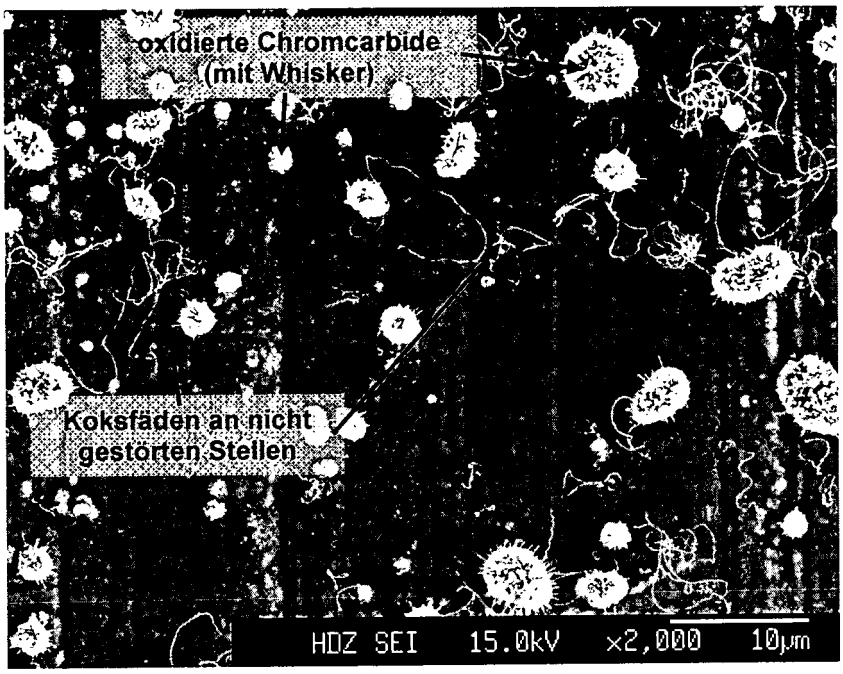

oxidierte Chromcarbide
(mit Whisker)
Koksfäden an nicht
gestörten Stellen
HDZ SEI 15.0kV ×2,000 10µm

Bild 5

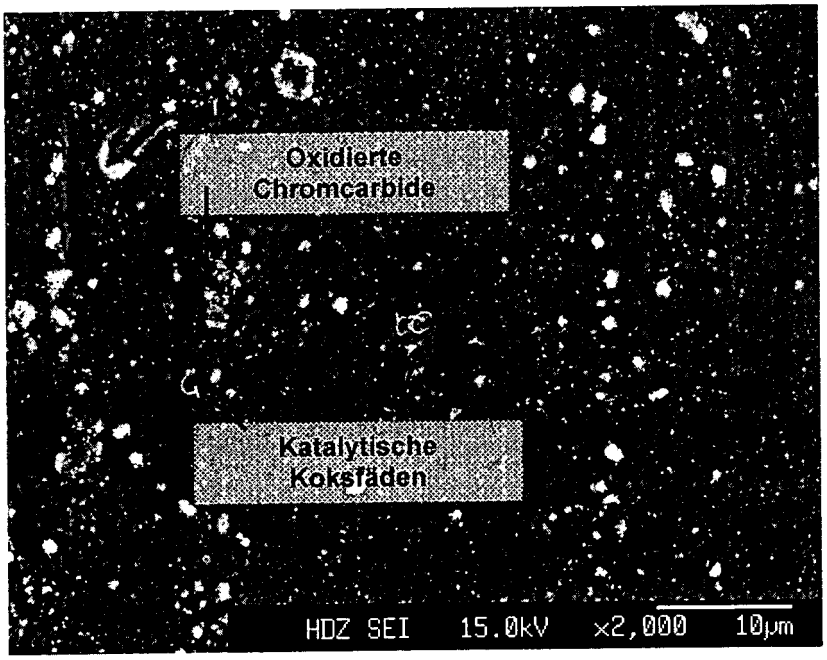

Oxidierte
Chromcarbide
Katalytische
Koksfäden
HDZ SEI 15.0kV ×2,000 10µm

Bild 6

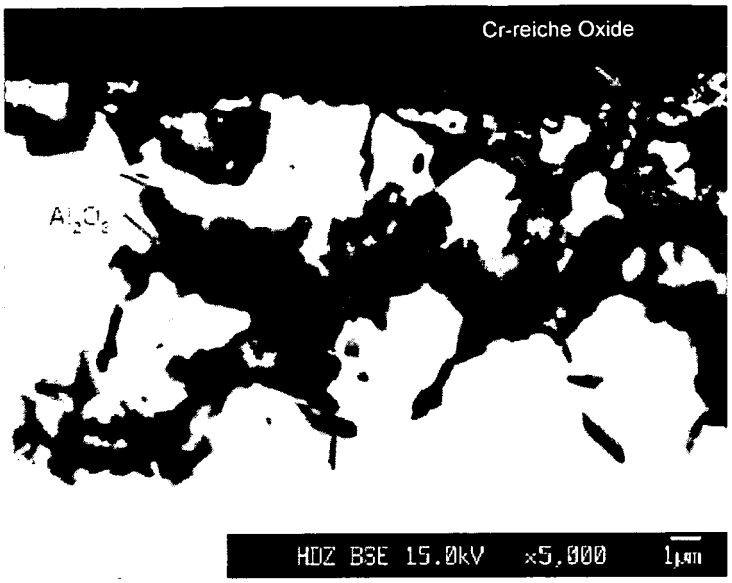

Cr-reiche Oxide
Al_2O_3
HDZ BSE 15.0kV x5,000 1µm

Bild 7

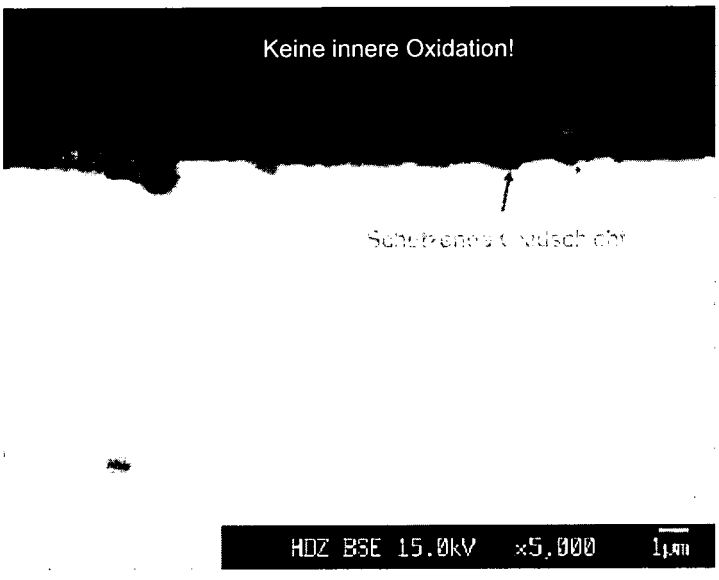

Keine innere Oxidation!
HDZ BSE 15.0kV x5,000 1µm

Bild 8

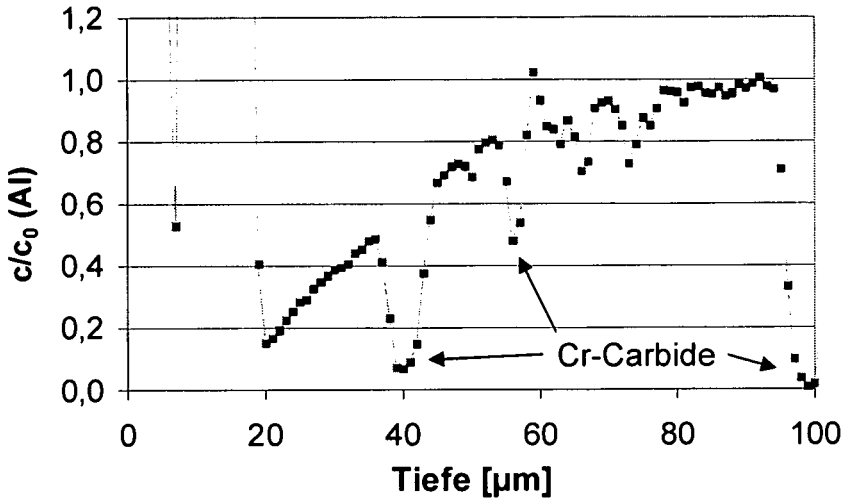


Bild 9

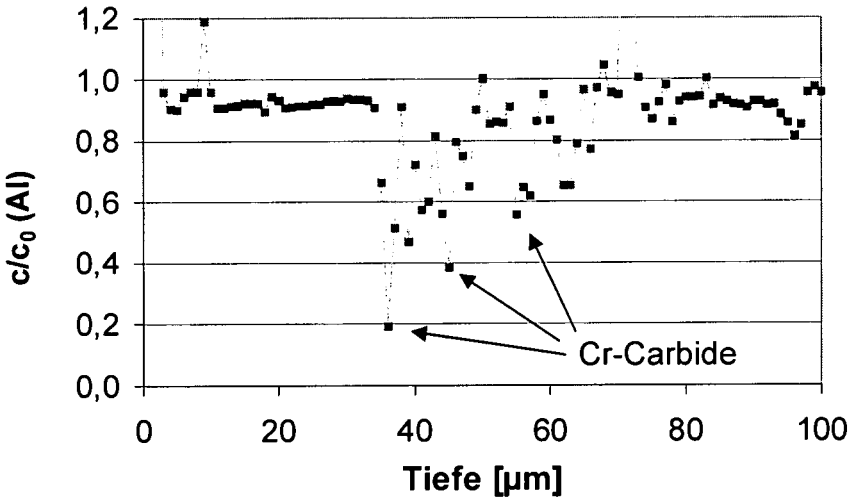


Bild 10

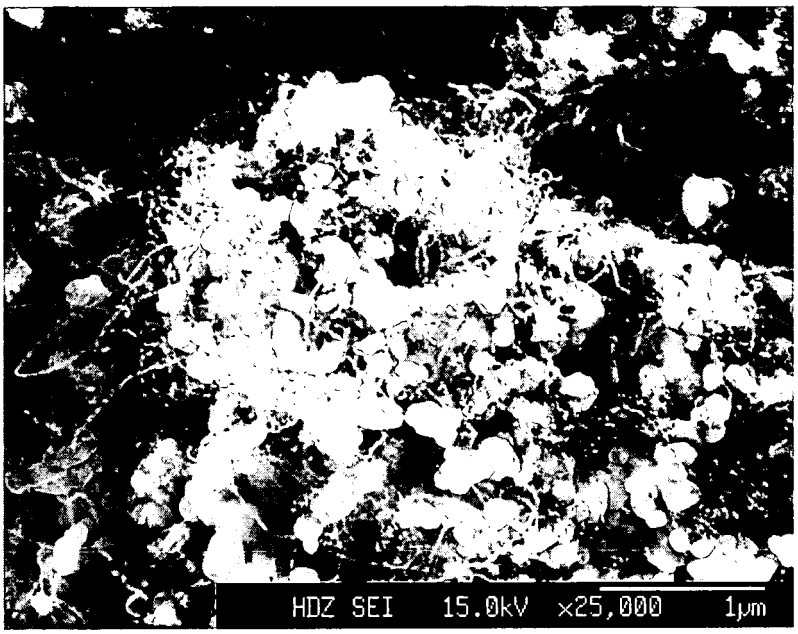


Bild 11

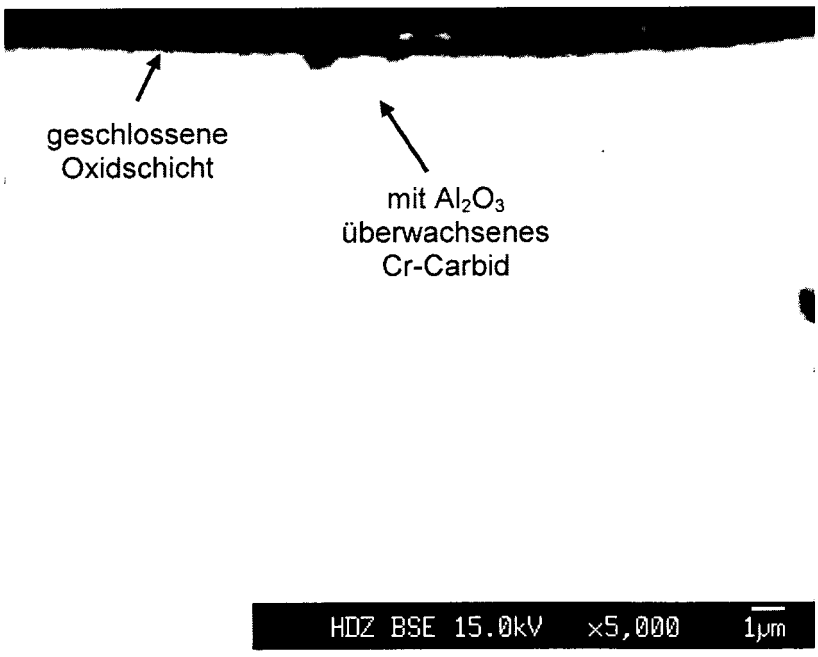


Bild 12

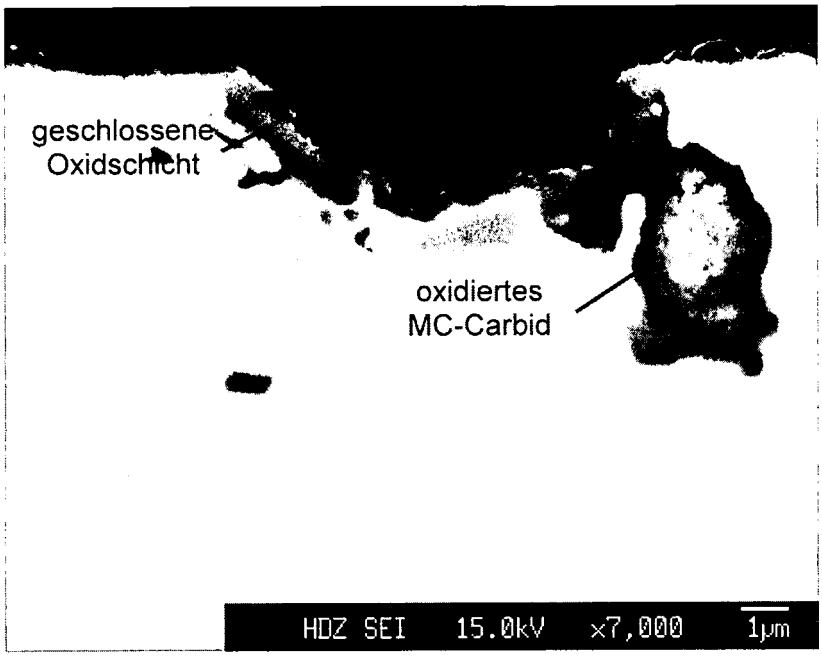


Bild 13



Bild 14



Bild 15

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5306358 A **[0004]**
- DE 10302989 **[0005]**
- JP 2004052036 B **[0006]**