



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

EP 3 330 390 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
06.06.2018 Patentblatt 2018/23

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

(21) Anmeldenummer: 17207317.3

(22) Anmeldetag: 13.10.2009

(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

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
09744619.9 / 2 350 329

(27) Früher eingereichte Anmeldung:  
13.10.2009 PCT/EP2009/007345

(71) Anmelder: Schmidt + Clemens GmbH & Co. KG  
51789 Lindlar (DE)

(72) Erfinder:

- JAKOBI, Dietlinde  
50733 Köln (DE)
- KARDUCK, Peter  
33378 Rheda-Wiedenbrück (DE)
- FREIHERR VON RICHTHOFEN, Alexander  
52076 Aachen (DE)

(74) Vertreter: Tilmann, Max Wilhelm et al  
König-Szynka-Tilmann-von Renesse  
Patentanwälte Partnerschaft mbB  
Mönchenwerther Straße 11  
40545 Düsseldorf (DE)

### Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 14-12-2017 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten  
Anmeldung eingereicht worden.

### (54) NICKEL-CHROM-LEGIERUNG

(57) Eine Nickel-Chrom-Legierung mit 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 besitzt eine hohe Oxidations- und Aufkohlungsbeständigkeit,

Zeitstandsfestigkeit und Kriechbeständigkeit. Diese Legierung eignet sich insbesondere als Werkstoff für Gegenstände petrochemischer Anlagen und Teile, beispielsweise für Rohrschlangen von Crack- und Reformeröfen, Vorwärmer und Reformerrohre sowie zur Verwendung für Teile von Eisenerz-Direktreduktionsanlagen.

Zyklische Oxidation in Luft  
45 Minuten bei 1150°C - 15 Minuten bei Raumtemperatur

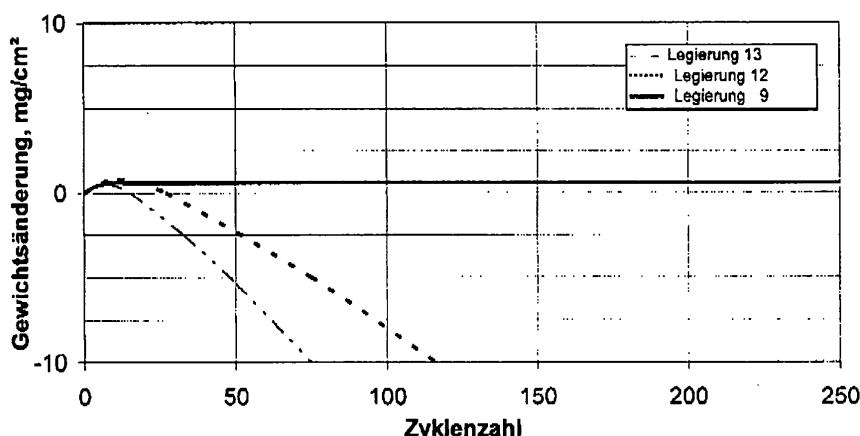


Bild 1

**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 Kohlenwasserstoff 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]** 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.

**[0007]** Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einer Nickel-Chrom-Legierung mit 0,4 bis 0,6% Kohlenstoff, 28 bis 33% Chrom, 15 bis 25% Eisen, 2 bis 6% Aluminium, jeweils bis 2% Silizium und Mangan, jeweils bis 1,5% Niob und Tantal, jeweils bis 1,0% Wolfram, Titan und Zirkonium, jeweils bis 0,5% Yttrium und Cer, bis 0,5% Molybdän und bis 0,1% Stickstoff Rest einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen Nickel.

**[0008]** Vorzugsweise enthält diese Legierung jeweils einzeln oder nebeneinander, 17 bis 22% Eisen, 3 bis 4,5% Aluminium, jeweils 0,01 bis 1% Silizium, bis 0,5% Mangan, 0,5 bis 1,0% Niob, bis 0,5 Tantal, bis 0,6% Wolfram, jeweils 0,001 bis 0,5% Titan, bis 0,3% Zirkonium, bis 0,3% Yttrium, bis 0,3% Cer, 0,01 bis 0,5% Molybdän und 0,001 bis 0,1% Stickstoff.

**[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 fakultativen 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:

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.

**[0011]** 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.

**[0012]** Kobalt verbessert ebenfalls die Zeitstandfestigkeit im Wege einer Mischkristallhärtung, Zirkonium durch die Bildung von Karbiden, insbesondere im Zusammenwirken mit Titan und Tantal.

**[0013]** Yttrium und Cer verbessern offensichtlich nicht nur die Oxidationsbeständigkeit und insbesondere die Haftung sowie das Wachstum der  $Al_2O_3$ -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 Vergrößerung der  $M_{23}C_6$ -Carbide.

[0014] Auch Molybdän verbessert die Zeitstandfestigkeit insbesondere bei hohen Temperaturen 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 Zeitstandfestigkeit auswirkt.

[0015] Phosphor, Schwefel, Zink, Blei, Arsen, Wismut, Zinn und Tellur zählen zu den Verunreinigungen, ihre Gehalte sollten daher geringstmöglich sein.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dem Mischoxid  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  und ist weitgehend inert gegen eine katalytische Koksbildung. Sie ist arm an Elementen, die wie Eisen und Nickel die Koksbildung katalysieren.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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 Gemisches bei einer Temperatur von 600 °C geringer als  $10^{-20}$  bar, vorzugsweise geringer als  $10^{-30}$  bar ist.

[0024] Das anfängliche Aufheizen des Rohrsinnsen 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.

[0025] 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und in geringem Maße aus  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  bestehende Innenschicht aus einem Übergangsoxid wie  $\gamma$ - $\delta$ - oder  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in stabiles  $\alpha$ -Aluminiumoxid um.

[0026] Damit hat das Rohr mit seiner mechanisch abgetragenen Innenschicht in einem mehrstufigen, jedoch vorzugsweise einzügigen Verfahren seinen Betriebszustand erreicht.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft anhand von fünf erfindungsgemäßen Nickellegierungen im Vergleich mit zehn herkömmlichen 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 der erfindungsgemäßen Nickel-Chrom-Eisen-Legierung unterscheiden.

[0031] Wie sich aus dem Diagramm gemäß Bild 1 ergibt, kommt es bei der erfindungsgemäßen 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.

[0032] 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.

[0033] Weiterhin zeigen die Diagramme der Bilder 3a und 3b, dass die Zeitstandfestigkeit der erfindungsgemäßen 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.

[0034] Schließlich ergibt sich aufgrund des Diagramms nach Bild 4, dass die Kriechfestigkeit der Legierung 11 weitaus besser ist, als diejenige der Vergleichslegierung 12.

[0035] Des weiteren wurden bei der Simulationsreihe eines Crack-Betriebes mehrere Rohrabschnitte aus einer erfindungsgemäßen 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.

[0036] Die Daten und die Ergebnisse dieser Versuche mit Proben der erfindungsgemäßen 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.

[0037] Beispiele für die Oberflächenbeschaffenheit des Rohrinneren von Ofenrohren mit der Zusammensetzung der unter die Erfindung fallenden 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).

[0038] In den Bildern 7 (Legierung 14) und 8 (Erfindung) 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 erfindungsgemäßen 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.

[0039] 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).

[0040] Die Probe 9 aus einer erfindungsgemäßen Legierung 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.

5 [0041] Besonders anschaulich zeigt sich die Stabilität der Oxidschicht auf einer erfindungsgemäßen Legierung anhand des Verlaufs der Aluminiumkonzentration über die Tiefe der Randzone nach zehn Crackphasen mit jeweiligem Entfernen der Koksablagerungen 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.

10 [0042] Die Stabilität der aluminiumhaltigen Oxidschicht wurde ebenfalls durch Langzeitversuche in einer Laboranlage unter prozessnahen Bedingungen untersucht. Die Proben der erfindungsgemäßen 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.

15 [0043] 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.

20 [0044] 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.

[0045] Bei diesen Versuchen wurden Proben der erfindungsgemäßen Legierungen 8 bis 11 eingesetzt.

25 [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.

30 [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.

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

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	0,003	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

<u>Versuch</u>	<u>Gaszusammensetzung während der Aufheizphase:</u>	<u>Temperaturverlauf während der Aufheizphase:</u>	<u>Relative Bedeckung der Oberfläche mit katalytischem Koks*:</u>
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		1,2%
4	3% Wasserdampf 97% Methan		0,37%
5	3% Wasserdampf 97% Methan (+H <sub>2</sub> S-Schock**)	Von 150°C bis 600°C, 50°C/h; 40 h Halten bei 600°C; von 600°C bis 875°C, 50°C/h	0,26%
6	3% Wasserdampf 97% Ethan (+H <sub>2</sub> S-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<sub>2</sub>S) 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

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.

2. Legierung nach Anspruch 1, die jedoch einzeln oder nebeneinander

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  
 5 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

10 enthält.

3. Verfahren zum mindestens partiellen Konditionieren von Gegenständen aus einer Legierung nach Anspruch 1 oder 2 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.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anpressdruck 15 bis 30 MPa beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufheizen unter Schutzgas stattfindet.
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5. **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Abtragen eine Oberflächenzone von 0,1 bis 0,5 mm Tiefe kaltverformt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **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.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haltetemperatur 550 bis 650 °C beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, **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.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** einen Sauerstoffpartialdruck unter  $10^{-30}$  bar.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, **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.
12. Verwendung einer Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Werkstoff zum Herstellen von Gussstücken,
13. Verwendung einer Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Werkstoff für petrochemische Anlagen.
14. Verwendung einer Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Werkstoff für Rohrschlangen von Crack- und Reformeröfen, Vorwärmer, Reformerrohre sowie Eisen-Direktreduktionsanlagen.
15. Verwendung einer Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 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.

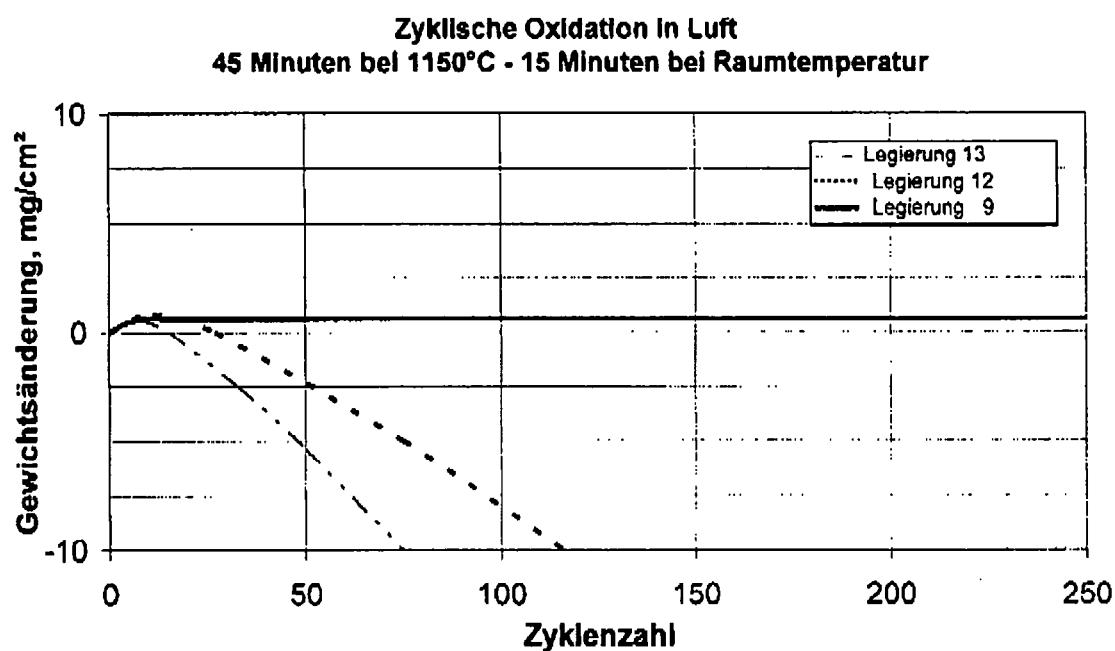


Bild 1

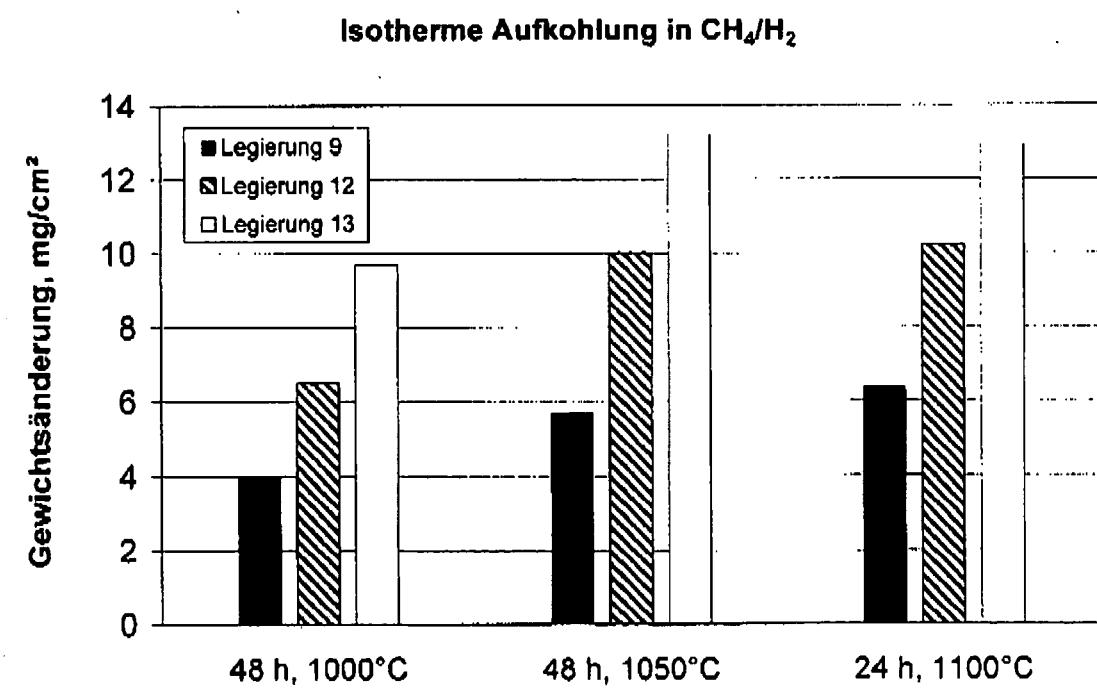


Bild 2

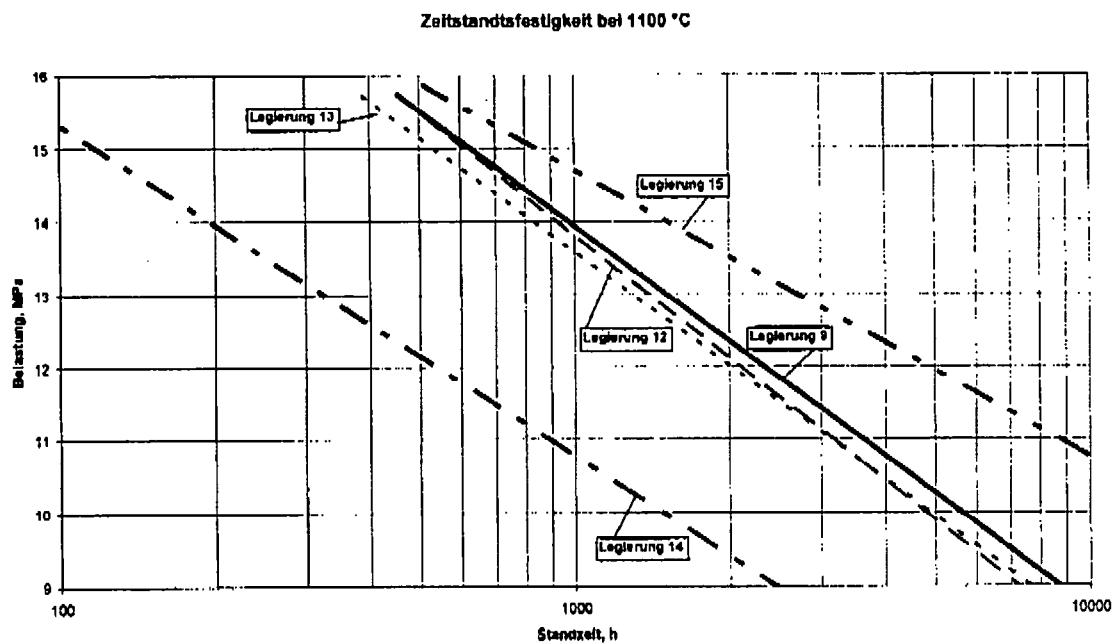


Bild 3a

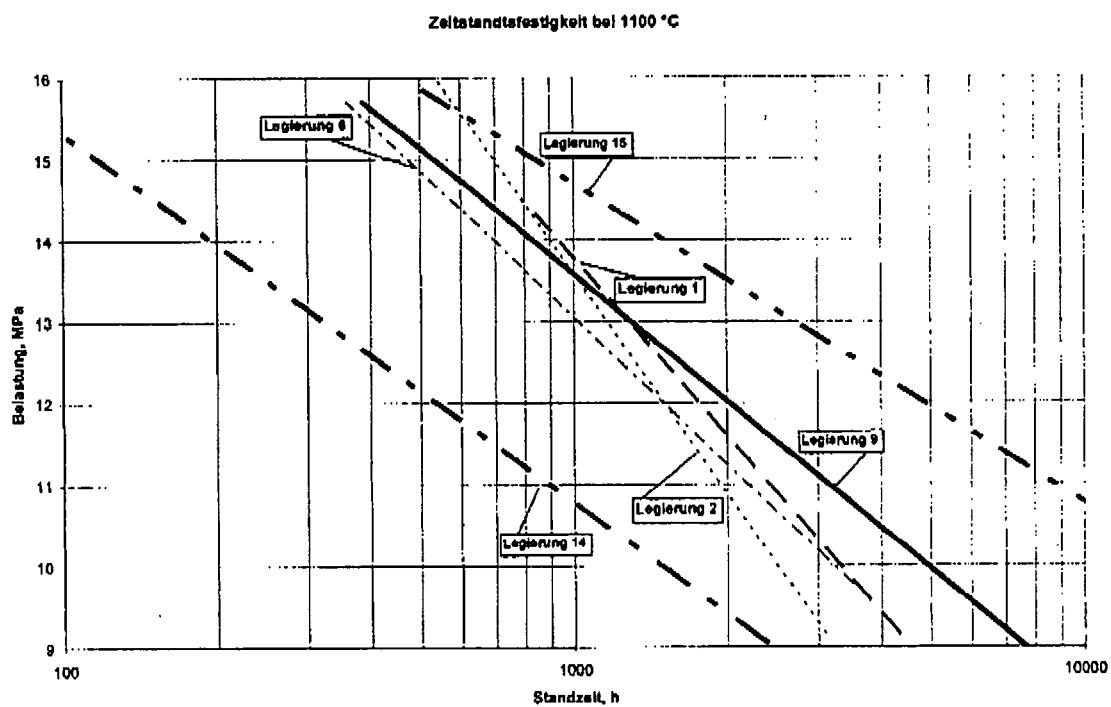


Bild 3b

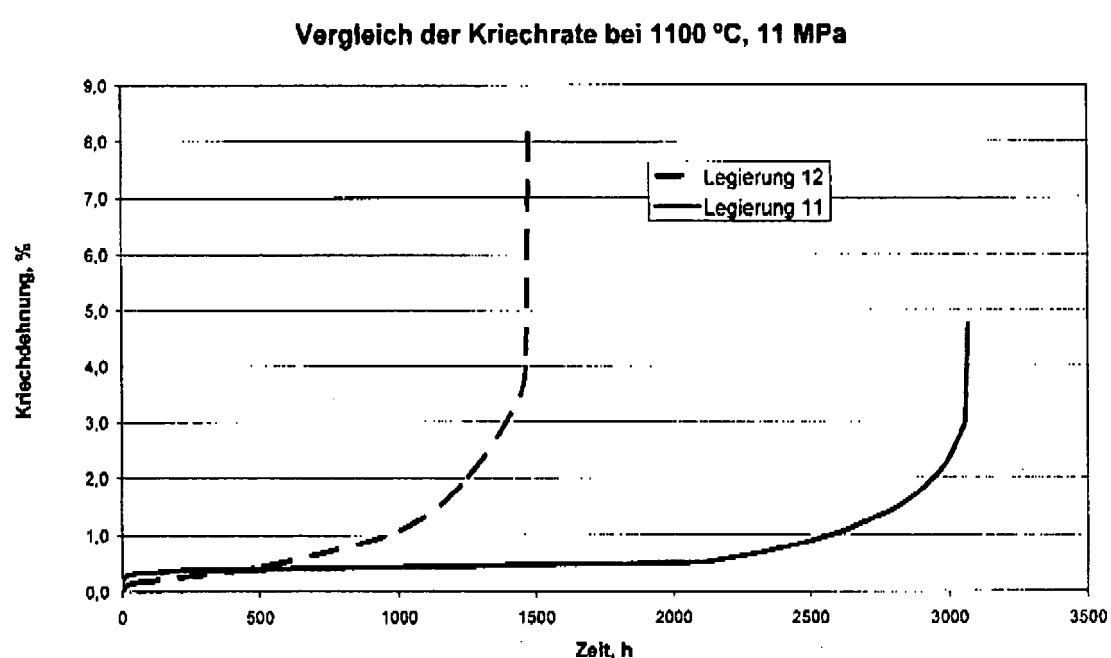


Bild 4

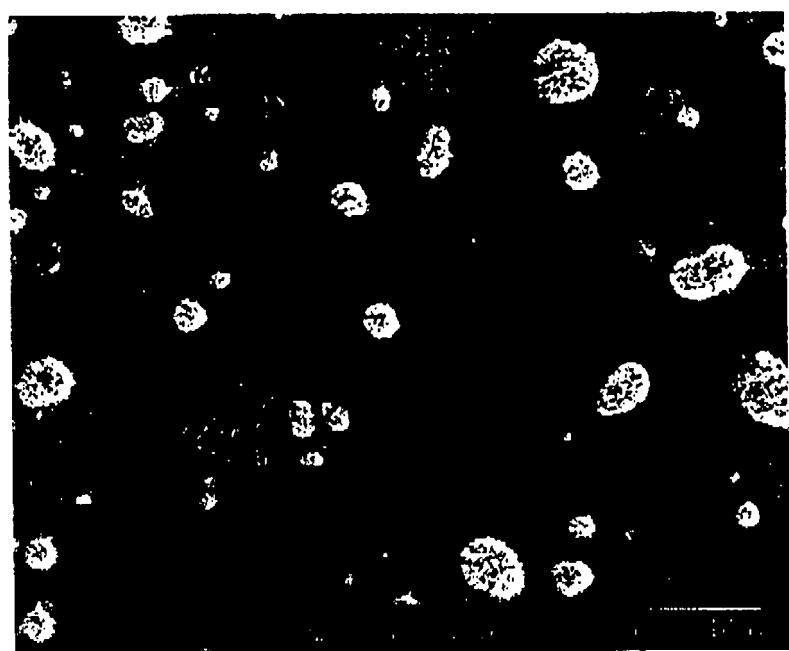


Bild 5



Bild 6

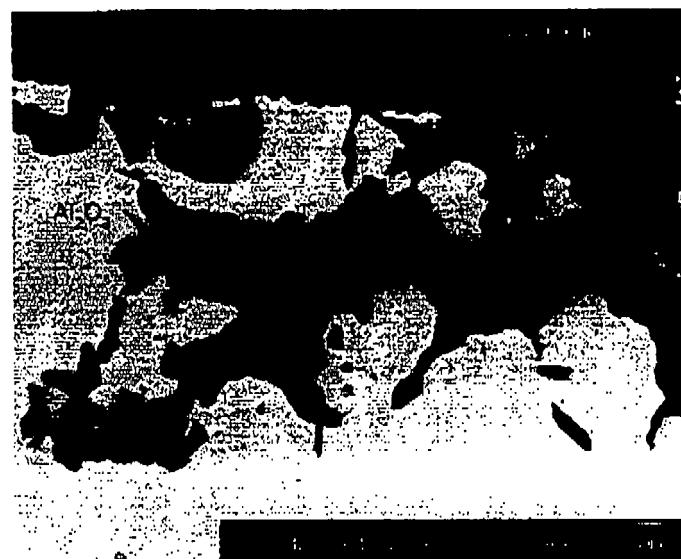


Bild 7

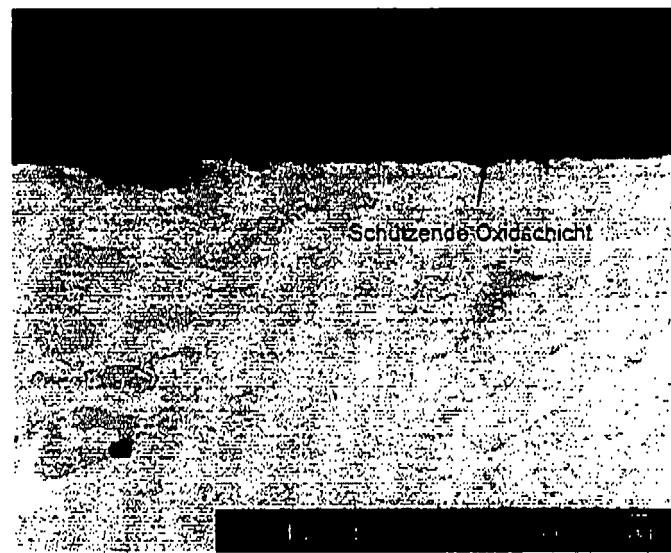


Bild 8

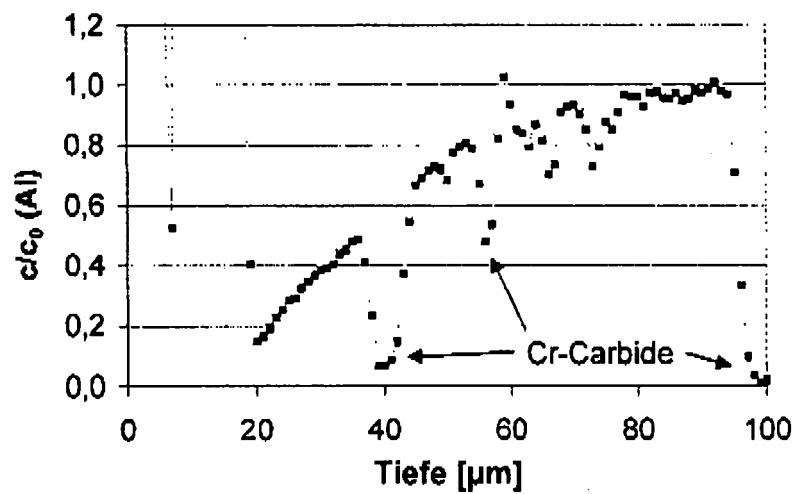


Bild 9

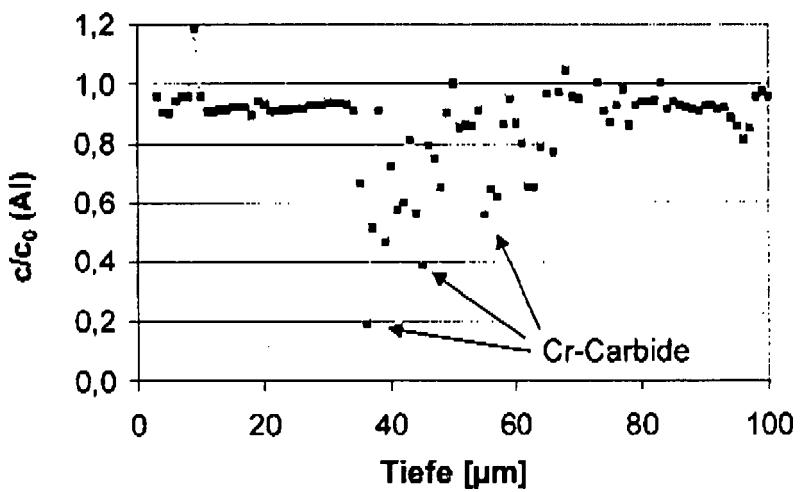


Bild 10

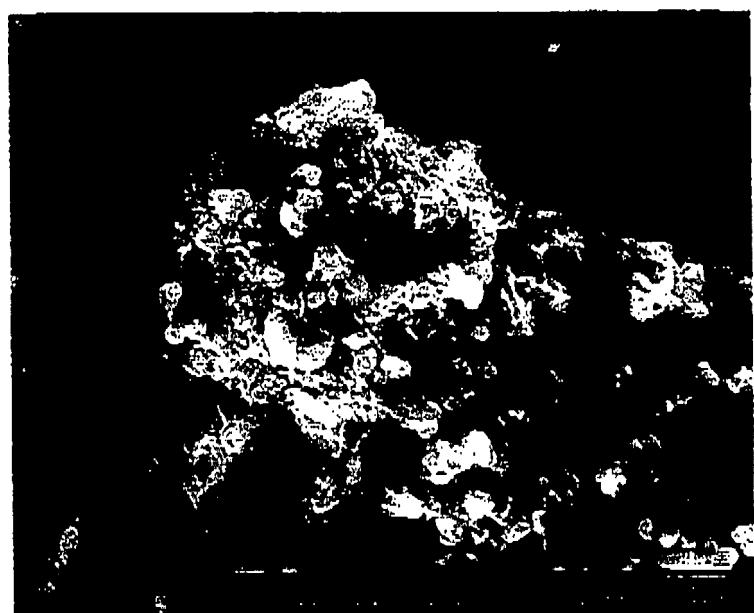


Bild 11

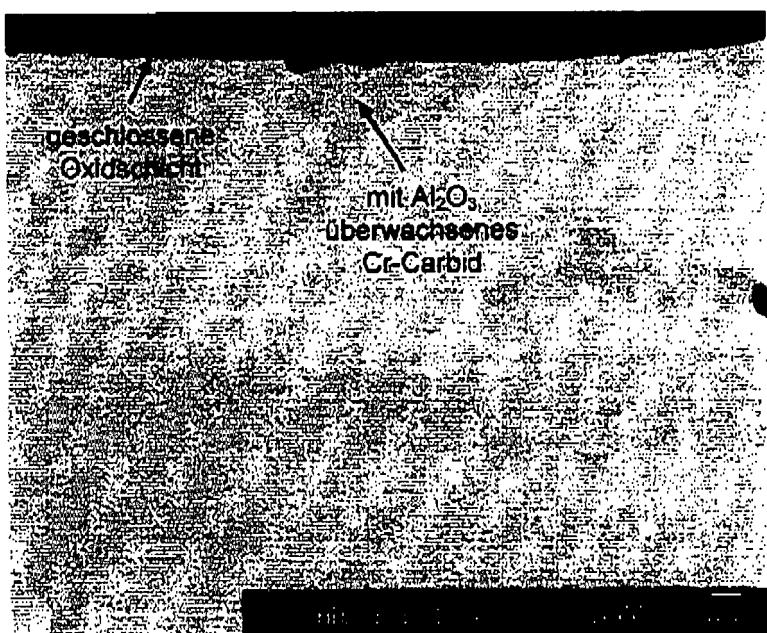


Bild 12

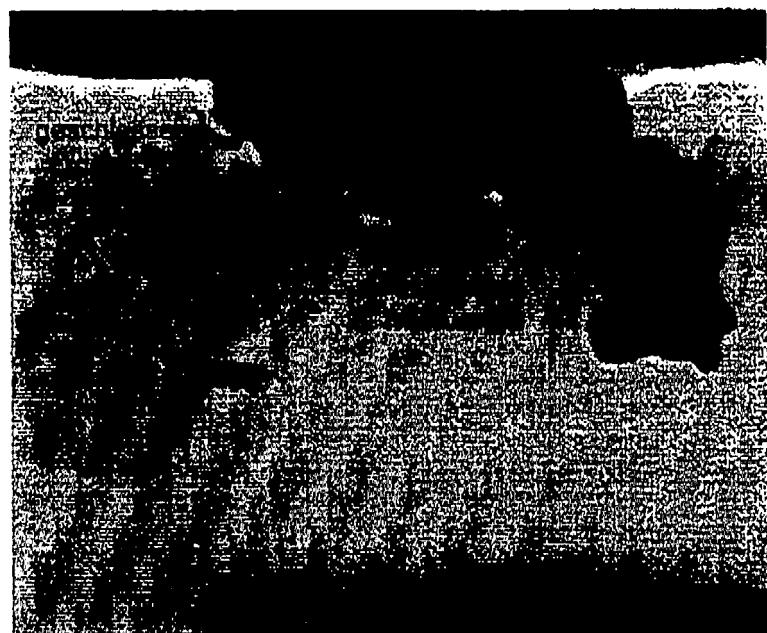


Bild 13

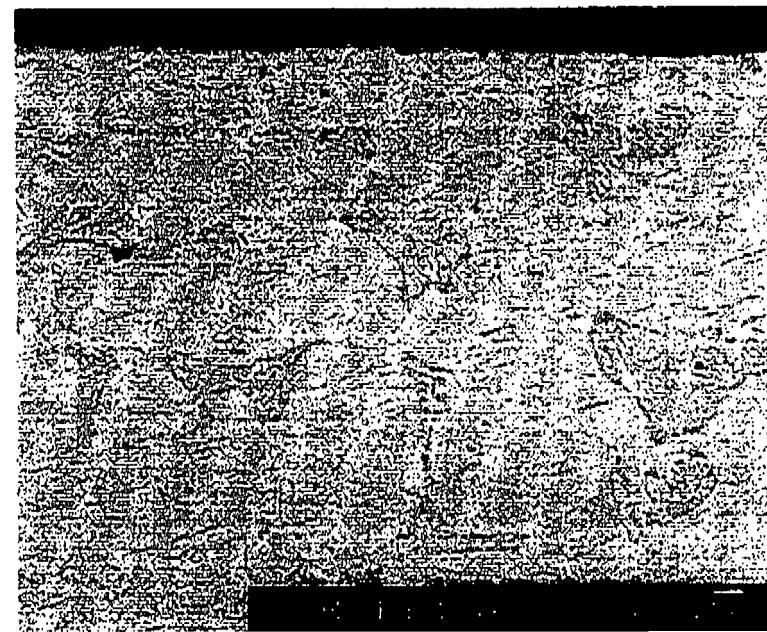


Bild 14

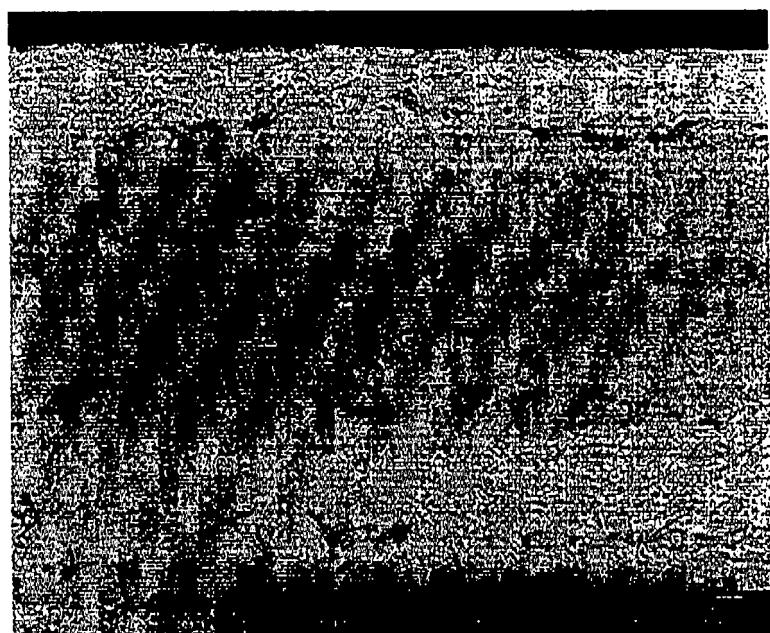


Bild 15



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 17 20 7317

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	JP 2004 052036 A (KUBOTA KK) 19. Februar 2004 (2004-02-19) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-15	INV. C22C19/05
A	US 4 388 125 A (BENN RAYMOND C) 14. Juni 1983 (1983-06-14) * "TABLE I" *	1-15	
A	DE 103 02 989 B4 (SCHMIDT & CLEMENS GMBH & CO KG [DE]) 3. März 2005 (2005-03-03) * Absätze [0011], [0015], [0016], [0023], [0026], [0036]; Ansprüche 1,7; Tabelle 1 *	1-15	
A	EP 0 322 156 B1 (INCO ALLOYS INT [US]) 7. April 1993 (1993-04-07) * Ansprüche 1,10,11 *	1-15	
A	US 3 826 689 A (OHTA S ET AL) 30. Juli 1974 (1974-07-30) * Anspruch 1; Tabellen 1-15 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
A	EP 1 065 290 B1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 27. August 2003 (2003-08-27) * Absätze [0014], [0021], [0030] *	1-15	C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
2	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 23. Februar 2018	Prüfer Radeck, Stephanie
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 20 7317

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-02-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	JP 2004052036 A	19-02-2004	KEINE		
20	US 4388125 A	14-06-1983	CA US	1189734 A 4388125 A	02-07-1985 14-06-1983
25	DE 10302989 B4	03-03-2005	AT AU BR CA CN DE EA EG EP ES HK HR JP JP KR MA MX NZ PT RS TR UA US US WO ZA	362997 T 2004207921 A1 PI0406570 A 2513830 A1 1742106 A 10302989 A1 200501178 A1 23864 A 1501953 A1 2287692 T3 1075679 A1 P20050728 A2 4607092 B2 2006516680 A 20050092452 A 27650 A1 PA05007806 A 541874 A 1501953 E 20050552 A 200502892 T1 80319 C2 2005129567 A1 2009016926 A1 2004067788 A1 200505714 B	15-06-2007 12-08-2004 20-12-2005 12-08-2004 01-03-2006 05-08-2004 29-12-2005 19-11-2007 02-02-2005 16-12-2007 03-04-2008 31-12-2005 05-01-2011 06-07-2006 21-09-2005 01-12-2005 27-04-2006 28-03-2008 17-08-2007 21-09-2007 21-02-2008 10-09-2007 16-06-2005 15-01-2009 12-08-2004 26-04-2006
30	EP 0322156 B1	07-04-1993	AU BR CA DE DE EP JP JP US	606556 B2 8806704 A 1322676 C 3880114 D1 3880114 T2 0322156 A1 H0563537 B2 H01205046 A 4787945 A	07-02-1991 29-08-1989 05-10-1993 13-05-1993 21-10-1993 28-06-1989 10-09-1993 17-08-1989 29-11-1988
35	US 3826689 A	30-07-1974	AT BE CA DE	327260 B 780455 A 965994 A 2211229 A1	26-01-1976 03-07-1972 15-04-1975 21-09-1972
40					
45					
50					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

Seite 1 von 2

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 20 7317

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-02-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15			FR 2129518 A5	27-10-1972
			GB 1381170 A	22-01-1975
			IT 975590 B	10-08-1974
			JP S5040099 B1	22-12-1975
			NL 7203139 A	12-09-1972
			SE 407238 B	19-03-1979
			SU 660596 A3	30-04-1979
			US 3826689 A	30-07-1974
20	EP 1065290	B1 27-08-2003	CA 2312581 A1	30-12-2000
			DE 60004737 D1	02-10-2003
			DE 60004737 T2	17-06-2004
			EP 1065290 A1	03-01-2001
25			KR 20010007520 A	26-01-2001
			US 6458318 B1	01-10-2002
30				
35				
40				
45				
50				
55	EPO FORM P0461			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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]