



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

O 205 828
A1

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 86105810.5

㉑ Int. Cl. 4: **C 21 D 9/14, C 21 D 9/50,**
C 22 C 38/00

㉒ Anmeldetag: 26.04.86

㉓ Priorität: 10.06.85 DE 3520702

㉑ Anmelder: Hoesch Aktiengesellschaft,
Eberhardstrasse 12, D-4600 Dortmund 1 (DE)

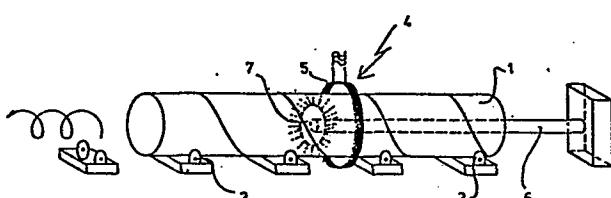
㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.12.86
Patentblatt 86/52

㉗ Erfinder: Gross, Heinz, Dipl.-Ing.,
Reichsmarkstrasse 142, D-4600 Dortmund 30 (DE)
Erfinder: Koch, Friedrich-Otto, Dipl.-Ing., Auf der
Bielche 44, D-4750 Unna-Massen (DE)
Erfinder: Peeck, Adolf, Dr., Starenweg 56,
D-4700 Hamm 1 (DE)
Erfinder: Wennemann, Werner, Wildbannweg 51,
D-4600 Dortmund 50 (DE)

㉕ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

㉖ Verfahren und Verwendung eines Stahles zur Herstellung von Stahlrohren mit erhöhter Sauergasbeständigkeit.

㉗ Zur Erhöhung der Beständigkeit von Stahlrohren gegenüber sauren Medien wird durch die Kombination von Wärmebehandlungsverfahren und Verwendung von legierten Kohlenstoffstählen ein Eigenspannungszustand erzeugt, der das Vorhandensein von Druckspannungen auf der dem sauren Medium zugewandten Innenseite des Rohres von bis zu 30% der Streckgrenze bedingt.



EP O 205 828 A1

Hoesch Aktiengesellschaft
Eberhardstraße 12, 4600 Dortmund 1

Verfahren und Verwendung eines Stahles zur Herstellung
von Stahlrohren mit erhöhter Sauergasbeständigkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen
von für den Transport saurer Gase und/oder Öle
verwendbaren geschweißten Stahlrohren mit auf der dem
sauren Gas und/oder Öl zugewandten Innenseite
vorhandenen Druckspannungen sowie die Verwendung eines
Stahles.

In geschweißten Leitungsrohren werden oft Öle und Gase
transportiert, die Schwefelwasserstoff (H₂S) enthalten
und deshalb mit "sauer" bezeichnet werden. Die H₂S-
haltigen Medien führen in den Rohren zu Rissen, die
man mit "wasserstoffinduzierter Spannungsrißkorrosion"
bezeichnet. Es wird zwischen den sogenannten HIC-
Fehlern (Hydrogen-Induced-Cracking) und den SCC-
Fehlern (Stress-Corrosion-Cracking) unterschieden.
Schadensfälle durch Sauergas und Saueröl sind bereits
in den verschiedensten Ländern wenige Wochen nach
Betriebsaufnahme aufgetreten, wobei die Rißbildung
besonders neben der Schweißnaht im unteren Teil des
Rohres beobachtet werden konnte. Von diesen Schäden
sind sowohl längsnahtgeschweißte als auch spiral-
nahtgeschweißte Leitungsrohre betroffen.

Bekannt ist, vgl. "Stahl und Eisen" 1984, S. 1357 bis
1360, daß für Sauergasleitungen ein sehr niedriger
Schwefelgehalt und ein hoher oxidischer Reinheitsgrad
erforderlich sind, wozu im einzelnen eine pfannen-
metallurgische Behandlung, insbesondere eine Calcium-
Behandlung in einer basisch ausgemauerten Pfanne
bekannt ist. Bekannt ist es weiterhin, einen Stahl zur
Erzielung bestimmter mechanischer Eigenschaften,
insbesondere zur Erzielung einer gut aufeinander
abgestimmten Kombination von Festigkeits- und
Zähigkeitseigenschaften thermomechanisch zu walzen,

vgl. "Stahl und Eisen" 1981, S. 483 bis 491 und S. 593 bis 600.

Aus der US-PS 3 992 231 ist ein Verfahren zum Herstellen von Ölfeldrohren mit verbesserten Sauergaseigenschaften bekannt. Nach diesem bekannten Verfahren werden aus einem Stahl mit 0,28 bis 0,42 % C, 0,8 bis 1,2 % Cr, 0,6 bis 1,0 % Mo, 0,025 bis 0,05 % Nb, 0,4 bis 1,0 % Mn, 0,2 bis 0,6 % Si, Rest Eisen und übliche unvermeidliche Verunreinigungen zunächst nahtlose Rohre hergestellt, die nach einem Austenitisierungsglühen abgeschreckt werden. Zur Erzeugung einer Druckspannung auf der Rohrinnenseite werden die nahtlosen Rohe darauf in einem Ofen auf eine Temperatur von 540 °C bis unterhalb der Umwandlungs temperatur, d. h. 690 °C mehrere Stunden erwärmt und anschließend die Rohrinnenwand schnell mit Wasser abgeschreckt. Bei den nach diesem bekannten Verfahren hergestellten Rohren handelt es sich um typische Ölfeldrohre mit einer Schraubverbindung, wie sie nahtlos bis ca. 500 mm Durchmesser hergestellt werden können. Großrohre für Fernleitungen können dagegen verfahrensbedingt nicht nahtlos hergestellt werden. Darüber hinaus hat ein Stahl der genannten Zusammensetzung eine mangelnde Feldschweißbarkeit zur Folge, ferner ist die langdauernde Wärmebehandlung, für die entsprechend große Wärmeöfen erforderlich sind, technisch und wirtschaftlich aufwendig.

Ganz abgesehen davon, wird durch die vorgesehene Wärmebehandlung die Streckgrenze des hergestellten Rohres erniedrigt, so daß höherwertige Güten nur durch entsprechende zusätzliche Maßnahmen, wie z. B. erhöhte Legierungszugaben von teuren Legierungselementen erzielbar sind.

Bekannt ist ebenfalls aus der DE-OS 34 22 781 ein Verfahren zur Wärmebehandlung einer bestehenden Rohrleitung, bei dem eine außen um die Rohrleitung gelegte Induktionsspule und ein kontinuierlich das Rohr durchströmendes Kühlmittel die zur Erzeugung von

Druckspannungen auf der Innenoberfläche notwendige Temperaturverteilung über die Wanddicke aufbauen. Die Regelung der Temperaturverteilung erfolgt durch eine mechanische Änderung der Induktionsspulengeometrie (Durchmesser und Teilung), welche wiederum eine Änderung der magnetischen Flussdichte hervorruft. Mit diesem Verfahren sollen in einem stationären Prozeß insbesondere die in einer senkrecht zur Rohrachse befindlichen Ebene liegenden Verbindungsrandnähte zwischen zwei Rohren einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Diese, durch den jeweiligen Aufbau eines definierten Beharrungszustandes im zu behandelnden Bereich stark diskontinuierlichen Verfahrensweise lässt eine kontinuierliche Behandlung einer schraubenlinienförmigen oder achsparallelen Naht eines geschweißten Rohres einzelnen Rohres insbesondere während des Fertigungsprozesses nicht zu.

Zudem ist die vorgesehene kontinuierliche Innendurchströmung mit dem Kühlmedium bei der Einzelrohrfertigung anlagentechnisch nur sehr aufwendig zu realisieren und durch einen hohen Bedarf an Kühlmedium und hohen Energieeinsatz gekennzeichnet.

Nachteilig ist weiterhin, daß bei kontinuierlichem Kühlmitteldurchfluß im Beharrungszustand neben der magnetischen Flussdichte keine weitere Regelungsmöglichkeit zur Optimierung der Wärmebehandlung zur Verfügung steht!

Bekannt ist weiterhin aus der DE-PS 27 16 081 die Verwendung eines kontrollierten Stahls mit einer Streckgrenze von mindestens 40 HB, bestehend aus 0,01 bis 0,13 % Kohlenstoff, 0,1 bis 1,0 % Silizium, 0,7 bis 2,0 % Mangan, höchstens 0,1 % Gesamtaluminium, 0,004 bis 0,03 % Titan, 0,001 bis 0,009 % Gesamtstickstoff, 0,01 bis 0,10 % Niob, sowie 0,01 bis 0,15 % Vanadium und/oder 0,05 bis 0,40 % Molybdän bei einem Gesamtgehalt an Niob und Kohlenstoff von höchstens 0,005 % und mindestens 0,004 % Titannitrid mit einer Teilchengröße von höchstens 0,02 µm, 0 bis 0,6 %

Chrom, 0 bis 1,0 % Kupfer, 0 bis 4,0 % Nickel unter der Bedingung

$$[(\% \text{ Cu}) + (\% \text{ Ni})] : 5 + (\% \text{ Cr}) + (\% \text{ Mo}) \leq 0,90 \%$$

Rest Eisen einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen, nach einem Glühen bei höchstens 1.150 °C und einem sich anschließenden Warmwalzen mit einer Querschnittsabnahme von mindestens 50 % bei einer Temperatur von höchstens 930 °C und einer Endtemperatur von höchstens 830 °C als Werkstoff für Gegenstände, die wie Rohre für arktische Pipelines eine hohe Kaltzähigkeit besitzen müssen.

Zwar sind dort 5 mm dicke und auf beiden Seiten 1 mm geschliffene Proben dieses Stahles auf Wasserstoffrisse nach einem Eintauchen in eine H₂S-Lösung geprüft worden, jedoch sind aus den Ergebnissen dieser Prüfungen keine Rückschlüsse weder auf eine durch Wasserstoff induzierte Rißbildung noch auf eine durch Wasserstoff induzierte Spannungsrißkorrosion im Schweißnahtbereich von geschweißten Rohren, insbesondere spiralanhtgeschweißten Großrohren zu ziehen, da es sich offenbar um Proben aus dem Band handelt.

Verschiedene Normen, z. B. die US-Norm NACE Standard TM-02-84, sind ausdrücklich für die Prüfung von Proben geschaffen worden, die aus geschweißten Rohren entnommen werden. Hierzu ist in Fig. 1 a ein Querschnitt eines geschweißten Rohres dargestellt, aus dem Proben 1,2 entnommen werden. In Fig. 1 b ist eine Vergrößerung der Probe 1 aus Fig. 1 a im Querschnitt dargestellt, und zwar sind dort schematisch verschiedene Rißtypen gezeigt, wobei mit

- I Risse entlang der Grenze zwischen Grundmaterial und HAZ,
- II HIC ähnliche Risse, SCC-Risse in der HAZ bei Stählen, die noch etwas HIC empfindlich sind, parallel zur Oberfläche und treppenartig durch die Wand,
- III Risse von der geometrischen Kerbe der Nahtüberhöhung ausgehend durch die Rohrwand bei Q + T behandelten Rohren und
- IV Risse - Schwächung der Korngrenzen durch Schweißwärme - entlang der Schweißnaht bei Stählen mit niedrigem Kohlenstoff- und Niobgehalt,

bezeichnet sind.

Unter "HAZ" ist dabei die wärmebeeinflußte Zone neben der Schweißnaht (Heat Affected Zone). zu verstehen. HIC-Fehler können an Proben ohne Spannung und SCC-Fehler an Proben mit Spannung auftreten.

Die HIC-Fehler werden gemäß der vorgenannten US-Norm entsprechend der Darstellung in Fig. 1 c (Probe gemäß Fig. 1 a) definiert als

CSR - "Crack Sensitivity Ratio", Verhältnis der rißbehafteten Fläche zur Probenfläche in Prozent,

CLR - "Crack Length Ratio", Verhältnis der Rißlänge zur Probenlänge in Prozent und

CTR - "Crack Transverse Ratio", Verhältnis der Rißbreite zur Probenbreite in Prozent,

wobei für die sogenannte Sauergas- bzw. -ölrohre für diese Fehlerarten die Einhaltung der nachfolgend ge-

nannten oberen Grenzwerte an Kleinproben gemäß dem Stand der Technik gefordert wird:

CSR 1,5 %
CLR 15 %
CTR 5 %

Werden Kleinproben von 100 mm x 20 mm x Wanddicke von einwandfrei hergestellten, geschweißten Rohren geprüft, so entsprechen sie den vorgenannten Anforderungen.

Werden jedoch ganze Probenrohrringe in eine Korrosionslösung nach der US-Norm NACE TM-01-77 (National Assosiation of Corrosion Engineers) gelegt, dann treten gemäß Fig. 1 b Risse im Bereich der Schweißnaht auf. Diese Risse werden - wie eigene Untersuchungen ergaben - insbesondere bei Vorliegen von Perlitzellen im Gefüge durch die hohen Zugspannungen aus dem Schweißprozeß verursacht. Die Risse lassen sich nach verschiedenen Typen I bis IV gemäß Fig. 1 b unterscheiden und werden mit SCC (Stress Corrosion Cracking) bezeichnet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mittels dessen die Nachteile der Verfahren nach dem Stand der Technik vermieden werden und mittels dessen geschweißte Stahlrohre mit verbesserter Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion, d. h. insbesondere Beständigkeit gegen den Angriff saurer Gase wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und saurer Öle für Fernleitungen einfach herstellbar sind und darüber hinaus eine gute Feldschweißbarkeit aufweisen. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mittels dessen die vorstehend ausführlich erläuterten Fehler in den fertiggestellten, geschweißten Rohren für den Transport saurer Gase und Öle vermieden werden sollen, ohne durch ein solches Verfahren die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Streckgrenze zu verschlechtern, d. h. zu erniedrigen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung gelöst durch die im Kennzeichen des Anspruches 1 genannten Merkmale.

Eine Verbesserung des Stahlgefüges durch globulare Einformung der entstehenden Sulfide wird bevorzugt durch die Ca-Zugabe erreicht. Anstelle oder zusätzlich zu dem Calcium können Titan, Zirkon und/oder seltene Erden einzeln oder zu mehreren in üblichen Mengen zugegeben werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen

Demgemäß wird entweder das Rohr und damit auch die Schweißnaht außen fortlaufend abschnittsweise mit Hilfe eines Mittelfrequenz-Ringinduktors - betrieben mit 0,1 bis 5,0 MW - auf die erforderliche im Vergleich zur Temperatur der Innenseite um mindestens 100 °C höhere Temperatur von 300 bis 680 °C erwärmt und anschließend mit einem Wasser- oder Luftsprühsteller oder nur der Schweißnahtbereich mit der unmittelbar benachbarten Zone außen mit Hilfe eines Mittelfrequenz-Linieninduktors - betrieben mit 0,1 bis 5,0 MW - auf eine im Vergleich zur Temperatur der Innenseite um mindestens 100 °C höhere Temperatur von 300 bis 680 °C erwärmt und anschließend mit Wasser- oder Luftpuffern abgekühlt. In besonderen Fällen kann die Erwärmung der verschweißten Bandkanten bzw. der Schweißnaht autogen mit Gas erfolgen.

Wesentlich ist die Regelung der wechselseitigen Beeinflussung von Wärmeleistung, behandelter Fläche und Nahtvorschubgeschwindigkeit auf der einen Seite und der von Wärmeleitfähigkeit, Wärmeübergang und Wärmestrahlung abhängigen Temperaturverteilung über die Rohrwand sowie der partiellen Wärmeabfuhr bei Nahtvorschubgeschwindigkeit auf der anderen Seite. Erfindungsgemäß erfolgt diese Regelung so, daß das Produkt aus Leistungsdichte in Watt pro Quadratmeter

und Nahtvorschubgeschwindigkeit in Meter pro Sekunde einen Grenzwert von $10.000 \text{ W}/(\text{m} \times \text{sec})$ nicht unterschreitet bei einer von innen erfolgenden partiellen Wasser- oder Luftkühlung von 1 - 2.0000 Litern pro Meter Rohrlänge.

Erfindungswesentlich ist weiterhin die Verwendung eines Stahls mit einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, der thermomechanisch zu einem Band gewalzt, zu einem Rohr geformt und längsnaht- oder spiralnahtgeschweißt wird, an dessen Innenoberfläche Druckeigenspannungen aufgebaut werden und ein perlitisch-ferritisches und/oder bainitisches Gefüge aufweist, für den Transport saurer Gase und/oder Öle; ebenso ist als erfindungswesentlich die Verwendung eines gemäß Anspruch 6 zusammengesetzten Stahls zu sehen, der gemäß Anspruch 6 behandelt wird, wobei die Druckeigenspannungen in der Innenoberfläche des Rohres bis zu mindestens einem Drittel der Rohrwanddicke aufgebaut werden als Rohre für den Transport saurer Gase und/oder Öle.

Die Vorteile nach dem erfindungsgemäßen Vorschlag sind insbesondere darin zu sehen, daß geschweißte Stahlrohre, HF- oder Unter-Pulver-geschweißt, mit durch den Aufbau einer Druckspannung auf der dem sauren Medium zugewandten Seite von bis zu 30 % der Streckgrenze bei Verwendung der beanspruchten Stähle erheblich verbesserten Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion, d. h. insbesondere Beständigkeit gegen den Angriff saurer Gase und saurer Öle für Fernleitungen herstellbar sind, die darüber hinaus eine gute Feldschweißbarkeit sowie gute mechanische Eigenschaften aufweisen und technisch einfach herstellbar sind.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnungen stellen dar, in

- Fig. 1a bis c Definition und Darstellung der Rißgrößen, wie zum Stand der Technik erläutert,
- Fig. 2a bis bb eine schematische Darstellung der Wärmebehandlungseinrichtung in zwei Varianten,
- Fig. 3 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen autogenen Wärmebehandlung,
- Fig. 4 Fehlertypen an Rohrproben nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen mit Darstellung der Eigenspannungen in der HAZ
- Fig. 5 Eigenschaften eines erfindungsgemäß behandelten HF-geschweißten Rohres,
- Fig. 6 Eigenschaften eines erfindungsgemäß behandelten UP-geschweißten Rohres,
- Fig. 7 Tabelle Stahl- und Rohrdaten.

Ein Stahl, der nach dem Abstich mittels einer Kalk-Flußspat-Schlacke und Spülung mit Argon in der Pfanne behandelt und anschließend abgeschlackt wird, wird weiterhin zur Erzeugung von Vormaterial mit höchstem Reinheitsgrad mit Calcium in einer Pfanne homogenisiert. Wie bei der Stahlentschwefelung wird der Stahl schlackenfrei in die basische Pfanne abgestochen und nach der Zugabe einer synthetischen Schlacke einige Minuten gespült; nach Zugabe von stückigem CaSi wird die Spülbehandlung fortgesetzt.

Nach dieser Behandlung weist der Stahl folgende Schmelzanalyse auf:

C	0,09	%
Si	0,38	%
Mn	0,80	%
P	0,010	%
S	0,0011	%
Al	0,049	%
Cu	0,26	%
Ni	0,20	%
Nb	0,20	%
O2	0,002	%
N	0,0050	%
Ca	0,0014	%

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

Der Stahl wird in einer Stranggießanlage zu Brammen mit einer Abmessung von 200 mm Dicke und 1.300 mm Breite vergossen und anschließend die auf eine Temperatur von 1.170 bis 1.250 °C wiedererwärmte Bramme thermomechanisch zu einem Stahlband von 11,9 mm Dicke und 1.300 mm Breite bei einer Walzendtemperatur von 850 bis 910 °C ausgewalzt.

Die Walzung erfolgt in drei Vorgerüsten, mit einem Stich im ersten und dritten Vorgerüst und mit 3 bis 5 Stichen reversierend im zweiten Vorgerüst. In der Fertigstaffel wird kontinuierlich in sieben Gerüsten gewalzt.

In einem nicht dargestellten Spiralrohrwerk wird das besäumte Stahlband zu einem Spiralrohr mit einer Abmessung von 609,6 mm x 11,9 mm (API-Werkstoff X 60) eingeformt und die aneinanderliegenden Kanten des Stahlbandes durch Heftschweißung miteinander verbunden und dann das Rohr in einer Länge von z. B. 18 m abgetrennt. Auf einem separaten Schweißstand wird heftgeschweißte Rohr durch doppelseitiges Unter-Pulver-

Schweißen fertiggeschweißt. Zum Schweißen werden Drähte und Schweißpulver mit hohem Reinheitsgrad und geringer Wasserstoffabgabe verwendet.

Aus den geschweißten Rohren wurden Kleinproben entnommen und nach dem eingangs beschriebenen HIC-Prüfverfahren in NACE-Prüflösung geprüft. In allen Fällen wurden mit CLR = 6 % und CSR = 0,5 % die üblichen Anforderungen mit CLR = 15 % und CSR = 1,5 % sicher erfüllt.

Nachdem die Prüfung von Kleinproben (HIC-Prüfverfahren) und diejenige von Rohrringen bekannterweise unterschiedliche Ergebnisse insbesondere wegen der durch das Schweißen eingebrachten Eigenspannungen aufweist, wurden 300 mm lange Rohrringe in einem Großbehälter mit den Abmessungen 850 mm x 850 mm x 450 mm einer Schwefelwasserstoff-Belastung in NACE-Lösung mit einer Angriffsmöglichkeit des Rohres von außen und von innen unterzogen. Die Oberflächen der Prüfbereiche, etwa 100 mm beidseitig der Schweißnaht sowie etwa 200 mm breit gegenüber der Schweißnaht, wurden entsprechend der Vorschrift für den HIC-Test an Kleinproben geschliffen, um einen temporär schützenden Einfluß des Zunders auszuschließen. Zur Simulation des Betriebsdruckes von Rohrleitungen wurden mit Hilfe eines Gestänges Spannungen im Rohr innen aufgebracht. Im Bereich der Schweißnaht und gegenüberliegend im Grundmaterial wurden Zugspannungen von 44 % der Mindeststreckgrenze aufgebracht. Nach 96 Stunden Lagerung der Rohrringe in der NACE-Lösung wurden diese in den geschliffenen Bereichen ultraschallgeprüft und anschließend metallographisch untersucht.

Die Untersuchung ergab im Schweißnahtübergangsbereich zur Rohrinnenseite hin Risse, die als Kombination von HIC-Fehlern und SCC-Fehlern anzusehen sind.

Zusätzlich zu diesen Ringversuchen, bei denen die NACE-Lösung von innen und außen angreifen konnte, wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen die Angriffs-

möglichkeit der Lösung nur vom Rohrinnern gegeben war. Die Aufgabe von Spannungen zur Simulation eines Innendruckes wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie vorher beschrieben, und zwar jeweils mit 44 % der Mindeststreckgrenze. Wiederum wurden bei Unter-Pulvergeschweißten Rohren Riessysteme im Schweißnahtübergangsbereich nach 96 Stunden festgestellt. Zusätzlich traten im Schweißgut Risse auf.

Um die als Ursache für das Auftreten der Risse im Schweißgut und in den benachbarten wärmebeeinflußten Zonen vermuteten Eigenspannungen abzubauen, wurden die Rohe mittels einer in Fig. 2a dargestellten Einrichtung wärmebehanelt.

Fig. 2a zeigt dabei ein spiralnahtgeschweißtes Rohr 1, das auf Führungsrollen 2 aufliegt und mittels weiterer Führungsrollen 3 an der Wärmebehandlungseinrichtung 4 spiralförmig mit einer Geschwindigkeit von 0,4 m bis 30 m pro Minute vobeigeführt wird. Die Wärmebehandlungseinrichtung 4 besteht zunächst aus einem Mittelfrequenz-Ringinduktor 5, der das Rohr 1 in einer Breite von 50 mm mit einem Abstand von 50 mm ringförmig umgibt und mit etwa 0,1 bis 5,0 MW zur ringförmigen Erwärmung des Rohres 1 auf eine Temperatur von 300 bis 680 °C betrieben wird. Im Innern des Rohres 1 ist axial eine Wasser- oder Luftlanze 6 angeordnet, an deren Kopfende ein Sprühteller 7 im Abstand von 5 bis 500 mm vom Ringinduktor 5 vorgesehen ist, mittels dessen die unmittelbar vorher mit dem Ringinduktor 5 erwärmte Umfangszone des Rohres 1 durch Wasser oder Luft in einer Menge von 1 bis 2.000 Liter pro m Rohr besprührt und damit abgekühlt wird.

In Fig. 2aa ist eine Vorderansicht des um das Rohr 1 angeordneten Mittelfrequenz-Ringinduktors 5 sowie des innerhalb des Rohres 1 angeordneten Sprühtellers 7 schematisch dargestellt.

In Fig. 2b ist ebenfalls ein spiralnahtgeschweißtes Rohr 1 dargestellt, daß auf Führungsrollen 2 aufliegt und mittels weiterer Führungsrollen 3 an einer anderen Wärmebehandlungseinrichtung 8 spiralförmig, der Schweißnaht 9 folgend mit einer Geschwindigkeit von 0,4 bis 30 m pro Minute vorbeigeführt wird. Die Wärmebehandlungseinrichtung 8 besteht in diesem Fall aus einem Mittelfrequenz-Linieninduktor 10 - betrieben mit 0,1 bis 5,0 MW - mit einer Breite von 400 mm, an dem die Schweißnaht 9 vorbeigeführt und dabei auf eine Temperatur von 300 bis 680 °C erwärmt wird. Im Inneren des Rohres 1 ist wiederum axial eine Wasser- oder Luftlanze 6 angeordnet, deren Ende knieförmig zur Rohrinnenoberfläche abgebogen und am Ende mit Düsenkopf 11 in einer Breite, die etwa der Breite des Linieninduktors 10 entspricht, zum Aufspritzen von Wasser oder Luft in einer Menge von 1 bis 2.000 Liter pro m Rohr auf die Rohrinnenseite versehen ist.

In Fig. 2bb ist eine Vorderansicht des Rohres 1 mit Linieninduktor 10 und abgebogener Wasser- oder Luftlanze 6 mit Düsenkopf 11 dargestellt.

In gleicher Weise wie mit einem Ring- oder Linieninduktor kann das Rohr 1, wie Fig. 3 zeigt, auch autogen mit Gasbrennern 12 links und rechts von der Schweißnaht 13 erwärmt und anschließend, ähnlich wie in Fig. 2bb, mit einer Wasser- oder Luftbrause 14 abgekühlt werden. Der Pfeil 15 gibt die Vorschubrichtung des Rohres 1 an.

In Fig. 4 sind der Aussgangszustand und die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte der Eigenspannungen im Rohrinnern absolut und bezogen auf die Streckgrenze der behandelten und geprüften spiralnahtgeschweißten Rohe der Abmessung 609,6 x 11,9 mm aus Werkstoffqualität X 60 in einem Balkendiagramm dargestellt, wobei unterhalb dieses Balkendiagrammes zu dem Ausgangszustand (A) und den Verfahren (B), (D), (E), (H) und (I) schematisch die Proben mit den

aufgetretenden Rißtypen zugeordnet sind. Geprüft wurden Abschnitte aus Rohren, die wie vorhergehend beschrieben dargestellt bzw. behandelt waren. Die Rohrabschnitte wurden in H₂S-gesättigter Lösung 96 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Dabei wurde eine Zugspannung von 44 % der gemessenen Streckgrenze (Rp) des Rohres auf die Rohrinnenseite durch eine Ovalisierung des Rohrabschnittes aufgebracht. Dieser Ausgangszustand ist in Fig. 4 mit A bezeichnet, wobei aus der zugeordneten Probendarstellung hervorgeht, daß sowohl in der Schweißnaht als auch in der wärmebeeinflußten Zone zahlreiche Risse festgestellt wurden.

In dem Diagramm geben dabei die Balkenhöhen, die Längsspannungs- und die Querspannungswerte an, gemessen nach dem Zerlegeverfahren.

Unterhalb des Balkendiagrammes sind für den Anfangszustand A und für die verschiedenen Verfahren B bis N wichtige Parameter sowie die Kennzeichnung und die Prüfergebnisse für die jeweiligen Rohrabschnitte aufgeführt.

Die Rohre gemäß D und E wurden auf 600 bzw. 700 °C erwärmt und anschließend von außen mit Wasser gekühlt.

Zwar werden bei diesem Verfahren die Eigenspannungen vermindert, es treten aber weiterhin Risse auf, weil auf der Abkühlseite (hier außen) Druck- und auf der Rohrinnenseite Zugspannungen entstehen.

Die Rohre gemäß F und G, die auf 600 °C erwärmt und anschließend an Luft abgekühlt wurden, sind bereits rissfrei und weisen eine verringerte Eigenspannung auf. Lediglich die Rohre gemäß H und I, die auf 640 °C bzw. 700 °C erwärmt und an Luft abgekühlt wurden, weisen noch Risse auf.

Auch ein mit Q + T (quench and Temper) bezeichnetes

Verfahren, bei dem das Rohr auf 940 bzw. 950 °C aufgeheizt, mit Wasser von außen abgeschreckt und nachfolgend bei 600 bzw. 640 °C angelassen wird, führt sicher zu einer rißfreien Probe und einem weitgehenden Abbau der Eigenspannungen.

Ein Aufbau von Druckeigenspannungen von ca. 20 % der Streckgrenze in der HAZ auf der dem sauren Medium zugewandten Innenseite des Rohres findet jedoch erst bei den Verfahren M und N statt, bei welchen mit einer Wasserkühlung von innen mit 1 bis 2.000 Litern pro Meter Rohrlänge sowie mit einer Nahtvorschubgeschwindigkeit von 0,45 Metern pro Minute unter Einhaltung eines Mindestwertes von 10.000 W/(m x sec) für das Produkt aus Leistungsdichte und Nahtvorschubgeschwindigkeit eine Temperatur von 600 °C auf der Außenseite des Rohres erreicht wird, welche um mindestens 100 °C höher ist als die Temperatur an der Rohrinnenseite. Die Versuche wurden mit abgearbeiteter und nicht abgearbeiteter Nahtüberhöhung durchgeführt; in beiden Fällen treten keinerlei SCC-Risse mehr auf.

Die chemische Zusammensetzung des Stahlbandes, die zugehörigen Abmessungen des daraus hergestellten Rohes, die gemessenen mechanischen Eigenschaften im Ausgangszustand sowie nach der Glühung und Kühlung, sind zusammen mit den entsprechenden Gefügebildern in Fig. 5 dargestellt, in diesem Fall für ein längsnaht-hf-widerstands-preß-geschweißtes Rohr.

In gleicher Weise wie der in Fig. 5 und im vorstehenden Text beschriebene Stahl mit seiner Herstellung und Behandlung ist der in Fig. 6 näher erläuterte Stahl mit den ermittelten Eigenschaften für Unter-Pulver-geschweißte Sauergas- und Sauerölrohre geeignet; in gleicher Weise gilt dies für den in der Tabelle der Fig. 7 beschriebenen Stahl und für die daraus erstellten sauergasbeständigen Rohre.

Hoesch Aktiengesellschaft
Eberhardstr. 12, 4600 Dortmund 1

Verfahren und Verwendung eines Stahles zur
Herstellung von Stahlrohren mit erhöhter
Sauergasbeständigkeit

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von für den Transport
saurer Gase und/oder Öle verwendbaren geschweißten
Stahlrohren mit auf der dem sauren Gas und/oder Öl
zugewandten Innenseite vorhandenen Druckspannungen,
gekennzeichnet durch die Kombination folgender Ver-
fahrensschritte:

a) Ein Stahl mit einer Zusammensetzung von

0,02 bis 0,20 % C
0,10 bis 0,60 % Si
0,60 bis 1,50 % Mn
max 0,02 % P
max 0,005 % S
0,01 bis 0,16 % Al
0,001 bis 0,01 % Ca,

wobei das Verhältnis Ca : S größer als 2,25 und
das Produkt Ca x S gleich oder kleiner 0,001
ist, und je nach geforderten Festigkeitskenn-
werten des fertigen Stahlrohres, eines oder
mehrerer Legierungselemente der folgenden
Gruppe:

max. 0,35 % Cr
max. 1,0 % Mo
max. 0,03 % B
max. 0,70 % Ni oder Cu und Ni
max. 0,15 % V und/oder
max. 0,15 % Nb

Rest Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen,
wird thermomechanisch zu einem Band mit
perlitisch-ferritischem und/oder bainitischem
Gefüge gewalzt;

- b) das Band wird zu einem Rohr mit einem Verhältnis von Wanddicke zu Durchmesser von 1 zu 25 bis 1 zu 160 eingeformt und die Bandkanten miteinander verschweißt;
- c) die dem sauren Öl und/oder Gas abgewandte Außenseite des gescweißten Rohres, vorzugsweise jedoch nur der Schweißnahtbereich in max. 400 mm Breite wird auf eine im Vergleich zur Temperatur der Innenseite um mindestens 100 °C höhere Temperatur von 300 bis 680 °C, vorzugsweise 550 - 650 °C erwärmt und anschließend von innen mit Wasser oder Luft in einer Menge von 1 bis 2.000 Liter pro Meter Rohrlänge, vorzugsweise 10 bis 400 Liter pro Meter Rohrlänge abgekühlt bei einem Rohrvorschub in Nahrichtung während der Erwärmung und anschließenden Abkühlung von 0,4 bis 30 m/min.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Stahl mit

0,02 bis 0,04 % C
0,2 bis 0,3 % Si
0,8 bis 1,0 % Mn
0,010 bis 0,015 % B
0,001 bis 0,003 % S
0,01 bis 0,05 % Al
0,02 bis 0,03 % Cu
0,02 bis 0,04 % Cr
0,02 bis 0,03 % Ni

Rest Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen
eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr bzw. der Schweißnahtbereich induktiv so erwärmt wird, daß das Produkt aus Leistungsdichte und Vorschubgeschwindigkeit in Nahrichtung nicht kleiner als $10.000 \text{ W}/(\text{m} \times \text{sec})$ wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr fortlaufend abschnittsweise induktiv erwärmt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr bzw. der Schweißnahtbereich autogen mit Gas so erwärmt wird, daß das Produkt aus Leistungsdichte und Vorschubgeschwindigkeit in Nahrichtung nicht kleiner als $10.000 \text{ W}/(\text{m} \times \text{sec})$ wird.
6. Die Verwendung eines Stahles mit einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, der thermomechanisch zu einem Band gewalzt, zu einem Rohr geformt und längsnaht- oder spiralnahtgeschweißt wird, an dessen Innenoberfläche Druckeigenspannungen aufgebaut werden und ein perlitisch-ferritisches und/oder bainitisches Gefüge aufweist, für den Transport saurer Gase und/oder Öle.
7. Die Verwendung eines gemäß Anspruch 6 zusammengesetzten Stahls der gemäß Anspruch 6 behandelt wird, wobei die Druckeigenspannungen in der Innenoberfläche des Rohres bis zu mindestens einem Drittel der Rohrwanddicke aufgebaut wurden als Rohre für den Transport saurer Gase und/oder Öle.

0205828

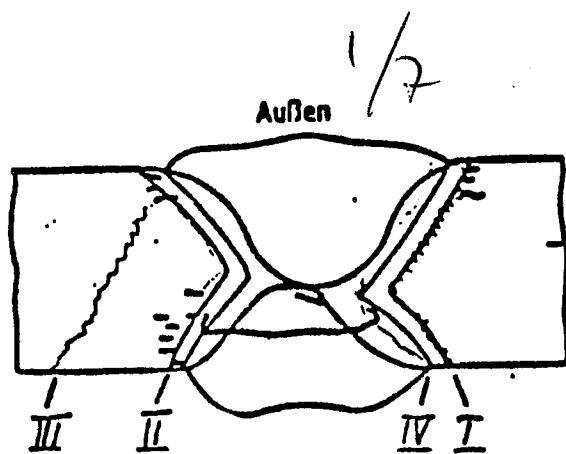


Fig. 1b

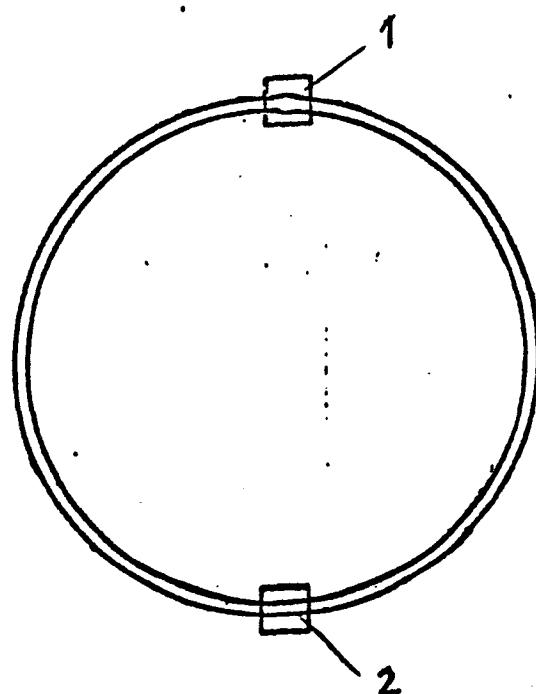


Fig. 1a

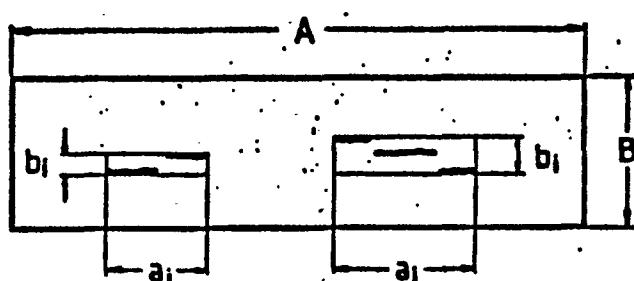


Fig. 1c

$$CSR = \frac{\sum a_i \cdot b_i}{A \cdot B} \quad CLR = \frac{\sum a_i}{A} \quad CTR = \frac{\sum b_i}{B}$$

0205828

2/7

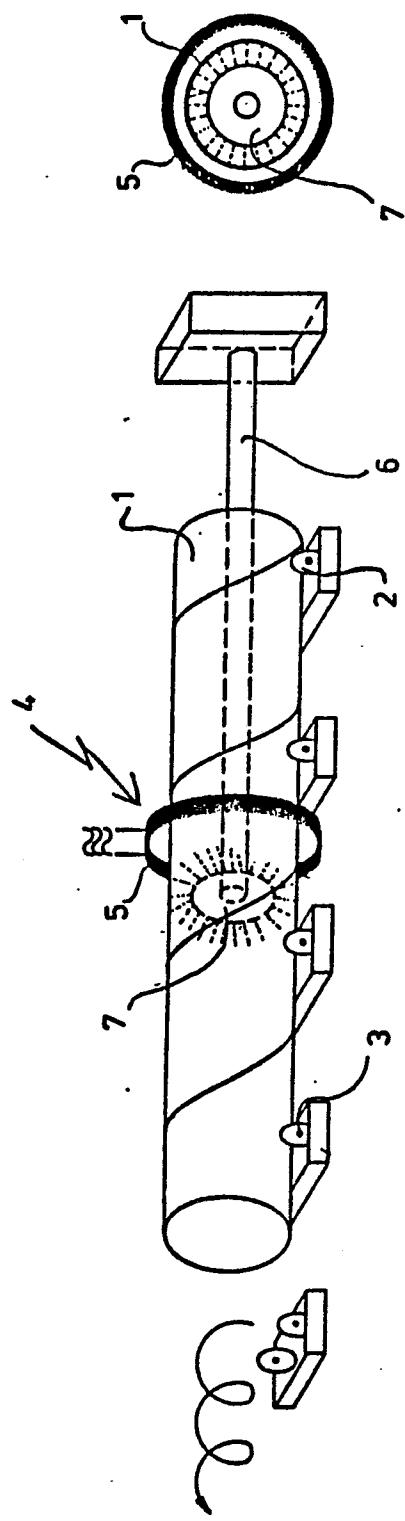


Fig. 2a

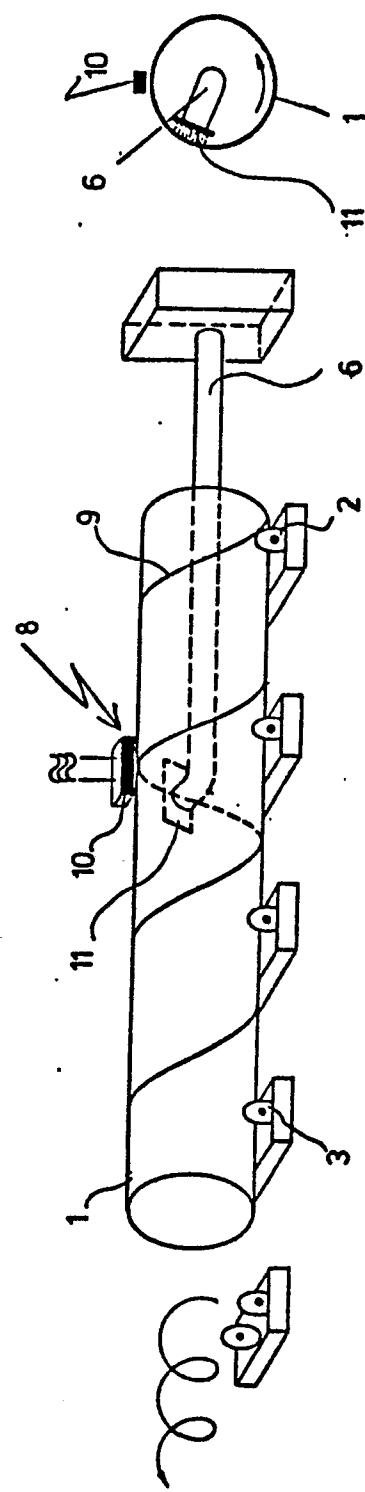


Fig. 2b

0205828

3/7

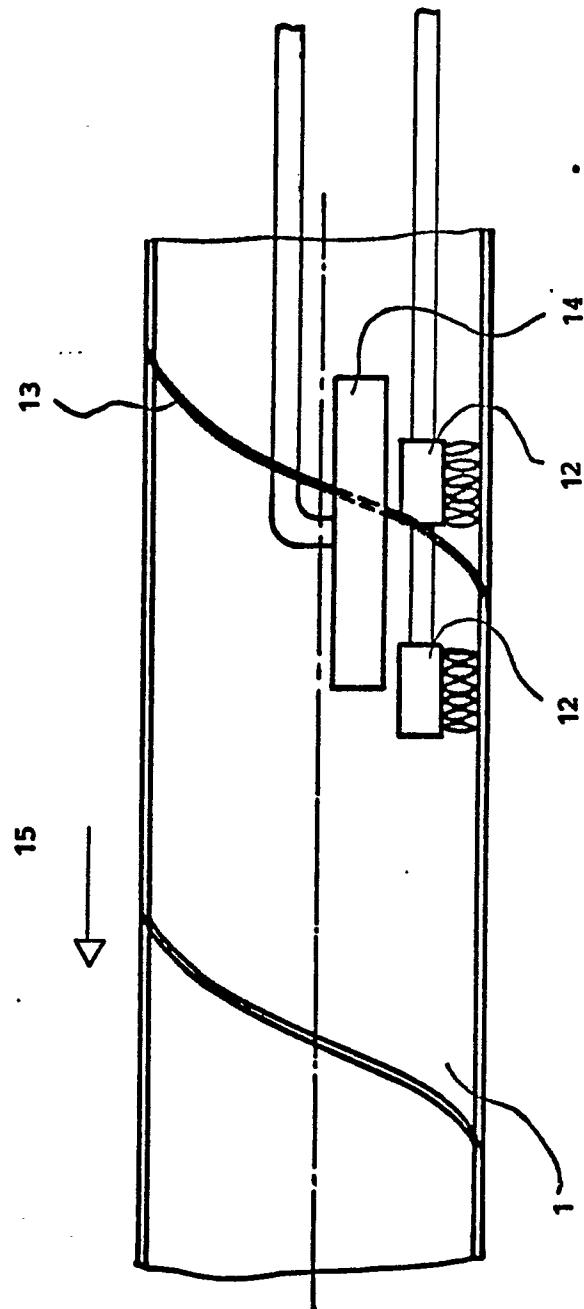
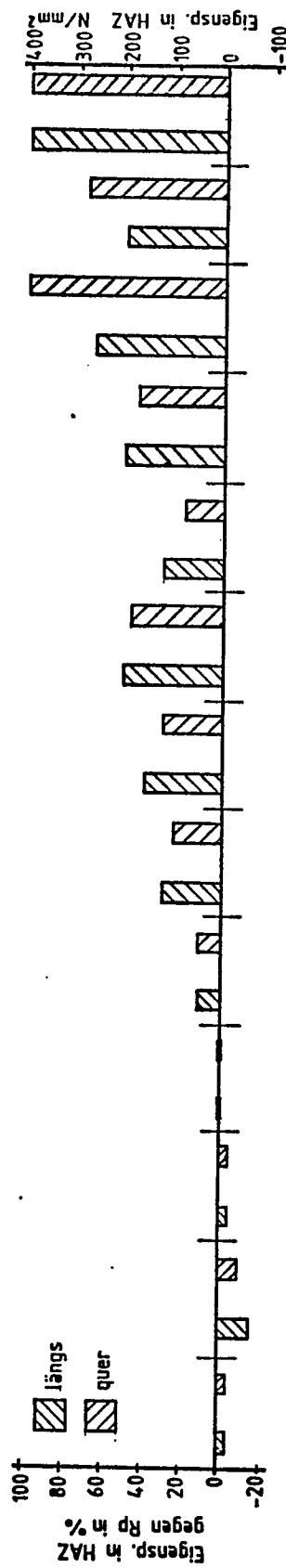


Fig. 3

0205828

4/7



Lfd. Nr.	N	M	L	K	I	H	G	F	E	D	C	B	A
Rohr-Nr.	6727 A2	6727 A1	6728 A	6721 B	6728 B	6724 A	6726 B	6722 A	6726 A	6724 C	6723 A	6725	
Draht / Pulver	S 2 Ni 1	S 2 Ni 1	S 1 Mo/S 2 Ni 1	S 2 Ni 1	S 1 Mo	S 2 Ni 1	S 1 Mo	S 1 Mo	S 1 Mo	S 1 Mo	S 1 Mo	S 1 Mo	
Zustand	(P/A) · V_N ≥ 10.000 W m^-1 sec^-1	Ring-induktor Q + T	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	Ring-induktor	
Temp.	600°C / H ₂ O innen	950 / 640°C innen	940 / 600°C 700°C / Luft	640°C / Luft	600°C / Luft	600°C / Luft	600°C / Luft	700°C / Luft	700°C / Luft	600°C / H ₂ O außen	600°C / H ₂ O außen	600°C / H ₂ O innen	
Nahtvorschub V_N	0,45 m/min	0,092 m/min	0,092 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,17 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	
Prüfung	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	

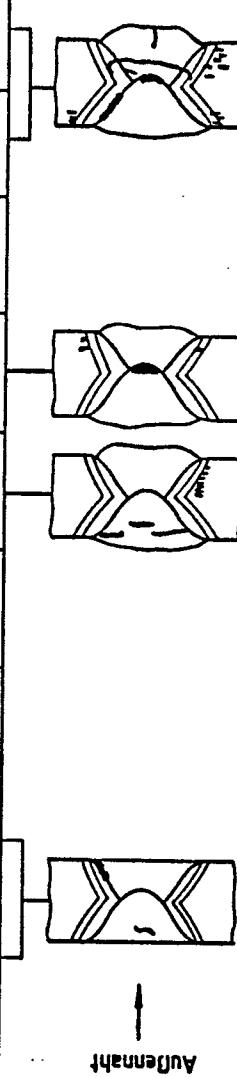


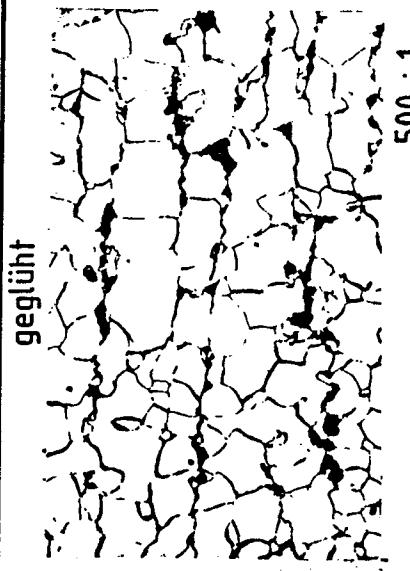
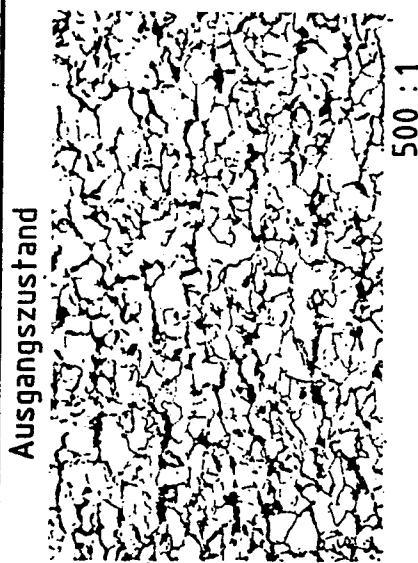
Fig. 4

0205828

5/7

Charge	Riegel	Band	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Chemische Zusammensetzung in Gew.-%		
										Cu	Ni	Nb
5		VI	0,08	0,39	0,80	0,010	0,0010	0,044	0,0049	0,25	0,19	0,047
6		VII	0,09	0,37	0,80	0,010	0,0011	0,049	0,0050	0,26	0,20	0,040

Band	Rohrabmessung			Ausgangszustand			mech. Eigenschaften am Rohr, quer		
	GW	Ausgangszustand	Rp	Rm	Rp	Rm	Naht	Nahtgeglüht	vollgeglüht
VI	219,1mm x 9,52mm		455	545	553	553	347	485	
VII	329,9mm x 9,52mm		423	547	563	563	367	464	



500 : 1

500 : 1

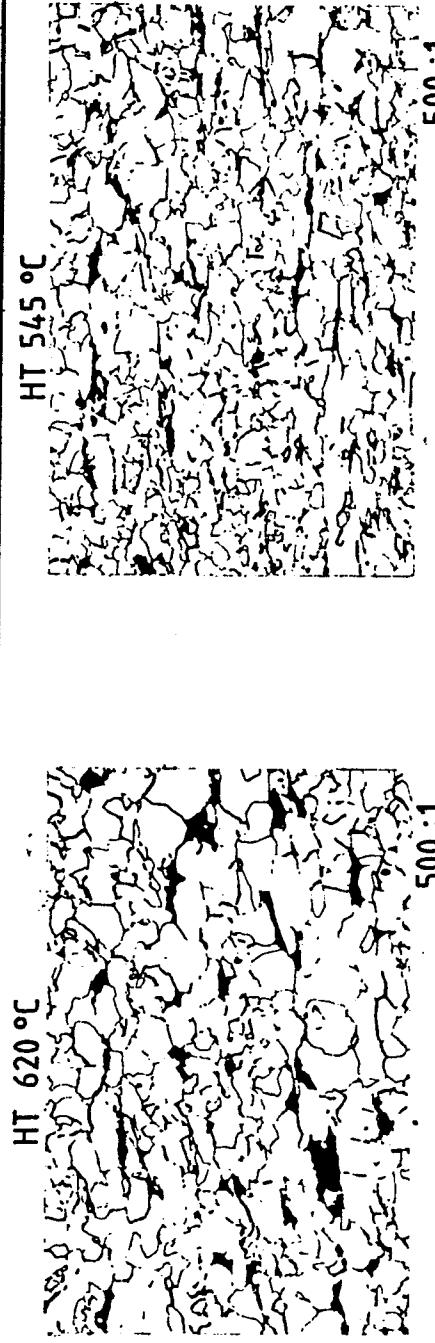
Fig. 5

0205828

6/7

	Chemische Zusammensetzung in Gew.-%									
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	V	Nb	Ca
Soll	0,07 -0,09	0,35 -0,45	0,80 -0,95	≤ 0,010	0,001	0,015 -0,035	≤ 0,007	0,001	0,040 -0,060	0,0020 -0,0030
Schmelze Stück	0,09 0,09	0,40 0,40	0,87 0,86	0,008 0,010	0,0012 0,0014	0,040 0,044	0,0072 0,0069	0,001	0,050 0,050	0,0023 0,00174

$\frac{p}{T}$ Haspelt. $[^{\circ}C]$	HT = $[^{\circ}C]$	Abm. [mm]	Band			Rohr			Forderung nach API - 5L *2			Reinheitsgrad nach *1 SEP 1570	
			RP [MPa]	Rm [MPa]	Rp [MPa]	Rm	Rp [MPa]	Rm	K1	K4			
IV	620	620φ x 10	470	518	423-446	520-534	≥ 413	≥ 517	1,2	0			
V	545	"	498	551	420	547							



500 : 1

HT 620 °C

500 : 1

*1 SEP Stahl-Eisen-Prüfblatt 1570

*2 API American Petroleum Institute

Fig. 6

0205828

2/2

Rohr-Nr.	Probenlage im Coil	Prüfrichtung	R_p MPa	R_m MPa	$\frac{R_p}{R_m}$	Dehnung * API %
<u>Anforderung für X 46</u>						
A I	508mm x 12,7mm	Anfang	quer z. Rohr	400	472	0,85
A II	"	Mitte	"	376	461	0,82
A III	"	Ende	"	388	458	0,85
				317	434	-

Chemische Eigenschaften

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Al %	N %
0,037	0,28	0,79	0,015	0,001	0,038	0,0062
0,04	0,28	0,82	0,011	0,002	0,040	0,0080
						Schmelzanalyse
						Stückanalyse
Cu %	Cr %	Ni %	V %	Mo %	Ti %	Nb %
0,02	0,04	0,02	-	0,005	-	0,026
0,013	0,040	0,027	0,003	0,004	0,004	0,028
						Schmelzanalyse
						Stückanalyse

* API American Petroleum Institute

Fig. 7

0205828



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 5810

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	US-A-4 325 748 (H. NASHIWA et al.) * Insgesamt *	1,2	C 21 D 9/14 C 21 D 9/50 C 22 C 38/00
Y	US-A-4 229 235 (N. MATSUDA et al.) * Ansprüche 1,3-6; Spalten 1,5 *	1,2	
A,D	US-A-3 992 231 (G.A. TIMMONS)		
A,D	DE-A-3 422 781 (ISHIKAWAJIMA HARIMA JUKOGYO)		
A	DE-A-3 004 872 (USUI KOKUSAI SANGYO)	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	DE-A-2 238 008 (MANNESMANN)	4,5	C 21 D C 22 C
A	FR-A-2 535 343 (NIPPON KOKAN)	1,2	
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr.89 (C-58)[761], 10. Juni 1981; & JP-A- 56 33 434 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 03-04-1981		
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 15-09-1986	Prüfer MOLLET G.H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			

0205828



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 5810

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr.139 (C-116) [1017], 28. Juli 1982; & JP-A- 57 63 631 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 17.04.82 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-09-1986	Prüfer MOLLET G.H.J.
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			