



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 205 828**  
**A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **86105810.5**

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

Anmeldetag: **26.04.86**

Priorität: **10.06.85 DE 3520702**

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

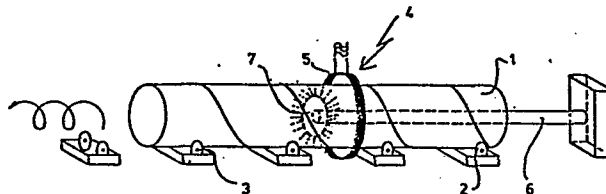
Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.12.86**  
**Patentblatt 86/52**

Erfinder: **Gross, Heinz, Dipl.-Ing.,**  
**Reichsmarkstrasse 142, D-4600 Dortmund 30 (DE)**  
Erfinder: **Koch, Friedrich-Otto, Dipl.-Ing., Auf der**  
**Bleiche 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)**

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

**Verfahren und Verwendung eines Stahles zur Herstellung von Stahlrohren mit erhöhter Sauer gasbeständigkeit.**

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 0 205 828 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 ( $H_2S$ ) enthalten  
und deshalb mit "sauer" bezeichnet werden. Die  $H_2S$ -  
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 Sauer gas-eigenschaften 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 Austenitisierungs-glühen abgeschreckt werden. Zur Erzeugung einer Druckspannung auf der Rohrrinnenseite 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 Rohrrinnenwand 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 Verbindungsrundnähte 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 % Titanitrid mit einer Teilchengröße von höchstens 0,02  $\mu\text{m}$ , 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 H<sub>2</sub>S-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 spiralnahtgeschweißten 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. 1a im Querschnitt dargestellt, und zwar sind dort schematisch verschiedene Rißstypen gezeigt, wobei mit

11 25 04 88

- 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,

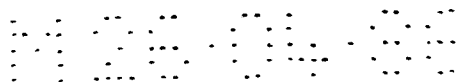
wobei für die sogenannte Sauer gas- bzw. -ölrohre für diese Fehlerarten die Einhaltung der nachfolgend ge-

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 Association 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 Perlitzeilen 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 Luftsprühteller 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 Luftdüsen 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 W/(m x sec) nicht unterschreitet bei einer von innen erfolgenden partiellen Wasser- oder Lufkühlung 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

1975-04-05

- 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-

[illegible]

•

•

•

möglichkeit der Lösung nur vom Rohrinne 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-Pulverschweißten Rohren Rißsysteme 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 wärmebehandelt.

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 vorbeigeführt 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 besprüht 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 Linieninduktor 10 entspricht, zum Aufspritzen von Wasser oder Luft in einer Menge von 1 bis 2.000 Liter pro m Rohr auf die Rohrrinnenseite 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 Ausgangszustand und die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte der Eigenspannungen im Rohrrinnern 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

auftretenden Rißtypen zugeordnet sind. Geprüft wurden Abschnitte aus Rohren, die wie vorhergehend beschrieben dargestellt bzw. behandelt waren. Die Rohrabschnitte wurden in H<sub>2</sub>S-gesättigter Lösung 96 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Dabei wurde eine Zugspannung von 44 % der gemessenen Streckgrenze (R<sub>p</sub>) des Rohres auf die Rohrrinnenseite 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 Anfangszustandes 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 Rohrrinnenseite 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 (quenched and Tempered) 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 weitgehend-  
den 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 Rohrin-nenseite. 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 Rohres, 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 Sauer gas- und Sauerölrohre geeignet; in gleicher Weise gilt dies für den in der Tabelle der Fig. 7 beschriebenen Stahl und für die daraus erstellten sauer gasbeständigen Rohre.

Hoesch Aktiengesellschaft  
Eberhardstr. 12, 4600 Dortmund 1

Verfahren und Verwendung eines Stahles zur  
Herstellung von Stahlrohren mit erhöhter  
Sauer gasbeständigkeit

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 geschweißten 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  $10.000 \text{ W/(m x sec)}$  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  $10.000 \text{ W/(m x sec)}$  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 perlitisches-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.

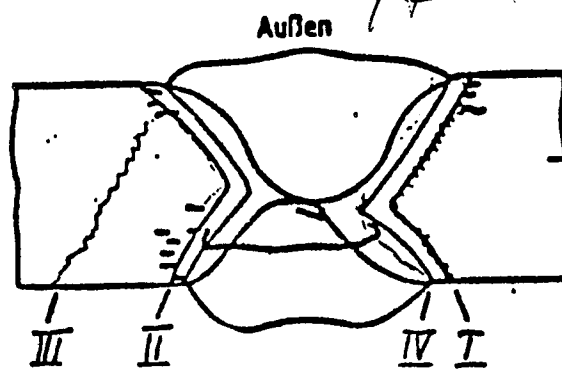


Fig. 1b

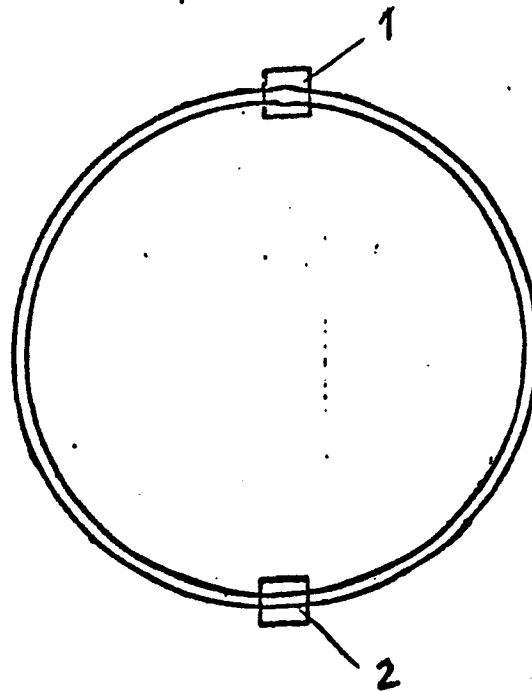


Fig. 1a

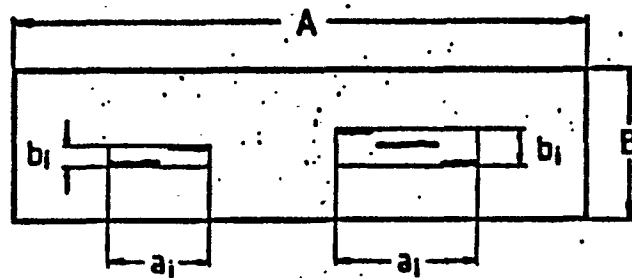


Fig. 1c

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

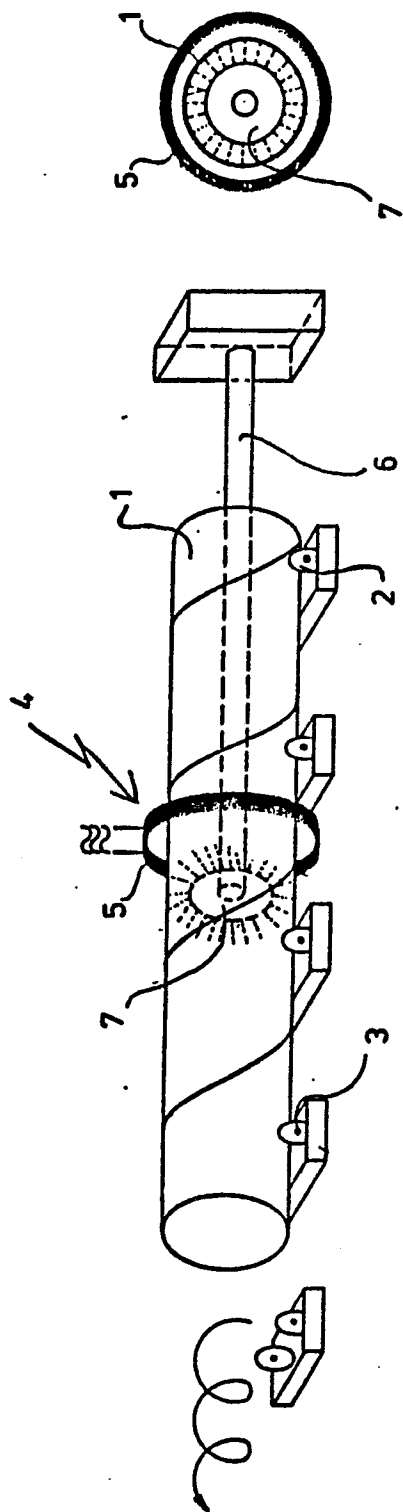


Fig. 2a

Fig. 2aa

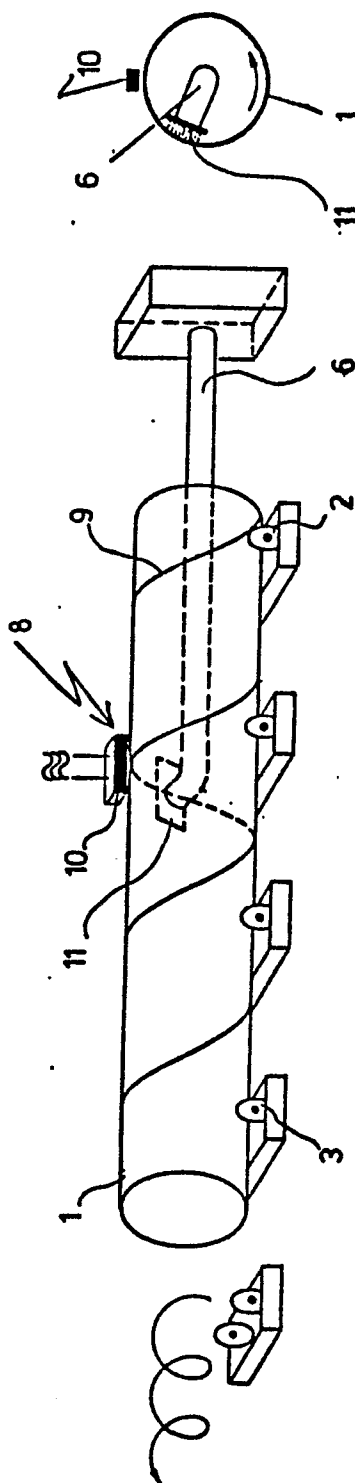


Fig. 2b

Fig. 2bb

3/7

0205828

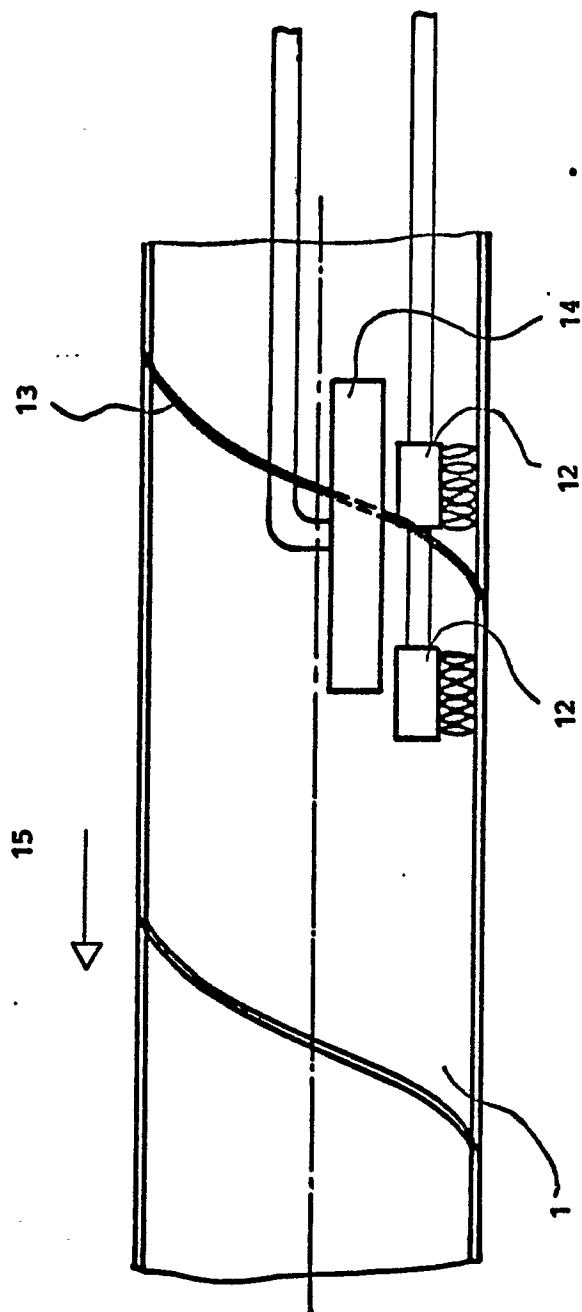
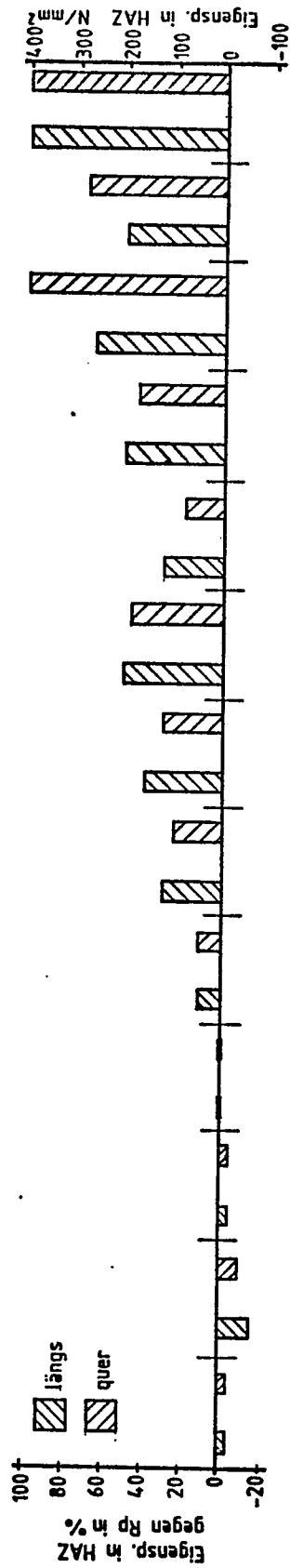


Fig. 3



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	6724 B 6728 C	6728 B	6724 A	6726 B	6722 A	6726 A	6724 C	6723 A	6725 6723 B
Draht/ Pulver	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 1 Mo/S 2 Ni 1 UV 306 P	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P	S 2 Ni 1 UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P	S 1 Mo UV 306 P
Zustand	(P/A) · V <sub>W</sub> ≥ 10.000 W m <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>		Ring- induktor Q + T	Ring- induktor Q + T	Ring- induktor	Ring- induktor	Ring- induktor	Ring- induktor	Ring- induktor	Ring- induktor	partiell geglüht (aufogen)	0,1% exp.	wie geschw.
Temp.	600°C/H <sub>2</sub> O innen	600°C/H <sub>2</sub> O innen	950/640°C	940/600°C	700°C/Luft	640°C/Luft	600°C/Luft	600°C/Luft	700°C/H <sub>2</sub> O außen	600°C/H <sub>2</sub> O außen	600°C/H <sub>2</sub> O innen	%	%
Nahtvor- schub V <sub>W</sub>	0,45 m/min	0,45 m/min	0,092 m/min	0,092 m/min	0,170 0,093 m/min	0,093 m/min	0,17 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,093 m/min	0,1 m/min	%	%
Prüfung	rißfrei	rißfrei	rißfrei	rißfrei	Riß in der Schweißnaht	Riß in der Schweißnaht	rißfrei	rißfrei	Risse	Risse	Risse	Risse	Risse

Fig. 4



5/7

Chemische Zusammensetzung in Gew.-%														
Charge	Riegel	Band	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cu	Ni	Nb	O <sub>2</sub>	Ca
			0,08	0,39	0,80	0,010	0,0010	0,044	0,0049	0,25	0,19	0,047		
	5	<u>VI</u>	0,09	0,37	0,80	0,010	0,0011	0,049	0,0050	0,26	0,20	0,040	0,002	0,00192
	6	<u>VII</u>	0,09	0,38	0,80	0,010	0,0011	0,049	0,0050	0,26	0,20	0,040	0,002	0,00140

Band	Rohrabmessung	mech. Eigenschaften am Rohr, quer				
		GW		Naht		GW
		Ausgangszustand		Nahtgeglüht		vollgeglüht
		Rp	Rm	Rp	Rm	Rp
		[MPa]				
<u>VI</u>	219,1mm x 9,52mm	455	545	553	563	347
<u>VII</u>	329,9mm x 9,52mm	423	547	563	563	367

Ausgangszustand



500 : 1

geglüht



500 : 1

Fig. 5

Chemische Zusammensetzung in Gew.-%

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	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	0,030 -0,040	0,0020 -0,0030
Schmelze	0,09	0,40	0,87	0,008	0,0012	0,040	0,0072	0,001	0,050	0,037	0,0023
Stück	0,09	0,40	0,86	0,010	0,0014	0,044	0,0069		0,050	0,040	0,00174

mech. Eigenschaften

HT= Haspelt. [°C]	Band		Rohr		Forderung nach		Reinheitsgrad nach SEP 1570
	Abm. [mm]	Rp [MPa]	Rm	GW., Rohrfumfang	API - 5L *2	Rp [MPa] Rm	
IV	620φ x 10	470	518	423-446	520-534	≥ 413	K1 K4
V	"	498	551	420	547	≥ 517	
						1,2	0

HT 620 °C



500 :1

HT 545 °C



500 :1

\*1 SEP Stahl-Eisen-Prüfblatt 1570

\*2 API American Petroleum Institute

Fig. 6

0205828

6/7

7/2

Rohr-Nr.	Probenlage im Coil	Prüfrichtung	Rp MPa	Rm MPa	Rp Rm	Dehnung * API %
Anforderung für X 46			317	434		-
A I	508mm x 12,7mm	Anfang	400	472	0,85	32,0
A II	"	Mitte	376	461	0,82	33,5
A III	"	Ende	388	458	0,85	35,0

## 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	-	-	-	0,026
0,013	0,040	0,027	0,003	0,005	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	Betrifft 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	
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.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



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	Betrifft 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			