

(19)



(11)

EP 2 245 201 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2017 Patentblatt 2017/37

(51) Int Cl.:
C22C 38/08 (2006.01) **C22C 38/16** (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) **C22C 38/02** (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) **C22C 38/12** (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09716073.3**

(22) Anmeldetag: **02.02.2009**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2009/000158

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/106033 (03.09.2009 Gazette 2009/36)

(54) **HOCHFESTER NIEDRIGLEGIIERTER STAHL FÜR NAHTLOSE ROHRE MIT HERVORRAGENDER SCHWEISSBARKEIT UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT**

HIGH-STRENGTH, LOW-ALLOY STEEL FOR SEAMLESS PIPES WITH OUTSTANDING WELDABILITY AND CORROSION RESISTANCE

ACIER HAUTE RÉSIDENCE ET FAIBLEMENT ALLIÉ POUR TUBES SANS SOUDURE PARTICULIÈREMENT APTE À LA SOUDURE ET RÉSIDENCE À LA CORROSION

(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 TR**

- **SCHMIDT, Tanja**
40468 Düsseldorf (DE)
- **WINTERMANN, Christina**
45475 Mülheim (DE)

(30) Priorität: **28.02.2008 DE 102008011856**

(74) Vertreter: **Meissner, Peter E.**
Meissner & Meissner
Patentanwaltsbüro
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.2010 Patentblatt 2010/44

(73) Patentinhaber: **Vallourec Deutschland GmbH**
40472 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 681 364 WO-A-2004/031420
JP-A- 1 139 740 JP-A- 6 172 855

(72) Erfinder:
• **SCHNEIDER, André**
41199 Mönchengladbach (DE)

EP 2 245 201 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen hochfesten niedriglegierten Stahl für nahtlose Stahlrohre mit hervorragender Schweißbarkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion gemäß Patentanspruch 1.

[0002] Nahtlose Rohre aus hochfesten Stählen werden z. B. für Leitungsrohre zum Transport von Öl oder Gas verwendet, die sowohl onshore wie auch offshore verlegt werden.

[0003] In den vergangenen Jahren haben die Rohrhersteller starke Anstrengungen unternommen, um die gestiegenen Anforderungen einerseits bezüglich Materialeinsparung, z. B. durch Verringerung der Wanddicke bei gleichen Materialanforderungen und andererseits die Forderung zur Auslegung von Rohrleitungen auf höhere Betriebsdrücke beim Gastransport zu bewältigen.

[0004] Legierungen, die üblicherweise für nahtlose Leitungsrohre verwendet werden, sind für Stahlgüten bis 80 ksi (X80) in Standards, wie zum Beispiel der API 5L, der DNV-OS-F101 und der EN 10208 definiert. Für hochfeste Güten oberhalb von 80 ksi werden in diesen Standards keine Angaben hinsichtlich der Grenzwerte für die Legierungselemente gemacht. Bei der Entwicklung höherfester Güten ist zu berücksichtigen, dass die daraus hergestellten Stahlrohre schweißbar sind und über gute Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften verfügen müssen.

[0005] Während bislang standardmäßig für Rohrleitungen Stahlgüten bis X80 ($R_{p0.2}$: min 551 MPa, R_m : min 620 MPa gemäß API 5L verwandt wurden, besteht jetzt zunehmender Bedarf für hochfeste Stähle der Festigkeitsklasse bis 100 ksi (X100) ($R_{p0.2}$: min. 690 MPa, R_m : min. 760 MPa).

[0006] Werden diese Stähle für Rohrleitungen für den Öl- und Gastransport verwendet, bestehen jedoch hohe Anforderungen bezüglich ihrer Schweißbarkeit (z. B. Rohrverbindungsschweißung), ihrer Zähigkeit bei tiefen Temperaturen bis -40°C und einer Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion, insbesondere für Gasrohrleitungen, die H_2S belastetes Gas (Sauggas) transportieren.

[0007] Für geschweißte, nach dem UOE- Verfahren hergestellte Stahlrohre, sind Stahlgüten bis 100 ksi (X 100) oder sogar 120 ksi (X120) allgemein bekannt.

[0008] Bei diesen Stählen werden die geforderten Eigenschaften nicht über verstärkten Legierungseinsatz, sondern durch Kombination eines möglichst niedrigen Legierungsgehaltes mit thermomechanischem Walzen des zu einem Rohr umzuformenden Bleches erreicht.

[0009] Für die Herstellung warmgewalzter nahtloser Rohre ist dieses Konzept jedoch nur bedingt oder gar nicht anwendbar, da die spezifische Temperaturführung bei der Warmfertigung nahtloser Rohren nicht die erforderliche Absenkung der Umformtemperatur für die Anwendung bekannter Konzepte für thermomechanische Behandlungen erlaubt.

[0010] Für warmgewalzte nahtlose Rohre ist es deshalb erforderlich, die geforderten Eigenschaften insbesondere über ein angepasstes Legierungskonzept und über eine gezielte Einstellung eines anforderungsgerechten feinkörnigen Gefüges durch eine nachträgliche Vergütungsbehandlung zu erreichen.

[0011] Die geforderte Steigerung der Festigkeit bei ausreichender Zähigkeit von warmgefertigten nahtlosen Rohren für die beschriebenen Anwendungsbereiche erfordert die Entwicklung neuer Legierungskonzepte. Speziell im Streckgrenzenbereich ab 500 MPa ist es mit den bekannten Legierungskonzepten schwierig, ausreichende Zähigkeiten und eine ausreichende Sauggasbeständigkeit bei gleichzeitiger guter Schweißbarkeit zu erreichen.

[0012] Der die Festigkeit steigernde Mechanismus, der gleichzeitig zu einer Steigerung der Zähigkeit führt, ist bekanntermaßen die Verringerung der Korngröße. Diese kann u. a. durch Zulegieren von Nickel und Molybdän und der damit verbundenen Verringerung der Umwandlungstemperatur erzielt werden.

[0013] Molybdän verbessert zusätzlich die Anlassbeständigkeit bei höheren Anlasstemperaturen und die Durchhärbarkeit. Die Zugabe von Nickel verschlechtert allerdings ab einem bestimmten Legierungsgehalt die Oberflächenqualität der warmgewalzten Rohre deutlich.

[0014] Eine Festigkeitssteigerung durch eine deutliche Erhöhung des Kohlenstoffgehalts führt zu einer Verschlechterung der Zähigkeit und zu einer starken Erhöhung des Kohlenstoffäquivalents.

[0015] Aus diesem Grund muss eine solche Legierungszugabe von zähigkeitssteigernden Maßnahmen flankiert werden. Das Kohlenstoffäquivalent erweist sich häufig als eine Herausforderung, welche die Analysenwahl zum Teil stark einschränkt.

[0016] Zur Steigerung der Festigkeit werden zusätzlich Mikrolegierungselemente wie Titan, Niob und Vanadium eingesetzt. Titan scheidet sich bei hohen Temperaturen teilweise bereits in der flüssigen Phase als recht grobes Titanitrid aus. Niob bildet bei niedrigeren Temperaturen Niobkarbonitrid-Ausscheidungen. Mit weiter abnehmender Temperatur reichert sich zusätzlich Vanadin in Karbonitriden an, d. h. es ist mit der Ausscheidung von VC-Teilchen zu rechnen.

[0017] Zu grobe Ausscheidungen dieser Mikrolegierungselemente wirken sich negativ auf die Zähigkeitseigenschaften und die Sauggasbeständigkeit aus. Daher darf der Gehalt dieser Legierungselemente nicht zu hoch sein. Des Weiteren müssen die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff, die für die Bildung der Ausscheidungen erforderlich sind, berücksichtigt werden.

[0018] Ein hochfester niedriglegierter Stahl für warmgewalzte nahtlose Stahlrohre, der die Anforderungen eines X100 nach API 5L für geschweißte Rohre erfüllt, ist aus der WO 2007/017161 A1 bekannt. Diese bekannte Stahlliegierung

weist ein Legierungskonzept mit C: 0,03 - 0,13%, Mn: 0,90 - 1,80%, Si $\leq$ 0,40 %, P $\leq$ 0,020%, S $\leq$ 0,005%, Ni: 0,10 - 1,00%, Cr: 0,20- 1,20%, Mo: 0,15-0,80%, Ca $\leq$ 0,040%, V $\leq$ 0,10%, Nb $\leq$ 0,040 %, Ti $\leq$ 0,020%, N $\leq$ 0,011% und ein aus Bainit und Martensit bestehendes Mischgefüge auf.

[0019] Dieser bekannte Stahl weist nach einer Vergütungsbehandlung zwar die für einen X100 (100 ksi) geforderten mechanischen Eigenschaften und Schweißbarkeit auf, über die Verwendung als Gasleitungsrohr für mit H₂S belastetem Gas (Saugergas) im Hinblick auf eine mögliche Spannungsrisskorrosion, wird jedoch keine Aussage getroffen. Die sich bei dem bekannten Stahl möglicherweise bildenden Chromcarbide können jedoch die Saugergasbeständigkeit negativ beeinflussen.

[0020] Weiterhin sind die Ni-Gehalte mit bis zu 1% bei dem bekannten Stahl sehr hoch, was sich in der Bildung von Klebzunder auf der Oberfläche beim Warmwalzen der Rohre, z. B. beim Warmpilgern, Rohrkontroversverfahren, etc., auswirken kann und die Oberflächenqualität der Rohre stark beeinträchtigen und eine aufwändige zerspanende Nacharbeit der Oberfläche erforderlich machen würde. EP 1681364 A, JP 1139740 A, JP 6172855 A and WO 2004/031420 A beschreiben andere Stahllegierungen, die für Anwendungen als Rohr auch geeignet sind.

[0021] Die Anforderungen an Leitungsrohre für die vorgenannten Anwendungsbereiche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Streckgrenze R_{p0,2} min.: 620 MPa (90 ksi) bzw. 690 MPa (100 ksi)

- Zugfestigkeit R_m min: 690 MPa (90 ksi) bzw. 760 MPa (100 ksi)
- Kerbschlagarbeit A_v (längs): 90 J bei -40°C
- Gewährleistung der allgemeinen Schweißbarkeit
- niedriger, bzw. eingeschränkter Ni-Gehalt
- Korrosionsbeständigkeit auch beim Transport von H₂S belastetem Gas (Saugergas)

Aufgabe der Erfindung ist es, einen kostengünstigen niedrig legierten Stahl für die Herstellung hochfester schweißbarer nahtloser Stahlrohre anzugeben, der die genannten Anforderungen hinsichtlich Streckgrenze, Zugfestigkeit und Kerbschlagarbeit sicher erfüllt und darüber hinaus eine gute allgemeine Schweißbarkeit sowie eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit bei Saugergaseinsatz gewährleistet und nach dem Warmwalzen eine einwandfreie Oberfläche aufweist.

[0022] Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0023] Nach der Lehre der Erfindung wird für einen niedrig legierten Stahl zur Herstellung hochfester schweißbarer warmgewalzter nahtloser Stahlrohre, eine Stahl mit folgender chemischer Zusammensetzung vorgeschlagen:

0,080 - 0,11 % C
 0,020 - 0,050 % Al
 0,25 - 0,35 % Si
 1,65 - 1,90 % Mn
 max. 0,015 % P
 max. 0,005 % S
 0,45 - 0,55 % Ni
 0,15- 0,20 % Cu
 0,35 - 0,55 % Mo
 0,04-0,06% V
 0,04 - 0,05 % Nb
 max. 0,006%N

[0024] Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, mit optionaler Zugabe von Ti und der Maßgabe, dass die Summe der Gehalte an Ti + Nb + V einen Wert von $\geq$ 0,04 bis $\leq$ 0,15 % und das Verhältnis Cu/Ni einen Wert von <1 aufweist.

[0025] Die erfindungsgemäße Stahllegierung setzt auf der Entwicklung der Leitungsrohrstähle nach API 5L, ISO 3183, DNV-OS-F101 und der EN 10208 auf.

[0026] Die im Zuge der vorliegenden Erfindung durchgeführten Versuche haben überraschend gezeigt, dass im Vergleich zur bekannten Stahllegierung unter Verzicht auf die Zugabe von Cr, die Einhaltung eines bestimmten Cu/Ni Verhältnisses die Saugergasbeständigkeit für diese Festigkeitsstufe deutlich positiv beeinflusst ohne die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit und Zähigkeit) sowie die Schweißbarkeit negativ zu beeinflussen.

[0027] Neben Nickel besitzt auch Kupfer einen positiven Effekt auf die Saugergasbeständigkeit.

[0028] Kupfer allein zulegiert beeinflusst die Warmumformbarkeit negativ und schädigt die Korngrenzen. Durch das Zulegieren von Ni mit einem zusätzlich hinsichtlich Saugergasbeständigkeit abgestimmten Cu/Ni-Verhältnis (Cu/Ni < 1)

wird dies kompensiert.

[0029] Die Kombination des erfindungsgemäßen Legierungskonzeptes als Basis und die nach dem Warmumformprozess erforderliche Vergütung begründen die Sauer gasbeständigkeit des entwickelten nahtlosen Stahlrohres.

[0030] Die Summe der Gehalte an Titan, Niob und Vanadin ist mit einem Wert von $\geq 0,04$ % einerseits ausreichend hoch, um die geforderte Festigkeitssteigerung zu erreichen aber mit $\leq 0,15$ % auch ausreichend niedrig, um die geforderten Zähigkeitseigenschaften und ausreichende Sauer gasbeständigkeit zu gewährleisten.

[0031] Je nach Kundenanforderung lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Legierungskonzept vorteilhaft sowohl ein Stahl mit der Gütestufe 90 ksi (X90), als auch 100 ksi (X100) erreichen unter Einhaltung aller für die jeweilige Gütestufe bekannten Anforderungen.

[0032] Der Ni-Gehalt ist mit max. 0,60 % ausreichend niedrig, um bei den für diese Stahlgüte hauptsächlich angewandten Rohrherstellungsverfahren eine ausreichend gute Oberflächenqualität zu erzeugen.

[0033] Die aus einer Betriebsschmelze mit der nachfolgend aufgeführten erfindungsgemäßen Stahllegierung erzeugten nahtlosen Stahlrohre weisen ausgezeichnete Werte hinsichtlich ihrer Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften auf.

0,10%C
0,30 % Si
1,68 % Mn
0,015% P
0,002 % S
0,026 % Al
0,19%Cu
0,48 % Ni
0,37 % Mo
0,047 % V
0,042 % Nb
0,003 % Ti
0,006 % N

mit Cu/Ni = 0,40 und Ti + Nb + V = 0,092

[0034] Hieran wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Werte ermittelt. Die Werte sind die Mittelwerte aus jeweils drei Zugproben, bzw. drei Kerbschlagbiegeproben. Die Proben wurden als Längsproben aus betrieblich erzeugten wärmebehandelten Rohren entnommen.

Geometrie (AD x WD)	Rt0,5	Rm	Rt0,5/Rm	Av (bei -40°C)
114,3 x 7,3 mm	809MPa	842 MPa	0,96	198 J
168,3 x 12,5 mm	804 MPa	835 MPa	0,96	221 J
168,3 x 25,4 mm	697 MPa	768 MPa	0,91	215 J
193,7 x 12,0 mm	807 MPa	839 MPa	0,96	202 J
193,7 x 25,9 mm	696 MPa	774 MPa	0,90	191 J
Anforderungen X 90	> 620 MPa	> 690 MPa		> 90 J
Anforderungen X 100	> 690 MPa	> 760 MPa		> 90 J
AD: Außendurchmesser, WD: Wanddicke				

Patentansprüche

- Hochfester niedriglegierter Stahl für nahtlose Stahlrohre mit hervorragender Schweißbarkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrissskorrosion mit einer Mindeststreckgrenze von 620 MPa und einer Zugfestigkeit von mindestens 690 MPa, mit folgender chemischer Zusammensetzung (in Masse-%):

0,080 - 0,11 % C

0,020 - 0,050 %Al
 0,25 - 0,35 % Si
 1,65 - 1,90 % Mn
 max. 0,015 % P
 max. 0,005 % S
 0,45 - 0,55 % Ni
 0,15 - 0,20 % Cu
 0,35 - 0,55 % Mo
 0,04 - 0,06 % V
 0,04 - 0,05 % Nb
 max. 0,006 % N

Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, mit optionaler Zugabe von Ti und der Maßgabe, dass die Summe der Gehalte an Ti + Nb + V einen Wert von $\geq 0,04$ bis $\leq 0,15$ % und das Verhältnis Cu/Ni einen Wert von < 1 aufweist.

2. Stahl nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ti- Gehalt bis zu 0,020 % beträgt.

3. Stahl nach einem der Ansprüche 1-2
dadurch gekennzeichnet,
dass der Stahl eine Mindeststreckgrenze von 690 MPa und eine Zugfestigkeit von mindestens 760 MPa aufweist.

4. Hochfestes schweißbares nahtloses Stahlrohr, hergestellt durch Warmwalzen mit anschließender Vergütung, mit hervorragender Schweißbarkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion mit einer Mindeststreckgrenze von 620 MPa und einer Zugfestigkeit von mindestens 690 MPa, bestehend aus einem Stahl mit folgender Legierungszusammensetzung:

0,080 - 0,11 % C
 0,020 - 0,050 %Al
 0,25 - 0,35 % Si
 1,65 - 1,90 % Mn
 max. 0,015 % P
 max. 0,005 % S
 0,45 - 0,55 % Ni
 0,15 - 0,20 % Cu
 0,35 - 0,55 % Mo
 0,04 - 0,06 % V
 0,04 - 0,05 % Nb
 max. 0,006 % N

Rest Eisen mit erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, mit optionaler Zugabe von Ti und der Maßgabe, dass die Summe der Gehalte an Ti + Nb + V einen Wert von $< 0,15$ und das Verhältnis Ni/Cu einen Wert von ≥ 1 aufweist.

5. Stahlrohr nach Anspruch 4
dadurch gekennzeichnet,
dass der Stahl einen Ti-Gehalt von bis zu 0,020 % aufweist.

Claims

1. A high-strength, low-alloy steel for seamless steel pipes with excellent weldability and resistance against stress corrosion cracking and with a minimum yield strength of 620 MPa and a tensile strength of at least 690 MPa, comprising in mass %:

0.080-0.11 % C,
 0.020-0.050 % Al,

0.25-0.35% Si,
1.65-1.90% Mn,
max. 0.015% P,
max. 0.005% S,
0.45-0.55% Ni,
0.15-0.20% Cu,
0.35-0.55% Mo,
0.04-0.06% V,
0.04-0.05% Nb,
max. 0.006% N, and
remainder iron with melt-related impurities, further comprising Ti, wherein a sum of Ti+Nb+V concentrations has a value from $\geq 0.04\%$ to $\leq 0.15\%$ and a ratio Cu/Ni has a value of < 1 .

2. The steel of claim 1, wherein the Ti concentration is less than or equal to 0.02%.

3. The steel of claim 1 or 2, wherein the steel has a minimum yield strength of 690 MPa and a tensile strength of at least 760 MPa.

4. A high-strength, weldable seamless steel pipe, produced by hot-rolling followed by tempering, with excellent weldability and resistance against stress corrosion cracking and with a minimum yield strength of 620 MPa and a tensile strength of at least 690 MPa, comprising a steel having the following alloy composition in mass-%:

0.080-0.11% C,
0.020-0.050% Al,
0.25-0.35% Si,
1.65-1.90% Mn,
max. 0.015% P,
max. 0.005% S,
0.45-0.55% Ni,
0.15-0.20% Cu,
0.35-0.55% Mo,
0.04-0.06% V,
0.04-0.05% Nb,
max. 0.006% N, and
remainder iron with melt-related impurities, further comprising Ti, wherein a sum of Ti+Nb+V concentrations has a value < 0.15 and a ratio Cu/Ni has a value of ≥ 1 .

5. The steel pipe of claim 4, wherein the steel has a titanium concentration of less than or equal to 0.020%.

Revendications

1. Acier faiblement allié, à haute résistance, pour des tubes en acier sans soudure présentant une excellente soudabilité et une excellente résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte et ayant une limite conventionnelle d'élasticité minimum de 620 MPa et une résistance à la traction d'au moins 690 MPa comprenant, en pourcentage en masse :

entre 0,080 et 0,11 % C,
entre 0,020 et 0,050% Al,
entre 0,25 et 0,35 % Si,
entre 1,65 et 1,90 % Mn,
maxi. 0,015% P,
maxi. 0,005 % S,
entre 0,45 et 0,55 % Ni,
entre 0,15 et 0,20 % Cu,
entre 0,35 et 0,55 % Mo,
entre 0,04 et 0,06 % V,
entre 0,04 et 0,05 % Nb,

EP 2 245 201 B1

maxi. 0,006 % N, et

du fer résiduel présentant des impuretés liées à la fonte, comprenant en outre du Ti, une somme des concentrations $Ti+Nb+V$ ayant une valeur comprise entre $\geq 0,04$ % et $\leq 0,15$ % et un rapport Cu/Ni ayant une valeur < 1 .

- 5 **2.** Acier selon la revendication 1, doté d'une concentration en Ti inférieure ou égale à 0,02 %.
- 3.** Acier selon la revendication 1 ou 2, l'acier ayant une limite conventionnelle d'élasticité minimum de 690 MPa et une résistance à la traction d'au moins 760 MPa.
- 10 **4.** Tube en acier sans soudure, à haute résistance, produit par laminage à chaud puis par trempe, doté d'une excellente soudabilité et d'une excellente résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte et ayant une limite conventionnelle d'élasticité minimum de 620 PMA et une résistance à la traction d'au moins 690 MPa, comprenant un acier ayant la composition d'alliage suivante, en pourcentage en masse :
- 15 entre et 0,11 % C,
 entre 0,020 et 0,050 % Al,
 entre 0,25 et 0,35 % Si,
 entre 1,65 et 1,90 % Mn,
 maxi. 0,015 % P,
20 maxi. 0,005 % S,
 entre 0,45 et 0,55 % Ni,
 entre 0,15 et 0,20 % Cu,
 entre 0,35 et 0,55 % Mo,
 entre 0,04 et 0,06 % V,
25 entre 0,04 et 0,05 % Nb,
 maxi. 0,006 % N, et
 du fer résiduel présentant des impuretés liées à la fonte, comprenant en outre du Ti, dans lequel une somme des concentrations $Ti+Nb+V$ possède une valeur $< 0,15$ et un rapport Cu/Ni possède une valeur ≥ 1 .
- 30 **5.** Tube en acier selon la revendication 4, dans lequel l'acier possède une concentration de titane inférieure ou égale à 0,020 %.

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

- WO 2007017161 A1 [0018]
- EP 1681364 A [0020]
- JP 1139740 A [0020]
- JP 6172855 A [0020]
- WO 2004031420 A [0020]