

(19)



(11)

EP 4 299 768 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.01.2024 Patentblatt 2024/01

(21) Anmeldenummer: **22182057.4**

(22) Anmeldetag: **29.06.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C21D 1/26 (2006.01)	C21D 6/00 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01)	C21D 9/08 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)	C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01)	C22C 38/12 (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01)	C21D 1/30 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

**C21D 1/26; C21D 1/30; C21D 6/005; C21D 8/105;
C21D 9/085; C22C 38/001; C22C 38/02;
C22C 38/04; C22C 38/06; C22C 38/08;
C22C 38/12; C22C 38/14; C21D 2211/001;
C21D 2211/008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Benteler Steel/Tube GmbH
33104 Paderborn (DE)**

(72) Erfinder:

- **Possel-Dölken, Inken
32756 Detmold (DE)**
- **Walterfang, Marco
33102 Paderborn (DE)**
- **Rose, Leonhard
33178 Borcheln (DE)**

(74) Vertreter: **Cullinane, Marietta Bettina
Df-mp Dörries Frank-Molnia & Pohlman
Patentanwälte Rechtsanwälte PartG mbB
Theatinerstraße 16
80333 München (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES STAHLROHRES UND STAHLROHR**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stahlrohres umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines luftgehärteten Ausgangsrohrs, wobei das Ausgangsrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C 0,06 – 0,2

Si 0,01 – 0,8

Mn 3 – 6

Cr max. 0,2

Mo 0,1 – 0,5

Ni max. 1,0

Cu max. 0,25

Al 0,02 – 0,1

Ti $\geq 0,015$

B 0,001 – 0,005

EP 4 299 768 A1

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei das Verhältnis Ti/N zumindest 3,4 beträgt und die Summe der Gehalte der Legierungselemente Mn+Ni im Bereich zwischen 3% und 6 Ma% liegt,

- Erwärmen des Ausgangsrohres auf eine erste Temperatur zwischen 630 und 760°C innerhalb von maximal 60 Minuten,

- Halten der ersten Temperatur für 10-90 Minuten und

- anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur.

Zudem wird ein Stahlrohr offenbart.

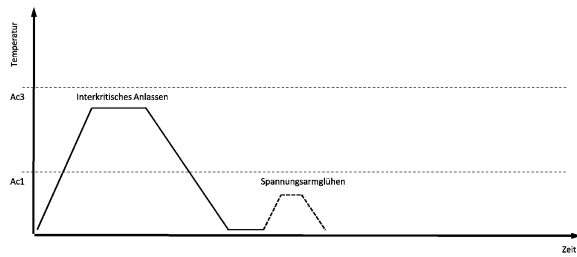


Fig. 1

Beschreibung

(fortgesetzt)

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stahlrohres und ein Stahlrohr.

[0002] Heutige Anforderungen, insbesondere der globale Wettbewerb und gesetzliche Rahmenbedingungen erfordern Lösungen zur Herstellung von Stahlrohren mit höherfesten und gleichzeitig duktilen Eigenschaften, um beispielsweise an den Leichtbau gestellte Anforderungen zu erzielen.

[0003] Hierzu sind in den letzten Jahren unter anderem Stahlwerkstoffe mit metastabilen Gefügeanteilen in den Fokus gerückt. Abhängig von dem Legierungskonzept kann hier beispielsweise austenitisches Gefüge vorliegen.

[0004] Ein Nachteil dieser austenitischen Stahlwerkstoffe sind die hohen Kosten, die aufgrund der teuren erforderlichen Legierungselemente, insbesondere des erforderlichen hohen Mangangehaltes oder Nickelgehaltes, entstehen.

[0005] Zudem bestehen Ansätze, bei denen ein sogenanntes Quenching and Partitioning Verfahren bei der Herstellung des Stahlrohres zum Einsatz kommt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwändige Wärmebehandlung mit mehreren Haltepunkten und genau definierten Abschreckgeschwindigkeiten.

[0006] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Lösung zu schaffen mit der ein Stahlrohr erzeugt werden kann, das höherfeste und gleichzeitig duktilen Eigenschaften aufweist und auf einfache Weise bei geringeren Kosten hergestellt werden kann.

[0007] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, indem ein geeignetes Gefüge erzeugt wird. Insbesondere kann die Aufgabe gelöst werden durch Verwendung eines geeigneten lufthärtenden Stahls, insbesondere Mittelmanganstahls, und Herstellung des Stahlrohres mit mindestens einem interkritischen Anlassschritt.

[0008] Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Stahlrohres umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines nahtlosen oder geschweißten, luftgehärteten Ausgangsrohres, wobei das Ausgangsrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent
- aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,06-0,2
Si	0,01-0,8
Mn	3-6
Cr	max. 0,2
Mo	0,1-0,5
Ni	max. 1,0
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	>=0,015
B	0,001 -0,005

N	0,001 -0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen,

wobei das Verhältnis Ti/N zumindest 3,4 beträgt und die Summe der Gehalte der Legierungselemente Mn+Ni im Bereich zwischen 3% und 6 Ma% liegt,

- Erwärmen des Ausgangsrohres auf eine erste Temperatur zwischen 630 und 760°C innerhalb von maximal 60 Minuten

- Halten der ersten Temperatur für 10-90 Minuten

- anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur.

[0009] Sämtliche Temperaturangaben beziehen sich dabei auf eine mittlere Außenflächentemperatur des Stahlrohres.

[0010] Halten bedeutet dabei, dass die Temperatur des Stahlrohres innerhalb eines Temperaturbereiches von +/- 10 °C bleibt.

[0011] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Stahlrohr mit einem feinstrukturierten Gefüge aus Austenit und hochangelassenem Martensit erzeugt werden, das eine hohe Zugfestigkeit und hohe Duktilität aufweist.

[0012] Das luftgehärtete Ausgangsrohr weist vorzugsweise ein Gefüge aus Martensit und gegebenenfalls unterem Bainit auf. Das Gefüge ist insbesondere von der Abmessung des Ausgangsrohres abhängig. Insbesondere ist je geringer die Wandstärke des Ausgangsrohres ist, der Anteil an Martensit höher. Durch das anschließende Anlassen kann das Gefüge und damit angestrebte Kennwerte des Stahlrohres erzielt werden.

[0013] Das Ausgangsrohr kann ein nahtloses oder ein geschweißtes Ausgangsrohr sein.

[0014] Das Ausgangsrohr wird auf eine erste Temperatur erwärmt. Die erste Temperatur kann auch als Halte-temperatur, Glüh-temperatur oder Anlasstemperatur bezeichnet werden. Die erste Temperatur liegt vorzugsweise zwischen der Ac1- und der Ac3-Temperatur der Stahllegierung, um eine partielle Austenitisierung zu ermöglichen. Der Temperaturbereich wird auch als interkritische Zone oder Teilaustenitisierungszone bezeichnet. Das Erwärmen auf die erste Temperatur wird innerhalb von maximal 60 Minuten durchgeführt.

[0015] Das Erwärmen auf die erste Temperatur und das Halten auf dieser ersten Temperatur wird auch als interkritisches Anlassen oder interkritisches Glühen bezeichnet.

[0016] Durch Erwärmen auf die erste Temperatur werden in dem luftgehärteten Gefüge Austenit-Inseln in dem Gefüge des luftgehärteten Ausgangsrohres gebildet. Durch das Halten der ersten Temperatur, insbesondere im interkritischen Bereich, erfolgt eine Diffusion von Mn und C in den gebildeten Austenit. Hierdurch wird der Aus-

tenit bis zur Raumtemperatur stabilisiert. Es hat sich gezeigt, dass die Stabilisierung insbesondere bei einer Haltezeit von 10-90 Minuten erzielt werden kann.

[0017] Das interkritische Anlassen kann an einem Ausgangsrohr, das ein Warmrohr ist, oder auch an einem Kaltrohr, mithin einem bereits kaltgezogenen Rohr als Ausgangsrohr durchgeführt werden.

[0018] Das Abkühlen von der Haltetemperatur erfolgt bis Raumtemperatur, bevorzugt mit einer Abkühlrate von höchstens 20K/s. Insbesondere kann das Abkühlen an Luft oder im Ofen erfolgen. Abkühlen im Ofen bezeichnet dabei eine Abkühlung, die bei einer geringeren Abkühlrate als die Abkühlung an Luft durchgeführt wird. Das Abkühlen unterscheidet sich dabei von einem Abschrecken, bei dem die Abkühlrate höher ist.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren bei dem ein Ausgangsrohr aus der erfindungsgemäßen Legierung einem interkritischen Anlassen unterzogen wird, stellt daher einen unkomplizierten Herstellungsprozess dar, durch den auf einfache Weise ein höherfestes und dennoch duktiles Stahlrohr erzeugt werden kann.

[0020] Insbesondere wird hierbei von einem luftgehärteten Gefügestand ausgegangen. Durch das interkritische Glühen im Zweiphasengebiet zwischen der Ac1- und Ac3-Temperatur und anschließendem Abkühlen wird ein Mehrphasengefüge erzeugt. Dieses Gefüge besteht aus dem angelassenen Martensit / Ferrit und dem neugebildeten Austenit (ART, Austenite Reverted Transformation). Dieses Gefüge ist schematisch in Figur 3 gezeigt. In Figur 3 ist dabei die Dicke D der Austenit-Inseln schematisch angedeutet. Die Kombination aus diesen Gefügebestandteilen führt bei der erfindungsgemäßen Legierungszusammensetzung und der Kombination aus Haltezeit und Temperatur zu einer herausragenden technischen Kombination aus Festigkeit und Duktilität.

[0021] Die Stahllegierung des Stahlrohres wird im Folgenden auch als Legierung, Material oder Werkstoff bezeichnet. Aufgrund des Mangangehaltes im Bereich von 3 - 6 Ma% wird die Stahllegierung auch als Mittelmanganstahl bezeichnet.

[0022] Erschmelzungsbedingte Verunreinigungen sind insbesondere Verunreinigungen, die bei der Stahlherstellung, insbesondere durch beim Erzeugen der Schmelzen und Behandeln der Schmelze zugegebene Materialien in den Stahl gelangen. Zudem sind erschmelzungsbedingte Verunreinigungen auch Verunreinigungen, die durch Ausgangsmaterialien in die Schmelze eingebracht werden.

[0023] Mengenangaben beziehungsweise Gehaltsangaben sind in Massenprozent (Ma%) angegeben und werden im Folgenden auch einfach mit Prozent oder % bezeichnet.

[0024] Bei der erfindungsgemäß verwendeten Legierung tragen insbesondere Kohlenstoff, C, und Mangan, Mn, zur Erhöhung der Dehnfähigkeit bei. Da erfindungsgemäß zudem die Elemente Mo und B in den angegebenen Gehalten vorliegen, kann das für ein interkritisches Glühen erforderliche gehärtete Material aus Mar-

tensit und/oder unterem Bainit zur Erzeugung einer feinen Gefügestruktur ohne Abschrecken erzeugt werden. Durch Mo und B verbessern sich nämlich unter anderem die lufthärtenden Eigenschaften. Somit kann das für das interkritische Glühen notwendige Ausgangsgefüge zur Erzeugung der feinen Mikrostruktur direkt durch ein Warmwalzen und/oder Normalisieren mit Luftabkühlen realisiert werden. Das Legierungselement Mo verbessert zusätzlich die Anlassbeständigkeit.

[0025] Erfindungsgemäß weist die Stahllegierung Kohlenstoff, C, in einem Bereich von 0,06 - 0,2 Ma% auf. Durch den C-Gehalt von mindestens 0,06 Ma% kann bei einer Lufthärtung eine ausreichende Festigkeit erzielt werden. Gleichzeitig kann eine Zementitbildung Fe_3C geringgehalten werden. Bei zu hohem Kohlenstoffgehalt wird die Karbidbildung begünstigt, was zum Absinken der Kerbschlagarbeit führt. Daher ist der Kohlenstoffgehalt erfindungsgemäß auf maximal 0,2 Ma% beschränkt. Gemäß einer Ausführungsform liegt der Kohlenstoffgehalt im Bereich zwischen 0,08 und 0,13 Ma%.

[0026] Zusätzlich bewirkt Kohlenstoff in dem beanspruchten Bereich eine Stabilisierung des beim interkritischen Glühen gebildeten Austenits. Je höher der prozentuale Anteil an austenitstabilisierenden Elementen, insbesondere C und Mangan, Mn, im neu gebildeten Austenit ist, umso stabiler ist dieser bis und bei Raumtemperatur. Um jedoch Zementit und Karbidbildung zu vermeiden ist der Anteil nach oben beschränkt.

[0027] Erfindungsgemäß weist die Legierung Mangan, Mn, im Bereich zwischen 3 und 6 Ma% auf. Mn begünstigt die lufthärtenden Eigenschaften der Legierung. Zudem wird durch Mn die kritische Abkühlgeschwindigkeit herabgesetzt. Als kritische Abkühlgeschwindigkeit wird die Abkühlgeschwindigkeit bezeichnet, die mindestens zur Martensitbildung notwendig ist. Gemäß der bevorzugten Ausführungsform liegt Mn in einem Bereich zwischen 3 und 4 Ma% vor.

[0028] Bei interkritischem Anlassen dient Mn zudem zur Stabilisierung des Austenits bei Raumtemperatur. Je mehr Mn im Austenit gelöst ist, desto stabiler ist dieser bei Raumtemperatur. Mn besitzt eine deutlich langsamere Diffusionsgeschwindigkeit als Kohlenstoff, C. Daher werden aufgrund des erhöhten Mangangehaltes vorzugsweise längere Haltezeiten im interkritischen Bereich verwendet. Die Haltezeit im interkritischen Bereich kann beispielsweise 30 Minuten betragen. Bei dem erfindungsgemäßen Maximalgehalt an Mangan von 6 Ma% kann zudem eine größere Menge Austenit stabilisiert werden.

[0029] Erfindungsgemäß weist die Legierung Silizium, Si, im Bereich zwischen 0,01 - 0,8 Ma% auf.

[0030] Silizium ist als Begleitelement in der Stahlherstellung vorhanden. Um eine Festigkeitssteigerung zu erreichen, wird Silizium in dem beanspruchten Bereich bis zu 0,8 Ma% zugegeben. In einer Ausführungsform liegt der Si-Gehalt im Bereich zwischen 0,01 und 0,5 Ma% und vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,4 Ma% oder 0,1 bis 0,4 Ma%. Der Si-Gehalt wird vorzugsweise

geringgehalten, um eine Verzinkung des Stahlrohres zu gewährleisten. Si-Gehalte bis zu 0,8 Ma% wirken festigkeitssteigernd.

[0031] Erfindungsgemäß weist die Legierung maximal 0,2 Ma% Chrom, Cr, auf. Indem der Chromgehalt geringgehalten wird, kann eine Carbide- und Nitridbildung vermieden werden.

[0032] Erfindungsgemäß weist die Legierung 0,1 - 0,5 Ma% Molybdän, Mo, auf. Durch das Zulegieren von Molybdän wird der Ferritbereich im Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU-Diagramm) nach rechts, das heißt zu längeren Zeiten verschoben. Da für das interkritische Glühen ein Ausgangsgefüge aus Martensit / unterem Bainit erforderlich ist, muss der Mo-Gehalt dem Mn-Gehalt und der Rohrabmessung angepasst werden. Beispielsweise kühlen Stahlrohre mit größerer Wanddicke langsamer ab als Stahlrohre mit geringerer Wanddicke. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Mo-Gehalt dabei im Bereich von 0,2 bis 0,3 Ma%. Bei einem hohen Mn-Gehalt (bis 6 Ma%) kann der Mo-Gehalt abgesenkt werden, insbesondere auf den Minimalgehalt von 0,1%. Durch die Zulegierung von Mo kann die Anlassbeständigkeit des interkritisch geglühten Stahlrohres gewährleistet werden.

[0033] Erfindungsgemäß weist die Legierung Nickel, Ni, vorzugsweise in einer Menge von maximal 1 Ma%, vorzugsweise im Bereich von mindestens 0,07 Ma% und maximal 0,7 Ma% auf.

[0034] Ähnlich wie Mn wirkt Ni austenitstabilisierend, so dass ein Teil des Mangans durch das Legierungselement Ni ersetzt werden kann. Da die Kosten von Ni jedoch vergleichsweise hoch sind, empfiehlt sich dies jedoch nur bis zu einem Legierungsgehalt von 0,7% beziehungsweise 1% zu verwenden.

[0035] Erfindungsgemäß weist die Legierung Bor, B, in einem Bereich zwischen 0,001 - 0,005 Ma% auf.

[0036] In Verbindung mit dem Legierungselement Mo führt B zu einer weiteren Verschiebung des Ferritbereichs zu längeren Zeiten in dem ZTU-Diagramm. Der B-Gehalt in der Legierung ist auf maximal 0,005 Ma% beschränkt, um Borcarbide zu vermeiden.

[0037] Erfindungsgemäß weist die Legierung Aluminium, Al, im Bereich von mindestens 0,02Ma% und maximal 0,1Ma% auf.

[0038] Aluminium beschleunigt die bainitische Umwandlungskinetik. Daher kann ein Mischgefüge aus Martensit und unterem Bainit erzeugt werden. Dies ist positiv für Bruchdehnung und Kerbschlagarbeit.

[0039] Erfindungsgemäß weist die Legierung mindestens 0,015 Ma% Titan, Ti, auf. Titan dient dazu Stickstoff, N, abzubinden, um die Bildung von Bornitriden zu vermeiden.

[0040] Die Legierung weist erfindungsgemäß Stickstoff, N, im Bereich von 0,001-0,1 Ma% auf.

[0041] Durch das gezielte Verhältnis von Ti/N $\geq 3,4$ kann das Abbinden von N gewährleistet werden.

[0042] Gemäß einer Ausführungsform besteht das Ausgangsrohr für das erfindungsgemäße Verfahren aus

einer Stahllegierung, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,08 - 0,13
Si	0,01-0,2
Mn	3-4
Cr	max. 0,2
Mo	0,2-0,3
Ni	max. 0,7
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,025$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

[0043] Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

[0044] Gemäß einer Ausführungsform liegt die erste Temperatur im Bereich von 650-720°C, vorzugsweise im Bereich von 660-700°C.

[0045] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird nach dem interkritischen Anlassen bei der ersten Temperatur ein weiterer interkritischer Anlassschritt durchgeführt. Hierbei wird vorzugsweise nach dem Abkühlen von der ersten Temperatur ein weiterer Schritt des Erwärmens auf eine zweite Temperatur durchgeführt. Die zweite Temperatur ist geringer als die erste Temperatur und liegt vorzugsweise im Bereich von 630-760°C. Die zweite Temperatur wird vorzugsweise für 10-90 Minuten gehalten, bevor ein zweiter Abkühlschritt auf Raumtemperatur, insbesondere mit einer Abkühlrate von höchstens 20 K/s durchgeführt wird.

[0046] Gemäß einer Ausführungsform, bei der ein zweistufiges interkritisches Anlassen durchgeführt wird, liegt die erste Temperatur im Bereich von 700-740°C und die zweite Temperatur im Bereich von 640-680°C.

[0047] Durch ein zweistufiges interkritisches Anlassen kann insbesondere eine höhere Bruchdehnung des Stahlrohres erzielt werden. Beispielsweise kann mit einem einstufigen interkritischen Anlassen eine Bruchdehnung von mehr als 25% und mit einem zweistufigen interkritischen Anlassen eine Bruchdehnung von mehr als 30% jeweils bei einer Festigkeit von $>800\text{MPa}$ erreicht werden.

[0048] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt nach dem Abkühlen von der ersten Temperatur und vor dem Erwärmen auf die zweite Temperatur, das heißt zwischen dem ersten und zweiten Anlassschritt ein Umformen, insbesondere Ziehen, des Stahlrohres. Das Ziehen wird bevorzugt als Kaltziehen und/oder mit einer Wanddickenreduktion von mindestens 10% durchgeführt.

[0049] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird nach dem Abkühlschritt ein Schritt des Spannungsarmglühens ausgeführt. Bei einem Verfahren mit zwei An-

lassschritten wird das Spannungsarmglühen vorzugsweise nur nach dem Abkühlen von der zweiten Temperatur ausgeführt. Das Spannungsarmglühen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb der Ac1-Temperatur der Legierung.

[0050] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Stahlrohr, das dadurch gekennzeichnet ist, - dass das Stahlrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,06-0,2
Si	0,01-0,8
Mn	3-6
Cr	max. 0,2
Mo	0,1 - 0,5
Ni	max. 1,0
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,015$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen,

wobei das Verhältnis Ti/N zumindest 3,4 beträgt und die Summe von Mn+Ni im Bereich zwischen 3% und 6 Ma% liegt und

- dass das Stahlrohr eine Bruchdehnung, A, von mindestens 20% sowie ein Produkt aus Zugfestigkeit, Rm, und Bruchdehnung, A, von mindestens 20.000 MPa% aufweist.

[0051] Vorteile und Merkmale, die bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben wurden, gelten - sofern anwendbar - auch für das erfindungsgemäße Stahlrohr und umgekehrt und werden gegebenenfalls nur einmalig beschrieben.

[0052] Erfindungsgemäß weist das Stahlrohr eine Bruchdehnung, A, von mind. 20% sowie ein Produkt aus Zugfestigkeit, Rm, und Bruchdehnung, A, von mindestens 20.000 MPa% auf. Die Bruchdehnung kann bei einer Ausführungsform mehr als 25% und bei einer weiteren Ausführungsform mehr als 30% betragen. Die Zugfestigkeit beträgt vorzugsweise mehr als 800 MPa. Das Stahlrohr weist somit eine hohe Festigkeit und Duktilität auf.

[0053] Erfindungsgemäß weist das Stahlrohr ein Mikrogefüge von angelassenem Martensit mit Austenit-Inseln mit einem Volumenanteil zwischen 5 und 30% auf. Vorzugsweise weisen die Austenit-Inseln eine Dicke von maximal 5 μm , vorzugsweise maximal 2 μm , und eine durchschnittliche Dicke von unter 2 μm auf. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform insbesondere nach einem zweimaligen, interkritischen Glühen gemäß Figur 2

ist die durchschnittliche Dicke der Austenit-Inseln sogar $< 1 \mu\text{m}$. Als Dicke der Austenit-Insel wird die Abmessung der Austenit-Insel bezeichnet, die in der Schliffansicht die geringere Abmessung darstellt. Die größere Abmessung der Austenit-Insel kann als Länge bezeichnet werden. Die Dicke der Austenit-Insel kann auch als Nadel-dicke oder Durchmesser bezeichnet werden.

[0054] Indem in dem Mikrogefüge Austenit-Inseln in der angegebenen Größe und in dem angegebenen Volumenanteil vorliegen, ist die Duktilität im Vergleich zu reinem Martensitgefüge beziehungsweise zu Gefüge, bei dem sich aus Austenit-Inseln Neu-Martensit gebildet hat, erhöht. Die Austenit-Inseln werden bei dem erfindungsgemäßen Stahlrohr ermöglicht, da diese durch die gewählte Legierung, insbesondere durch Kohlenstoff und Mangan stabilisiert werden.

[0055] Das Mikrogefüge wird vorzugsweise durch interkritisches Anlassen eines luftgehärteten Stahlrohres erzeugt.

[0056] Gemäß einer Ausführungsform besteht das Rohrprodukt aus einer Stahllegierung, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,08-0,13
Si	0,01-0,2
Mn	3-4
Cr	max. 0,2
Mo	0,2-0,3
Ni	max. 0,7
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,025$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

[0057] Gemäß einer Ausführungsform ist das Stahlrohr durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt.

[0058] Gemäß einer Ausführungsform liegt die Summe der Gehalte der Legierungselemente Mn+Ni im Bereich von 3 bis 4 Ma%. Bei einer Summe der Gehalte dieser Legierungselemente von weniger als 3% kann eine Austenitstabilisierung nicht gewährleistet werden. Bei einer zu hohen Summe der Gehalten dieser Legierungselemente, insbesondere von mehr als 4 Ma% oder mehr als 6 Ma% wird das Verfahren zum einen aufgrund des höheren Mn-Gehaltes durch eine Erhöhung der Haltezeit zum Diffundieren, die unwirtschaftlich ist, und zum anderen aufgrund des höheren Ni-Gehaltes, der zu erhöhten Kosten führt, insgesamt unwirtschaftlich.

[0059] Gemäß einer Ausführungsform weist die Stahllegierung mindestens eines der Legierungselemente Nb

und V auf und die Summe von Nb+V+Ti ist kleiner oder gleich 0,12 Ma%. Alle drei Elemente steigern die Feinkörnigkeit des Stahlrohrs.

[0060] Gemäß einer Ausführungsform liegt die Summe der Gehalte der Legierungselemente Si und Al im Bereich von 0,1 bis 3 Ma%. Si und Al haben eine ähnliche Wirkung hinsichtlich Streckgrenzenerhöhung und können kombiniert und teilweise durch das jeweils andere Element ersetzt werden.

[0061] Gemäß einer Ausführungsform weist das Mikrogefüge maximal 30 Volumenprozent Austenit und mehr als 50 Volumenprozent Martensit auf.

[0062] Der Austenit der Austenit-Inseln in dem Gefüge des Stahlrohrs kann lamellenförmig und/der feinglobular und/oder netzwerkartig vorliegen. Zusätzlich oder alternativ können Mischformen dieser Austenitarten vorliegen. Die unterschiedlichen Strukturen entstehen abhängig von der Umformung des Stahlrohres, insbesondere einer Umformung des luftgehärteten Stahlrohres. Beispielsweise wird bei einem kaltgezogenen Stahlrohr ein Gefüge mit überwiegend netzwerkartigem Austenit in dem angelassenen Martensit erhalten.

[0063] Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

[0064] Ein erstes und zweites Ausführungsbeispiel ist schematisch in Figur 1 gezeigt.

[0065] In dem ersten Ausführungsbeispiel wird das Verfahren mit einstufigem Anlassen durchgeführt. Hierbei wird das luftgehärtete Ausgangsrohr aus der erfindungsgemäßen Legierung in weniger als 60 Minuten auf die erste Temperatur aufgeheizt. Diese Temperatur liegt im Bereich von 650-720°C. Das Stahlrohr wird für 10 bis 90 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend im Ofen oder an Luft abgekühlt. Optional wird anschließend ein Spannungsarmglühen an dem Stahlrohr durchgeführt.

[0066] In dem zweiten Ausführungsbeispiel wird das Verfahren mit einstufigem Anlassen durchgeführt. Hierbei wird das luftgehärtete Ausgangsrohr aus der erfindungsgemäßen Legierung in weniger als 30 Minuten auf die erste Temperatur aufgeheizt. Diese Temperatur liegt im Bereich von 660-700°C. Das Stahlrohr wird für 20 bis 60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend im Ofen oder an Luft abgekühlt. Optional wird anschließend ein Spannungsarmglühen an dem Stahlrohr durchgeführt.

[0067] Mit dem ersten und zweiten Ausführungsbeispiel kann ein Stahlrohr mit den folgenden Kennwerten erhalten werden:

$$R_m \times A > 20.000 \text{ MPa\%}$$

$$R_e/R_m > 0,65$$

$$A > 20\%$$

$$R_m > 800 \text{ MPa}$$

$$\text{Schlagarbeit } A_v \text{ in J pro cm}^2$$

$$\text{bei Raumtemperatur (RT)} > 120 \text{ J/cm}^2$$

$$\text{bei } -40^\circ\text{C} > 100 \text{ J/cm}^2$$

[0068] In einem dritten Ausführungsbeispiel wird das Verfahren mit zweistufigem Anlassen durchgeführt. Hierbei wird das luftgehärtete Ausgangsrohr aus der erfindungsgemäßen Legierung in weniger als 60 Minuten auf die erste Temperatur aufgeheizt. Diese Temperatur liegt zwischen der Ac1- und Ac3-Temperatur und insbesondere im Bereich von 650-760°C. Das Stahlrohr wird für 10 bis 90 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend im Ofen oder an Luft abgekühlt. In dem zweiten Anlassschritt wird das Stahlrohr anschließend auf eine zweite Temperatur erwärmt, die größer als die Ac1-Temperatur aber kleiner als die erste Temperatur ist. Das Stahlrohr wird für 10 bis 90 Minuten auf dieser zweiten Temperatur gehalten. Optional wird anschließend ein Spannungsarmglühen an dem Stahlrohr durchgeführt.

[0069] In einem vierten Ausführungsbeispiel wird das Verfahren mit zweistufigem Anlassen durchgeführt. Hierbei wird das luftgehärtete Ausgangsrohr aus der erfindungsgemäßen Legierung in weniger als 60 Minuten auf die erste Temperatur aufgeheizt. Diese Temperatur liegt zwischen der Ac1- und Ac3-Temperatur und insbesondere im Bereich von 700-740°C. Das Stahlrohr wird für 10 bis 90 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend im Ofen oder an Luft abgekühlt. In dem zweiten Anlassschritt wird das Stahlrohr anschließend auf eine zweite Temperatur erwärmt, die größer als die Ac1-Temperatur aber kleiner als die erste Temperatur ist und liegt insbesondere im Bereich von 640-680°C. Das Stahlrohr wird für 10 bis 90 Minuten auf dieser zweiten Temperatur gehalten. Optional wird anschließend ein Spannungsarmglühen an dem Stahlrohr durchgeführt.

[0070] Mit dem dritten und vierten Ausführungsbeispiel kann ein Stahlrohr mit den folgenden Kennwerten erhalten werden:

$$R_m \times A > 25.000 \text{ MPa\%}$$

$$R_e/R_m > 0,65$$

$$A > 25\%$$

$$R_m > 800 \text{ MPa}$$

$$\text{Schlagarbeit } A_v \text{ in J pro cm}^2$$

$$\text{bei Raumtemperatur (RT)} > 130 \text{ J/cm}^2$$

$$\text{bei } -40^\circ\text{C} > 110 \text{ J/cm}^2$$

[0071] Das dritte und vierte Ausführungsbeispiel ist schematisch in Figur 2 gezeigt.

[0072] Mit der vorliegenden Erfindung wird somit eine Lösung zur Herstellung von Stahlrohren mit einem fein-strukturierten Gefüge aus Austenit und hochangelassem Martensit geschaffen, das Bruchdehnungen von mehr als 25% (einstufiger Prozess) beziehungsweise 30% (zweistufiger Prozess) bei Festigkeiten von >800MPa erreichen kann.

[0073] Die Austenitinseln werden durch ein- oder mehrfaches interkritisches Glühen im Bereich zwischen der Ac1- und Ac3-Temperatur erzeugt und durch Anreicherung von C und Mn stabilisiert.

[0074] Anschließend erfolgt ein optionales Spannungsarmglühen oder ein zweites interkritisches Glühen bei einer leicht abgesenkten Temperatur.

[0075] Die interkritischen Glühprozesse können sowohl am Warmrohr als auch am Kaltrohr durchgeführt werden. Ebenfalls kann der Ziehprozess zwischen den Glühritten durchgeführt werden.

[0076] Durch die Anwendung des ein- oder mehrfachen interkritischen Glühens bei lufthärtenden Stählen entfällt ein Härten, insbesondere ein Abschrecken vor dem interkritischen Glühen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Stahlrohrs umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines nahtlosen oder geschweißten, luftgehärteten Ausgangsrohrs, wobei das Ausgangsrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,06-0,2
Si	0,01-0,8
Mn	3-6
Cr	max. 0,2
Mo	0,1-0,5
Ni	max. 1,0
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,015$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei das Verhältnis Ti/N zumindest 3,4 beträgt und die Summe der Gehalte der Legierungselemente Mn+Ni im Bereich zwischen 3% und 6 Ma% liegt,
- Erwärmen des Ausgangsrohres auf eine erste

Temperatur zwischen 630 und 760°C innerhalb von maximal 60 Minuten,

- Halten der ersten Temperatur für 10-90 Minuten, und
- anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ausgangsrohr aus einer Stahllegierung besteht, die

- in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht:

C	0,08-0,13
Si	0,01-0,2
Mn	3-4
Cr	max. 0,2
Mo	0,2-0,3
Ni	max. 0,7
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,025$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Abkühlen im Ofen oder an Luft, vorzugsweise mit einer Abkühlrate von höchstens 20 K/s erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die erste Temperatur im Bereich von 630-750°C, vorzugsweise im Bereich von 650-720°C und besonders bevorzugt im Bereich von 660-700°C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei anschließend an das Abkühlen von der ersten Temperatur ein weiterer Schritt des Erwärmens auf eine zweite Temperatur durchgeführt wird, die geringer ist als die erste Temperatur und im Bereich von 630-760°C liegt, und die zweite Temperatur für 10-90 Minuten gehalten wird, bevor ein zweiter Abkühlschritt vorzugsweise mit einer Abkühlrate von höchstens 20 K/s durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die erste Temperatur im Bereich von 700-740°C und die zweite Temperatur im Bereich von 640-680°C liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei nach dem Abkühlen von der ersten Temperatur und vor dem Erwärmen auf die zweite Temperatur ein Umformen,

insbesondere Ziehen, des Stahlrohres erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei nach dem Abkühlschritt ein Schritt des Spannungsarmglühens ausgeführt wird. 5

9. Stahlrohr, **dadurch gekennzeichnet**,

- **dass** das Stahlrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht: 10

C	0,06-0,2
Si	0,01-0,8
Mn	3-6
Cr	max. 0,2
Mo	0,1-0,5
Ni	max. 1,0
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,015$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei wobei das Verhältnis Ti/N zumindest 3,4 beträgt und die Summe von Mn+Ni im Bereich zwischen 3% und 6 Ma% liegt, 30

- **dass** das Stahlrohr eine Bruchdehnung, A, von mindestens 20% sowie ein Produkt aus Zugfestigkeit, R_m, und Bruchdehnung, A, von mindestens 20.000 MPa% aufweist und 35

- **dass** das Stahlrohr ein Mikrogefüge von angelassenem Martensit mit Austenit-Inseln aufweist, wobei die Austenit-Inseln einen Volumenanteil zwischen 5 und 30% in dem Mikrogefüge aufweisen. 40

10. Stahlrohr nach Anspruch 9, wobei die Austenit-Inseln eine Dicke von maximal 5 μm , vorzugsweise maximal 2 μm , und eine durchschnittliche Dicke von unter 2 μm , vorzugsweise von unter 1 μm , aufweisen. 45

11. Stahlrohr nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei das Stahlrohr aus einer Stahllegierung besteht, die - in Massenprozent - aus den folgenden Legierungselementen besteht: 50

C	0,08-0,13
Si	0,01-0,2
Mn	3-4
Cr	max. 0,2

(fortgesetzt)

Mo	0,2-0,3
Ni	max. 0,7
Cu	max. 0,25
Al	0,02-0,1
Ti	$\geq 0,025$
B	0,001 - 0,005
N	0,001 - 0,1
P	max. 0,020
S	max. 0,005

Rest: Eisen und unvermeidbare erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

12. Stahlrohr nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlrohr nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist. 20

13. Stahlrohr nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Summe der Gehalte der Legierungselemente Mn+Ni im Bereich 3,5 bis 5 Ma% oder 3 bis 4 Ma% liegt. 25

14. Stahlrohr nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei die Summe von Si+Al im Bereich von 0,1 bis 3 Ma% liegt.

15. Stahlrohr nach einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei der Austenit in den Austenit-Inseln lamellenförmig und/oder feinglobular und/oder netzwerkartig vorliegt.

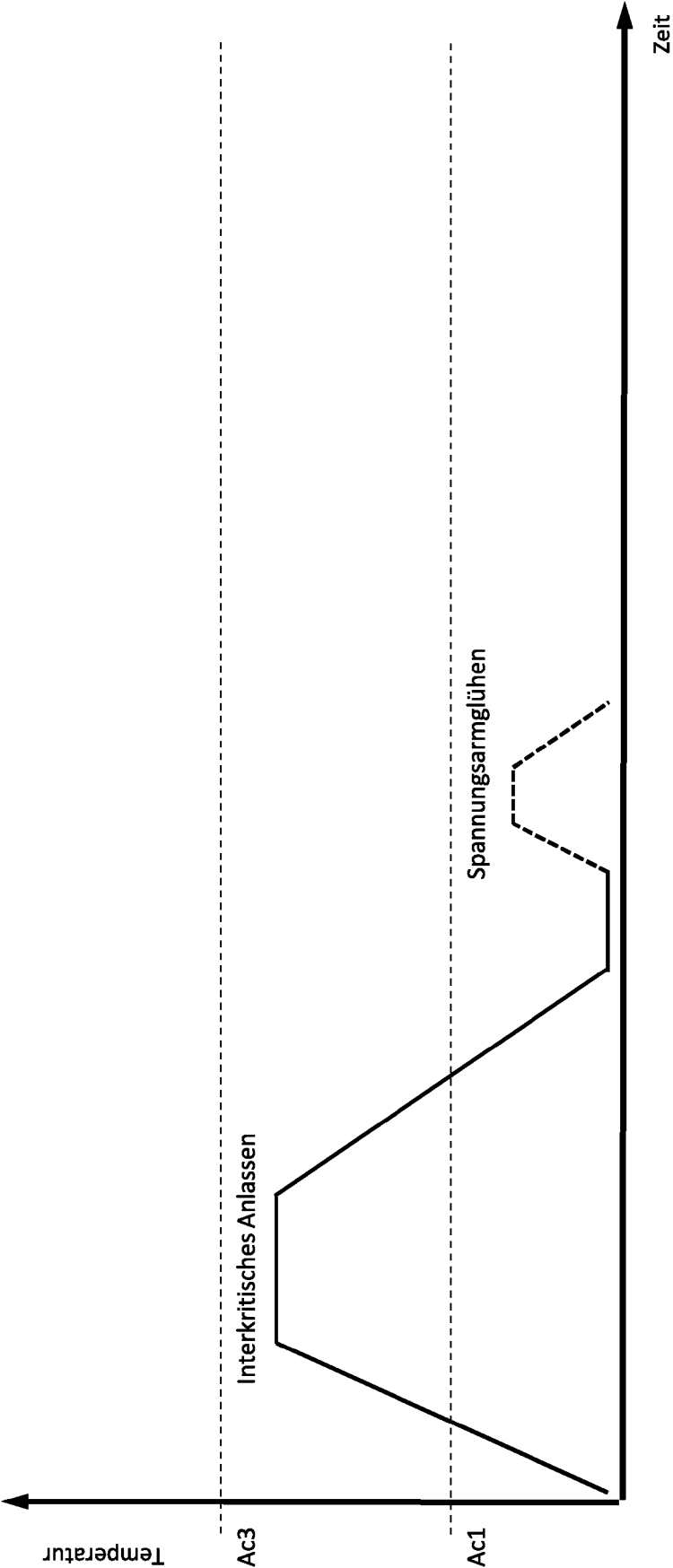


Fig. 1

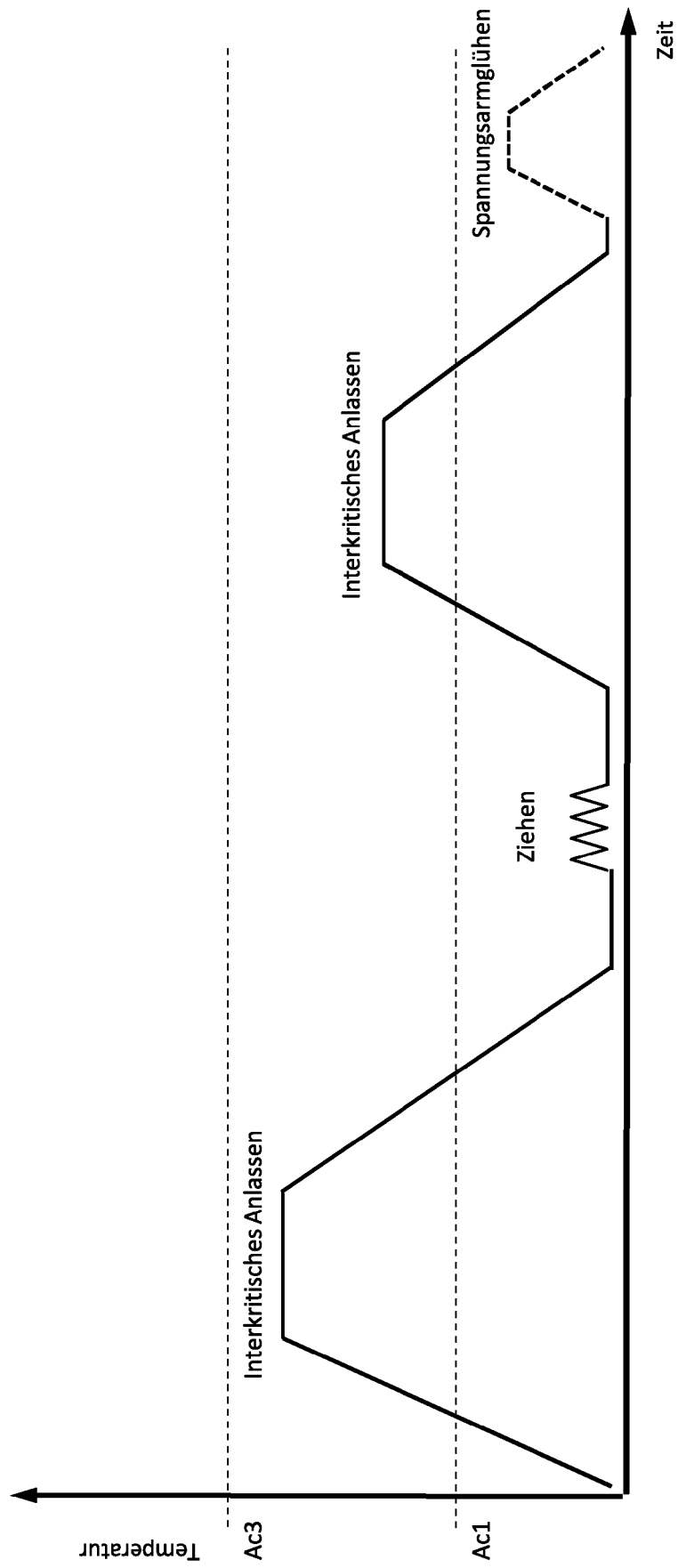


Fig. 2

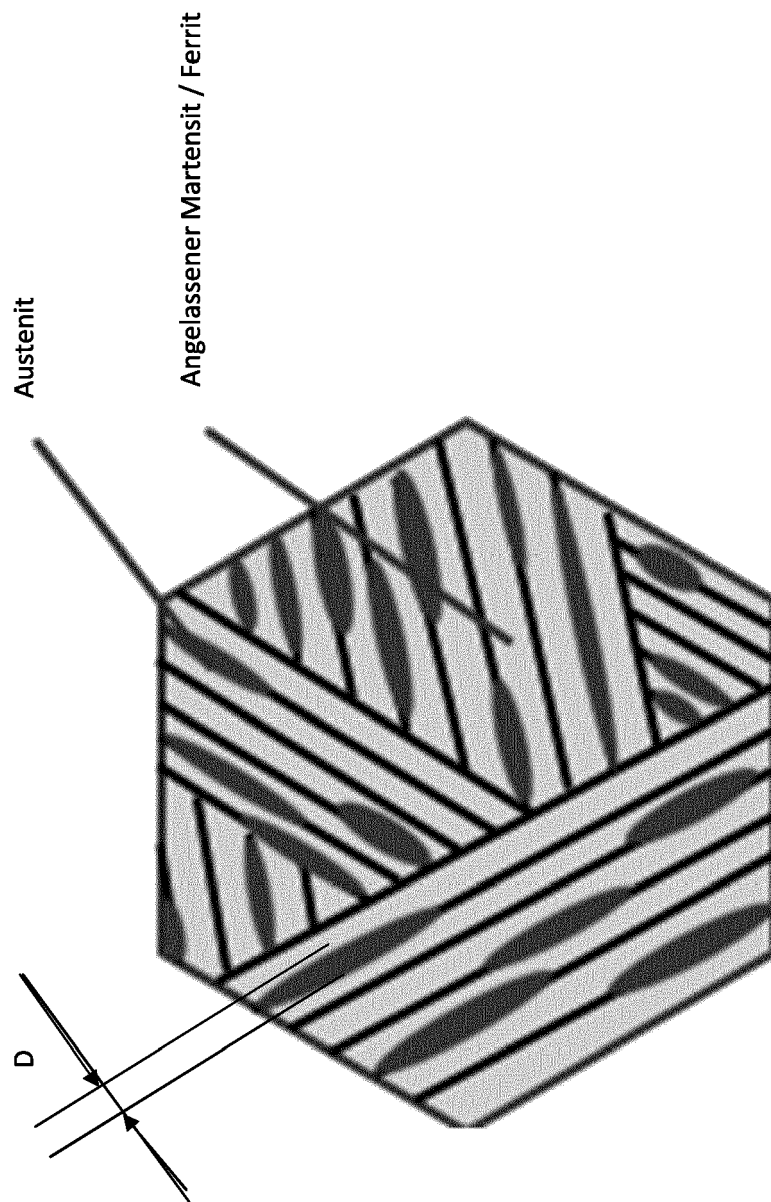


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 18 2057

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	DE 10 2019 103502 A1 (BENTELER STEEL/TUBE GMBH [DE]) 13. August 2020 (2020-08-13) * 0052; Anspr. 1, 4, 9 *	1-15	INV. C21D1/26 C21D6/00 C21D8/10
Y	ARLAZAROV A ET AL: "Evolution of microstructure and mechanical properties of medium Mn steels during double annealing", MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 542, 7. Februar 2012 (2012-02-07), Seiten 31-39, XP028472328, ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2012.02.024 [gefunden am 2012-02-16] * S. 31, 1. Sp.; S. 32, 1. Sp.; Tab. 1; Fig. 1, 8 *	1-15	C21D9/08 C22C38/00 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/08 C22C38/12 C22C38/14 C21D1/30
A	EP 3 535 431 A1 (SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH [DE]) 11. September 2019 (2019-09-11) * Absatz [0059] - Absatz [0062] *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21D C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. November 2022	Prüfer Kreutzer, Ingo
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

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

EP 22 18 2057

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

17-11-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102019103502 A1	13-08-2020	KEINE	
15	EP 3535431 A1	11-09-2019	AU 2017353259 A1	09-05-2019
			CA 3042120 A1	11-05-2018
			CN 109923233 A	21-06-2019
			DK 3535431 T3	16-08-2021
			EP 3535431 A1	11-09-2019
			JP 2020500262 A	09-01-2020
20			KR 20190082804 A	10-07-2019
			RU 2728054 C1	28-07-2020
			US 2019264297 A1	29-08-2019
			WO 2018083035 A1	11-05-2018
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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