



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 17 059 T2** 2006.01.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 099 772 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C22C 38/18** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 17 059.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/03151**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 927 785.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/70112**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.05.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **23.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(30) Unionspriorität:

13778299 18.05.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Metal Industries, Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

**Tanida, Mutsumi, Wakayama-shi, Wakayama
640-8555, JP; Nakanishi, Tetsuya, Wakayama-shi,
Wakayama 640-8555, JP**

(74) Vertreter:

LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409 Nürnberg

(54) Bezeichnung: **MARTENSITISCHER ROSTFREIER STAHL FÜR NAHTLOSES STAHLROHR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein nahtloses Rohr aus martensitischem Stahl, das für Tiefbohrlochrohre verwendet wird und eine ausgezeichnete Entzunderungseigenschaft und eine ausgezeichnete maschinelle Bearbeitbarkeit besitzt.

Technischer Hintergrund

[0002] Martensitische rostfreie Stähle, die nach SUS 410, SUS 420 und dergleichen der JIS (Japanese Industrial Standards) definiert sind, besitzen eine hohe Festigkeit und selbst in einer CO₂ enthaltenden korrosiven Umgebung eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, weshalb sie als Werkstoffe für nahtlose Stahlrohre wie etwa Tiefbohrlochrohre, Leitungsrohre, Rohre für Erdwärmequellenrohre und dergleichen verwendet worden sind.

[0003] Das nahtlose Stahlrohr wird im Allgemeinen in einem Schrägwalzverfahren wie etwa dem Mannesmann-Stopfenwalzwerkprozess und dem Mannesmann-Dornziehprozess, einem Heißfließpressverfahren wie etwa dem Ugine-Sejournet-Prozess oder einem Heißpressverfahren wie etwa dem Erhart-Warmziehprozess hergestellt. Bekannterweise sollte neben dem Niedrighalten des Cr-Äquivalents $[Cr + 4 Si - (22 C + 0,5 Mn + 1,5 Ni + 30 N)]$ eines Stahls S (Schwefel) reduziert werden, um Oberflächenmängel wie etwa Risse und Ansätze (oder Überwalzungen), die sich möglicherweise aus diesen Heißverarbeitungen ergeben, zu verhindern.

[0004] Bei Tiefbohrlochrohren und dergleichen ist es häufig der Fall, dass jedes der Rohre an beiden Enden mit Verbindungsschrauben versehen ist. Der martensitische rostfreie Stahl besitzt ursprünglich einen großen Schnittwiderstand, wobei der Stahl, dessen S-Gehalt, wie oben beschrieben worden ist, reduziert ist, in gleicher Weise wie austenitische rostfreie Stähle möglicherweise bei der Zerspanarbeit ein Ergreifen durch ein Schneidwerkzeug erfährt. Dies führt zu einer kürzeren Lebensdauer des Schneidwerkzeugs und setzt die Produktivität stark herab.

[0005] Die Veröffentlichung der ungeprüften Patentanmeldung Sho-52-127423 offenbart einen in der Bearbeitbarkeit ausgezeichneten martensitischen rostfreien Stahl, der 0,003 bis 0,40% eines Seltenerdelements enthält. Jedoch hat nach dem Testergebnis der Erfinder das Seltenerdelement keine Wirkung auf das Verbessern der Bearbeitbarkeit und erhöht überdies die Einschlüsse in dem Stahl, die vor allem die Qualität des Gewindeabschnitts herabsetzen. In diesem Stahl ist S (Schwefel) auf Grund dessen, dass er die Korrosionsbeständigkeit und die Heißverarbeitbarkeit herabsetzt, auf höchstens 0,03% be-

grenzt. Außerdem ist die Heißverarbeitbarkeit ausschließlich infolge der während des Walzens des Stahls zu einer Platte erzeugten Ansätze lediglich geschätzt, wobei es nicht klar ist, ob die Heißverarbeitbarkeit zum Formen eines nahtlosen Stahlrohrs ausreichend ist oder nicht.

[0006] Die Veröffentlichung der ungeprüften Patentanmeldung Hei-5-43988 offenbart einen martensitischen rostfreien Stahl, der 13,0 bis 17,0% Cr und optional höchstens etwa 0,5% S (vorzugsweise 0,1 bis 0,5, um die Bearbeitbarkeit zu verbessern) enthält. Jedoch enthält dieser Stahl etwa 1,5 bis 4,0% Cu. Da Cu eine Komponente ist, die die Heißverarbeitbarkeit von Stahl wesentlich verschlechtert, ist ein solcher Stahl, der eine große Menge an Cu enthält, kein geeigneter Werkstoff zum Erzeugen des nahtlosen Stahlrohrs durch das Schrägwalzverfahren oder dergleichen.

[0007] Die Veröffentlichung der ungeprüften Patentanmeldung Hei-9-143629 offenbart eine Erfindung eines Werkstoffrohrs für Stahlrohr-Gelenkkupplungen, in dem 0,005 bis 0,050% S sowie 5,0 bis 20,0% Cr enthalten sind, um so für ein "Mn/S" von 35 bis 110 so sorgen. Bei dieser Erfindung wird auf Grund der Erkenntnis, dass ein nahtloses Rohr aus Cr-Stahl mit einem hohen S-Gehalt nach dem Schrägwalzverfahren wie etwa den Mannesmann-Prozessen infolge seiner geringen Heißverarbeitbarkeit nicht erzeugt werden kann, der Heißschmiedeprozess angewandt, um das obige Werkstoffrohr für Kupplungen zu erzeugen. Das heißt, dass das in der Veröffentlichung offenbarte Werkstoffrohr ein kurzes Rohr ist, das durch einen Heißschmiedeprozess erzeugt wird. Außerdem ist in dem Anspruch der Veröffentlichung, obwohl der Al-Gehalt mit 0,010 bis 0,035% definiert ist, der wirkliche Al-Gehalt unklar, da es keine Beschreibung des Al-Gehalts des Stahls durch Beispiele gibt. Da Al Oxidverbindungen erzeugt, die Al₂O₃ enthalten, das hart ist und einen hohen Schmelzpunkt besitzt, beschleunigt es den Verschleiß an Schneidwerkzeugen, wobei es im Allgemeinen erforderlich ist, den Al-Gehalt zu begrenzen oder die Oxidzusammensetzung durch andere Komponenten wie etwa Ca zu steuern. Jedoch werden diese in der Erfindung dieser Veröffentlichung nicht in Betracht gezogen.

[0008] In Bezug auf Tiefbohrlochrohre aus rostfreiem 13Cr-Stahl (martensitischem rostfreiem Stahl) fordern die API-(American Petroleum Institute)-Standards "keine Schale an einer inneren Oberfläche des Rohrs". Bei dem rostfreien 13Cr-Stahl ist es schwierig, eine Schale gleichmäßig zu entfernen. Insbesondere ein schwefelarmer martensitischer rostfreier Stahl besitzt infolge der hohen Adhäsion zwischen der Schale und der Oberfläche des Stahls eine geringe Entzunderungseigenschaft, weshalb die Schale dazu neigt, an der Oberfläche bestehen zu bleiben.

Offenbarung der Erfindung

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0009] Die vorliegende Erfindung ist angepackt worden zum Zweck der Verbesserung der Bearbeitbarkeit und der Entzunderungseigenschaft von nahtlosem Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl unter Aufrechterhaltung seiner ihm eigenen mechanischen Eigenschaft und Korrosionsbeständigkeit.

[0010] Die Erfindung haben die Bearbeitbarkeit und die Entzunderungseigenschaft von martensitischem rostfreiem Stahl unter Aufrechterhaltung seiner grundlegenden Eigenschaften stark verbessert, indem sie Legierungselemente und deren Gehalt, aus denen sich der martensitische rostfreie Stahl zusammensetzt, am geeignetsten gewählt haben.

[0011] Wie oben beschrieben worden ist, ist in dem martensitischen rostfreien Stahl der S-Gehalt bisher so stark wie möglich eingeschränkt worden, um die Heißverarbeitbarkeit zu verbessern. Jedoch kann nach dem Ergebnis der näheren Untersuchungen der Erfinder ein optimaler Gehalt an S nicht nur eine verbesserte Bearbeitbarkeit ergeben, sondern auch die Entzunderungseigenschaft des Stahls verbessern. Zum anderen kann der Verschlechterung der Heißverarbeitbarkeit und der damit verbundenen Schwierigkeit bei der Produktion von nahtlosen Rohren (des Problems, dass während des Schrägwalzens durch Lochen Risse und Ansätze auftreten) durch Verbessern von Rohrfertigungstechniken begegnet werden. Beispielsweise macht es das Andrehen bei geringer Verkleinerung der Walzrille oder das Andrehen durch ein Schrägwalzwerk mit konischen Walzen, das von dem Anmelder entwickelt worden ist, möglich, durch das Schrägwalzverfahren ein nahtloses Stahlrohr hoher Qualität, das den herkömmlichen nahtlosen Stahlrohren aus S-armem Stahl gleichwertig ist, herzustellen. Ferner kann eine Verbesserung der Werkstoffqualität, d. h. eine Verbesserung der Heißverarbeitbarkeit, auch durch Hinzufügen von B (Bor) erreicht werden.

[0012] Das Niedrighalten des Al-Gehalts oder das Hinzufügen einer geeigneten Menge an Ca kann die Wirkung des Verbesserns der Bearbeitbarkeit durch Hinzufügen einer geeigneten Menge an S weiter verstärken.

[0013] Die Lösung ist durch die Ansprüche angegeben.

[0014] "Martensitischer rostfreier Stahl" bedeutet hier einen Stahl, dessen Hauptstruktur martensitisch ist, wobei kleine Mengen (von bis zu etwa 5% nach Flächenrate) einer anderen Struktur wie etwa Ferrit, Bainit, Perlit hinzugemischt sein können.

[0015] Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) sind Tabellen, die die in einem Test verwendeten jeweiligen chemischen Zusammensetzungen von Stahl zeigen.

[0016] Die [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) sind Tabellen, die die Ergebnisse von verschiedenen Tests zeigen.

Beste Art und Weise der Ausführung der Erfindung

[0017] Das nahtlose Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl der vorliegenden Erfindung besitzt wegen der Synergie der oben beschriebenen jeweiligen Komponenten insgesamt ausgezeichnete Eigenschaften als nahtlose Stahlrohre. Die einzelne Wirkung der Komponenten ist wie folgt.

[0018] C (Kohlenstoff) kann die Festigkeit von Stahl erhöhen. Um eine solche Wirkung zu erzielen, ist ein C-Gehalt von mindestens 0,025% erforderlich. Andererseits verschlechtern mehr als 0,22% C die Korrosionsbeständigkeit von Stahl und lassen das Auftreten von Rissen während des Abschreckens zu.

[0019] Cr (Chrom) ist eine Hauptkomponente von Stahl für das Steigern der Korrosionsbeständigkeit. Insbesondere verbessern 10,5% oder mehr Cr die Beständigkeit gegen Grübchenkorrosion und Risskorrosion und steigern ferner die Korrosionsbeständigkeit in einer CO₂ enthaltenden Umgebung wesentlich. Andererseits lassen mehr als 14% an Gehalt das Erzeugen von δ-Ferrit während Bearbeitungen unter Hochtemperatur zu, weil Chrom ein Element ist, das Ferrit bildet, was zu einer verschlechterten Heißverarbeitbarkeit führt. Außerdem führt eine übermäßige Menge an Chrom zu vermehrtem Ferrit in dem Stahl und verschlechtert dadurch die Festigkeit des Stahls nach der Wärmebehandlung (der weiter unten beschriebenen Anlassbehandlung), die eine Beständigkeit gegen Spannungskorrosion und Rissbildung gewährleistet. Aus diesen Gründen wurde der Chromgehalt im Bereich von 10,5 bis 14% definiert.

[0020] Si (Silicium) ist ein Element, das als Desoxidator erforderlich ist, um Sauerstoff, der die Heißverarbeitbarkeit verschlechtert, zu entfernen. Wenn der Gehalt kleiner als 0,16% ist, ist die desoxidierende Wirkung unzureichend und wird keine Verbesserung der Heißverarbeitbarkeit erzielt. Andererseits führt eine übermäßige Menge an Si zu einer verschlechterten Zähigkeit des Stahls. Somit wird die Obergrenze des Si-Gehalts mit 1,0% definiert.

[0021] Mn (Mangan) ist ebenfalls ein Element, das bei der Stahlerzeugung erforderlich ist und dazu beiträgt, die Festigkeit des Stahls zu erhöhen. Mn stabilisiert außerdem den Schwefel in dem Stahl als MnS und erhöht die Heißverarbeitbarkeit. Bei einem Mangangehalt von weniger als 0,05% ist die desoxidie-

rende Wirkung unzureichend und führt zu einer geringen Wirkung der Verbesserung der Heißverarbeitbarkeit. Da jedoch ein übermäßiger Mangangehalt zu einer verschlechterten Zähigkeit des Stahls führt, sollte die Obergrenze mit 1,0% definiert werden. Hinsichtlich der Wichtigkeit der Zähigkeit wird der Mn-Gehalt vorzugsweise so niedrig wie möglich gewählt, beispielsweise zu höchstens 0,30% im Bereich von mindestens 0,05%.

[0022] Al (Aluminium) ist als Desoxidator von Stahl wirksam. Somit wird dem Stahl der vorliegenden Erfindung, falls erforderlich, Al hinzugefügt. Da jedoch Aluminium Oxidverbindungen erzeugt, die zumeist hartes Al_2O_3 mit hohem Schmelzpunkt umfassen, das den Verschleiß an Schneidwerkzeugen beschleunigt, ist sein Gehalt vorzugsweise so klein wie möglich. Außerdem verschlechtert eine übermäßige Menge an Aluminium die Reinheit von Stahl und ein Verstopfen einer eingetauchten Düse während fortwährenden Gießens.

[0023] Aus den obigen Gründen muss der Gehalt von Aluminium, wenn solches zugesetzt wird, auf höchstens 0,05% begrenzt werden. Es ist empfehlenswert, Aluminium nicht unbedingt hinzuzufügen und seinen Gehalt auf höchstens 0,01% oder stärker bevorzugt auf höchstens 0,005% zu begrenzen. Im Fall eines Stahls, der Kalzium enthält, kann der Aluminiumgehalt in einem relativ hohen Bereich von höchstens 0,05% gewählt werden, da Kalziumoxid Oxidverbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt in Zusammenarbeit mit den Oxiden von Aluminium, Silicium, Mangan und dergleichen bildet und dadurch die nachteilige Wirkung von Aluminium ausgleicht.

[0024] N (Stickstoff) kann mit bis zu 0,100% enthalten sein, da er das Chromäquivalent reduziert und dadurch die Heißverarbeitbarkeit verbessert. Jedoch verschlechtern mehr als 0,100% N die Zähigkeit von Stahl. Obwohl N nicht unbedingt hinzugefügt werden muss, wird sein Gehalt vorzugsweise im Bereich von 0,020 bis 0,100% gewählt, wenn erwartet wird, dass er die Verfestigung und die Verbesserung der Heißverarbeitbarkeit des Stahls bewirkt.

[0025] Im Allgemeinen ist S (Schwefel) bisher bei martensitischen rostfreien Stählen als Verunreinigung betrachtet worden; die die Heißverarbeitbarkeit herabsetzt und so weit wie möglich begrenzt werden sollte. Im Gegensatz dazu wird Schwefel in der vorliegenden Erfindung ausdrücklich verwendet. Wenn jedoch B und/oder Ca, die weiter unten erwähnt werden, nicht hinzugefügt werden, bewirken mehr als 0,015% an Schwefel eine starke Verschlechterung der Heißverarbeitbarkeit. Deshalb ist es in dem Fertigungsprozess von nahtlosen Rohren auch unter verbesserten Fertigungsbedingungen schwierig, das Auftreten von Ansätzen während des Schrägwalzens durch Lothen durch ein Schrägwalzwerk zu verhin-

dern.

[0026] In der Grenzfläche zwischen der Schale und dem Substrat konzentriert sich, nachdem der Stahl zu einem Rohr verarbeitet worden ist, Schwefel, so dass die Möglichkeit zum Entfernen der Schale an der äußeren und der inneren Oberfläche (Entzunderungseigenschaft) stark erhöht ist. Somit wird der S-Gehalt im Bereich von 0,004 bis 0,015% definiert. Wenn sowohl B als auch Ca hinzugefügt werden, wird die Obergrenze von S auf bis zu 0,018% erweitert.

[0027] P (Phosphor) ist eine Verunreinigung von Stahl, wobei ein hoher Gehalt an diesem die Zähigkeit von Stahlrohrprodukten herabsetzt. Die zulässige Obergrenze beträgt 0,020%, um die Zähigkeit zu gewährleisten, wobei sie vorzugsweise so niedrig wie möglich, im Bereich von höchstens 0,020% und spezifisch von höchstens 0,018%, gehalten wird.

[0028] B (Bor) ist wirksam, um zu verhindern, dass sich die Heißverarbeitbarkeit infolge der Korngrenzensegregation von Schwefel in Stahl verschlechtert. Es besitzt auch eine Wirkung darauf, die Kristallkörner fein zu machen, so dass die Zähigkeit erhöht und der Schmelzpunkt von Oxidverbindungen gesenkt wird. Somit kann Bor, falls erforderlich, hinzugefügt werden. Wenn B hinzugefügt wird, wird sein Gehalt vorzugsweise im Bereich von mindestens 0,0002% gewählt, um die oben genannten Wirkungen sicherzustellen. Jedoch führen mehr als 0,0050% Bor zu einer Ausscheidung von Carbide an Korngrenzen und verschlechtert möglicherweise die Korrosionsbeständigkeit des Stahls. Somit wird die Obergrenze mit 0,0050% definiert.

[0029] Kalzium verbindet sich mit Schwefel und O(Sauerstoff), um ein Sulfid (CaS) und ein Oxid (CaO) zu erzeugen, wobei diese dann die harten Oxidverbindungen mit hohem Schmelzpunkt (Al_2O_3 - MnO - SiO_2 -Oxide) in weiche Oxidverbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt verwandeln, die die Bearbeitbarkeit von Stahl verbessern. Diese Wirkungen werden entfaltet, wenn der Kalziumgehalt im Bereich von mindestens 0,0005% liegt, jedoch reduziert ein übermäßiger Kalziumgehalt den Schwefel, der sich in der Grenzfläche zwischen der Schale und dem Substrat konzentriert, was zu einer verschlechterten Möglichkeit, des Entferns der Schale (Entzunderungseigenschaft) führt. Das übermäßige Kalzium führt außerdem zu Einschlüssen an dem Stahlprodukt nach der Heißverarbeitung. Bei Aufsummierung dieser Wirkungen von Kalzium sollte, wenn solches hinzugefügt wird, sein Gehalt im Bereich von 0,0005 bis 0,005% definiert werden. Eine Kalziumhinzufügung ist ebenso wie bei dem oben erwähnten Bor nicht immer notwendig.

[0030] V (Vanadium) trägt dazu bei, die Festigkeit

von Stahl durch seine Ausscheidungshärtungswirkung zu erhöhen. Es dient außerdem zum Verbessern der Bearbeitbarkeit durch Senken des Schmelzpunktes der Oxidverbindungen. Somit kann Vanadium nach Bedarf hinzugefügt werden. Wenn V hinzugefügt wird, sollte der Vanadiumgehalt jedoch auf bis zu 0,25% begrenzt werden, da übermäßiges Vanadium die Zähigkeit des Stahls verschlechtert. Der Vanadiumgehalt soll vorzugsweise im Bereich von 0,12 bis 0,18% gewählt werden, wenn ein Produkt mit einer hohen Festigkeit gefordert wird.

[0031] Ni (Nickel) ist ein Element, das zu einem gewissen Maß aus Ausschüssen und dergleichen während der Stahlherstellung in den Stahl gemischt wird. Bei der vorliegenden Erfindung kann Ni ebenfalls als unvermeidliche Verunreinigung im Bereich von höchstens 0,06%, wie in JIS definiert ist, enthalten sein. Jedoch erhöht Nickel die Adhäsion der Schale und verschlechtert die Entzunderungseigenschaft. Diese nachteilige Wirkung wird stark, wenn der Nickelgehalt mehr als 0,2% beträgt, weshalb dieser vorzugsweise auf höchstens 0,2% begrenzt wird. Ferner wird der Nickelgehalt stärker bevorzugt auf höchstens 0,1% begrenzt, weil in dem Nickel enthaltenden Stahl, wenn er in einer Sulfid enthaltenden Umgebung verwendet wird, möglicherweise eine Rissbildung durch Sulfid-Spannungskorrosion entsteht.

[0032] O (Sauerstoff) ist in Stahl als unvermeidliche Verunreinigung enthalten. Sauerstoff verbindet sich mit Chrom, Aluminium, Silicium, Mangan, Schwefel und dergleichen, um Oxide zu bilden. Obwohl diese Oxide die Bearbeitbarkeit und die mechanische Eigenschaft beeinflussen, tritt bei der vorliegenden Erfindung jenes Problem auch dann, wenn der Sauerstoffgehalt in einem so hohen Bereich (von 10 bis 200 ppm) liegt, wie er normalerweise durch den herkömmlichen Frischprozess für rostfreien Stahl erreicht wird, nicht auf.

[0033] Wie oben beschrieben worden ist, kann die Obergrenze von S, wenn entweder B oder Ca hinzugefügt wird, auf 0,018% erweitert werden. Dies bedeutet, dass vermehrter Schwefel die Bearbeitbarkeit und die Entzunderungseigenschaft des Stahls unter Aufrechterhaltung einer ausreichenden Heißverarbeitbarkeit weiter verbessert.

[0034] Obwohl der rostfreie Stahl der vorliegenden Erfindung irgendeine andere Struktur, die oben nicht beschrieben ist, vermengen kann, ist dieser rostfreie Stahl im Wesentlichen aus einer martensitischen Struktur zusammengesetzt. Diese Struktur und eine vorgegebenen mechanische Eigenschaft können erreicht werden, indem der Stahl, nachdem er zu einem Produkt (nahtlosen Stahlrohr) verarbeitet worden ist, beispielsweise der folgenden Wärmebehandlung unterzogen wird.

[0035] Abschrecken: Erhitzen bei 920 bis 1050°C für etwa 20 Minuten und danach Luftabschrecken (Luftkühlung oder Fremdluftkühlung),

[0036] Anlassen: Erhitzen bei 625 bis 750°C für etwa 30 Minuten und danach Luftkühlung.

Beispiel

[0037] Es wurden drei Walzblöcke (Außendurchmesser: 191 mm), jeweils aus Stahl mit der in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten chemischen Zusammensetzung vorbereitet. Diese Walzblöcke wurden bei 1230°C erhitzt und dann mit 6,5% relativer Reduktion vor der Stopfennase durch ein Schrägwalzwerk mit einem Schrägwinkel von 10° gewalzt. Jede erhaltene Hohlshell wurde durch eine Dornziehwalze extraktionsgewalzt, nochmals erhitzt und durch einen Spannungsabschwächer auf eine feste Größe gewalzt, um nahtlose Stahlrohre mit einem Außendurchmesser von 73,0 mm, einer Wandstärke von 5,51 mm und einer Länge von 9700 mm zu erzeugen. Aus jedem Walzblock wurden fünf Stahlrohre erzeugt. Somit wurden aus jedem Stahl mit den in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten jeweiligen Zusammensetzungen fünfzehn Probestahlrohre erhalten.

[0038] Die oben genannten Rohre wurden bei einer "980°C × 20 Minuten – Luftkühlung" dem Abschrecken und unter der folgenden Bedingung dem Anlassen unterzogen.

80-ksi-Grad-Rohre (YS: 600 bis 620 MPa, TS: 745 bis 780 MPa)

— 720°C × 30 Minuten – Luftkühlung

95-ksi-Grad-Rohre (YS: 680 bis 700 MPa, TS: 830 bis 850 MPa)

— 700°C × 30 Minuten – Luftkühlung

[0039] Die Struktur war nach der Wärmebehandlung aller Probestahlrohre im Wesentlichen vergütet martensitisch. An jedem erhaltenen Rohr wurden die folgenden Tests (oder Untersuchungen) durchgeführt. Die Testergebnisse sind in den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) gezeigt.

1. Untersuchung des Mängelzustands (Ansätze) an inneren und äußeren Oberflächen.

[0040] Die Mängel wurden sichtgeprüft. Die Fälle, in denen mindestens 8 Rohre (von den fünfzehn Rohren) irgendeine Reparatur benötigten, um Ansätze zu entfernen, oder nach den Reparaturen mindestens 2 Rohre nicht als handelsübliche Produkte verwendet werden konnten, sind durch eine Markierung X angegeben, während die anderen Fälle durch eine Markierung O angegeben sind.

2. Entzunderungstest:

[0041] Die innere und die äußere Oberfläche jedes

Rohrs wurden durch Saugstrahlputzen mittels Elektrokorundpartikeln (#16) auf das Sa2-1/2-Niveau des ISO-Standards entzundert. Die Entzunderungseigenschaft wurde auf der Grundlage der "Entzunderungswirksamkeit" bewertet, die durch Berechnen der Anzahl von Rohren, die pro Stunde in Übereinstimmung mit der während des oben genannten Entzunderungsvorgangs für ein Rohr verstrichenen Zeit bearbeitet werden konnten, bestimmt wurde.

3. Bearbeitbarkeitstest

[0042] In einem Prozess, der das Anbringen von Sägezahnengewinden nach den API-Standards an jedem Ende der Rohre nach dem Entzundern, das Abstechen des Gewindeabschnitts für jedes Gewindeschneiden und das wiederholte Anbringen von Gewinden an jedem Ende der Rohre umfasste, wurde ein Schneidtest durchgeführt. Als Schneidwerkzeug wurde eine durch das CVD-Verfahren beschichtete Gewindepatrone verwendet. Die "Leistung eines Schneidstahls" wurde bestimmt, indem die Anzahl von Rohren, die pro Stunde in Übereinstimmung mit der für den oben genannten einen Gewindeschneidvorgang benötigten Zeit geschnitten werden konnten, berechnet wurde. Die Anzahl von Gewindeschneidvorgängen, die von einem Werkzeug ausgeführt werden konnten, wurde als "Werkzeuglebenszeit" bestimmt.

4. Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy

[0043] Es wurde ein Prüfteil von 10 mm × 3,3 mm × 55 mm verwendet, das eine 2-mm-V-Kerbe aufwies. Das Prüfteil wurde in der Längsrichtung eines Rohrs, das aus jeder Rohrgruppe mit derselben chemischen Zusammensetzung ausgewählt wurde, ausgeschnitten. Der Schlagversuch wurde bei 0°C Prüftemperatur durchgeführt, wobei die "absorbierte Energie" und die "Risshaltetemperatur (vTrs)" bestimmt wurden.

[0044] Der in [Fig. 1](#) gezeigte Stahl A ist ein herkömmlicher martensitischer rostfreier Stahl entsprechend SUS 420J2. Die Stähle A1 bis A3 sind Stähle, wovon jeder S über dem Bereich der vorliegenden Erfindung enthält.

[0045] Auf das Testergebnis in [Fig. 3](#) bezogen hatte der herkömmliche Stahl A keinen Defekt, da er einen niedrigen S-Gehalt von 0,001% hatte. Jedoch besaß er eine sehr schlechte Bearbeitbarkeit und eine geringe Entzunderungseigenschaft.

[0046] Zum anderen wiesen sämtliche der Rohre, obwohl die Vergleichswerkstoffe A1 bis A3 nach Bearbeitbarkeit und Entzunderungseigenschaft verbessert waren, Oberflächenmängel auf, die während des Rohrherstellungsprozesses auftraten und deshalb Reparaturen benötigten. Dies war durch das Auftreten von Ansätzen infolge ihres übermäßigen Gehalts

an S bedingt und konnten trotz Schaffung der oben beschriebenen Andrehbedingungen nicht vermieden werden.

[0047] Bei den zu den Gruppen B bis F gehörenden Stählen wiesen sämtliche Stähle gemäß der vorliegenden Erfindung eine Bearbeitbarkeit und eine Entzunderungseigenschaft auf, die jene der Vergleichsstähle in jeder Gruppe übertraf, und ergaben keine Mängel während des Rohrherstellungsprozesses. Dies bedeutet, dass die Stähle dieser Erfindung auch eine ausgezeichnete Heißverarbeitbarkeit aufwiesen. Insbesondere die Stähle, die Bor enthielten, haben selbst dann, wenn sie einen relativ hohen Schwefelgehalt haben, keine Oberflächenmängel und weisen eine ausgezeichnete Bearbeitbarkeit auf. Bei den Stählen, bei denen der Nickelgehalt auf höchstens 0,2% begrenzt war, ist die Entzunderungseigenschaft im Vergleich zu den Stählen, die einen relativ hohen Nickelgehalt aufwiesen, weiter verbessert.

[0048] Wie aus [Fig. 3](#) hervorgeht, lagen die Stähle dieser Erfindung, deren Schwefelgehalt in einem geeigneten Bereich lag, in den mechanischen Eigenschaften auf nahezu demselben Niveau wie die herkömmlichen Stähle und die Vergleichsstähle in jeder Gruppe.

[0049] Die Stähle in [Fig. 2](#) haben einen relativ hohen Aluminiumgehalt, wobei Stähle der Gruppe I, der Gruppe J und der Gruppe K Kalzium enthalten. Die Testergebnisse dieser Probeelemente sind in [Fig. 4](#) gezeigt. Aus [Fig. 4](#) geht hervor, dass die Stähle der Gruppen G und H in der Bearbeitbarkeit etwas schlechter als die oben beschriebenen Stähle mit niedrigerem Aluminiumgehalt abschnitten. Jedoch besaßen die Stähle der Gruppen I bis K, die Kalzium enthielten, unabhängig von dem hohen Aluminiumgehalt eine ausgezeichnete Bearbeitbarkeit.

[0050] Die Stähle in der Gruppe F in [Fig. 1](#) und der Gruppe K in [Fig. 2](#) sind hochfeste Stähle (95 ksi-Grad), die Vanadium enthalten. Wie in den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) gezeigt ist, besaßen sie eine etwas geringere Zähigkeit, jedoch eine Bearbeitbarkeit, die besser als jene der Stähle war, die kein Vanadium enthielten.

Industrielle Anwendbarkeit

[0051] Wie in dem Beispiel gezeigt ist, ist der in dem nahtlosen Rohr verwendete Stahl der vorliegenden Erfindung dem herkömmlichen martensitischen rostfreien Stahl in der Bearbeitbarkeit und der Entzunderungseigenschaft deutlich überlegen. Außerdem besitzt er im Wesentlichen die gleiche Heißverarbeitbarkeit wie jene des Stahls mit dem niedrigen S-Gehalt, wobei während des Rohrherstellungsprozesses keine Oberflächenmängel auftreten. Dieser Stahl ist we-

gen seiner mechanischen Eigenschaften und seiner Korrosionsbeständigkeit, die zu jenen von herkömmlichen martensitischen rostfreien Stählen gleichwertig sind, für Werkstoffe von nahtlosen Stahlrohren sehr nützlich.

Patentansprüche

1. Nahtloses Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl, der eine ausgezeichnete Entzunderungseigenschaft und eine ausgezeichnete maschinelle Bearbeitbarkeit besitzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass er besteht aus C im Bereich von 0,025 bis 0,22 Gew.-%, Cr im Bereich von 10,5 bis 14 Gew.-%, Si im Bereich von 0,16 bis 1,0 Gew.-%, Mn im Bereich von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, Al bis höchstens 0,05 Gew.-%, N im Bereich von 0,020 bis 0,100 Gew.-%, V bis höchstens 0,25 Gew.-%, Ni bis höchstens 0,6 Gew.-%, P bis höchstens 0,020 Gew.-% und S im Bereich von 0,004 bis 0,015 Gew.-% sowie optional aus B im Bereich von 0,0002 bis 0,0050 Gew.-% und/oder Ca im Bereich von 0,0005 bis 0,005 Gew.-%, unter der Voraussetzung, dass, wenn B und/oder Ca hinzugefügt ist/sind, S im Bereich von 0,004 bis 0,018 Gew.-% liegt, wobei der Rest Fe und Verunreinigungen sind.

2. Nahtloses Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl nach Anspruch 1, bei dem Al als Verunreinigung auf weniger als 0,01% verringert ist.

3. Nahtloses Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl nach Anspruch 1, bei dem Al als Verunreinigung auf 0,005% oder weniger verringert ist.

4. Nahtloses Rohr aus martensitischem rostfreiem Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das durch ein Schrägwalzverfahren hergestellt wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

Stahl Nr.	Chemische Zusammensetzung des Prüfteils (Gewicht: %, bal.: Fe)											Bemerkungen	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	B	V	Klassifikation (*)	Hauptmerkmal
A	0.20	0.22	0.82	0.013	0.001	12.82	0.28	0.0010	0.031			Herkömmlicher Stahl	Stahläquivalent zu SUS 420
A1	0.19	0.18	0.84	0.015	0.017	12.75	0.12	0.0010	0.029			Herkömmlicher Stahl	viel S - kein B
A2	0.20	0.18	0.84	0.015	0.020	12.84	0.12	0.0008	0.030	0.0003		Herkömmlicher Stahl	viel S - wenig B
A3	0.18	0.19	0.84	0.014	0.020	12.62	0.10	0.0011	0.032	0.0047		Herkömmlicher Stahl	viel S - viel B
B	0.20	0.21	0.80	0.015	0.005	12.82	0.42	0.0008	0.028			Beispielstahl	wenig Al - wenig S
B1	0.20	0.20	0.80	0.013	0.009	12.99	0.51	0.0009	0.028			Beispielstahl	wenig Al - mäßig S
B2	0.19	0.19	0.80	0.013	0.014	12.85	0.38	0.0008	0.027			Beispielstahl	wenig Al - viel S
B3	0.20	0.21	0.10	0.014	0.014	12.64	0.39	0.0009	0.029			Beispielstahl	wenig Al - viel S, wenig Mn
B4	0.19	0.20	0.79	0.012	0.002	12.72	0.52	0.0011	0.031			Vergleichsstahl	wenig Al - sehr wenig S
C	0.20	0.22	0.79	0.015	0.006	12.76	0.39	0.0008	0.029	0.0009		Beispielstahl	wenig Al - B - wenig S
C1	0.18	0.21	0.79	0.013	0.010	12.92	0.42	0.0008	0.031	0.0007		Beispielstahl	wenig Al - B - mäßig S
C2	0.20	0.18	0.80	0.014	0.017	12.83	0.51	0.0009	0.028	0.0009		Beispielstahl	wenig Al - B - viel S
C3	0.19	0.22	0.12	0.013	0.018	12.89	0.46	0.0007	0.028	0.0008		Beispielstahl	wenig Al - B - viel S, wenig Mn
C4	0.19	0.21	0.78	0.013	0.001	12.72	0.48	0.0008	0.027	0.0009		Vergleichsstahl	wenig Al - B - sehr wenig S
D	0.20	0.20	0.81	0.014	0.005	12.61	0.12	0.0008	0.030			Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - wenig S
D1	0.19	0.18	0.80	0.015	0.009	12.75	0.12	0.0008	0.029			Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - mäßig S
D2	0.19	0.21	0.79	0.014	0.015	12.83	0.11	0.0009	0.030			Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - viel S
D3	0.18	0.19	0.15	0.013	0.014	12.78	0.12	0.0008	0.031			Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - viel S, wenig Mn
D4	0.19	0.22	0.78	0.014	0.001	12.78	0.11	0.0009	0.032			Vergleichsstahl	wenig Al - wenig Ni - sehr wenig S
E	0.20	0.18	0.80	0.014	0.004	12.62	0.12	0.0007	0.030	0.0009		Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - B - wenig S
E1	0.19	0.21	0.79	0.015	0.008	12.81	0.12	0.0007	0.031	0.0008		Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - B - mäßig S
E2	0.19	0.18	0.82	0.013	0.017	12.85	0.11	0.0009	0.030	0.0009		Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - B - viel S
E3	0.19	0.22	0.11	0.015	0.018	12.94	0.13	0.0008	0.028	0.0008		Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - B - viel S, wenig Mn
E4	0.19	0.20	0.81	0.014	0.002	12.86	0.12	0.0007	0.029	0.0009		Vergleichsstahl	wenig Al - wenig Ni - B - sehr wenig S
F	0.18	0.21	0.78	0.014	0.006	12.75	0.07	0.0010	0.025	0.15		Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - V - wenig S
F1	0.19	0.22	0.77	0.013	0.011	12.81	0.10	0.0009	0.024	0.0007	0.14	Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - V - B, mäßig S
F2	0.19	0.20	0.79	0.015	0.016	12.85	0.08	0.0009	0.020	0.0009	0.13	Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - V - B, viel S
F3	0.19	0.21	0.82	0.012	0.017	12.78	0.07	0.0010	0.027	0.0008	0.14	Beispielstahl	wenig Al - wenig Ni - V - B, viel S, wenig Mn
F4	0.20	0.20	0.81	0.015	0.001	12.79	0.09	0.0009	0.026	0.0007	0.14	Vergleichsstahl	wenig Al - wenig Ni - V - B, sehr wenig S

(*) "Beispielstahl" ist der Stahl der vorliegenden Erfindung

Fig. 2

Stahl Nr.	Chemische Zusammensetzung des Prüfteils (Gewicht: %, bal.: Fe)													Bemerkungen	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	B	V	Ca	Klassifikation (*)	Hauptmerkmal	
G	0.19	0.22	0.78	0.016	0.005	12.81	0.12	0.0030	0.035				Beispielstahl	viel Al - wenig S	
G1	0.18	0.19	0.77	0.014	0.010	12.88	0.15	0.0052	0.038				Beispielstahl	viel Al - mäßig S	
G2	0.19	0.19	0.81	0.012	0.011	12.83	0.21	0.0083	0.041				Beispielstahl	viel Al - viel S	
G3	0.19	0.22	0.20	0.015	0.012	12.49	0.18	0.0131	0.041				Beispielstahl	viel Al - viel S, wenig Mn	
G4	0.20	0.18	0.78	0.013	0.003	12.68	0.11	0.0025	0.039				Vergleichsstahl	viel Al - sehr wenig S	
H	0.21	0.19	0.77	0.017	0.004	12.52	0.05	0.0010	0.035	0.0008			Beispielstahl	viel Al - wenig Ni - B - wenig S	
H1	0.18	0.19	0.72	0.016	0.009	12.68	0.08	0.0028	0.037	0.0007			Beispielstahl	viel Al - wenig Ni - B - mäßig S	
H2	0.19	0.20	0.73	0.012	0.015	12.70	0.06	0.0080	0.038	0.0008			Beispielstahl	viel Al - wenig Ni - B - viel S	
H3	0.19	0.18	0.20	0.011	0.018	12.81	0.07	0.0052	0.041	0.0007			Beispielstahl	viel Al - wenig Ni - B - viel S, wenig Mn	
H4	0.20	0.22	0.78	0.017	0.002	12.78	0.08	0.0038	0.040	0.0010			Vergleichsstahl	viel Al - wenig Ni - B - sehr wenig S	
I	0.19	0.18	0.82	0.013	0.006	12.81	0.41	0.0009	0.042			0.0006	Beispielstahl	viel Al - Ca - wenig S	
I1	0.19	0.16	0.80	0.015	0.009	12.65	0.50	0.0013	0.035			0.0005	Beispielstahl	viel Al - Ca - mäßig S	
I2	0.20	0.19	0.81	0.014	0.014	12.72	0.39	0.0025	0.038			0.0007	Beispielstahl	viel Al - Ca - viel S	
I3	0.19	0.21	0.11	0.012	0.015	12.90	0.38	0.0032	0.041			0.0008	Beispielstahl	viel Al - Ca - viel S, wenig Mn	
I4	0.20	0.20	0.78	0.013	0.002	12.79	0.52	0.0040	0.040			0.0006	Vergleichsstahl	viel Al - Ca - sehr wenig S	
J	0.20	0.21	0.78	0.014	0.004	12.92	0.11	0.0052	0.035	0.0009		0.0005	Beispielstahl	viel Al - Ca - wenig Ni, B - wenig S	
J1	0.19	0.19	0.79	0.013	0.009	12.61	0.13	0.0132	0.036	0.0008		0.0006	Beispielstahl	viel Al - Ca - wenig Ni, B - mäßig S	
J2	0.19	0.18	0.81	0.015	0.017	12.78	0.10	0.0088	0.035	0.0008		0.0007	Beispielstahl	viel Al - Ca - wenig Ni, B - viel S	
J3	0.19	0.18	0.13	0.014	0.017	12.76	0.12	0.0072	0.038	0.0009		0.0008	Beispielstahl	viel Al - Ca - wenig Ni, B - viel S, wenig Mn	
J4	0.20	0.19	0.80	0.015	0.001	12.92	0.13	0.0020	0.037	0.0009		0.0005	Vergleichsstahl	viel Al - Ca - wenig Ni, B - sehr wenig S	
K	0.18	0.18	0.81	0.014	0.005	12.85	0.07	0.0090	0.021		0.14	0.0007	Beispielstahl	viel Al - V - Ca - wenig Ni - wenig S	
K1	0.19	0.19	0.80	0.013	0.009	12.83	0.07	0.0013	0.022	0.0007	0.15	0.0008	Beispielstahl	viel Al - V - Ca - wenig Ni - B, mäßig S	
K2	0.20	0.20	0.78	0.014	0.016	12.71	0.08	0.0022	0.023	0.0008	0.14	0.0011	Beispielstahl	viel Al - V - Ca - wenig Ni - B, viel S	
K3	0.19	0.21	0.81	0.013	0.018	12.78	0.11	0.0019	0.028	0.0009	0.15	0.0009	Beispielstahl	viel Al - V - Ca - wenig Ni - B, viel S, wenig Mn	
K4	0.20	0.19	0.80	0.012	0.001	12.80	0.09	0.0018	0.025	0.0008	0.14	0.0012	Vergleichsstahl	viel Al - V - Ca - wenig Ni - sehr wenig S	

(*) "Beispielstahl" ist der Stahl der vorliegenden Erfindung

Fig. 3

Stahl Nr.	Mängel- zustand	Bearbeitbarkeit		Ent- zunderungs- eigenschaft (Anzahl/h)	Bei 0 °C absorbierte Energie (J) nach Charpy	vTrs (°C)
		Schneid- leistung (Anzahl/h)	Werkzeug- lebenszeit (*)			
A	○	44	72	12	45	-20
A1	x	67	128	25	38	-15
A2	x	64	125	26	41	-15
A3	x	65	124	24	39	-15
B	○	56	94	24	47	-20
B1	○	61	118	28	49	-15
B2	○	60	123	30	51	-15
B3	○	62	122	31	69	-30
B4	○	46	79	15	51	-20
C	○	54	98	23	52	-20
C1	○	62	117	27	49	-15
C2	○	66	129	29	53	-15
C3	○	65	126	31	71	-30
C4	○	47	81	16	53	-20
D	○	55	91	20	45	-20
D1	○	60	119	23	42	-20
D2	○	62	128	26	45	-15
D3	○	63	126	25	68	-30
D4	○	43	73	12	46	-20
E	○	53	96	20	45	-20
E1	○	63	115	23	40	-20
E2	○	67	126	26	39	-15
E3	○	66	123	25	67	-30
E4	○	42	76	13	47	-25
F	○	60	101	24	35	-10
F1	○	65	120	23	28	-5
F2	○	68	131	29	40	-10
F3	○	71	130	32	50	-5
F4	○	48	85	18	36	-10

(*) "Werkzeuglebenszeit" ist die Anzahl von Gewindeschneidvorgängen, die von einem Werkzeug ausgeführt worden ist.

Fig. 4

Stahl Nr.	Mängel- zustand	Bearbeitbarkeit		Ent- zunderungs- eigenschaft (Anzahl/h)	Bei 0 °C absorbierte Energie (J) nach Charpy	vTrs (°C)
		Schneid- leistung (Anzahl/h)	Werkzeug- lebenszeit (*)			
G	○	50	90	25	52	-20
G1	○	56	110	27	51	-20
G2	○	55	115	30	55	-20
G3	○	58	120	30	70	-30
G4	○	40	75	18	55	-20
H	○	49	91	21	48	-25
H1	○	55	100	18	45	-20
H2	○	65	121	25	44	-15
H3	○	65	119	24	51	-30
H4	○	40	72	12	50	-30
I	○	62	98	23	48	-20
I1	○	70	129	27	49	-15
I2	○	63	128	29	52	-15
I3	○	65	130	28	68	-30
I4	○	47	80	15	52	-20
J	○	59	100	22	47	-20
J1	○	64	120	24	42	-25
J2	○	70	130	28	41	-15
J3	○	68	128	27	69	-30
J4	○	45	78	14	48	-25
K	○	65	100	22	36	-10
K1	○	68	121	25	38	-10
K2	○	72	135	26	34	-5
K3	○	75	130	29	51	-5
K4	○	45	80	15	35	-10

(*) "Werkzeuglebenszeit" ist die Anzahl von Gewindeschneidvorgängen, die von einem Werkzeug ausgeführt worden ist.