



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 32 088 T2** 2006.07.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 025 271 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 32 088.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/15630**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 938 068.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/005334**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **04.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C22C 38/04** (2006.01)

**C22C 38/08** (2006.01)

**C22C 38/12** (2006.01)

**C22C 38/14** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**53964 P                      28.07.1997                      US**

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Upstream Research Co., Houston,  
Tex., US; Nippon Steel Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN & EITLE, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, DE, ES, FR, GB, IT, SE**

(72) Erfinder:

**KOO, Jayoung, Bridgewater, US; LUTON, J.,  
Michael, Bridgewater, US; BANGARU, V.,  
Narasimha-Rao, Annandale, US; PETERSEN, W.,  
Clifford, Missouri City, US; TAMEHIRO, Hiroshi,  
Futtu City, Chiba, JP; ASAH, Hitoshi, Futtu City,  
Chiba, JP; HARA, Takuya, Futtu City, Chiba, JP;  
TERADA, Yoshio, Kimitsu City, Chiba, JP**

(54) Bezeichnung: **ULTRAHOCHFESTE, SCHWEISSBARE, IM WESENTLICHEN BORFREIE STÄHLE MIT ÜBERRA-  
GENDER ZÄHIGKEIT**

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**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf eine ultrahochfeste, schweißbare Stahlplatte mit hervorragender Härte, und auf eine daraus gefertigte Leitungsröhre. Genauer gesagt, bezieht sich diese Erfindung auf ultrahochfesten, sehr harten, schweißbaren, schwach legierten Leitungsröhrenstahl, in dem der Verlust der Festigkeit der HAZ, relativ zum Rest der Leitungsröhre minimiert ist, und auf ein Verfahren zur Produktion der Stahlplatte, die ein Vorprodukt der Leitungsröhre ist.

**[0002]** Verschiedene Begriffe werden in der folgenden Spezifikation definiert. Zur Vereinfachung wird hier ein Glossar von Begriffen zur Verfügung gestellt, das sich unmittelbar vor den Ansprüchen befindet.

**[0003]** Aktuell weist die kommerziell verwendete Leitungsröhre mit der höchsten Fließgrenze eine Fließgrenze von etwa 550 MPa (80 ksi) auf. Es ist Leitungsröhrenstahl mit höherer Fließgrenze kommerziell verfügbar, z.B., bis zu etwa 690 MPa (100 ksi), wurde jedoch unseres Wissens nicht kommerziell zur Fabrikation einer Pipeline verwendet. Darüber hinaus, wie im U.S. Patent Nos. 5,545,296, 5,545,270 und 5,531,842, von Koo und Luton veröffentlicht, wurde festgestellt, dass es machbar ist, sehr feste Stähle mit einer Fließgrenze von zumindest 830 MPa (120 ksi) und dehnbaren Festigkeiten von zumindest 900 MPa (130 ksi) als Vorprodukte für eine Pipeline zu produzieren. Die Festigkeiten der von Koo und Luton im U.S. Patent 5,545,269 beschriebenen Stähle werden durch ein Balance zwischen Stahlchemie und Verarbeitungstechniken erreicht, wobei eine substantiell uniforme Mikrostruktur produziert wird, die hauptsächlich feinkörniges, gehärtetes Martensit und Bainit enthält, die sekundär durch Abscheiden von  $\epsilon$ -Kupfer und bestimmten Carbiden oder Nitriden oder Karbonitriden von Vanadium, Niobium und Molybdän gehärtet werden.

**[0004]** Im U.S. Patent No. 5,545,269, beschreiben Koo und Luton ein Verfahren zur Herstellung hochfesten Stahls, worin der Stahl von der heißen Endwalztemperatur auf eine Temperatur von nicht höher als 400°C (752°F) mit einer Rate von zumindest 20°C/Sekunde (36°F/Sekunde) abgeschreckt wird, bevorzugt mit etwa 30°C/Sekunde (54°F/Sekunde), um hauptsächlich Martensit- und Bainit-Mikrostrukturen zu produzieren. Darüber hinaus erfordert die Erfindung von Koo und Luton, für das Erreichen der gewünschten Mikrostruktur und der Eigenschaften, dass die Stahlplatte einer zweiten Härtingsprozedur ausgesetzt wird, in einem zusätzlichen Verarbeitungsschritt, der das Vergüten der wassergekühlten Platte bei einer Temperatur von nicht höher als dem  $A_{c1}$  Transformationspunkt, d.h., der Temperatur, bei der Austenit sich während des Aufheizens verformt, für eine Zeitperiode zur Folge hat, genügend, um das Abscheiden von  $\epsilon$ -Kupfer und bestimmten Carbiden oder Nitriden oder Karboniden von Vanadium, Niobium und Molybdän zu verursachen. Der zusätzliche Verarbeitungsschritt des Vergütens nach dem Abschrecken erhöht die Kosten der Stahlplatte erheblich. Es ist daher wünschenswert, neue Verarbeitungsmethodologien für den Stahl zur Verfügung zu stellen, die mit dem Vergütungsschritt nachliefern, während sie immer noch die gewünschten mechanischen Eigenschaften behalten. Darüber hinaus führt der Vergütungsschritt, da er für das sekundäre Härten erforderlich ist, um die gewünschten Mikrostrukturen und Eigenschaften zu produzieren, zu einem Fließgrenze- zu Dehnungsfestigkeitsverhältnis von mehr als 0.93. Vom Standpunkt des bevorzugten Pipelineentwurfs ist es wünschenswert, das Fließgrenze- zu Dehnungsfestigkeitsverhältnis niedriger als 0.93 zu halten, dabei die hohen Fließgrenzen und Dehnungsfestigkeiten behaltend.

**[0005]** Es gibt einen Bedarf für Pipelines mit höheren Festigkeiten, als sie aktuell zum transportieren von Rohöl und natürlichem Gas über große Entfernungen verfügbar sind. Dieser Bedarf wird von der Notwendigkeit getrieben, (i) die Transporteffizienz durch die Verwendung höherer Gasdrücke zu erhöhen und, (ii) Material- und Legerkosten durch Reduzierung der Wanddicke und des äußeren Durchmessers zu reduzieren. Als ein Ergebnis ist die Anforderung für eine Leitungsröhre, die fester ist, als jede aktuell verfügbare Röhre, gewachsen.

**[0006]** Folglich ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zusammenstellungen von Stahl- und Verarbeitungsalternativen für die Produktion einer preisgünstigen, schwach legierten, ultrahochfesten Stahlplatte zur Verfügung zu stellen, und eine daraus gefertigte Leitungsröhre, in der die hochfesten Eigenschaften ohne die Notwendigkeit eines Vergütungsschritts erreicht werden, um sekundäres Härten zu erzeugen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung hochfesten Stahl für eine Leitungsröhre zur Verfügung zu stellen, der für den Pipelineentwurf geeignet ist, worin das Fließgrenze- zu Dehnungsfestigkeitsverhältnis geringer ist als 0.93.

**[0007]** Ein Problem im Zusammenhang mit den meisten hochfesten Stählen, d.h., Stählen mit Fließgrenzen größer als etwa 550 MPa (80 ksi), ist das Enthärten der HAZ nach dem Schweißen. Die HAZ könnte lokalen Phasentransformationen oder Erwärmungen während der durch das Schweißen induzierten thermischen Zyklen unterzogen werden, die zu einem signifikanten, d.h., bis zu 15 Prozent oder mehr, Enthärten der HAZ im

Verhältnis zum Basismaterial führt. Während ultrahochfeste Stähle mit Fließgrenzen von 830 MPa (120 ksi) oder höher produziert wurden, vermissen diese Stähle im Allgemeinen die Härte, die für eine Leitungsröhre notwendig ist, und verfehlen die für eine Leitungsröhre notwendigen Schweißbarkeitsanforderungen, da solche Materialien eine relativ hohe Pcm (ein gut bekannter Industriebegriff zum Ausdrücken von Schweißbarkeit) von gewöhnlich größer als etwa 0.35 besitzen.

**[0008]** Folglich ist es eine weitere Aufgabe dieser Erfindung eine schwach legierte, ultrahochfeste Stahlplatte zu produzieren, als ein Vorprodukt für eine Leitungsröhre, mit einer Fließgrenze von zumindest etwa 690 MPa (100 ksi), einer Dehnungsfestigkeit von etwa 900 MPa (130 ksi), und genügender Härte für Anwendungen bei niedrigen Temperaturen, d.h., bis etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ), dabei konsistente Produktqualität beibehaltend, und den Festigkeitsverlust in der HAZ minimierend, während des durch das Schweißen indizierten thermischen Zyklus.

**[0009]** Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist, einen ultrahochfesten Stahl mit der für eine Leitungsröhre notwendigen Härte und Schweißbarkeit, und mit einem Pcm von weniger als etwa 0.35. Obwohl verbreitet im Kontext mit der Schweißbarkeit verwendet, reflektieren sowohl das Pcm als auch das Ceq (Karbon äquivalent), ein weiterer wohl bekannter Industriebegriff, der Schweißbarkeit ausdrückt, die Härtungsfähigkeit von Stahl, darin, dass sie eine Richtlinie bezüglich der Neigung des Stahls liefern, harte Mikrostrukturen im Basismetall zu produzieren. Wie in dieser Spezifikation verwendet, ist Pcm definiert, als:

$\text{Pcm} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Si}/30 + (\text{wt}\% \text{Cu} + \text{wt}\% \text{Cr})/20 + \text{wt}\% \text{Ni}/60 + \text{wt}\% \text{Mo}/15 + \text{wt}\% \text{V}/10 + 5(\text{wt}\% \text{B})$ ; und Ceq ist definiert als:

$\text{Ceq} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Mn}/6 + \text{wt}\%(\text{wt}\% \text{Cr} + \text{wt}\% \text{Mo} + \text{wt}\% \text{V})/5 + (\text{wt}\% \text{Cu} + \text{wt}\% \text{Ni})/15$ .

**[0010]** Es wird auf EP-A-0 753 596 Bezug genommen, das eine vergütete gemixte Martensit/Bainit-Struktur mit zumindest 60% von vergüteten Martensit enthält.

**[0011]** Gemäß der Erfindung wird eine schwach legierter, im hohen Maße Bor freier Stahl mit einer Dehnungsfestigkeit von zumindest 900 MPa (130 ksi), einer Härte, wie vom Charpy Spitzkerbenstoßtest bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ) gemessen, von zumindest 120 Joule (90 ft-lbs), und einer Mikrostruktur, die zumindest 50 Volumenprozent feinkörnigen, niedrigeren Bainit enthält, umgewandelt aus nicht wieder kristallisierenden Austenitkörnern, worin der Stahl

(i) aus den folgenden Zusätzen besteht, angezeigt in Volumenprozenten:

0.03% bis 0.10% C,

1.6% bis 2.1% Mn,

0.01% bis 0.10% Nb,

0.01% bis 0.10% V,

0.3% bis 0.6% Mo,

0.005% bis 0.03% Ti

0 wt% bis 0.6 wt% Si,

0 wt% bis 1.0 wt% Cu,

0 wt% bis 1.0 wt% Ni,

0 wt% bis 1.0 wt% Cr,

0 wt% bis 0.006 wt% Ca,

0 wt% bis 0.06 wt% Al,

0 wt% bis 0.02 wt% REM,

0 wt% bis 0.006 wt% Mg,

0 wt% bis 0.006 wt% N,

wobei den Rest Eisen und unvermeidbare Unreinheiten bilden,

(ii) weiterhin gekennzeichnet ist, durch:

$0.5 \leq \text{Ceq} \leq 0.7$ , wobei

$\text{Ceq} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Mn}/6 + (\text{wt}\% \text{Cr} + \text{wt}\% \text{Mo} + \text{wt}\% \text{V})/5 + (\text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Ni})/15$ , und

$\text{Pcm} \leq 0.35$ , wobei

$\text{Pcm} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Si}/30 + (\text{wt}\% \text{Mn} + \text{wt}\% \text{Cu} + \text{wt}\% \text{Cr})/20 + \text{wt}\% \text{Ni}/60 + \text{wt}\% \text{Mo}/15 + \text{wt}\% \text{V}/10 + 5(\text{wt}\% \text{B})$ , und

(iii) nach den folgenden Prozessschritten verarbeitet wurde:

(a) Aufheizen einer Stahlplatte auf eine Temperatur, die genügt, um alle Karbide und karbonitrierte Verbindungen von Vanadium und Niobium aufzulösen;

(b) reduzieren der Platte, um eine Platte in einem oder mehreren Heizwalzschritten in einem ersten Temperaturbereich zu bilden, in dem Austenit wieder kristallisiert;

(c) weitere Reduzierung der Platte in einem oder mehreren Heißwalzschritten in einem zweiten Temperaturbereich, unterhalb der Temperatur, bei der Austenit nicht wieder kristallisiert, und oberhalb der Tempera-

tur, bei der Austenit anfängt sich während der Abkühlung in Ferrit umzuwandeln;

(d) Abschrecken der Platte auf eine Abschrecktemperatur zwischen dem  $A_{r1}$  Transformationspunkt (der Temperatur, bei der die Umwandlung von Austenit in Ferrit, oder in Ferrit plus Eisenkarbid, während der Abkühlung vollendet wird) und  $150^{\circ}\text{C}$  ( $302^{\circ}\text{F}$ ); und

(e) Stoppen des Abschreckens und der Platte zu ermöglichen, sich auf die Umgebungstemperatur durch Luftkühlung abzukühlen, um die Vollendung der Umwandlung der Stahlplatte in eine Mikrostruktur zu fördern, die aus zumindest 50 Volumenprozent feinkörnigem niedrigerem Bainit besteht, ohne zu Vergüten.

**[0012]** Für ein besseres Verstehen der Erfindung, und um zu zeigen, wie dieselbe verwirklicht wird, wird nun mit Hilfe eines Beispiels auf die beiliegenden Darstellungen Bezug genommen, in denen:

**[0013]** [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung der Verarbeitungsschritte des zu beschreibenden Verfahrens ist, mit einer Überlagerung der verschiedenen mikrostrukturellen Komponenten, die mit speziellen Kombinationen der vergangenen Prozesszeit und Temperatur assoziiert sind.

**[0014]** [Fig. 2](#) ein Ausdruck ist, der den Effekt der Abschreckstopptemperatur auf den relativen Werten der Härte und Dehnungsfestigkeit für spezielle chemische Mischungen von Bor-Stählen zeigt, die hier in der Tabelle II als "H" und "I" (Kreise) identifiziert werden, und von in hohem Maße Bor freiem Stahl, der hier in der Tabelle II als "D" (die Quadrate) identifiziert werden, wobei nur der Stahl entsprechend den Datenpunkt "428" im Einlang mit der vorliegenden Erfindung ist. Die Charpy Stoßenergie bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ), ( $vE_{-40}$ ), in Joules ist auf der Ordinate; die Dehnungsfestigkeit, in MPa, ist auf der Abszisse.

**[0015]** [Fig. 3](#) ein Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph ist, das ein verschobenes Latten-Martinsit im Probestahl "D" zeigt (entsprechend der Tabelle II hierin), der mit einer Abschreckstopptemperatur von etwa  $380^{\circ}\text{C}$  ( $716^{\circ}\text{F}$ ) IDQ verarbeitet wurde.

**[0016]** [Fig. 4](#) ein Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph ist, der einen Bereich der überwiegend niedrigeren Bainitstruktur des Probestahls "D" (gemäß der Tabelle II hierin) zeigt, der mit einer Abschreckstopptemperatur von etwa  $428^{\circ}\text{C}$  ( $802^{\circ}\text{F}$ ) IDQ verarbeitet wurde. Die in eine Richtung angeordneten Eisenkarbid-Plättchen können innerhalb der Bainit-Latten gesehen werden.

**[0017]** [Fig. 5](#) ein Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph ist, der oberes Bainit im Probestahl "D" (gemäß der Tabelle II hierin) zeigt, das mit einer Abschreckstopptemperatur von etwa  $461^{\circ}\text{C}$  ( $862^{\circ}\text{F}$ ) IDQ verarbeitet wurde.

**[0018]** [Fig. 6A](#) ein Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph ist, der einen Bereich von Martensit (Zentrum), umgeben von Ferrit im Probestahl "D" (gemäß der Tabelle II hierin) zeigt, der mit einer Abschreckstopptemperatur von etwa  $534^{\circ}\text{C}$  ( $993^{\circ}\text{F}$ ) IDQ verarbeitet wurde. Feine Karbidabscheidungen können innerhalb des Ferrits in dem Bereich gesehen werden, der zur Ferrit/Martensitgrenze benachbart ist.

**[0019]** [Fig. 6b](#) ein Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph ist, der hohes Karbon, Doppel-Martensit im Probestahl "D" (gemäß der Tabelle II hierin) zeigt, der bei einer Abschreckstopptemperatur von etwa  $534^{\circ}\text{C}$  ( $993^{\circ}\text{F}$ ) IDQ verarbeitet wurde.

**[0020]** Wie im U.S. Patent No. 5,545,269 beschrieben, wurde gefunden, dass unter den hier beschriebenen Bedingungen der Schritt der Wasserabschreckung auf eine Temperatur von nicht höher als  $400^{\circ}\text{C}$  ( $752^{\circ}\text{F}$ ) (bevorzugt auf Umgebungstemperatur), der dem Endwalzen von ultrahochfestem Stahl folgt, nicht durch Luftkühlung ersetzt werden sollte, da unter solchen Bedingungen Luftkühlung das Austenit verursachen kann, sich in Ferrit/Perlit-Aggregate umzuwandeln, was zu einer Verschlechterung in der Festigkeit der Stähle führt.

**[0021]** Es wurde auch festgestellt, dass die Beendigung der Wasserkühlung solcher Stähle oberhalb von  $400^{\circ}\text{C}$  ( $752^{\circ}\text{F}$ ) während der Kühlung ungenügende Härteumwandlung verursachen kann, dabei die Festigkeit der Stähle reduzierend.

**[0022]** In den Stahlplatten, die mit dem im U.S. Patent No. 5,545,269 beschriebenen Prozess produziert wurden, wird das Vergüten nach der Wasserkühlung, z.B., durch Wiederaufheizen auf Temperaturen in dem Bereich von oberhalb von  $400^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$  ( $752^{\circ}\text{F}$ – $1292^{\circ}\text{F}$ ) für vorbestimmte Zeitintervalle, benutzt, um uniformes Härten durch die Stahlplatte hindurch zu liefern und die Härte des Stahls zu verbessern. Der Charpy Spitzenkerbenstoßtest ist ein gut bekannter Test zur Messung der Härte von Stählen. Eine der Messungen, die durch die Anwendung des Charpy Spitzenkerbenstoßtests erreicht werden kann, ist die absorbierte Energie,

beim Brechen einer Stahlprobe (Stoßenergie) bei einer gegebenen Temperatur, z.B., die Stoßenergie bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ), ( $vE_{-40}$ ).

**[0023]** Nach den im U.S. Patent No. 5,545,269 beschriebenen Entwicklungen wurde entdeckt, dass ultrahochfester Stahl mit hoher Härte ohne die Notwendigkeit für den teuren Schritt der Endvergütung produziert werden kann. Dieses wünschenswerte Ergebnis wurde durch die Unterbrechung des Abschreckens in einem bestimmten Temperaturbereich als erreichbar gefunden, wobei sich ein Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörnigen niedrigen Bainit enthält, bei der unterbrochenen Kühlungstemperatur oder bei späterer Luftkühlung auf die Umgebungstemperatur entwickelt. Es wurde auch entdeckt, dass diese neue Folge von Verarbeitungsschritten das überraschende und nicht erwartete Ergebnis von Stahlplatten liefert, mit sogar höherer Festigkeit und Härte als sie davor erreichbar waren.

**[0024]** Konsistent mit den oben dargelegten Aufgaben wird eine Verarbeitungsmethodologie zur Verfügung gestellt, hierin als Unterbrochenes Direktes Abschrecken (IDQ – Interrupted Direkt Quenching) bezeichnet, worin eine schwach legierte Stahlplatte mit der gewünschten Chemie schnell gekühlt wird, am Ende des heißen Walzens, durch Abschrecken mit einer geeigneten Flüssigkeit, wie Wasser, auf eine geeignete Abschreckstopptemperatur (QST – Quench Stop Temperature), gefolgt von Luftkühlung auf Umgebungstemperatur, um eine Mikrostruktur zu produzieren, die vorwiegend feinkörniges niedrigeres Bainit enthält. Wie in der vorliegenden Spezifikation verwendet, bezieht sich das Abschrecken auf eine beschleunigte Kühlung, auf irgendeine Weise, wobei eine, für ihre Tendenz, die Kühlungsrate des Stahls zu erhöhen, ausgewählte Flüssigkeit verwendet wird, im Gegensatz zur Luftkühlung des Stahls auf Umgebungstemperatur.

**[0025]** Die vorliegende Spezifikation beschreibt Stähle mit der Fähigkeit, sich an ein Verfahren der Kühlungsrate und QST Parameter anzupassen, um das Härten für den partiellen Abschreckprozess, als IDQ bezeichnet, zu liefern, gefolgt von einer Luftkühlungsphase, um so eine Mikrostruktur zu produzieren, die in der vollendeten Platte vorwiegend feinkörniges niedrigeres Bainit enthält.

**[0026]** Es ist in der Fachwelt wohl bekannt, dass Zusätze kleiner Mengen von Bor, in der Größenordnung von 5 bis 20 ppm, einen substantiellen Effekt auf die Fähigkeit des Härtens von niedrigerem Karbon, schwach legierten Stählen, haben können. Daher wurden Zusätze von Bor zu Stahl in der Vergangenheit effektiv genutzt, um Hartphasen, wie Martensit, in schwach legierten Stählen mit schwachen chemischen Eigenschaften, d.h., mit niedrigerem Karbonäquivalent (Ceq), für geringe Kosten, Hochfestigkeitsstähle mit überlegener Schweißbarkeit zu produzieren. Konsistente Kontrolle der gewünschten, kleinen Zusätze von Bor wird nicht leicht erreicht. Es erfordert technisch fortgeschrittene Stahlerzeugungsanlagen und Erfahrung und Wissen. Die vorliegende Erfindung liefert einen Bereich von stahlchemischen Eigenschaften, ohne hinzugefügtes Bor, die mit der IDQ Methodologie verarbeitet werden können, um die gewünschten Mikrostrukturen und Fähigkeiten zu produzieren.

**[0027]** Im Einklang mit dieser Spezifikation, wird eine Balance zwischen Stahlchemie und Prozesstechnik erreicht, die dabei die Herstellung von hochfestem Stahlplatten erlaubt, die eine Fließgrenze von zumindest 690 MPa (100 ksi), bevorzugter von 760 MPa (110 ksi), und noch gewünschter von zumindest 830 MPa (120 ksi) haben, und bevorzugt ein Fließgrenze- zu Dehnungsfestigkeitsverhältnis von weniger als etwa 0.93, wünschenswerter von weniger als etwa 0.90, und noch wünschenswerter von weniger als 0.85, aus denen Leitungsröhren vorbereitet werden können. In diesen Stahlplatten ist, nach dem Schweißen in Leitungsröhrenanwendungen, der Verlust der Festigkeit in der HAZ geringer als 10%, bevorzugt weniger als 5%, relativ zur Festigkeit des Basisstahls. Zusätzlich haben diese ultrahochfesten, schwach legierten Stahlplatten, die Leitungsröhrenherstellung geeignet sind, eine Dicke, bevorzugt zumindest von etwa 10 mm (0.39 inch), wünschenswerter von zumindest etwa 15 mm (0.59 inch), und sogar noch wünschenswerter von zumindest etwa 20 mm (0.79 inch). Weiterhin enthalten diese ultrahochfesten, schwach legierten Stahlplatten kein zugefügtes Bor. Die Leitungsröhrenqualität bleibt im Wesentlichen konsistent und ist im Allgemeinen nicht empfindlich gegenüber Wasserstoff unterstütztes Aufbrechen.

**[0028]** Das bevorzugte Stahlprodukt hat eine substantiell uniforme Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörniges, niedrigeres Bainit enthält. Wie in der beschreibenden Spezifikation verwendet, und in den Ansprüchen, bedeutet "vorwiegend" zumindest etwa 50 Volumenprozent. Der Rest der Mikrostruktur kann feinkörniges Latten-Martensit, oberes Bainit, oder Ferrit enthalten. Bevorzugt enthält das Latten-Martensit selbst vergütetes, feinkörniges Latten-Martensit. Wünschenswerter enthält die Mikrostruktur zumindest etwa 60 bis 80 Volumenprozent feinkörniges, niedrigeres Bainit. Am wünschenswertesten enthält die Mikrostruktur zumindest etwa 90 Volumenprozent feinkörniges, niedrigeres Bainit.

**[0029]** Sowohl das niedrigere Bainit, als auch jedes Latten-Martensit könnten zusätzlich durch Abscheidungen von Karbiden oder Karbonnitriden von Vanadium, Niobium und Molybdän gehärtet werden. Diese Abscheidungen, speziell die Vanadium enthalten, können die Minimierung der Weichmachung der HAZ unterstützen, wahrscheinlich durch die Verhinderung irgendeiner substantiellen Reduktion der Verlagerungsdichte in Bereichen, die auf Temperaturen von nicht höher als der  $A_{c1}$  Transformationspunkt aufgeheizt sind, oder durch Induzierung von Abscheidungshärtung in Bereiche, die auf Temperaturen oberhalb des  $A_{c1}$  Transformationspunktes aufgeheizt sind, oder beides.

**[0030]** Die Stahlplatte wird durch die Vorbereitung einer Stahlplatte in einer üblichen Weise gefertigt, und in einer Ausführung, die Eisen und die folgenden Legierungselemente die in Gewichtsprozenten dargestellt werden:

0.03–0.10% Karbon (C), bevorzugt 0.05–0.09% C  
 0–0.6% Silizium (Si)  
 0–1.0% Kupfer (Cu)  
 1.6–2.1% Mangan (Mn)  
 0–1.0% Nickel (Ni), bevorzugt 0.2–1.0% Ni  
 0.01–0.10% Niobium (Nb), bevorzugt 0.03–0.06% Nb  
 0.01–0.10% Vanadium (V), bevorzugt 0.03–0.08% V  
 0.3–0.6% Molybdän (Mo)  
 0–1.0% Chrom (Cr)  
 0.005–0.03% Titan (Ti), bevorzugt 0.015–0.02% Ti  
 0–0.06% Aluminium (Al), bevorzugt 0.001–0.06% Al  
 0–0.006% Kalzium (Ca)  
 0–0.02% Seltene Erden Metalle (REM)  
 0–0.006% Magnesium (Mg)  
 0–0.006% Stickstoff (N)  
 und weiter gekennzeichnet, durch:  
 $Ceq \leq 0.7$ , und  
 $Pcm \leq 0.35$ .

**[0031]** Für im hohen Maße Bor freie Stähle wird  $Ceq$  größer als etwa 0.5 und weniger als etwa 0.7 bevorzugt.

**[0032]** Zusätzlich werden die wohl bekannten Unreinheiten Stickstoff (N), Phosphor (P) und Schwefel (S) bevorzugt im Stahl minimiert, obwohl etwas N gewünscht wird, wie unten erklärt, um die das Kornwachstum verändernden Titanitridteilchen zur Verfügung zu stellen. Bevorzugt ist die N Konzentration etwa 0.0001 bis etwa 0.006 wt%, die S Konzentration nicht mehr als etwa 0.005 wt%, wünschenswerter nicht mehr als etwa 0.002 wt%, und die P Konzentration nicht mehr als etwa 0.015 wt%. Mit diesen chemischen Eigenschaften ist der Stahl im Wesentlichen darin Bor frei, dass kein Bor hinzugefügt ist, und die Bor Konzentration ist bevorzugt kleiner als etwa 3 ppm, wünschenswerter kleiner als etwa 1 ppm.

**[0033]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Erzeugung eines ultrahochfesten Stahls mit einer Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörniges, niedrigeres Bainit enthält, enthält das Aufheizen einer Stahlplatte auf eine Temperatur, die genügt, um alle Karbide und Karbonnitride von Vanadium und Niobium aufzulösen; die Reduzierung der Platte, um eine Platte in einem oder mehreren Heißwalzdurchgängen in einem ersten Temperaturbereich zu bilden, in der Austenit wieder kristallisiert; weitere Reduzierung der Platte in einem oder mehreren Heißwalzdurchgängen in einem zweiten Temperaturbereich unterhalb der  $T_{nr}$  Temperatur, d.h., der Temperatur unterhalb der Austenit nicht wieder kristallisiert und oberhalb des  $Ar_3$  Transformationspunktes, d.h., der Temperatur bei der Austenit beginnt sich während des Abkühlens in Ferrit umzuwandeln; Abschrecken der fertig gewalzten Platte auf eine Temperatur, zumindest so niedrig wie der  $Ar_1$  Transformationspunkt, d.h., der Temperatur, bei der die Umwandlung von Austenit in Ferrit oder Ferrit plus Eisenkarbid erfolgt, wird während des Abkühlens erreicht, bevorzugt auf eine Temperatur zwischen etwa 550°C und etwa 150°C (1022°F–302°F), wünschenswerter auf eine Temperatur zwischen etwa 500°C und etwa 150°C (932°F–302°F); Stoppen des Abschreckens; und Luftkühlung der abgeschreckten Platte auf Umgebungstemperatur.

**[0034]** Die  $T_{nr}$  Temperatur, der  $Ar_1$  Transformationspunkt, und der  $Ar_3$  Transformationspunkt hängen jeder von der Chemie der Stahlplatte ab und sind schon festgelegt, entweder durch Experiment oder durch Berechnung unter Verwendung geeigneter Modelle.

**[0035]** Ein ultrahochfester, schwach legierter Stahl gemäß einer ersten bevorzugten Ausführung der Erfindung enthüllt eine Dehnungsfestigkeit bevorzugt von zumindest etwa 900 MPa (130 ksi), wünschenswerter von

zumindest 930 MPa (135 ksi), hat eine Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörniges Bainit enthält und weiterhin feine Abscheidungen von Eisenkarbid und, optional, noch feiner aufgeteilte Abscheidungen von Karbiden oder Karbonnitriden von Vanadium, Niobium und Molybdän.

**[0036]** Bevorzugt enthält das feikörnige Latten-Martensit selbst vergütetes, feinkörniges Latten-Martensit.

**[0037]** Im Einklang mit einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Stahlplatte verarbeitet durch: Aufheizen der Platte auf eine substantiell uniforme Temperatur, die genügt, um substantiell alle Karbide und Karbonnitride von Vanadium und Niobium aufzulösen, bevorzugt im Bereich von etwa 1000°C bis etwa 1250°C (1832°F–2282°F), und wünschenswerter im Bereich von etwa 1050°C bis 1150°C (1922°F–2102°F); ein erstes Heizwalzen der Platte auf eine Reduktion von bevorzugt etwa 20% bis etwa 60% (in der Dicke), um eine Platte in einem oder mehreren Durchgängen innerhalb eines ersten Temperaturbereiches durchzuführen, in dem Austenit wieder kristallisiert; ein zweites Heißwalzen auf eine Reduktion von bevorzugt etwa 40% bis etwa 80% (in der Dicke) in einem oder mehreren Durchgängen innerhalb eines zweiten Temperaturbereiches, etwas niedriger als der erste Temperaturbereich, in dem Austenit nicht wieder kristallisiert und oberhalb des  $A_{r3}$  Transformationspunktes; Härten der gewalzten Platte durch Abschrecken mit einer Rate von zumindest etwa 10°C/Sekunde (18°F/Sekunde), bevorzugt mit zumindest etwa 20°C/Sekunde (36°F/Sekunde), wünschenswerter mit zumindest etwa 30°C/Sekunde (54°F/Sekunde), und sogar noch wünschenswerter mit zumindest etwa 35°C/Sekunde (63°F/Sekunde), von einer Temperatur nicht niedriger als der  $A_{r3}$  Transformationspunkt auf eine Abschreckstopptemperatur (QST) von zumindest so niedrig wie der  $A_{r1}$  Transformationspunkt, bevorzugt im Bereich von etwa 550°C bis 150°C (1022°F–302°F), und wünschenswerter im Bereich von etwa 500°C bis etwa 150°C (932°F–302°F), und Stoppen des Abschreckens und der Stahlplatte zu erlauben, auf Umgebungstemperatur durch Luftkühlung abzukühlen, um so die Vollendung der Umwandlung des Stahls in vorwiegend feinkörnigen, niedrigeren Martensit zu fördern. Wie von den Fachleuten verstanden wird, bezieht sich die hierin verwendete "Prozentreduktion in der Dicke" auf die Prozentreduktion in der Dicke der Stahlplatte vor der referierten Reduktion. Nur zum Zweck eines Beispiels, ohne dabei diese Erfindung zu begrenzen, könnte eine Stahlplatte von etwa 25.4 cm (10 inches) um etwa 50% (eine 50 Prozent Reduktion), in einem ersten Temperaturbereich auf eine Dicke von etwa 12.7 cm (5 inches) reduziert werden, dann um etwa 80% (eine 80 Prozent Reduktion), in einem zweiten Temperaturbereich auf eine Dicke von etwa 2.54 cm (1 inch) reduziert werden.

**[0038]** Z.B., mit Bezug auf [Fig. 1](#), unterzieht sich eine Stahlplatte, die wie hierin dargelegt verarbeitet wird, 10 kontrollierten Walzvorgängen innerhalb der angezeigten Temperaturbereiche (die im größeren Detail danach beschrieben werden); dann unterzieht sich der Stahl dem Abschrecken **12** vom Startabschreckpunkt **14** bis zur Abschreckstopptemperatur (QST) **16**. Nachdem das Abschrecken gestoppt wurde, wird dem Stahl erlaubt, sich auf Umgebungstemperatur durch Luftabkühlung **18** abzukühlen, um die Umwandlung der Stahlplatte auf vorwiegend feinkörniges, niedrigeres Bainit (im niedrigeren Bainitbereich **20**) zu fördern, optional mit feinkörnigem Latten-Martensit (im Martensitbereich **22**), um eine Mischung davon zu bilden. Der obere Bainitbereich **24** und der Ferritbereich **26** werden vermieden.

**[0039]** Ultrahochfeste Stähle erfordern notwendiger Weise eine Variation von Merkmalen, und diese Merkmale werden durch eine Kombination von Legierungselementen und thermomechanischen Behandlungen erzeugt; gewöhnlich können kleine Änderungen in den chemischen Eigenschaften des Stahl zu großen Änderungen in den Produkteigenschaften führen. Die Rolle der verschiedenen Legierungselemente und der bevorzugten Grenzen ihrer Konzentrationen werden unten gegeben:

Karbon liefert eine Matrixverstärkung in den Stählen und Schweißnähten, mit welcher Mikrostruktur auch immer, und liefert auch Abscheidungsverstärkung, primär durch die Bildung von kleinen Eisenkarbiden (Eisenkarbiden), Karbonnitriden von Niobium [Nb(C, N)], Karbonnitriden von Vanadium [V(C, N)], und Teilchen oder Abscheidungen von Mo<sub>2</sub>C (einer Form von Molybdänkarbid), wenn sie genügend fein und zahlreich sind. Zusätzlich dient Nb(C, N) Abscheidung, während des Heißwalzens, gewöhnlich dazu, die Rekristallisation von Austenit zu verhindern und das Kornwachstum zu hindern, dabei Mittel zur Austenit-Kornfeinheit liefernd und zu einer Verbesserung sowohl der Fließ- und Dehnungsfestigkeit und zur Tieftemperaturhärte führend (z.B., Stoßenergie im Charpy-Test). Karbon erhöht auch das Härtungsvermögen, d.h., die Fähigkeit härtere und stärkere Mikrostrukturen im Stahl während der Kühlung zu bilden. Gewöhnlich werden, wenn die Karbonmenge geringer als etwa 0.03 wt%, diese Verstärkungseffekte nicht erreicht. Wenn die Karbonmenge größer ist als etwa 0.10 wt%, wird der Stahl gewöhnlich empfänglich für kaltes aufbrechen nach dem Schweißen und für eine Verringerung der Härte in der Stahlplatte und ihrer Schweißnaht HAZ.

Mangan ist essentiell für die Erreichung der Mikrostrukturen, die in der aktuellen Erfindung gefordert werden, die feinkörniges, niedrigeres Bainit, feinkörniges Latten-Martensit, oder deren Mischungen enthalten, und zum Anstieg einer guten Balance zwischen Festigkeit und Tieftemperaturhärte beitragen. Für diesen Zweck wird

das untere Limit auf etwa 1.6 wt% festgelegt. Das obere Limit wird auf etwa 2.1 wt% festgelegt, da eine Manganmenge von mehr als 2.1 wt% dazu tendiert, Mittellinienabsonderung in kontinuierlich gegossenen Stählen zu unterstützen, und es kann auch zu einer Verschlechterung der Stahlhärte führen. Darüber hinaus tendiert eine hohe Manganmenge dazu, das Härungsvermögen von Stahl zu erhöhen und dabei die Feldschweißbarkeit durch die Erniedrigung der Härte, der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte, zu reduzieren.

Silizium wird zur Desoxidation und Verbesserung der Festigkeit hinzugefügt. Das obere Limit wird auf etwa 0.6 wt% festgelegt, um eine signifikante Verschlechterung der Feldschweißbarkeit und der Härte der Hitze betroffenen Zone (HAZ) zu vermeiden, die aus einer übermäßigen Siliziummenge resultieren können. Silizium ist nicht immer zur Desoxidation notwendig, da Aluminium oder Titan dieselbe Funktion übernehmen können.

Niobium wird hinzugefügt, um Kornverfeinerung der gewalzten Mikrostruktur des Stahls zu unterstützen, die sowohl die Festigkeit als auch die Härte verbessert. Niobiumkarbonitrid-Abscheidung während des Heizwalzens dient dazu, die erneute Kristallisierung zu hemmen und das Kornwachstum zu verhindern, dabei Mittel zur Kornverfeinerung von Austenit liefernd. Es kann auch zusätzliches Verfestigen während der letzten Kühlung durch die Bildung von Nb(C, N)-Abscheidungen liefern. In der Anwesenheit von Molybdän, verfeinert Niobium die Mikrostruktur effektiv durch die Unterdrückung der erneuten Kristallisierung von Austenit während des kontrollierten Walzens und festigt das Stahl, durch Lieferung von Abscheidungshärtung und durch den Beitrag zur Verbesserung der Härtefähigkeit. Um solche Effekte zu erreichen, wird zumindest 0.01 wt% von Niobium bevorzugt hinzugefügt. Jedoch wird Niobium von mehr als etwa 0.10 wt% gewöhnlich schädlich für Schweißbarkeit und HAZ-Härte sein, so dass ein Maximum von etwa 0.10 wt% bevorzugt wird. Wünschenswerter wird etwa 0.03 wt% bis etwa 0.06 wt% Niobium hinzugefügt.

Titan bildet feinkörnige Titanitridpartikel und trägt zur Verfeinerung der Mikrostruktur durch Unterdrückung der Vergrößerung von Austenit-Körnern während des Plattenaufheizens bei. Zusätzlich verhindert die Anwesenheit von Titanitridpartikeln die Kornvergrößerung in den von der Hitze betroffenen Zonen der Schweißnähte. Entsprechend dient Titan zur Verbesserung der Tieftemperaturhärte sowohl des Basismaterials als auch der von der Hitze betroffenen Zonen. Da Titan den freien Stickstoff in der Form von Titanitrid festhält, verhindert es auf Grund der Bildung von Bornitrid den schädlichen Effekt des Stickstoffs auf die Härtefähigkeit. Die für diesen Zweck hinzugefügte Menge von Titan liegt bevorzugt bei zumindest etwa 3.4 Mal der Menge von Stickstoff (auf Gewichtsbasis). Wenn die Aluminiummenge niedrig ist (d.h., weniger als etwa 0.005 Gewichtsprozent), bildet Titan ein Oxid, das als Kern für die innerkornförmige Ferritformation in der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte und verfeinert dabei die Mikrostruktur in diesen Bereichen. Um die Ziele zu erreichen, wird ein Titanzusatz von zumindest etwa 0.005 Gewichtsprozent bevorzugt. Das obere Limit wird auf etwa 0.03 Gewichtsprozent festgelegt, da eine übermäßige Titanmenge zur Kornvergrößerung der Titanitride und zur induzierten Abscheidungshärtung durch Titankarbid führt, die beide eine Verschlechterung der Tieftemperaturhärte verursachen.

Kupfer erhöht die Festigkeit des Basismaterials und der HAZ der Schweißnähte; jedoch verschlechtert übermäßige Beigabe von Kupfer die Härte der Hitze betroffenen Zone und der Feldschweißbarkeit sehr. Daher wird das obere Limit für die Kupferzugabe auf etwa 1.0 Volumenprozent festgelegt.

Nickel wird hinzugefügt, um die Merkmale der Stähle mit wenig Kohlenstoff zu verbessern, die gemäß der aktuellen Erfindung vorbereitet werden, ohne die Feldschweißbarkeit und Tieftemperaturhärte zu verschlechtern. Im Gegensatz zu Mangan und Molybdän, neigen die Nickelzusätze dazu, weniger der gehärteten, mikrostrukturellen Bestandteile zu bilden, die für die Tieftemperaturhärte in der Platte schädlich sind. Nickelzusätze mit Mengen größer als 0.2 Gewichtsprozent haben bewiesen, in der Verbesserung der Härte der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte effektiv zu sein. Nickel ist im Allgemeinen ein vorteilhaftes Element, mit der Ausnahme der Tendenz das Schwefelsulfid-Stressbrechen in bestimmten Umgebungen zu fördern, wenn der Nickelgehalt größer als etwa 2 Gewichtsprozent ist. Für Stähle, die gemäß dieser Erfindung vorbereitet sind, ist das obere Limit auf etwa 1.0 Gewichtsprozent festgelegt, da Nickel dazu tendiert, ein teures Legierungselement zu sein und die Härte der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte verschlechtern kann. Der Nickelzusatz ist auch für die Verhinderung des von Kupfer induzierten Oberflächenbrechens während des kontinuierlichen Gießens und Heißwalzens effektiv. Nickel, das für diesen Zweck hinzugefügt wird, ist bevorzugt 1/3 mehr als die Kupfermenge.

Aluminium wird gewöhnlich diesen Stählen zum Zweck der Desoxidation hinzugefügt. Aluminium ist auch in der Verfeinerung von Stahlmikrostrukturen effektiv. Aluminium kann auch eine bedeutende Rolle bei der Lieferung von HAZ-Härte durch Elimination von freiem Stickstoff in der Kornvergrößerung des HAZ-Bereichs spielen, in dem die Hitze des Schweißens erlaubt, dass sich das TiN partiell auflöst, und dabei Stickstoff freigibt. Wenn die Aluminiummenge zu hoch ist, d.h., oberhalb von etwa 0.06 Gewichtsprozent, gibt es eine Tendenz Einschlüsse des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminiumoxid) zu bilden, die für die Härte des Stahls und seine HAZ schädlich sein können. Desoxidation kann durch Titan- oder Siliziumzusätze erreicht werden, und Aluminium muss immer hinzugefügt werden.

Vanadium hat einen ähnlichen, jedoch weniger deutlichen Effekt im Vergleich zu Niobium. Jedoch erzeugt der Zusatz von Vanadium zu ultrahochfesten Stählen einen bemerkenswerten Effekt, wenn es in Kombination mit



Niobium hinzugefügt wird. Der kombinierte Zusatz von Niobium und Vanadium erweitert die exzellenten Merkmale der Stähle entsprechend dieser Erfindung. Obwohl das bevorzugte obere Limit bei etwa 0.10 Gewichtsprozenten liegt, gibt es vom Standpunkt der Härte der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte und daher der Feldschweißbarkeit einen speziell bevorzugten Bereich von etwa 0.003 bis etwa 0.08 Gewichtsprozenten.

Molybdän wird hinzugefügt, um die Härtungsfähigkeit von Stahl zu verbessern und dabei die Bildung von gewünschten niedrigeren Bainit-Mikrostrukturen zu fördern. Der Einfluss von Molybdän auf die Härtungsfähigkeit von Stahl wird speziell in Stählen, die Bor enthalten, deutlich. Wenn Molybdän zusammen mit Niobium hinzugefügt wird, vergrößert Molybdän die Unterdrückung von erneuter Kristallisierung von Austenit während des kontrollierten Walzens, und trägt dabei zur Verfeinerung der Austenit-Mikrostruktur bei. Um diese Effekte zu erzielen, ist die Menge von Molybdän, der zu im hohen Maße Bor freien und Bor enthaltenden Stählen hinzugefügt wird, bevorzugt bei zumindest etwa 0.3 Gewichtsprozenten und etwa bei 0.2 Gewichtsprozenten. Das obere Limit liegt bevorzugt bei etwa 0.6 Gewichtsprozenten und bei etwa 0.5 Gewichtsprozenten für im hohen Maße Bor freie und Bor enthaltende Stähle, da übermäßige Mengen von Molybdän die Härte der von der Hitze betroffenen Zone, die während des Feldschweißens erzeugt wird, verschlechtert und die Feldschweißbarkeit reduziert.

Chrom erhöht gewöhnlich die Härtungsfähigkeit von Stahl beim direkten Abschrecken. Es verbessert gewöhnlich auch den Widerstand gegen Korrosion und Wasserstoff unterstütztes Aufbrechen. Wie Molybdän, tendiert Chrom im Übermaß, d.h., oberhalb von etwa 1.0 Gewichtsprozent, dazu, kaltes Aufbrechen nach dem Feldschweißen zu verursachen, und tendiert dazu, die Härte des Stahls und seiner HAZ zu verschlechtern, so dass ein Maximum von etwa 1.0 Gewichtsprozent auferlegt wird.

Stickstoff unterdrückt durch Bildung von Titanitrid die Körnerbildung großer Austenit-Körner während des Plattenwiederaufheizens und in der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte. Daher trägt Stickstoff zur Verbesserung der Tieftemperaturhärte sowohl des Basismaterials als auch der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte bei. Die minimale Stickstoffmenge für diesen Zweck beträgt etwa 0.001 Gewichtsprozent. Das obere Limit wird bevorzugt auf etwa 0.006 Gewichtsprozent gehalten, da übermäßiger Stickstoff das Auftreten von Plattenoberflächendefekten erhöht und die effektive Härtungsfähigkeit von Bor reduziert. Die Anwesenheit freien Stickstoffs verursacht auch eine Verschlechterung in der Härte der von der Hitze betroffenen Zone der Schweißnähte.

Kalzium und Seltene Erdenmetalle (REM) steuern gewöhnlich die Form der Mangansulfid-(MnS)-Einschlüsse und verbessern die Tieftemperaturhärte (d.h., die Stoßenergie im Charpy-Test). Zumindest etwa 0.001 wt% Ca oder etwa 0.001 wt% REM sind wünschenswert, um die Form der Sulfide zu steuern. Jedoch können, wenn der Kalziumgehalt etwa 0.006 wt%, oder der REM-Gehalt etwa 0.002 wt% übersteigen, große Mengen von CaO-CaS (eine Form von Kalziumoxid-Kalziumsulfid) oder REM-CaS (eine Form von Seltene Erdenmetall-Sulfid) gebildet werden und in große Cluster und Einschlüsse umgewandelt werden, die nicht nur die Reinheit des Stahls beeinträchtigen, sondern auch nachteilige Einflüsse auf die Feldschweißbarkeit ausüben. Bevorzugt wird die Kalziumkonzentration auf etwa 0.006 wt% begrenzt und die REM-Konzentration auf etwa 0.02 wt% begrenzt. In ultrahochfesten Leitungsröhrenstählen können die Reduktion der Schwefelmenge  $s$  auf unter etwa 0.001 wt% und die Reduktion der Sauerstoffmenge auf unter etwa 0.003 wt%, bevorzugt auf unter etwa 0.002 wt%, während des Beibehaltens des ESSP-Wertes auf bevorzugt größer als etwa 0.5 und kleiner als etwa 10, wobei der ESSP ein Index ist, der sich auf die Formsteuerung der Schwefeinschlüsse im Stahl bezieht und durch das Verhältnis definiert ist:

$$\text{ESSP} = (\text{wt}\% \text{Ca})[1 - 124(\text{wt}\% \text{O})]/1.25(\text{wt}\% \text{S}),$$
 speziell in der Verbesserung sowohl der Härte als auch der Schweißbarkeit effektiv sein.

Magnesium bildet gewöhnlich gut verteilte Oxidpartikel, die das Bilden großer Körner in den Körnern unterdrücken und/oder die Bildung von Ferrit innerhalb der Körner in der HAZ fördern, und dabei die HAZ-Härte verbessern. Zumindest etwa 0.0001 wt% Mg der Mg Beigabe ist wünschenswert, um effektiv zu sein. Es werden jedoch große Oxidkörner gebildet, wenn die Mg-Menge etwa 0.006 wt% übersteigt, und die Härte der HAZ wird verschlechtert.

**[0040]** Wie oben erklärt sind die hierin als Ausführungen der Erfindung veröffentlichten Stähle im hohen Maße Bor frei, was das Problem der Bildung von spröde werdenden Partikeln von  $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$  (eine Form von Eisen-Bor-Karbid) vermeidet, das Bor von mehr als etwa 0.002 wt% fördern kann.

**[0041]** Ein erstes Ziel der hier veröffentlichten, thermomechanischen Behandlung, wie in der [Fig. 1](#) schematisch dargestellt, ist das Erreichen einer Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörniges, niedrigeres Bainit enthält, das aus hauptsächlich nicht kristallisierten Austenit-Körnern umgewandelt wurde, und bevorzugt auch feine Dispersion von Eisenkarbid enthält. Der niedrigere Bainit-Bestandteil und jeder Latten-Martensit-Bestandteil könnten durch noch feiner verteilte Abscheidungen von  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{V}(\text{C}, \text{N})$  und  $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ , oder Mischungen davon, zusätzlich gehärtet werden. Die Feinskalamikrostruktur des feinkörnigen, niedrigeren Bainit liefert das Material

mit hoher Festigkeit und guter Tieftemperaturhärte. Um die gewünschte Mikrostruktur zu erhalten, werden die aufgeheizten Austenit-Körner in den Stahlplatten zuerst klein in der Größe gemacht, und zweitens deformiert und geplättet, so dass die Durchmesserdimension der Austenit-Körner noch viel kleiner ist, d.h., bevorzugt kleiner als etwa 5–20 Mikrons, und drittens werden diese geplätteten Austenit-Körner mit einer hohen Dichte von Versetzungen und Scherbändern gefüllt. Diese Interfaces begrenzen das Wachstum der Transformationsphasen (d.h., des niedrigeren Bainit und Latten-Martensit), wenn die Stahlplatte nach der Vollendung des Heißwalzens gekühlt wird. Das zweite Ziel ist, genügend Mo, V und Nb zurückzuhalten, hauptsächlich in fester Lösung, nachdem die Platte auf die Abschreckstopptemperatur abgekühlt wurde, so dass Mo, V und Nb zur Verfügung stehen, um als  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$  und  $\text{V}(\text{C}, \text{N})$  während der Bainit-Umwandlung oder während der thermischen Zyklen des Schweißens abgeschieden werden, um die Festigkeit des Stahls zu verbessern und zu erhalten. Die Wiederaufheiztemperatur der Stahlplatte vor dem Heißwalzen sollte genügend hoch sein, um die Lösung des V, Nb und Mo zu maximieren, währenddessen die Auflösung der TiN-Partikel verhindernd, die während des kontinuierlichen Gießens des Stahls gebildet wurden, und um der Verhinderung der Bildung großer Körner von Austenit-Körnern vor dem Heißwalzen zu dienen. Um diese beiden Ziele für die Stahlkompositionen der vorliegenden Erfindung zu erreichen, sollte Wiederaufheiztemperatur vor dem Heißwalzen bei zumindest etwa  $1000^\circ\text{C}$  ( $1832^\circ\text{F}$ ) liegen und nicht größer als  $1250^\circ\text{C}$  ( $2282^\circ\text{F}$ ) sein. Die Platte wird bevorzugt durch geeignete Mittel zum Anheben der Temperatur von substantiell der gesamten Platte wiederaufgeheizt, bevorzugt der gesamten Platte auf die gewünschte Wiederaufheiztemperatur, d.h., durch das Platzieren der Platte in einen Ofen für eine Zeitperiode. Die spezielle Wiederaufheiztemperatur, die für jede Stahlkomposition innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung benutzt werden sollte, könnte leicht durch einen Fachmann bestimmt werden, entweder durch Experiment oder durch Berechnung unter Verwendung geeigneter Modelle. Zusätzlich könnten die Ofentemperatur und die Wiederaufheizzeit, die zum Anheben der Temperatur der substantiell gesamten Platte, bevorzugt der gesamten Platte, auf die gewünschte Temperatur notwendig ist, leicht von einem Fachmann mit Bezug auf die Industriestandardpublikationen bestimmt werden.

**[0042]** Für jede Stahlkomposition innerhalb des Bereichs der hierin veröffentlichten Stähle hängt die Temperatur, die die Grenze zwischen dem Bereich der erneuten Kristallisierung und dem Bereich der nicht erneuten Kristallisierung definiert, die  $T_m$  Temperatur, von den chemischen Eigenschaften des Stahls ab, und spezieller, von der Wiederaufheiztemperatur vor dem Walzen, der Karbonkonzentration, der Niobiumkonzentration und der Menge der Reduktion, die in den Walzdurchgängen vorgegeben wird. Fachleute könnten diese Temperatur für jede Stahlkomposition entweder durch Experiment oder durch Modellrechnung bestimmen.

**[0043]** Mit Ausnahme der Wiederaufheiztemperatur, die sich auf die gesamte Platte bezieht, sind die folgenden Temperaturen, die beim Beschreiben des Verarbeitungsverfahrens dieser Erfindung zitiert werden, Temperaturen, die an der Oberfläche des Stahls gemessen werden. Die Oberflächentemperatur von Stahl kann z.B. unter Verwendung eines optischen Pyrometers gemessen werden, oder durch jede andere Einrichtung, die zur Messung der Oberflächentemperatur von Stahl geeignet ist. Die hier zitierten Abschreck-(Kühlung)Raten sind die im Zentrum, oder substantiell im Zentrum, der Plattendicke und die Abschreckstopptemperatur (QST) ist die höchste Temperatur, oder substantiell die höchste, die an der Oberfläche der Platte erreicht wird, nachdem das Abschrecken gestoppt wird, wegen der Hitze, die von der Mitte der Plattendicke übertragen wird. Die geforderte Temperatur und die Flussrate der Abschreckflüssigkeit, um die gewünschte beschleunigte Kühlungsrate der Abschreckflüssigkeit zu erreichen, könnten von Fachleuten durch Referenz der Standardindustriepublikationen bestimmt werden.

**[0044]** Die Heißwalzbedingungen, die zusätzlich zur Erzeugung der Austenit-Körner mit feiner Größe verwendet werden, liefern ein Anwachsen der Verschiebungsdichte durch die Bildung von Deformationsbändern in den Austenit-Körnern, dabei zur weiteren Verfeinerung der Mikrostruktur durch Begrenzung der Größe der Umwandlungsprodukte führend, d.h., des feinkörnigen, niedrigeren Bainit und das feinkörnigen Latten-Martensit, während der Kühlung nachdem das Walzen beendet ist. Wenn die Walzreduktion im Temperaturbereich der erneuten Kristallisierung unter den hierin veröffentlichten Bereich abgesenkt wird, während die Walzreduktion im Temperaturbereich der nicht erneuten Kristallisierung über den hierin veröffentlichten Bereich angehoben wird, werden die Austenit-Körner gewöhnlich nicht genügend fein in der Größe, was in der Vergrößerung der Austenit-Körner resultiert, dabei sowohl die Festigkeit als auch die Härte des Stahls reduzierend und eine höheren Anfälligkeit für Wasserstoff unterstütztes Zerbrechen verursachend. Andererseits, wenn die Walzreduktion im Temperaturbereich der erneuten Kristallisierung über den hierin veröffentlichten Bereich angehoben wird, während die Walzreduktion im Temperaturbereich der nicht erneuten Kristallisierung unter den hier veröffentlichten Bereich abgesenkt wird, kann die Bildung von Deformationsbändern und Verschiebungsstrukturen in den Austenit-Körnern ungenügend zur Lieferung hinreichender Verfeinerung der Umwandlungsprodukte werden, wenn der Stahl, nachdem das Walzen beendet ist, gekühlt ist.

**[0045]** Nach der Beendigung des Walzens wird der Stahl dem Abschrecken von einer Temperatur unterzogen, bevorzugt nicht niedriger als etwa dem  $A_{r3}$  Transformationspunkt und am Ende bei einer Temperatur nicht höher als dem  $A_{r1}$  Transformationspunkt, d.h., der Temperatur, bei der die Umwandlung von Austenit zu Ferrit, oder zu Ferrit plus Eisenkarbid während der Kühlung vollendet ist, bevorzugt nicht höher als etwa 550°C (1022°F), und wünschenswerter nicht höher als etwa 500°C (932°F). Gewöhnlich wird Wasserabschrecken verwendet; jedoch kann jede geeignete Flüssigkeit verwendet werden, um das Abschrecken durchzuführen. Erweiterte Luftkühlung zwischen dem Walzen und Abschrecken wird gewöhnlich gemäß dieser Erfindung nicht angewendet, da es den normalen Materialfluss durch den Walz- und Kühlungsprozess in einem typischen Stahlwerk unterbricht. Jedoch wurde festgestellt, dass durch die Unterbrechung des Abschreckzyklus in einem geeigneten Temperaturbereich und durch die anschließenden Möglichkeit, dass sich der abgeschreckte Stahl unter Luftkühlung bei Umgebungstemperatur auf seinen endgültigen Zustand abkühlt, speziell vorteilhafte mikrostrukturelle Bestandteile ohne Unterbrechung des Walzprozesses erreicht werden, und daher mit wenig Einfluss auf die Produktivität des Stahlwerks.

**[0046]** Die heiß gewalzte und abgeschreckte Stahlplatte wird dann einer abschließenden Luftkühlungsbehandlung ausgesetzt, die bei einer Temperatur begonnen wird, die nicht höher als der  $A_{r1}$  Transformationspunkt ist, bevorzugt nicht höher als etwa 550°C (1022°F), und wünschenswerter nicht höher als etwa 500°C (932°F). Diese letzte Kühlungsbehandlung wird zum Zweck der Verbesserung der Härte des Stahls durchgeführt, durch Erlauben von genügend substantiell uniformer Abscheidung durch die feinkörnige, niedrigeren Bainit- und feinkörnige Latten-Martensit-Mikrostruktur der fein verteilten Eisenkarbidpartikel. Zusätzlich könnten, abhängig von der Abschreckstopptemperatur und der Stahlkomposition, noch feiner verteilte  $Mo_2C$ , Nb(C, N), und V(C, N) Abscheidungen gebildet werden, die die Festigkeit anheben.

**[0047]** Eine Stahlplatte, die mit Hilfe des beschriebenen Prozesses produziert wurde, zeigt hohe Festigkeit und starke Härte mit hoher Uniformität der Mikrostruktur quer durch die Dickerichtung der Platte, ungeachtet der relativ schwachen Karbonkonzentration. Z.B., weist eine Stahlplatte gewöhnlich eine Fließgrenze von zumindest etwa 830 MPa (130 ksi) auf, eine Dehnungsfestigkeit von zumindest etwa 900 Mpa (130 ksi), und eine Härte (gemessen bei -40°C (-40°F), z.B.,  $VE_{40}$ ) von zumindest 120 Joules (90 ft-lbs), was Merkmale sind, die für Leitungsröhreanwendungen geeignet sind. Zusätzlich wird die Tendenz zur Aufweichung der Hitze betroffenen Zone (HAZ) durch die Anwesenheit von, und zusätzlicher Bildung während des Schweißens, von V(C, N) und Nb(C, N) Abscheidungen. Darüber hinaus wird die Empfindlichkeit von Stahl auf Wasserstoff unterstütztes Aufbrechen deutlich reduziert.

**[0048]** Die HAZ im Stahl entwickelt sich während des, durch das Schweißen induzierten, thermischen Zyklus und könnte sich auf 2–5 mm (0.08–9.2 inch) von der Schweißfusionslinie ausbreiten. In der HAZ bildet sich ein Temperaturgradient, z.B., von etwa 1400°C bis etwa 700°C (2552°F–1292°F), der ein Gebiet einschließt, in dem gewöhnlich die folgenden Erweichungsphänomene von niedriger zu höherer Temperatur auftauchen: Erweichung durch Hochtemperatur-Vergütungsreaktion, und Erweichung durch Austenitisierung und langsames Auskühlen.

**[0049]** Bei niedrigeren Temperaturen, um 700°C (1292°F), sind Vanadium und Niobium und ihre Karbide und Karbonnitride anwesend, um das Erweichen durch Erhalten der hohen Verschiebungsdichte und der Substrukturen zu verhindern oder substantiell zu mindern. Der Nettoeffekt während des durch das Schweißen induzierten thermischen Zyklus ist, dass der Verlust der Festigkeit in der HAZ geringer als etwa 10% ist, bevorzugt weniger als etwa 5%, relativ zur Festigkeit des Basisstahls. D.h., die Festigkeit des HAZ ist zumindest etwa 90% der Festigkeit des Basismetalls, bevorzugt zumindest etwa 95% der Festigkeit des Basismetalls. Die Aufrechterhaltung der Festigkeit in der HAZ gelingt primär durch eine gesamte Vanadium- und Niobiumkonzentration von größer als etwa 0.06 wt%, und bevorzugt ist sowohl Vanadium als auch Niobium im Stahl in Konzentrationen präsent, die größer als etwa 0.03 wt% sind.

**[0050]** Wie in der Fachwelt wohl bekannt, wird eine Leitungsröhre aus einer Platte mit dem wohl bekannten U-O-E Prozess gebildet, in dem: eine Platte in eine U-Form ("U") gebracht, dann in eine O-Form ("O"), und die O-Form wird, nach einer Nahtschweißung, um etwa 1% ("E") ausgedehnt. Die Formung und Expansion mit ihren gleichzeitigen Arbeitshärtungseffekten führen zu einer erhöhten Festigkeit der Leitungsröhre.

**[0051]** Die folgenden Beispiele dienen zur Illustration der oben beschriebenen Erfindung.

Bevorzuge Ausführungen der IDQ Verarbeitung:

**[0052]** Die Mikrostruktur besteht aus vorwiegend feinkörnigem, niedrigerem Bainit. Speziell für die höchsten

Kombinationen der Festigkeit und Härte und für den HAZ-Erweichungswiderstand enthält die Mikrostruktur, besteht die wünschenswertere Mikrostruktur aus vorwiegend feinkörnigem, niedrigerem Bainit, zusätzlich zu den Eisenkarbidpartikeln, verstärkt mit feinen und stabilen Karbidlegierungen, die Mo, V, Nb oder deren Mischungen enthalten. Spezielle Beispiele dieser Mikrostrukturen werden unten präsentiert.

#### Effekt der Abschreckstopptemperatur auf die Mikrostruktur:

**[0053]** Der im hohen Maße Bor frei Stahl der aktuellen Erfindung erfordert einen höheren Menge anderer Legierungselemente im Vergleich zu Bor enthaltenden Stählen, um dasselbe Niveau der Härtungsfähigkeit zu erreichen. Da diese im hohen Maße Bor freien Stähle bevorzugt durch ein hohes  $C_{eq}$  charakterisiert werden, bevorzugt größer als etwa 0.5 und weniger als etwa 0.7, um effektiv verarbeitet zu werden, um eine akzeptable Mikrostruktur und Merkmale für Stahlplatten zu erhalten, die die bevorzugte Dicke für Stahlplatten dieser Erfindung haben. [Fig. 2](#) präsentiert mechanische Merkmalsmessungen, die an in hohem Maße Bor freiem Stahl mit bevorzugten chemischen Ausführungen (Quadrate) gemacht wurden, die mit mechanischen Merkmalsmessungen, die an Bor enthaltendem Stählen (Kreise) gemacht wurden, verglichen werden. Die Ziffern bei jedem Datenpunkt repräsentieren die QST (in °C), die für diesen Datenpunkt verwendet wurde.

**[0054]** Mikrostrukturmerkmalsbeobachtungen wurden an dem in hohem Maße Bor freien Stahl gemacht. Bei einer QST von 534°C (keine Ausführung der Erfindung bildend), war die Mikrostruktur vorwiegend Ferrit mit Abscheidungen, plus oberes Bainit und Doppel-Martensit. Bei einer QST von 461°C (wieder keine Ausführung der Erfindung bildend), war die Mikrostruktur oberer und unterer Bainit. Bei einer QST von 428°C war die Mikrostruktur, die innerhalb der Zielsetzung der beiliegenden Ansprüche liegt, vorwiegend niedrigeres Bainit mit Abscheidungen. Bei QST's von 380°C und 200°C (wieder keine Ausführungen der Erfindung), war die Mikrostruktur vorwiegend Latten-Martensit mit Abscheidungen. Es wurde in diesem Beispiel gefunden, dass ein substantielle Menge von oberem Bainit und speziell vorwiegend oberem Bainit-Mikrostrukturen für gute Kombinationen von Festigkeit und Härte vermieden werden sollten. Darüber hinaus sollten auch sehr hohe QST's vermieden werden, da gemixte Mikrostrukturen von Ferrit und Doppel-Martensit keine guten Kombinationen von Festigkeit und Härte liefern. Wenn die im hohen Maße Bor freie Stähle IDQ verarbeitet werden, mit einer QST von etwa 380°C (716°F), ist die Mikrostruktur vorwiegend Latten-Martensit, wie in [Fig. 3](#) gezeigt. Der Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph offenbart eine feine, parallele Lattenstruktur mit einem hohen Verschiebungsinhalt, wodurch die hohe Festigkeit der Struktur gewonnen wird. Die Mikrostruktur, obwohl sie keine Ausführung der Erfindung bildet, wird vom Standpunkt hoher Festigkeit und Härte als wünschenswert erachtet. Es ist jedoch bemerkenswert, dass die Härte nicht so hoch ist, wie sie mit dem vorwiegend niedrigeren Bainit-Mikrostrukturen in Bor enthaltenden Stählen bei äquivalenten IDQ Abschreckstopptemperaturen (QST), oder, tatsächlich bei QST's, die so niedrig wie 200°C (392°F) sind, erreichbar ist. Sobald die QST angehoben auf etwa 428°C (802°F) wird, ändert sich die Mikrostruktur rapide von einer aus vorwiegend Latten-Martensit Bestehenden zu einer aus vorwiegend niedrigerem Bainit Bestehenden. In der [Fig. 4](#) offenbart der Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph von Stahl "D" (nach der Tabelle II hierin), IDQ verarbeitet bei einer QST von 428°C (802°F) die charakteristischen Eisenkarbidabscheidungen in einer niedrigeren Bainit-Ferrit-Matrix. In den Legierungen diese Beispiels ist die niedrigere Bainit-Mikrostruktur gekennzeichnet durch exzellente Stabilität während der thermischen Aussetzung, dem Widerstand gegenüber dem Erweichen sogar in der feinkörnigen und subkritischen und zwischenkritischen Hite betroffenen Zone (HAZ) der Schweißnähte. Dies könnte durch die Anwesenheit von sehr feinen Karbonnitriden des Typs erklärt werden, der Mo, V, Nb enthält.

**[0055]** Wenn die QST Temperatur über etwa 460°C (860°F) angehoben wird, wird die Mikrostruktur von vorwiegend niedrigerem Bainit (d.h., zumindest 50 Volumenprozent von niedrigerem Bainit) durch eine Mischung ersetzt, die aus oberem Bainit und niedrigerem Bainit besteht. Wie erwartet resultiert die höhere QST in einer Reduzierung der Festigkeit. Diese Festigkeitsreduzierung wird von einem Abfall in der Härte begleitet, der der Anwesenheit von einem wesentlichen Volumenteil von oberem Bainit zugeordnet werden kann. Der Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrograph, gezeigt in [Fig. 5](#), zeigt eine Region des Beispielstahls "D" (nach Tabelle II hierin), der IDQ mit einer QST von etwa 461°C (862°F) verarbeitet wurde. Der Mikrograph offenbart obere Bainit-Latten, gekennzeichnet durch die Anwesenheit von Eisenkarbidplättchen an den Grenzen der Bainit-Ferrit-Latten.

**[0056]** Bei noch höheren QST's, z.B., 534°C (993°F), besteht die Mikrostruktur aus einer Mischung von Abscheidungen, die Ferrit und Doppel-Martensit enthalten. Die Hellfeld-Transmissions-Elektronenmikrographen, gezeigt in den Abbildungen [Fig. 6A](#) und [Fig. 6B](#), sind aus den Regionen des Beispielstahls "D" (nach Tabelle II hierin) entnommen, der IDQ mit einer QST von etwa 534°C (993°F) verarbeitet wurde. In diesem Muster wurde eine beträchtliche Menge von Abscheidung enthaltendem Ferrit zusammen mit brüchigem Doppel-Martensit

sit produziert. Das Nettoresultat ist, dass die Festigkeit substantiell verringert wurde, ohne entsprechenden Vorteil in der Härte.

**[0057]** Für annehmbare Merkmale bietet im hohen Maße Bor freie Stähle einen geeigneten QST-Bereich, bevorzugt von etwa 200°C bis etwa 450°C (392°F–842°F), zur Produktion der gewünschten Struktur und Merkmale. Unter etwa 150°C (302°F) ist das Latten-Martensit zu stark für optimale Härte, da oberhalb von etwa 450°C (842°F) der Stahl zuerst zu viel oberes Bainit und fortschreitend höher Mengen von Ferrit produziert, was zur schwachen Härte in diesen Proben führt.

**[0058]** Die mikrostrukturellen Eigenschaften in diesen in hohem Maße Bor freien Stählen resultieren aus den nicht so wünschenswerten, kontinuierlichen Kühlungs Transformationscharakteristika in diesen Stählen. In der Abwesenheit von zugefügtem Bor, wird die Ferritkeimbildung nicht so effektiv unterdrückt, wie im Fall der Bor enthaltenden Stähle. Als ein Ergebnis, werden bei hohen QST's erhebliche Mengen von Ferrit zu Beginn der Umwandlung gebildet, was die Aufteilung von Karbon in den übrig bleibenden Austenit bewirkt, was sich danach in das Hochkarbon-Doppel-Martensit umwandelt. Zweitens, in der Abwesenheit von zugefügtem Bor in dem Stahl, wird die Umwandlung zu oberem Bainit in ähnlicher Weise nicht unterdrückt, was in ungewünschten, gemischten oberen und unteren Bainit-Mikrostrukturen resultiert, die nicht adäquate Härtemerkmale besitzen. Nichtsdestotrotz, in Instanzen, in denen Stahlwerke nicht die Expertise haben, Bor enthaltende Stähle konsistent zu produzieren, kann die IDQ-Verarbeitung immer effektiv genutzt werden, um exzeptionelle Festigkeit und Härte zu produzieren, vorausgesetzt die oben festgesetzten Richtlinien werden bei der Verarbeitung dieser Stähle angewendet, speziell mit Rücksicht auf die QST.

**[0059]** Stahlplatten, die wie hierin veröffentlicht verarbeitet werden, unterziehen sich vor dem Walzen geeignetem Wiederaufheizen, um die gewünschten Effekt in der Mikrostruktur zu induzieren. Wiederaufheizen dient dem Zweck des substantiellen Auflöses im Austenit, den Karbiden und Karbonnitriden des Mo, Nb und V, so dass diese Elemente später während der Stahlverarbeitung in mehr gewünschten Formen wieder abgeschieden werden können, d.h., Feinabscheidung in Austenit oder den Austenitumwandlungsprodukten vor dem Abschrecken, als auch beim Abkühlen und Schweißen. Bei der Herstellung von Stahl wird Wiederaufheizung bei Temperaturen im Bereich von etwa 1000°C (1832°F) bis zu etwa 1250°C (2282°F), und bevorzugt von etwa 1050°C bis etwa 1150°C (1922°F–2102°F) durchgeführt. Der Legierungsentwurf und die thermomechanische Verarbeitung wurden angepasst, um die folgende Balance mit Rücksicht auf die starken Karbonnitridbilder, speziell Niobium und Vanadium, zu produzieren.

- etwa ein Drittel dieser Elemente scheiden bevorzugt Austenit beim Abkühlen nach dem Abschrecken ab
- etwa ein Drittel dieser Elemente scheiden bevorzugt Austenit-Umwandlungsprodukte beim Abkühlen nach dem Abschrecken ab
- etwa ein Drittel dieser Elemente werden bevorzugt in fester Lösung zurückbehalten, um zur Abscheidung in der HAZ in der Lage zu sein, um das normale Erweichen zu verbessern, das in den Stählen mit einer Fließgrenze von größer als 550 MPa (80 ksi) beobachtet wird.

**[0060]** Der Walzablaufplan, der in der Produktion der Beispielstähle verwendet wird, wird in der Tabelle I geliefert.

Tabelle I

Durchgang	Dicke nach Durchgang mm (inch)	Temperatur °C (°F)
0	100 (3.9)	1240 (2264)
1	90 (3.5)	-----
2	80 (3.1)	-----
3	70 (2.8)	1080 (1976)
4	60 (2.4)	930 (1706)
5	45 (1.8)	-----
6	30 (1.2)	-----
7	20 (0.8)	827 (1521)

**[0061]** Die Stähle werden von der Endwalztemperatur auf eine Abschreckstopptemperatur abgeschreckt, bei einer Kühlungsrate von 35°C/Sekunde (63°F/Sekunde), gefolgt von einer Luftkühlung auf Umgebungstemperatur. Diese IDQ Verarbeitung produzierte die gewünschte Mikrostruktur, die vorwiegend feinkörniges Bainit enthält.

**[0062]** Mit erneutem Bezug auf die [Fig. 2](#) kann gesehen werden, dass der Stahl D (Tabelle II) in hohem Maße Bor frei ist (der untere Satz von Datenpunkten, verbunden durch gestrichelte Linien), sowohl wie die Stähle H und I (Tabelle II), die eine vorbestimmten kleine Menge von Bor (oberer Satz von Datenpunkten zwischen parallelen Linien) enthält, und da sie keine Ausführungen der Erfindung sind, können sie formuliert und hergestellt werden, um so eine Dehnungsfestigkeit von über 900 MPa (135 ksi) und eine Härte von 120 Joules (90 ft-lbs) bei -40°C (-40°F), z.B.,  $vE_{-40}$  von mehr als 120 Joules (90 ft-lbs), zu produzieren. In jeder Instanz ist das resultierende Material durch feinkörnigen, niedrigeren Baunit und optional durch feinkörnigen Latten-Martensit gekennzeichnet. Wie durch den mit "534" (Repräsentation der Abschreckstopptemperatur in Celsius Graden, angewendet auf das Beispiel) gekennzeichneten Datenpunkt angezeigt, wenn die Prozessparameter außerhalb der hierin veröffentlichten Verfahrensgrenzen fallen, ist resultierende Mikrostruktur (Ferrite mit Abscheidungen plus obere Bainite und/oder Doppel-Martensit oder Latten-Martensit) nicht die gewünschte Mikrostruktur des Stahlbeispiels dieser Erfindung, und die Dehnungsfestigkeit oder Härte, oder beide, fallen unterhalb die gewünschten Bereiche für Leitungsröhrenanwendungen.

**[0063]** Beispiele von Stählen, die als hierin veröffentlicht formuliert werden, werden in der Tabelle II gezeigt. Die Stähle, identifiziert als "A"–"D" sind in hohem Maße Bor frei, während die als "E"–"I" identifizierten, zusätzliches Bor enthalten, wobei die letzteren Beispiele außerhalb der Zielsetzung der Erfindung, wie beansprucht, liegen.

TABELLE II

## ZUSAMMENSTELLUNG VON EXPERIMENTELLEN STÄHLE

STAHL ID	Legierungsinhalt (wt% oder *ppm)														
	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al	B*	N*	P*	S*
A	0.050	0.07	1.79	0.35	--	0.6	0.30	0.030	0.030	0.012	0.021	-	21	50	10
B	0.049	0.07	1.79	0.35	--	0.6	0.30	0.031	0.059	0.012	0.019	-	19	50	8
C	0.071	0.07	1.79	0.35	--	0.6	0.30	0.030	0.059	0.012	0.019	-	19	50	8
D	0.072	0.25	1.97	0.33	0.4	0.6	0.46	0.032	0.052	0.015	0.018	-	40	50	16
E	0.049	0.07	1.62	0.35	--	--	0.20	0.030	0.060	0.015	0.020	8	27	50	6
F	0.049	0.07	1.80	0.35	--	--	0.20	0.030	0.060	0.015	0.020	8	25	50	8
G	0.069	0.07	1.81	0.35	--	-	0.20	0.032	0.062	0.018	0.020	8	31	50	7
H	0.072	0.07	1.91	0.35	--	0.29	0.30	0.031	0.059	0.015	0.019	10	25	50	9
I	0.070	0.09	1.95	0.35	--	0.30	0.30	0.030	0.059	0.014	0.020	9	16	50	10

**[0064]** Stähle, die gemäß den Ausführungen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verarbeitet wurden, sind für Leitungsröhrenanwendungen geeignet, jedoch nicht auf sie begrenzt. Solche Stähle könnten für andere Anwendungen, wie Baustähle, geeignet sein.

## BEGRIFFSGLOSSAR:

$Ac_1$  TRANSFORMATIONSPUNKT: die Temperatur, bei der Austenit anfängt sich während des Aufheizens zu bilden;

$Ac_1$  Transformationspunkt: Die Temperatur, bei der die Umwandlung von Austenit zu Ferrit oder zu Ferrit plus Eisenkarbid während der Abkühlung abgeschlossen ist;

Cementit: Eisenkarbide;

Ceq (Karbonäquivalent): ein gut bekannter Industriebegriff, der verwendet wird, um die Schweißbarkeit auszudrücken; auch

$Ceq = (wt\%C + wt\%Mn/6 + (wt\%Cr + wt\%Mo + wt\%V)/5 + (wt\%Cu + wt\%Ni)/15)$ ;

ESSP: eine Index, der sich auf die Formsteuerung von Sulfideinschlüssen in Stahl bezieht; auch

$ESSP = (wt\%Ca)[1 - 124(wt\%O)]/1.25(wt\%S)$ ;

$Fe_{23}(C, B)_6$ : eine Form von Eisen-Bor-Karbid;

HAZ: Hitze betroffene Zone;

IDQ: Unterbrochenes, direktes Abschrecken;

Magerchemie (lean chemistry): Ceq mit weniger als etwa 0.50;

$Mo_2C$ : eine Form von Molybdänkarbid;

$Nb(C, N)$ : Karbonnitride von Niobium;

Pcm: eine gut bekannte bekannter Industriebegriff, um Schweißbarkeit auszudrücken; auch

$Pcm = (wt\%C + wt\%Si/30 + (wt\%Mn + wt\%Cu + wt\%Cr)/20 + wt\%Ni/60 + wt\%Mo/15 + wt\%V/10 + 5(wt\%B))$ ;

Vorwiegend: so wie bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendet, bedeutet es zumindest etwa 50%;

Abschrecken: wie bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendet, ist es beschleunigtes Abkühlen durch jede Mittel, wobei ein ausgewählte Flüssigkeit mit ihrer Tendenz die Abkühlungsrate des Stahls zu beschleunigen verwendet wird, im Gegensatz zu Luftkühlung;



Abschreckungs-(Kühlung)-Rate: Kühlungsrate im Zentrum, oder substantiell im Zentrum der Plattendicke;  
 Abschreckstopptemperatur (QST): die höchste, oder substantiell die höchste, erreichte Temperatur an der Oberfläche einer Platte, nachdem das Abschrecken gestoppt wurde, da die Hitze aus der Mitte der Platte übertragen wird;

REM: Seltene Erdenmetalle;

$T_{nr}$  Temperatur: die Temperatur, unter der Austenit nicht erneut kristallisiert;

V(c, N): Karbonnitride von Vanadium;

$vE_{-40}$ : Stoßenergie, bestimmt durch den Charpy Spitzkerbenstoßtest bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ).

### Patentansprüche

1. Ein schwach legierter, in hohem Maße Bor freier Stahl, mit einer Zugfestigkeit von zumindest 900 MPa (130 ksi), einer Härte, wie vom Charpy Spitzkerbenstoßtest bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ) gemessen, von zumindest 120 Joule (90 ft-lbs), und einer Mikrostruktur, die zumindest 50 Volumenprozent feinkörnigen niedrigen Bainit enthält, umgewandelt aus nicht wieder kristallisierten Austenitkörnern, wobei der Stahl

(i) aus den folgenden Zusätzen besteht, angezeigt in den Gewichtsprozenten:

0.3% bis 0.10% C,

1.6% bis 2.1% Mn,

0.01% bis 0.10% Nb,

0.01% bis 0.10% V,

0.3% bis 0.6% Ti,

0 wt% bis 0.6 wt% Si,

0 wt% bis 1.0 wt% Cu,

0 wt% bis 1.0 wt% Ni,

0 wt% bis 1.0 wt% Cr,

0 wt% bis 0.006 wt% Ca,

0 wt% bis 0.02 wt% Al,

0 wt% bis 0.02 wt% REM,

0 wt% bis 0.006 wt% Mg,

0 wt% bis 0.006 wt% N,

wobei den Rest Eisen und unvermeidbare Unreinheiten bilden,

(ii) weiterhin gekennzeichnet ist, durch:

$0.5 \leq \text{Ceq} \leq 0.7$ , wobei

$\text{Ceq} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Mn}/6 + (\text{wt}\% \text{Cr} + \text{wt}\% \text{Mo} + \text{wt}\% \text{V})/5 + (\text{wt}\% \text{Cu} + \text{wt}\% \text{Ni})/15$ , und

$\text{Pcm} \leq 0.35$ , wobei

$\text{Pcm} = \text{wt}\% \text{C} + \text{wt}\% \text{Si}/30 + (\text{wt}\% \text{Mn} + \text{wt}\% \text{Cu} + \text{wt}\% \text{Cr})/20 + \text{wt}\% \text{Ni}/60 + \text{Wt}\% \text{Mo}/15 + \text{wt}\% \text{V}/10 + 5(\text{wt}\% \text{B})$ , und

(iii) nach den folgenden Prozessschritten verarbeitet wurde:

(a) Aufheizen einer Stahlplatte auf eine Temperatur, die genügt, um alle Karbide und karbonnitrierte Verbindungen von Vanadium und Niobium aufzulösen;

(b) Reduzieren der Platte, um eine Platte in einem oder mehreren Heißwalzschritten in einem ersten Temperaturbereich zu bilden, in dem Austenit wieder kristallisiert;

(c) weitere Reduzierung der Platte in einem oder mehreren Heißwalzschritten in einem zweiten Temperaturbereich, unterhalb der Temperatur, bei der Austenit nicht wieder kristallisiert, und oberhalb der Temperatur, bei der Austenit anfängt sich während der Abkühlung in Ferrit umzuwandeln;

(d) Abschrecken der Platte auf eine Abschreckstopptemperatur zwischen dem  $A_{r1}$  Umwandlungspunkt (der Temperatur, bei der die Umwandlung von Austenit in Ferrit, oder in Ferrit plus Eisenkarbid, während der Abkühlung vollendet wird) und  $150^{\circ}\text{C}$  ( $302^{\circ}\text{F}$ ); und

(e) Stoppen des Abschreckens und der Platte die Möglichkeit geben, um auf Umgebungstemperatur durch Luftkühlung abzukühlen, um die Vollendung der Umwandlung der Stahlplatte in eine Mikrostruktur zu fördern, die aus zumindest 50 Volumenprozent feinkörnigem niedrigem Bainit besteht, ohne zu Vergüten.

2. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, weiterhin feinen Bodensatz von Eisenkarbid enthaltend.

3. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, weiterhin Bodensatz der Karbide und karbonnitrierte Verbindungen von Vanadium, Niobium und Molybdän enthaltend.

4. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 3, wobei die Gesamtkonzentrationen sowohl von Vanadium als auch von Niobium größer als 0.06 Gewichtsprozent sind.



5. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 3, wobei die Konzentrationen sowohl von Vanadium als auch von Niobium größer als 0.03 Gewichtsprozent sind.

6. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, in der Form einer Platte, mit der Dicke von zumindest 10 mm (0.39 inch).

7. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.05% bis 0.09% C enthält.

8. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.2% bis 1.0% Ni enthält.

9. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.03% bis 0.06% Nb enthält.

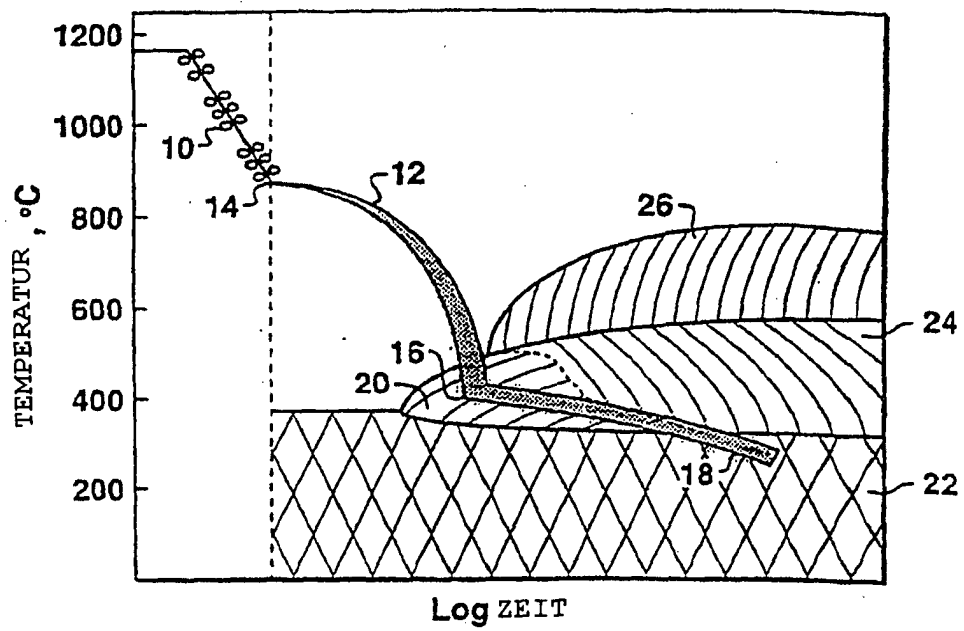
10. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.03% bis 0.08% V enthält.

11. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.015% bis 0.02% Ti enthält.

12. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl des Anspruches 1, wobei der Stahl 0.001% bis 0.06% Al enthält.

13. Der schwach legierte, im hohen Maße von Bor freie Stahl aller vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mikrostruktur weiterhin feinkörniges, lattenförmiges Martensit enthält.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen



**FIG. 1**

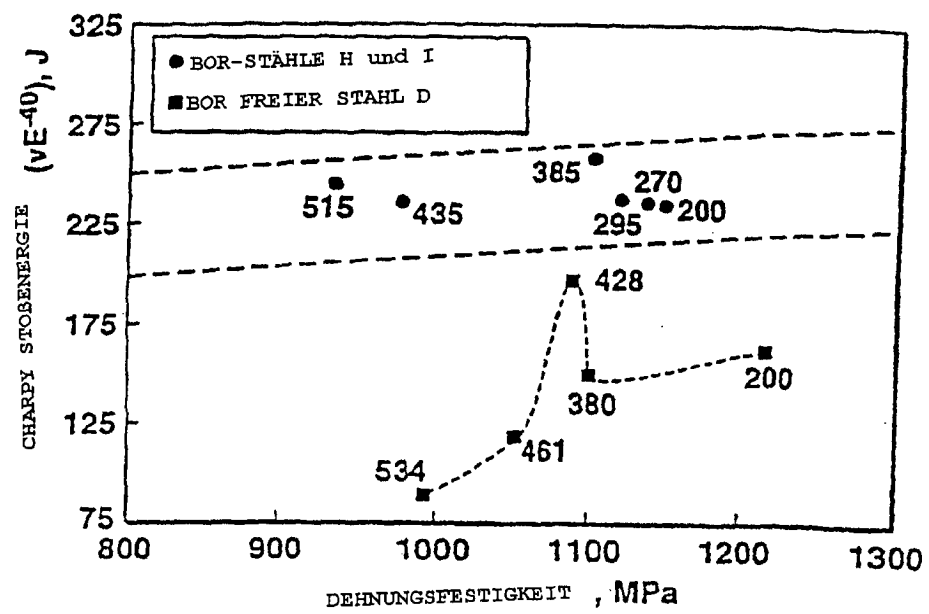


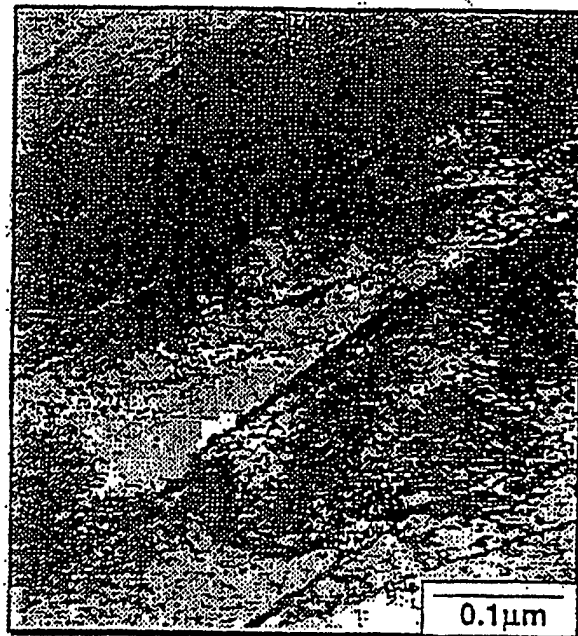
FIG. 2



*FIG. 3*



*FIG. 4*



**FIG. 5**



**FIG. 6A**



**FIG. 6B**