

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 069 202 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(51) Int Cl.7: **C22C 38/38**, C22C 38/04,
C22C 38/58, C21D 8/12

(21) Anmeldenummer: **00890207.4**

(22) Anmeldetag: **29.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **15.07.1999 AT 123299**

(71) Anmelder:
• **Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology
GmbH & Co KG
2630 Ternitz (AT)**
• **Böhler Edelstahl GmbH & Co KG
8605 Kapfenberg (AT)**

(72) Erfinder:
• **Aigner, Herbert, Dipl.-Ing.
2630 Buchbach (AT)**
• **Hochörtler, Günter, Dr.
8605 Kapfenberg (AT)**
• **Bernauer, Josef, Dipl.-Ing.
8605 Kapfenberg (AT)**

(74) Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dr. Dipl.-Ing.
Patentanwälte Wildhack-Jellinek,
Landstrasser Hauptstrasse 50
1030 Wien (AT)**

(54) **Ein paramagnetischer, korrosionsbeständiger, austenitischer Stahl mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines paramagnetischen, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit.

Eine Legierung bestehend aus in Gew.-%

max. 0,1 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

17,0 bis 24,0 Chrom sowie

Mangan und

Stickstoff

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen, wird erfindungsgemäß mit mehr als 0,6 Gew.-%, jedoch weniger als 1,4 Gew.-% Stickstoff erschmolzen, unter Atmosphärendruck zu einem Block oder Gußstück erstarren gelassen und der gebildete Block bzw. das Gußstück in einem ersten Schritt einer Warmverformung bei einer Umformtemperatur von höher als 850 °C unterworfen und darauffolgend mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt, wonach in einem zweiten Schritt eine weitere Umformung des Schmiedestückes bei einer Temperatur von unter 600°C erfolgt und danach der Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen wird.

Die Verwendung des austenitischen Werkstoffes erfolgt vorzugsweise für Einrichtungen in der Ölfeldtechnik, insbesondere für Bohrstrangkomponenten und für Verbindungselemente mit hoher Festigkeit unter korrosiven Bedingungen.

EP 1 069 202 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines paramagnetischen, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit bestehend aus in Gew.-%

max. 0,1 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

17,0 bis 24,0 Chrom sowie Mangan und Stickstoff

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen.

[0002] Weiters betrifft die Erfindung einen austenitischen, paramagnetischen Werkstoff mit guter Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration, und hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit bestehend aus Kohlenstoff, Mangan, Silizium, Chrom und Stickstoff sowie gegebenenfalls Nickel, Molybdän, Kupfer, Bor, karbidbildende Elemente, Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen.

[0003] Schließlich umfaßt die Erfindung die Verwendung eines nach dem eingangs genannten Verfahren hergestellten Werkstoffes.

[0004] Hochfeste Werkstoffe, die paramagnetisch und korrosionsbeständig sind und aus wirtschaftlichen Gründen im wesentlichen aus Chrom- Mangan- Eisen- Legierungen bestehen, werden für den chemischen Apparatebau, bei Einrichtungen für die elektrische Energieerzeugung und insbesondere für Komponenten in der Ölfeldtechnik verwendet. Sowohl an die korrosionschemischen also auch an die mechanischen Eigenschaften derartig einzusetzender Materialien werden in zunehmendem Maße höhere Forderungen gestellt.

[0005] Bei im wesentlichen allen oben angeführten Verwendungsarten ist es unabdingbar, daß sich der Werkstoff vollkommen homogen, höchst amagnetisch bzw. paramagnetisch verhält. Bei Kappenringen von Generatoren mit hoher Dehngrenze und Zähigkeit beispielsweise, muß ein gegebenenfalls geringfügiges ferromagnetisches Verhalten auch in Teilen des Werkstoffes mit höchster Sicherheit ausgeschlossen sein. Für Messungen bei der Durchführung von Bohrungen, insbesondere Explorationsbohrungen in Erdöl- oder Erdgasfeldern, sind Schwerstangen aus Werkstoffen mit magnetischen Permeabilitätswerten von unter 1,02 bzw. von weniger als 1,018 erforderlich, um eine genaue Verfolgung des Ortes der Bohrung und Abweichungen von dem vorgesehenen Kurs derselben feststellen und berichtigen zu können.

[0006] Weiters ist es auch notwendig, daß Einrichtungen der Ölfeldtechnik und Bohrstrangkomponenten eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe 0,2%- Dehngrenze aufweisen, um dadurch maschinen- und anlagentechnische Vorteile und eine hohe Betriebssicherheit zu erhalten. Ebenso wichtig ist in vielen Fällen eine hohe Dauerwechselfestigkeit, weil bei einer Rotation des Teiles bzw. der Schwerstangen schwellende oder wechselnde Beanspruchungen vorliegen können.

[0007] Schließlich ist von entscheidender Bedeutung das Korrosionsverhalten des Werkstoffes in wässrigen oder ölhaltigen Medien, insbesondere mit hoher Chloridkonzentration.

[0008] Den Anforderungen der neueren Entwicklungen in der Anlagen- und Tiefbohrtechnik zufolge werden immer strengere Maßstäbe an die Werkstoffe hinsichtlich der Kombination von paramagnetischem Verhalten, hoher Dehngrenze sowie dergleichen Festigkeit und Beständigkeit gegen chloridinduzierte Spannungsrißkorrosion sowie Lochfraßkorrosion (Lochkorrosion) und Spaltkorrosion gestellt.

[0009] Es sind Werkstoffe aus Cr-Mn-Fe- Legierungen bekannt, die hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens durchaus den an diese gestellten diesbezüglichen Anforderungen genügen, allein deren magnetische Permeabilitätswerte verhindern den Einsatz für Teile, die im Zusammenhang mit magnetischen Messungen eingesetzt werden und schließen beispielsweise eine Verwendung für Schwerstangen aus. Andererseits können erforderliche amagnetische Werkstoffe mit guten Festigkeitseigenschaften den Korrosionsangriffen nicht standhalten und weitgehend paramagnetische Teile mit hohem Korrosionswiderstand besitzen oft nicht die notwendigen hohen mechanischen Werte.

[0010] Es ist bekannt, durch Stickstoffgehalte die mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften von im wesentlichen Cr -Mn-Fe- Legierungen zu verbessern, wobei jedoch teure metallurgische Verfahren, die mit erhöhten Drücken arbeiten, erforderlich sind.

[0011] Aus wirtschaftlichen Gründen wurden auch Eisen-Mangan-Chrom- Legierungen entwickelt, die ohne Druckschmelz- und dergleichen Gießverfahren, also bei Atmosphärendruck, herstellbar sind (WO 98/48070), wobei durch legierungstechnische Maßnahmen ein gewünschtes Eigenschaftsprofil des Werkstoffes erreicht werden soll. Derartige Legierungen weisen durchwegs zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit einen Molybdängehalt von über 2%

auf, was Vorteile insbesondere beim Loch- und Spaltkorrosionsverhalten erbringt. Molybdän ist jedoch wie Chrom ein Ferritbildner und kann in Seigerungsbereichen zu ungünstigen magnetischen Eigenschaften des Materials führen. Erhöhte Nickelgehalte stabilisieren zwar den Austenit, wirken aber gegebenenfalls mit höheren Kupferkonzentrationen verschlechternd auf die mechanischen Eigenschaften und intensivieren die Rißinitiation.

[0012] Durch eine ausgewogene Konzentration der Legierungselemente wird gemäß PCT/US91/02490 versucht, eine austenitische antimagnetische rostfreie Stahllegierung zu schaffen, die bei Warmbearbeitung jedoch ohne anschließende Vergütung eine hervorragende Kombination von Eigenschaften besitzt.

[0013] Um insbesondere die mechanischen Eigenschaften von amagnetischen Bohrsstrangteilen zu verbessern, wurde bereits ein Verfahren vorgeschlagen (EP-0207068 B1), bei welchem der Werkstoff einer Warm- und Kaltumformung unterworfen wird, wobei die Kaltumformung bei einer Temperatur zwischen 100°C und 700°C mit einem zumindest 5%-igen Verformungsgrad erfolgt.

[0014] Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren zu schaffen, welches bei Ausschöpfung von legierungstechnischen Maßnahmen eine Verformung einschließt und synergetisch eine Herstellung eines mit hoher Sicherheit paramagnetischen, in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen ferritfreien Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit angibt.

[0015] Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, einen vollaustenitischen paramagnetischen Werkstoff mit guter Korrosionsbeständigkeit und hohen mechanischen Werten zu erstellen.

[0016] Das erfindungsgemäße Ziel wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß eine Legierung bestehend in Gew.-%

max. 0,1 Kohlenstoff

0,21 bis 0,6 Silizium

17,0 bis 24,0 Chrom sowie

Mangan und

Stickstoff

bis 2,5 Nickel

bis 1,9 Molybdän

max. 0,3 Kupfer

bis 0,002 Bor

bis 0,8 Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems

Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen mit

mehr als 20 Gew.-%, jedoch weniger als 30 Gew.-% Mangan

und mit

mehr als 0,6 Gew.-%, jedoch weniger als 1,4 Gew.-% Stickstoff erschmolzen, unter Atmosphärendruck zu einem Block oder Gußstück erstarren gelassen und der gebildete Block bzw. das Gußstück in einem ersten Schritt einer Warmumformung bei einer Umformtemperatur von höher als 850°C unterworfen und darauffolgend mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt wird, wonach in einem zweiten Schritt eine weitere Umformung des Schmiedestückes bei einer Temperatur von unter 600°C erfolgt und danach der Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen wird.

[0017] Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß bei hoher Wirtschaftlichkeit betreffend die Werkstoffkosten und das Herstellverfahren durch eine legierungstechnische Optimierung größte Korrosionsbeständigkeit und ein gewünscht paramagnetisches Verhalten des Materials erreicht werden, wobei dessen hohe mechanischen Kennwerte, insbesondere die Dehngrenze, ohne nachteilige Auswirkungen auf die oben angeführten Eigenschaften durch eine gezielt ausgerichtete Kaltumformung bei erhöhter Temperatur eine weitere wesentliche Verbesserung erfahren.

[0018] Der Kohlenstoffgehalt der Legierung ist mit max. 0,1 Gew.-% nach oben begrenzt, weil höhere Gehalte sowohl zu einer Loch- und Spannungsrißkorrosion in chloridhaltigen Medien als auch zu einer interkristallinen Korrosion von daraus gefertigten Teilen führen. Die Einhaltung dieser Obergrenze, wobei Gehalte von max. 0,06 und 0,05 Gew.-% bevorzugt sind, ist, wie oben erwähnt, aus korrosionschemischen Gründen wichtig, obwohl Kohlenstoff die Dehngrenze erhöht und stark austenitbildend wirkt.

[0019] Silizium soll als Desoxidationsmetall mit einer Konzentration von mindestens 0,21 Gew.-% im Metall vorliegen, wobei eine Obergrenze mit 0,6 Gew.-% vorgesehen ist. Höhere Gehalte an Silizium führen zu Nitridbildungen und zur Verschlechterung der Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion des Materials. Weil Silizium auch stark ferritbildend wirkt, kann durch höhere Gehalte auch die magnetische Permeabilität nachteilig beeinflusst werden. In vorteilhafter Weise ist ein Höchstgehalt von 0,48 Gew.-% wirksam.

[0020] Das Korrosionsverhalten, insbesondere eine Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion und Lochkorrosion wird durch den Chromgehalt der Legierung bestimmt. Dabei ist wichtig, daß eine weitgehend homogene Chromverteilung im Werkstoff vorliegt; mit anderen Worten, daß sogenannte Schwachstellen der Passivschicht durch Seigerun-

gen und Einschlüsse vermieden sind. Um weitgehend gesichert, eine gewünschte Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, sind Chromgehalte von größer als 17 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 19 Gew.-% erforderlich. Chrom erhöht zwar die Löslichkeit der Legierung für Stickstoff, wirkt jedoch ferritbildend und somit ungünstig bezüglich des gewünschten amagnetischen bzw. paramagnetischen Verhaltens des Materials, so daß die höchste Chromkonzentration 24,0 Gew.-%, bevorzugt 22,0 Gew.-% beträgt.

[0021] Durch Nickel können zwar die mechanischen Werte der Legierung und die Stabilität der austenitischen Struktur verbessert werden, für ausreichend gute Korrosionseigenschaften des Werkstoffes, insbesondere die Spannungsrisskorrosion betreffend, sind Nickelgehalte geringer als 2,5 Gew.-% besser, jedoch kleiner als 0,96 Gew.-% gefordert. Durch niedrige Nickelgehalte ab 0,21 Gew.-% aufwärts bis zu obigen Maximalwerten ist es möglich, ohne Nachteile im Korrosionsverhalten der gewünschten Legierung, eine Erhöhung der Dehngrenze zu erreichen.

[0022] Das Legierungselement Molybdän verbessert die Beständigkeit des Werkstoffes gegen Korrosion, insbesondere gegen chloridinduzierte Spalt- und Lochkorrosion. Weil jedoch dieses Element ein starken Ferritbildner und ein dergleichen Karbidbildner sowie Bildner von vergesellschafteten Phasen ist, liegen die Molybdänobergrenzen bei 1,9 Gew.-%, besser jedoch bei 1,5 Gew.-%. Geringe Gehalte ab 0,28 Gew.-% Molybdän aufwärts bis zu obigen Grenzwerten können ausscheidungsfreier Austenitstruktur des Gefüges korrosionschemisch Vorteile bringen.

[0023] Das oft gegen Korrosionsangriff effektive Element Kupfer hat sich bei der erfindungsgemäßen Legierung jedoch als nachteilig wirkend herausgestellt, wobei die Kupfergehalte kleiner als 0,3 Gew.-%, besser jedoch kleiner als 0,25 Gew.-% sind, um Resistenz gegen Korrosion zu erreichen.

[0024] Bor kann zur Verbesserung des Warmumformverhaltens des Materials diesem in einer Menge bis zu 0,002 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,0012 Gew.-% zulegiert sein. Höhere Mengen an Bor führen zu Korngrenzenausscheidungen, Versprödungserscheinungen und unerwünschten Gefügestrukturen.

[0025] Besonders wichtig für eine Verhinderung der Spannungsriss- und Lochkorrosion sind niedrige Gehalte der Elemente der Gruppe 4 und Gruppe 5 des Periodensystems. Diese Elemente (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) sind äußerst starke Karbid- und Nitrid- bzw. Karbonitridbildner und weisen in der Gesamtheit Werte von geringer als 0,8 Gew.-%, besser von geringer als 0,48 Gew.-% auf. Höhere Konzentrationen bewirken Ausscheidungen und dadurch Schwachstellen in der Passivschicht an der Werkstückoberfläche, wodurch die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt ist.

[0026] Legierungstechnisch stellt das Element Stickstoff einen starken Austenitbildner dar. Außerdem werden die Dehngrenze und die Resistenz des Werkstoffes gegen Loch- und Spaltkorrosion durch Stickstoff erhöht. Stickstoff ist in Eisenbasislegierungen jedoch nur begrenzt löslich, wobei durch steigende Chrom- und Mangangehalte die Löslichkeitsgrenze erhöht wird. Im wesentlichen sind daher die Chrom-Mangan- und Stickstoffkonzentrationen der Legierung synergetisch für den erfindungsgemäßen Werkstoff bzw. für dessen Eigenschaften zu sehen. Einen Chromgehalt von 17,0 bis 24,0 Gew.-%, vorzugsweise von 19,0 bis 22,0 Gew.-%, besitzt, wie vorher dargelegt, der Werkstoff hauptsächlich aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit und des paramagnetischen Verhaltens wegen. Der Mangangehalt von mehr als 20 Gew.-%, jedoch weniger als 30 Gew.-%, wobei die bevorzugten Konzentrationsbereiche zwischen 20,5 bzw. 21,5 und 29,5 bzw. 25,0 Gew.-% liegen, ist einerseits zur Erhöhung der Stickstofflöslichkeit und andererseits zur Stabilisierung der austenitischen bzw. ferritfreien Gefügestruktur vorgesehen. Schließlich dient der Stickstoffgehalt von mehr als 0,6 Gew.-%, jedoch niedriger als 1,4 Gew.-%, im wesentlichen der Erreichbarkeit von hohen Dehngrenzenwerten.

[0027] Bevorzugte Stickstoffkonzentrationsbereiche sind:

0,64 bis 1,3 Gew.-%, insbesondere 0,72 bis 1,2 Gew.-% N. Niedrige Mangangehalte von 20 Gew.-% und geringer sowie hohe Stickstoffkonzentrationen von 1,4 Gew.-% und größer führen auf Grund einer sprunghaften Abnahme der Stickstofflöslichkeit der Legierung bei der Erstarrung zu porösen bzw. undichten Gußstücken. Bei Mangangehalten von 30 Gew.-% und mehr sowie bei Stickstoffanteilen von 0,6 Gew.-% und weniger sind erforderlich hohe Dehngrenzen nicht erreichbar und eine Versprödung des Materials kann auftreten.

[0028] Wenn, wie aus Gründen der Werkstoffgüte und der Wirtschaftlichkeit vorgesehen ist, der Gußblock oder das Gußstück unter Atmosphärendruck erstarrt ist, kann dieser bzw. dieses einer Diffusionsglühung, die einer Homogenisierung der Mikrostruktur bzw. einem Ausgleich der Mikroseigerungen dient, unterworfen werden. Diese Glühung kann beispielsweise bei einer Temperatur um 1200 °C mit einer Dauer bis 60 Stunden durchgeführt werden.

[0029] Die Warmumformung des Gußstückes, die den ersten Verformungsschritt darstellt, erfolgt meist durch Schmieden, wobei die Umformtemperatur höher als 850°C liegt, um eine entsprechend günstige Rekristallisation des Mischgefüges sicherzustellen. Das derart geformte Schmiedestück wird, in der Regel aus der Schmiedehitze, mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt. Diese Abkühlung, die der Vermeidung von Ausscheidungen, insbesondere an den Korngrenzen dient, kann in einem Wasserbecken oder mit einer Durchlaufkühlstrecke vorgenommen werden. Dabei kann auch von Vorteil sein, wenn nach dem ersten Schritt der umgeformte Block einer Zwischenglühung bei einer Glühtemperatur von über 850°C und darauffolgend einer Abkühlung mit erhöhter Geschwindigkeit unterworfen wird, weil dadurch gegebenenfalls gebildete Ausscheidungen wieder in Lösung gebracht werden.

[0030] Im zweiten Schritt wird das Schmiedestück bei einer Temperatur von unter 600°C umgeformt, wobei eine Verfestigung des Werkstoffes, insbesondere eine gewünschte Erhöhung der Dehngrenze eintritt. Trotz des hohen

Chrom- und insbesondere Mangangehaltes bleibt in überraschender Weise der Werkstoff voll-austenitisch bzw. ferritfrei; es erfolgt also kein erwartetes teilweises Umklappen unter Ausbildung eines Gefüges mit Verformungsmartensit. Es hat sich dabei als günstig erwiesen, wenn die Verformung des geschmiedeten Gußstückes im zweiten Schritt bei erhöhter Temperatur, jedoch sicher unter 600°C erfolgt und anschließend der verformte Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen wird. Fertigungstechnisch, jedoch auch hinsichtlich einer verbesserten Homogenität und Werkstoffgüte kann es günstig sein, wenn der Block nach einem ESU-Verfahren hergestellt wird.

[0031] Die Werkstoffgüte kann weiter gesteigert werden, wenn der Block im ersten Schritt mit einem Umformgrad, welcher definiert ist: Ausgangsquerschnitt durch Endquerschnitt von mindestens 4-fach warmverformt wird. Dadurch wird ein feines, rekristallisiertes, gleichmäßiges ferritfreies Austenitgefüge erreicht.

[0032] Nach einem Abkühlen mit erhöhter Geschwindigkeit von einer Temperatur von über 850°C, was zur Verhinderung einer Ausscheidungsbildung dient, wird das Schmiedestück im zweiten Schritt mit einer Umformung in %, definiert als Ausgangsquerschnitt minus Endquerschnitt gebrochen durch Ausgangsquerschnitt mal 100 von kleiner 35 % verformt, wodurch die Dehngrenze und die Festigkeit des Materials erhöht werden. Im Sinne gleichmäßiger Erhöhung der mechanischen Werte hat sich ein rekristallisationsfreier Verformungsbereich von 5 % bis 20 % herausgestellt.

[0033] Sowohl für eine Durchführung der Kaltumformung als auch für eine wirkungsvolle tiefgreifende und versprödungsfreie Verbesserung der Werkstoffeigenschaften und eine sichere Vermeidung des Auftretens von Verformungsmartensit hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, das Schmiedestück im zweiten Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 500°C umzuformen.

[0034] Ein gemäß dem vorstehenden Verfahren hergestellter austenitischer, paramagnetischer Werkstoff mit der genannten Zusammensetzung mit guten Korrosionseigenschaften, der mindestens 3,5-fach warmverformt und unterhalb der Ausscheidungstemperatur von Nitriden sowie vergesellschafteten Phasen, jedoch über einer Temperatur von 350°C kaltverformt ist, weist geringste Spuren von Ferrit, in den bevorzugten Bereichen der Zusammensetzung praktisch keinen Ferritgehalt auf und verhält sich im wesentlichen paramagnetisch mit einer relativen Permeabilität μ_r von unter 1,05, insbesondere von unter 1,016.

[0035] Die Dehngrenze $R_{p0,2}$ des Werkstoffes bei Raumtemperatur liegt höher als 700 N/mm². Die Werte für die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur sind größer als 52J und die FATT (Fracture Appearance Transition Temperature) ist tiefer als -25°C. Der erfindungsgemäße Werkstoff weist weiters eine Dauerwechselfestigkeit von größer als + 400 N/mm² bei $N = 10^7$ Lastwechsel auf und besitzt ein Lochpotential in neutralen Lösungen (entsprechend ASTM G5/87) bei Raumtemperatur von größer als 700 mV_H/1000ppm Chloride und/oder 200mV_H/80000ppm Chloride.

[0036] Anhand von Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

In Tabelle 1 sind chemische Zusammensetzung sämtlicher Vergleichswerkstoffe und von den Proben 1 bis 3 sowie A bis E zusätzlich die Verformungsdaten angegeben. Die Proben 4 bis 6 stammen aus Vergleichsmaterial, das am Markt verfügbar war.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse betreffend die magnetische Eigenschaft, die mechanischen Werte und das Korrosionsverhalten zusammengestellt.

[0037] Die Proben 2 und A wurden aus einem Stahl, der im Induktionsofen erschmolzen wurde und unter Schutzgas zu Blöcken gegossen wurde, hergestellt.

Die Proben 1,3, B bis E stammen aus ESU-Material.

[0038] Die Werkstoffe der Proben 1 und 3 weisen bei guten magnetischen Daten niedrige Dehngrenzen und Festigkeitswerte auf. Guter Zähigkeit und ausreichender FATT sowie entsprechendem Oxalsäuretestbild stehen niedrige Lochpotentiale gegenüber, wodurch die Werkstoffe auf Grund eines unzureichenden Eigenschaftsprofils für hohe Beanspruchungen ausscheiden. Die Ursachen dafür liegen in den niedrigen Chrom- und Mangangehalten sowie den in der Folge niedrigen Stickstoffkonzentrationen.

[0039] Das Material der Probe 2 weist zwar einen ausreichend hohen Chromgehalt auf, niedrige Mangan- und dergleichen Stickstoffwerte bewirken jedoch insbesondere schlechte Korrosionsbeständigkeit.

[0040] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Proben A bis E sind in der Gesamtheit der Gebrauchseigenschaften deutlich sprunghaft verbessert. Synergetisch erbringen die jeweiligen, aufeinander abgestimmten Konzentrationen der Legierungselemente und die verfestigende Kaltumformung des ausscheidungsfrei erstellten Werkstoffes eine überlegene Korrosionsbeständigkeit bei einer geringen relativen magnetischen Permeabilität und eine wesentliche Erhöhung der Festigkeitswerte desselben. Dies wird auch durch die Untersuchungsergebnisse bzw. Meßwerte der frei erhaltenen Legierungsproben 4 bis 6 gezeigt.

Probe	Chemische Zusammensetzung									1. Schritt / Warmumformung			2. Schritt	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	B	N	Umform- grad [-fach]	Umform- temp. [°C]	Ab- kühlung	Umformung [%]	Umform- temp. [°C]
1	0,023	0,46	19,71	13,31	0,88	0,44	0,10	0,0016	0,30	5,1	1020/910	Luft	17	420
2	0,041	0,26	19,56	18,40	1,06	0,17	0,16	0,0014	0,55	4,5	1040/930	Luft	14	410
3	0,032	0,40	19,10	13,00	0,60	0,35	0,09	0,0014	0,27	3,9	990/870	Luft	15	390
A	0,05	0,23	21,88	19,90	0,89	0,21	0,09	0,0011	0,75	4,5	min.850	Wasser	8	490
B	0,04	0,35	23,40	20,90	0,80	0,31	0,08	0,0008	0,92	4,9	min.850	Wasser	12	470
C	0,05	0,28	25,20	22,10	1,10	0,70	0,09	0,0009	1,07	4,8	min.850	Wasser	10	450
D	0,05	0,26	28,10	23,70	0,87	0,28	0,07	0,0007	1,26	5,0	min.850	Wasser	15	490
E	0,05	0,34	29,90	21,70	0,75	0,24	0,07	0,0008	0,88	4,8	min.850	Wasser	16	520
4	0,03	0,56	19,70	12,60	0,10	0,13	0,08	n.b.	0,28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5	0,02	0,80	18,00	14,30	1,16	0,40	0,11	n.b.	0,25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
6	0,03	1,68	17,10	12,80	2,25	0,77	0,10	n.b.	0,27	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

A, B, C, D, E ⇒ Erfindungsgemässe Werkstoffe
1 bis 3 und 4 bis 6 ⇒ Vergleichswerkstoffe

Tabelle 1

Probe	Relat.magn. Permeabilität [μr]	Rp0,2 [N/mm ²]	Rm [N/mm ²]	Dauer- ¹⁾ wechsel- festigkeit	Zähigkeit (ISO-V) 20° [Joule]	FATT [°C]	Oxalic Acid Test ASTM-A262	Pitting Corrosion Potential [mV] 1000 ppm Cl 80000 ppm Cl
1	1,002	836	911	± 350	177	- 30	STEP	195 - 10
2	1,003	920	1099	± 370	148	- 28	DUAL	390 75
3	1,002	761	881	± 330	191	- 25	STEP	205 - 20
A	1,002	1110	1320	± 420	115	- 30	STEP	750 280
B	1,001	1250	1420	± 430	100	- 28	STEP	820 320
C	1,002	1370	1501	± 450	98	- 26	STEP	840 320
D	1,003	1310	1470	± 450	101	- 28	STEP	880 330
E	1,002	1221	1410	± 430	120	- 26	STEP	800 300
4	1,006	801	908	± 340	188	- 26	DUAL	160 - 95
5	1,004	797	916	± 330	196	- 25	DUAL	170 - 70
6	1,006	795	871	± 320	142	- 21	DUAL	220 - 180

A, B, C, D, E ⇒ Erfindungsgemässe Werkstoffe
1 bis 3 und 4 bis 6 ⇒ Vergleichswerkstoffe

¹⁾ Werte bei N = 10⁷ Lastwechsel ohne Bruch

Tabelle 2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines paramagnetischen, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration korrosionsbeständigen Werkstoffes mit hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, bestehend aus in Gew.-%
 - max. 0,1 Kohlenstoff
 - 0,21 bis 0,6 Silizium
 - 17,0 bis 24,0 Chrom sowie
 - Mangan und
 - Stickstoff
 - bis 2,5 Nickel
 - bis 1,9 Molybdän
 - max 0,3 Kupfer
 - bis 0,002 Bor
 - bis 0,8 Elemente der Gruppe 4 und 5 des Periodensystems
 Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Legierung mit vorstehender Konzentration der Elemente und mit mehr als 20 Gew.-%, jedoch weniger als 30 Gew.-% Mangan und mit mehr als 0,6 Gew.-%, jedoch weniger als 1,4 Gew.-% Stickstoff erschmolzen, unter Atmosphärendruck zu einem Block oder Gußstück erstarren gelassen und der gebildete Block bzw. das Gußstück in einem ersten Schritt einer Warmumformung bei einer Umformtemperatur von höher als 850°C unterworfen und darauffolgend mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt wird, wonach in einem zweiten Schritt eine weitere Umformung des Schmiedestückes bei einer Temperatur von unter 600°C erfolgt und danach der Umformteil auf Raumtemperatur erkalten gelassen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Legierung bestehend aus in Gew.-%
 - max. 0,06, vorzugsweise max. 0,05 Kohlenstoff
 - 0,21 bis 0,48 Silizium
 - 19,0 bis 22,0 Chrom sowie
 - 20,5 bis 29,5 Mangan
 - 0,64 bis 1,3 Stickstoff
 - 0,21 bis 0,96 Nickel
 - 0,28 bis 1,5 Molybdän
 - max. 0,25 Kupfer
 - bis 0,0012 Bor
 - bis 0,48 karbidbildende Elemente
 Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen erschmolzen und verarbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Legierung ein Gehalt in Gew.-% von
 - 21,5 bis 25,0 Mangan
 - 0,72 bis 1,2 Stickstoff
 eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Block nach einem ESU-Verfahren hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach dem ersten Schritt der umgeformte Block einer Zwischenglühlung bei einer Glüh­temperatur von über 850°C und darauffolgend einer Abkühlung mit erhöhter Geschwindigkeit unterworfen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Block im ersten Schritt mit einem Umformgrad von mindestens 3,5-fach warmverformt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schmiedestück im zweiten Schritt mit einer Umformung von kleiner als 35 %, vorzugsweise mit einem im Bereich von 5 % bis 20 %, verformt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schmiedestück im zweiten Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 500°C umgeformt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schmiedestück nach der Warmumformung im ersten Schritt verstärkt unter eine Temperatur von 600°C abgekühlt und gehalten und nach einem Temperatenausgleich über den Querschnitt der Umformung im zweiten Schritt zugeführt wird.
- 10 10. Austenitischer, paramagnetischer Werkstoff mit guter Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration und hoher Dehngrenze, Festigkeit und Zähigkeit, bestehend aus Kohlenstoff, Mangan, Silizium, Chrom und Stickstoff sowie gegebenenfalls Nickel, Molybdän, Kupfer, Bor, karbidbildende Elemente, Rest Eisen, erschmelzungsbedingte Begleitelemente und Verunreinigungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung aus in Gew.-%
 - max. 0,10 Kohlenstoff
 - 0,21 bis 0,6 Silizium
 - 15 mehr als 20,0 bis weniger als 30,0 Mangan
 - mehr als 0,6 bis weniger als 1,4 Stickstoff
 - 17,0 bis 24,0 Chrom,
 - bis 2,5 Nickel
 - bis 1,9 Molybdän
 - 20 max. 0,3 Kupfer
 - bis 0,002 Bor
 - bis 0,8 karbidbildende Elemente
 Rest im wesentlichen Eisen gebildet, mit einem Umformgrad von mindestens 3,5-fach warmverformt und unterhalb der Ausscheidungstemperatur von Nitriden sowie von vergesellschafteten Phasen, jedoch bei erhöhter Temperatur, insbesondere über einer Temperatur von 350 °C kaltverformt ist und praktisch keinen Ferritgehalt aufweist.
- 25 11. Werkstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung weniger als 0,06 Gew.-% Kohlenstoff enthält.
- 30 12. Werkstoff nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung weniger als 0,49 Gew.-% Silizium enthält.
13. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung 19,0 bis 22, 0 Gew.-% Chrom enthält.
- 35 14. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung in Gew.-% mindestens 21,5 bis 29,5 , insbesondere etwa 25,0, Mangan enthält.
15. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung in Gew.-% mindestens 0,64, vorzugsweise 0,72 bis 1,3, insbesondere 1,2, Stickstoff enthält.
- 40 16. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung in Gew.-% 0,21 bis 0,96 Nickel enthält.
- 45 17. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung in Gew.-% 0,28 bis 1,5 Molybdän enthält.
18. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 17, der eine relative magnetische Permeabilität von unter 1,05, insbesondere von unter 1,016, besitzt.
- 50 19. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 18, der eine Dehngrenze $R_{p0,2}$ von größer als 700 N/mm² bei Raumtemperatur, eine Kerbschlagzähigkeit bei gleicher Temperatur von über 52 J, vorzugsweise von größer als 120 J, und eine FATT von unter -25°C aufweist.
- 55 20. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 19, der eine Dauerwechselfestigkeit von größer als + 400 N/mm² bei $N = 10^7$ - Lastwechsel aufweist.
21. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 20, der ein Lochpotential in neutralen Lösungen bei Raumtemperatur

EP 1 069 202 A1

von größer als 700 mV_H/1000 ppm Chloride und/oder 200 mV_H/80000ppm Chloride aufweist.

22. Werkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 21, der bei der Oxalsäure- Prüfung gemäß ASTM A 262-A eine Struktur des Gefügebildes mit der Bewertung DUAL oder besser, insbesondere mit der Bewertung STEP, aufweist.

23. Verwendung eines Werkstoffes gemäß den Ansprüchen 10 bis 22, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 für Einrichtungen in der Ölfeldtechnik, insbesondere für Bohrgestänge und Bohrstrangkomponten sowie formgeschmiedete Bauteile.

24. Verwendung des Werkstoffes gemäß den Ansprüchen 10 bis 22, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 für Befestigungs- und Verbindungselemente mit hoher Festigkeit unter korrosiven Bedingungen, insbesondere in Medien mit hoher Chloridkonzentration.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 89 0207

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 432 434 A (VER SCHMIEDEWERKE GMBH) 19. Juni 1991 (1991-06-19)	10, 24	C22C38/38 C22C38/04 C22C38/58 C21D8/12
Y	* Ansprüche 1-8 *	1	

X	US 4 217 136 A (HARTLINE ALBERT G III) 12. August 1980 (1980-08-12)	10, 24	
A	* Tabelle 1 *	1-9, 11-23	

X	US 3 907 551 A (HARTLINE III ALBERT G) 23. September 1975 (1975-09-23)	10, 24	
A	* Beispiel 2; Tabelle 1 *	1-9, 11-23	

X	US 3 847 599 A (HARTLINE A) 12. November 1974 (1974-11-12)	10, 24	
A	* Tabelle 1 *	2-9, 11-23	

X	DE 31 43 096 A (GEN ELECTRIC) 19. Mai 1982 (1982-05-19)	10, 24	
	* Beispiel 6; Tabelle 1 *		

Y	US 5 094 812 A (DULMAINE BRADFORD A ET AL) 10. März 1992 (1992-03-10)	1	C22C C21D
	* Tabellen 1-3 *		

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 249 (C-605), 9. Juni 1989 (1989-06-09) & JP 01 055332 A (JAPAN CASTING & FORGING CORP), 2. März 1989 (1989-03-02) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-24	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 3. November 2000	Prüfer Badcock, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 00 89 0207

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

03-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0432434 A	19-06-1991	DE 3940438 C	23-05-1991
		AT 111968 T	15-10-1994
		DE 59007249 D	27-10-1994
		JP 6088160 A	29-03-1994
US 4217136 A	12-08-1980	AR 202144 A	15-05-1975
		AT 338857 B	26-09-1977
		AT 779574 A	15-01-1977
		AU 7388474 A	08-04-1976
		CA 1022364 A	13-12-1977
		DE 2447318 A	17-04-1975
		ES 431028 A	01-11-1976
		FR 2246645 A	02-05-1975
		IT 1019356 B	10-11-1977
		JP 1148365 C	26-05-1983
		JP 50065413 A	03-06-1975
		JP 57037664 B	11-08-1982
		NL 7413055 A	08-04-1975
		SE 421430 B	21-12-1981
		SE 7410975 A	07-04-1975
		SU 915811 A	23-03-1982
US 3907551 A	23-09-1975	KEINE	
US 3847599 A	12-11-1974	AR 202144 A	15-05-1975
		AT 338857 B	26-09-1977
		AT 779574 A	15-01-1977
		AU 7388474 A	08-04-1976
		BE 820687 A	04-04-1975
		CA 1022366 A	13-12-1977
		DE 2447318 A	17-04-1975
		FR 2246645 A	02-05-1975
		IT 1019356 B	10-11-1977
		JP 1148365 C	26-05-1983
		JP 50065413 A	03-06-1975
		JP 57037664 B	11-08-1982
		NL 7413055 A	08-04-1975
		SE 421430 B	21-12-1981
		SE 7410975 A	07-04-1975
DE 3143096 A	19-05-1982	FR 2493344 A	07-05-1982
		IT 1142037 B	08-10-1986
		JP 57108249 A	06-07-1982
US 5094812 A	10-03-1992	AT 405058 B	25-05-1999
		AT 901191 A	15-09-1998

EPO FORM P0461

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

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

EP 00 89 0207

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5094812 A		CA 2079914 A	13-10-1991
		GB 2257713 A, B	20-01-1993
		WO 9116469 A	31-10-1991
		US 5308577 A	03-05-1994

JP 01055332 A	02-03-1989	KEINE	

EPO FORM P0481

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