



(11)

EP 1 538 232 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2007 Patentblatt 2007/01

(51) Int Cl.:
C22C 38/58 ^(2006.01) **C21D 7/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04450211.0**

(22) Anmeldetag: **17.11.2004**

(54) **Korrosionsbeständige, austenitische Stahllegierung**

Corrosion resistant austenitic steel

Acier austénitique résistant à la corrosion

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **03.12.2003 AT 19382003**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.2005 Patentblatt 2005/23

(73) Patentinhaber:
• **BÖHLER Edelstahl GmbH**
A-8605 Kapfenberg (AT)
• **Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH**
& Co
KG
2630 Ternitz (AT)

(72) Erfinder:
• **Saller, Gabriele, Dr.-Ing.**
8700 Leoben (AT)
• **Aigner, Herbert, Dipl.-Ing.**
2630 Buchbach (AT)
• **Bernauer, Josef, Dipl.Ing.**
4490 St. Florian (AT)

• **Huber, Raimund**
8605 Kapfenberg (AT)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 207 068 EP-A- 0 249 117
EP-A- 0 432 434 AT-B- 407 882
DE-A1- 19 607 828 DE-C2- 19 758 613
FR-A- 2 493 344 US-A- 3 847 599
US-A- 3 936 297 US-A- 4 919 728

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1995, no.
06, 31. Juli 1995 (1995-07-31) & JP 07 062432 A
(KOBE STEEL LTD; OTHERS: 01), 7. März 1995
(1995-03-07)
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 018, no. 401
(C-1231), 27. Juli 1994 (1994-07-27) & JP 06 116683
A (KOBE STEEL LTD), 26. April 1994 (1994-04-26)

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).

EP 1 538 232 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine austenitische, im Wesentlichen ferritfreie Stahllegierung.

[0002] Weiter umfasst die Erfindung die Verwendung einer austenitischen, im Wesentlichen ferritfreien Stahllegierung.

[0003] Schließlich bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von austenitischen, im Wesentlichen ferritfreien Komponenten, insbesondere Bohrstangen, für die Ölfeldtechnik.

[0004] Beim Niederbringen von Bohrungen, beispielsweise in der Ölfeldtechnik, ist es notwendig, einen Bohrlochverlauf möglichst exakt festzustellen. Dies erfolgt üblicherweise durch Bestimmung der Lage des Bohrkopfes mit Hilfe von Magnetfeldsonden, bei welchen das magnetische Feld der Erde zur Messung genutzt wird. Teile von Bohrgeräten, insbesondere Bohrstangen, sind deswegen aus nicht-magnetischen Legierungen gefertigt. In diesem Zusammenhang wird heute zumindest für die in unmittelbarer Nähe von Magnetfeldsonden befindlichen Teile von Bohrsträngen eine relative magnetische Permeabilität μ_r kleiner als 1.01 gefordert.

[0005] Austenitische Legierungen können im Wesentlichen ferritfrei, das heißt mit einer relativen magnetischen Permeabilität μ_r kleiner als 1.01, ausgebildet sein. Somit können austenitische Legierungen die vorstehende Forderung erfüllen und daher grundsätzlich für Bohrstrangkomponenten eingesetzt werden.

[0006] Um für einen Einsatz in der Form von Bohrstrangkomponenten insbesondere für Tieflochbohrungen geeignet zu sein, ist es weiter erforderlich, dass ein gewählter austenitischer Werkstoff Mindestwerte der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der 0.2 %-Dehngrenze und Zugfestigkeit, erreicht und den beim Bohrbetrieb auftretenden dynamisch wechselnden Belastungen gewachsen ist, also zusätzlich eine hohe Dauerwechselfestigkeit aufweist. Andernfalls können beispielsweise Bohrstangen aus entsprechenden Legierungen den beim Gebrauch auftretenden hohen Zug- und Druckbeanspruchungen sowie Torsionsbeanspruchungen nicht oder nur für eine kurze Einsatzzeit standhalten; unerwünscht rasches bzw. vorzeitiges Materialversagen ist die Folge.

[0007] Austenitische Werkstoffe für Bohrstrangkomponenten werden in der Regel hoch mit Stickstoff legiert, um hohe Werte der Streckgrenze und der Zugfestigkeit von Komponenten wie Bohrstangen zu erreichen. Eine zu berücksichtigende Anforderung ist jedoch eine Porenfreiheit des eingesetzten Werkstoffes, welche durch Legierungszusammensetzung und Herstellverfahren beeinflussbar ist.

[0008] In diesem Bezug stellen sich wirtschaftlich günstig selbstredend Legierungen dar, welche bei Erstarrung unter Atmosphärendruck zu porenfreiem Halbzeug führen. In der Praxis sind solche austenitische Legierungen allerdings des hohen Stickstoffgehaltes wegen eher selten, und es ist durchwegs ein Erstarren unter erhöhtem Druck erforderlich, um eine Porenfreiheit zu erreichen. Ein Erhitzen und Erstarren unter Stickstoffdruck kann auch notwendig sein, um genügend Stickstoff im erstarrten Material zu erhalten, wenn andernfalls eine unzureichende Stickstofflöslichkeit gegeben ist.

[0009] Schließlich sollten austenitische Legierungen, welche für einen Einsatz als Komponenten von Bohrsträngen vorgesehen sind, eine gute Beständigkeit gegen verschiedene Arten von Korrosion aufweisen. Insbesondere ist ein hoher Widerstand gegen Lochfraßkorrosion und Spannungsrisskorrosion vor allem in chloridhaltigen Medien erwünscht.

[0010] Gemäß dem Stand der Technik sind austenitische Legierungen bekannt, welche jeweils einige dieser Anforderungen, nämlich weitgehende Ferritfreiheit, gute mechanische Eigenschaften, Porenfreiheit und hohe Korrosionsbeständigkeit, erfüllen.

[0011] Aus der DE 39 40 438 C1 sind Gegenstände aus einem warm- und kaltverformten und nachfolgend bei Temperaturen von über 300 °C ausgelagerten, austenitischen Werkstoff mit (in Gewichtsprozent) max. 0.12 % Kohlenstoff, 0.20 % bis 1.00 % Silicium, 17.5 % bis 20.0 % Mangan, maximal 0.05 % Phosphor, maximal 0.015 % Schwefel, 17.0 % bis 20.0 % Chrom, maximal 5 % Molybdän, maximal 3.0 % Nickel, 0.8 % bis 1.2 % Stickstoff, bekannt. Diese Gegenstände weisen allerdings, wie in der DE 196 07 828 A1 von einigen derselben Erfinder bemerkt wird, bescheidene Dauerwechselfestigkeiten von bestenfalls 375 MPa auf, welche in aggressiver Umgebung, z.B. in Salzlösung noch deutlich tiefer liegen.

[0012] Eine andere austenitische Legierung ist aus der nebenbei schon erwähnten DE 196 07 828 A1 bekannt. Gemäß dieser Schrift werden Gegenstände für die offshore-Industrie vorgeschlagen, die aus einer austenitischen Legierung mit (in Gewichtsprozent) 0.1 % Kohlenstoff, 8 % bis 15 % Mangan, 13 % bis 18 % Chrom, 2.5 % bis 6 % Molybdän, 0 % bis 5 % Nickel und 0.55 % bis 1.1 % Stickstoff bestehen. Derartige Gegenstände sollen hohe mechanische Kennwerte und eine höhere Dauerwechselwechselfestigkeit als Gegenstände nach der DE 39 40 438 C1 aufweisen. Nachteilig ist jedoch eine auf die Legierungszusammensetzung zurückführbare geringe Stickstofflöslichkeit, weshalb unter Druck geschmolzen und erstarren gelassen werden muss oder noch aufwändigere pulvermetallurgische Herstellverfahren anzuwenden sind.

[0013] Eine bei Erhitzen unter Atmosphärendruck zu Gegenständen mit geringer magnetischer Permeabilität und guten mechanischen Eigenschaften führende austenitische Legierung ist in der AT 407 882 B beschrieben. Eine solche Legierung weist insbesondere eine hohe 0.2 % Dehngrenze, hohe Zugfestigkeit und eine hohe Dauerwechselwechselfestigkeit auf. Legierungen gemäß der AT 407 882 B werden zweckmäßigerweise warmverformt und bei Temperaturen von 350°C bis etwa 600°C einer zweiten Verformung unterworfen. Die Legierungen eignen sich für eine Herstellung

von Bohrstangen, welche im Rahmen eines Bohreinsatzes in der Ölfeldtechnik auch den hohen Anforderungen hinsichtlich statischer und dynamischer Belastbarkeit über lange Einsatzzeiten in zufriedenstellender Weise Rechnung tragen.

[0014] Dennoch, so wurde festgestellt, kann es zu Materialversagen kommen, weil Bohrstrangkomponenten wie Bohrstangen bei einem Einsatz neben hohen mechanischen Beanspruchungen auch hochkorrosiven Medien bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. In der Folge kann es zu Spannungsrisskorrosion kommen. Da Bohrstangen und andere Teile von Bohreinrichtungen auch während Stehzeiten mit korrosiven Medien in Kontakt stehen können, kann Lochfraßkorrosion ebenfalls entscheidend zum Materialversagen beitragen. Beide Korrosionsarten bewirken in der Praxis eine Verkürzung der maximalen theoretischen Gebrauchsdauer bzw. der Einsatzzeit von Bohrstangen, wie sie auf Grund der mechanischen Eigenschaften bzw. Kennwerte zu erwarten wäre.

[0015] Gemäß dem dargelegten Stand der Technik zeigt sich, dass bei hochstickstoffhaltigen austenitischen Legierungen, welche unter Atmosphärendruck zu zumindest weitgehend porenfreien Blöcken erschmelzbar sind, die Anforderungen hinsichtlich guter mechanischer Eigenschaften und gleichzeitig hoher Beständigkeit gegen Korrosion bei Zug- und Druckbelastung als auch gegen Lochfraßkorrosion nicht zufriedenstellend erfüllt sind.

[0016] Hier knüpft die Erfindung an und stellt sich zur Aufgabe, eine austenitische Stahllegierung anzugeben, welche bei Atmosphärendruck erschmelzbar und zu porenfreiem Halbzeug verarbeitbar ist und welche bei guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei hoher 0.2 % Dehngrenze, hoher Zugfestigkeit und hoher Dauerwechselfestigkeit, gleichzeitig eine hohe Beständigkeit sowohl gegen Spannungsrisskorrosion als auch gegen Lochfraßkorrosion aufweist.

[0017] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, Verwendungen für eine austenitische, im Wesentlichen ferritfreie Legierung anzugeben.

[0018] Die genannte Aufgabe löst eine Stahllegierung nach Anspruch 1. Vorteilhafte Weiterbildungen einer erfindungsgemäßen Stahllegierung sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 21.

[0019] Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass eine austenitische, im Wesentlichen ferritfreie Stahllegierung bereitgestellt wird, welche gute mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Werte der 0.2 % Dehngrenze und der Zugfestigkeit aufweist und welche gleichzeitig eine hohe Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion und auch gegen Lochfraßkorrosion aufweist.

[0020] Auf Grund einer synergetisch abgestimmten Legierungszusammensetzung ist eine hohe Stickstofflöslichkeit gegeben. In vorteilhafter Weise kann somit ein zumindest weitgehend porenfreier Block aus einer erfindungsgemäßen Legierung bei Schmelzen und Erstarren unter Atmosphärendruck erstellt werden.

[0021] Nach einer Warmverformung eines Gussstückes in einem oder mehreren Schritten, einem wahlweise darauffolgenden Lösungsglühen des Halbzeuges und einer danach folgenden weiteren Verformung bei einer Temperatur unterhalb der Rekristallisationstemperatur, vorzugsweise unterhalb von 600 °C, insbesondere im Bereich von 300 °C bis 550 °C, liegt ein erfindungsgemäß zusammengesetzter Werkstoff im Wesentlichen frei von stickstoffhaltigen und/oder karbidischen Ausscheidungen vor. Dies bewirkt eine hohe Dauerwechselfestigkeit desselben, weil der gesamte Stickstoff in Lösung vorliegt und beispielsweise Karbide, welche als Mikrokerben wirken, stark reduziert sind. Dementsprechend weist ein Gegenstand aus der erfindungsgemäßen Legierung bei Raumtemperatur eine Dauerwechselfestigkeit von mehr als 400 MPa bei 10^7 Lastwechsel auf.

[0022] Andererseits bewirkt eine Freiheit von stickstoffhaltigen und/oder karbidischen Ausscheidungen allgemein eine hohe Korrosionsbeständigkeit des Stahls, weil vor allem Chrom und Molybdän nicht als Karbide bzw. Nitride gebunden sind und daher in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit ihre passivierende Wirkung vollflächig entfalten. So können Teile aus erfindungsgemäßen Stahllegierungen bei besseren mechanischen Eigenschaften Beständigkeiten gegen Spannungsrisskorrosion und Lochfraßkorrosion aufweisen, die jene von hochlegierten Cr-Ni-Mo-Austeniten übertreffen.

[0023] Im Folgenden sind die Wirkungen der jeweiligen Elemente einzeln und im Zusammenwirken mit den übrigen Legierungsbestandteilen näher beschrieben.

[0024] Kohlenstoff (C) kann in einer erfindungsgemäßen Stahllegierung in Gehalten bis zu 0.35 Gew.-% vorhanden sein. Kohlenstoff ist ein Austenitbildner und wirkt sich in Bezug auf hohe mechanische Kennwerte günstig aus. Im Hinblick auf eine Vermeidung von karbidischen Ausscheidungen, insbesondere bei größeren Dimensionen, ist es bevorzugt, den Kohlenstoffgehalt auf 0.01 Gew.-% bis 0.06 Gew.-% einzustellen.

[0025] Silicium (Si) ist in Gehalten bis 0.75 Gew.-% vorgesehen und dient in der Hauptsache einer Desoxidation des Stahls. Höhere Gehalte als 0.75 Gew.-% erweisen sich im Hinblick auf eine Ausbildung intermetallischer Phasen als nachteilig. Silicium ist überdies ein Ferritbildner und auch deswegen sollte ein Siliciumgehalt auf maximal 0.75 Gew.-% begrenzt sein. Günstig und daher bevorzugt ist es, Silicium in Gehalten von 0.15 Gew.-% bis 0.30 Gew.-% vorzusehen, weil in diesem Gehaltsbereich eine ausreichend desoxidierende Wirkung bei geringem Beitrag von Silicium zur Ferritbildung gegeben ist.

[0026] Mangan (Mn) ist in Gehalten von mehr als 19.0 Gew.-% bis zu 30.0 Gew.-% vorgesehen. Dieses Element trägt wesentlich zu einer hohen Stickstofflöslichkeit bei. Porenfreie Werkstoffe aus einer erfindungsgemäßen Stahllegierung sind deshalb auch bei Erstarren unter Atmosphärendruck herstellbar. Hinsichtlich einer Stickstofflöslichkeit einer Legierung im schmelzflüssigen Zustand sowie während und nach der Erstarrung ist es bevorzugt, Mangan in Gehalten von

mehr als 20 Gew.-% einzusetzen. Mangan stabilisiert überdies das Austenitgefüge speziell bei hohen Verformungsgraden gegen die Bildung von Umformmartensit. Mit Bezug auf eine bevorzugt gute Korrosionsbeständigkeit hat sich eine obere Grenze des Mangangehaltes mit 25.5 Gew.-% ergeben.

[0027] Chrom (Cr) erweist sich in Gehalten von 17.0 Gew.-% oder mehr als notwendig für eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Außerdem ermöglicht Chrom ein Zulegieren großer Stickstoffmengen. Höhere Gehalte als 24.0 Gew.-% können sich nachteilig auf eine magnetische Permeabilität auswirken, weil Chrom zu den ferritstabilisierenden Elementen zählt. Besonders vorteilhaft sind Chrom-Gehalte von 19.0 % bis 23.5 %, vorzugsweise 20.0 % bis 23.0 %. Bei diesen Gehalten zeigt eine gemeinsame Betrachtung der Neigung zur Bildung von chromhaltigen Ausscheidungen und Beständigkeit gegen Lochfraß- und Spannungsrisskorrosion ein Optimum.

[0028] Molybdän (Mo) ist ein Element, welches in einer Stahllegierung gemäß der Erfindung wesentlich zur Korrosionsbeständigkeit im allgemeinen und zur Lochfraßkorrosionsbeständigkeit im besonderen beiträgt, wobei die Wirkung von Molybdän in einem Gehaltsbereich von mehr als 1.90 Gew.-% durch eine Anwesenheit von Nickel verstärkt wird. Ein optimaler und daher bevorzugter Bereich des Molybdängehaltes in Bezug auf eine Korrosionsbeständigkeit ist durch eine untere Grenze von 2.05 Gew.-%, ein besonders bevorzugter Bereich durch eine untere Grenze von 2.5 Gew.-%, festgelegt. Da Molybdän zum einen ein teures Element ist und zum anderen bei größeren Gehalten die Tendenz zur Bildung intermetallischer Phasen steigt, ist ein Molybdängehalt mit 5.5 Gew.-%, in bevorzugten Varianten der Erfindung mit 5.0 Gew.-%, insbesondere mit 4.5 Gew.-%, begrenzt.

[0029] Wolfram (W) kann in Konzentrationen von bis zu 2.0 Gew.-% anwesend sein und zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit beitragen. Wenn eine im Wesentlichen ausscheidungsfreie Legierung gefordert ist, ist es zweckmäßig einen Wolframgehalt zwischen 0.05 Gew.-% und 0.2 Gew.-% zu halten. Um intermetallische bzw. stickstoffhaltige und/oder karbidische Ausscheidungen von Wolfram bzw. Wolfram und Molybdän hintan zuhalten, ist es günstig, wenn ein Summengehalt X (in Gew.-%) dieser Elemente, berechnet nach $X = (\% \text{Molybdän}) + 0.5 \cdot (\% \text{Wolfram})$, größer als 2 und kleiner als 5.5 ist.

[0030] Nickel (Ni) trägt, wie gefunden wurde, in einem Gehaltsbereich von mehr als 2.50 Gew.-% bis 15.0 Gew.-% und im Zusammenwirken mit den übrigen Legierungselementen aktiv und positiv zur Korrosionsbeständigkeit bei. Insbesondere, und dies ist aus fachmännischer Sicht als völlig überraschend zu werten, ist bei Anwesenheit von mehr als 2.50 Gew.-% Nickel eine hohe Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit gegeben. Entgegen der in einschlägigen Lehr- und Fachbüchern dargelegten Meinung, dass mit steigenden Nickelgehalten die Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit von chromhaltigen Austeniten in chloridhaltigen Medien dramatisch abnimmt und bei etwa 20 Gew.-% ein Minimum einnimmt (siehe, z.B.: A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1996, Seite 276), kann in einer erfindungsgemäßen Stahllegierung auch bei Nickelgehalten von mehr als 2.50 Gew.-% bis 15.0 Gew.-% in chloridhaltigen Medien eine hohe Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit erreicht werden.

[0031] Eine abgesicherte wissenschaftliche Erklärung dieses Effekts liegt noch nicht vor. Vermutet wird Folgendes: Für eine Entstehung transkristalliner Spannungsrisskorrosion durch Gleitvorgänge ist eine planare Versetzungsanordnung notwendig, welche durch eine niedrige Stapelfehlerenergie begünstigt wird. In einer erfindungsgemäßen Legierung erhöht Nickel die Stapelfehlerenergie. Dies führt bei mehr als 2.50 Gew.-% Nickel zu hohen Stapelfehlerenergien und zu Versetzungsknäuel, wodurch eine Anfälligkeit gegen Spannungsrisskorrosion verringert ist.

[0032] Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Nickelgehalte von zumindest 2.65 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 3.6 Gew.-%, insbesondere 3.8 Gew.-% bis 9.8 Gew.-%, Nickel.

[0033] Cobalt (Co) kann in Gehalten bis zu 5.0 Gew.-% zur Substitution von Nickel vorgesehen sein. Bevorzugt ist es jedoch schon der hohen Kosten dieses Elementes wegen, einen Cobaltgehalt unter 0.2 Gew.-% zu halten.

[0034] Nickel leistet, wie oben dargelegt, einen hohen Beitrag zur Korrosionsbeständigkeit und ist ein starker Austenitbildner. Demgegenüber leistet Molybdän zwar auch einen wesentlichen Beitrag zur Korrosionsbeständigkeit, ist aber ein Ferritbildner. Daher ist es günstig, wenn der Nickelgehalt gleich oder größer ist, als der Molybdängehalt. Besonders günstig ist in diesem Zusammenhang, wenn ein Nickelgehalt mehr als das 1.3-fache, vorzugsweise mehr als das 1.5-fache, eines Molybdängehaltes beträgt.

[0035] Stickstoff (N) ist in Gehalten von zumindest 0.35 Gew.-% bis 1.05 Gew.-% erforderlich, um eine hohe Festigkeit sicherzustellen. Weiter trägt Stickstoff zur Korrosionsbeständigkeit bei und ist ein starker Austenitbildner, weswegen höhere Gehalte als 0.40 Gew.-%, insbesondere höher als 0.60 Gew.-%, günstig sind. Auf der anderen Seite steigt mit zunehmendem Stickstoffgehalt die Neigung zu einer Bildung von stickstoffhaltigen Ausscheidungen, beispielsweise Cr_2N . In vorteilhaften Varianten der Erfindung ist ein Stickstoffgehalt daher mit 0.95 Gew.-%, vorzugsweise 0.90 Gew.-%, begrenzt.

[0036] Als vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn das Verhältnis der Gewichtsanteile von Stickstoff zu Kohlenstoff größer als 15 ist, weil dann eine Bildung von rein karbidhaltigen Ausscheidungen, welche sich äußerst nachteilig auf eine Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes auswirken, zumindest weitgehend ausgeschlossen ist.

[0037] Bor (B) kann in Gehalten bis zu 0.005 Gew.-% vorgesehen sein und begünstigt insbesondere in einem Bereich von 0.0005 Gew.-% bis 0.004 Gew.-% eine Warmverformbarkeit des erfindungsgemäß zusammengesetzten Werkstoffes.

[0038] Kupfer (Cu) ist in einer erfindungsgemäßen Stahllegierung in einem Gehalt von weniger als 0.5 Gew.-% tole-

rierbar. In Gehalten von 0.04 Gew.-% bis 0.35 Gew.-% erweist sich Kupfer als durchaus vorteilhaft bei speziellen Einsatzzwecken von Bohrstangen, beispielsweise wenn Bohrstangen bei Bohrungen mit Medien wie Schwefelwasserstoff, insbesondere H_2S , in Kontakt kommen. Gehalte höher als 0.5 Gew.-% fördern eine Ausscheidungsbildung und erweisen sich als nachteilig für die Korrosionsbeständigkeit.

[0039] Aluminium (Al) trägt neben Silicium zu einer Desoxidation des Stahles bei, ist jedoch ein starker Nitridbildner, weshalb dieses Element gewichtsmäßig auf weniger als 0.05 Gew.-% eingeschränkt wird.

[0040] Schwefel (S) ist in Gehalten bis zu 0.30 Gew.-% vorgesehen. Größere Gehalte als 0.1 Gew.-% wirken sich sehr günstig auf eine Verarbeitung einer erfindungsgemäßen Stahllegierung aus, weil eine spanabhebende Bearbeitung erleichtert ist. Wenn jedoch ein Augenmerk höchster Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes gilt, ist ein Schwefelgehalt mit 0.015 Gew.-% begrenzt.

[0041] In einer Stahllegierung gemäß der Erfindung ist der Gehalt an Phosphor (P) geringer als 0.035 Gew.-%. Vorzugsweise ist ein Phosphorgehalt mit maximal 0.02 Gew.-% begrenzt.

[0042] Vanadium (V), Niob (Nb), Titan (Ti) wirken komfeinend im Stahl und können zu diesem Zweck einzeln oder in beliebiger Kombination vorhanden sein, wobei eine Summenkonzentration der vorhandenen Elemente maximal 0.85 Gew.-% beträgt. Im Hinblick auf eine kornfeinende Wirkung und eine Vermeidung von groben Ausscheidungen dieser starken Karbidbildner, ist es von Vorteil, wenn eine Summenkonzentration der vorhandenen Elemente mehr als 0.08 Gew.-% und weniger als 0.45 Gew.-% beträgt.

[0043] In einer erfindungsgemäßen Stahllegierung tragen die Elemente Wolfram, Molybdän, Mangan, Chrom, Vanadium, Niob und Titan positiv zur Löslichkeit von Stickstoff bei.

[0044] Es ist besonders günstig, wenn Halbzeug aus einer erfindungsgemäßen Legierung bei einer Temperatur von mehr als 750 °C warmverformt, wahlweise lösungsgeglüht und abgeschreckt, und anschließend bei einer Temperatur unterhalb der Rekristallisationstemperatur, vorzugsweise unterhalb von 600°C, insbesondere im Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C, verformt ist. In diesem Zustand des Werkstoffes liegt ein Gefüge frei von stickstoffhaltigen und/oder karbidischen Ausscheidungen vor. Bei Anwendung der genannten Verfahrensschritte kann ein homogenes, feines austenitisches Gefüge ohne Umformmartensit erreicht werden. Derart behandelte Werkstoffe weisen bei Raumtemperatur eine Dauerwechselfestigkeit von mehr als 400 MPa bei 10^7 Lastwechseln auf.

[0045] Das weitere Ziel der Erfindung, Verwendungen für eine austenitische, im Wesentlichen ferritfreie Legierung anzugeben, wird durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stahllegierung als Werkstoff für Komponenten für die Ölfeldtechnik erreicht. Insbesondere als günstig erweist es sich, wenn die Komponente ein Bohrstrangteil ist.

[0046] Das weitere Ziel der Erfindung wird auch durch Verwendung einer Legierung gemäß der Erfindung für auf Zug und Druck beanspruchte Bauteile, welche mit korrosiven Medien, insbesondere einer korrosiven Flüssigkeit wie salzhaltiges Wasser, in Kontakt kommen, erreicht.

[0047] Die Vorteile einer erfindungsgemäßen Verwendung sind insbesondere darin zu sehen, dass bei Einsatz der genannten Legierungen korrosionschemischer Verschleiß verzögert ist und die Komponenten bzw. Bauteile eine erhöhte Gebrauchsdauer aufweisen.

[0048] Im Rahmen einer Weiterverarbeitung von stangenförmigem Material aus einer erfindungsgemäßen Legierung zu Bohrstangen durch Drehen und Schälén hat sich überraschenderweise gezeigt, dass ein Verschleiß von Dreh- bzw. Schälwerkzeugen bei Vergleich mit Material gemäß dem Stand der Technik erheblich verringert ist.

[0049] Zuzufolge diesem Aspekt stellt es ein verfahrensmäßiges Ziel der Erfindung dar, ein Verfahren zur Herstellung von austenitischen, im Wesentlichen ferritfreien Komponenten für die Ölfeldtechnik anzugeben, mit welchem insbesondere Bohrstangen hoher Korrosionsbeständigkeit mit geringerem Werkzeugverschleiß kostengünstig herstellbar sind.

[0050] Das verfahrensgemäße Ziel der Erfindung wird durch ein Verfahren nach Anspruch 26 erreicht.

[0051] Die mit einem derartigen Verfahren erreichten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass Komponenten für die Ölfeldtechnik, welche bei für Einsatzzwecke ausreichenden mechanischen Eigenschaften verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweisen, bei einem um bis zu 12 % verringertem Werkzeugverschleiß herstellbar sind. Ein Homogenisieren kann dabei sowohl vor einem ersten Warmverformungsschritt als auch nach einem ersten Warmverformungsschritt, jedoch vor einem zweiten Warmverformungsschritt, vorgenommen werden.

[0052] Höhere Temperaturen erleichtern eine Verformung im Verformungsschritt nach einer verstärkten Abkühlung und es ist daher günstig, wenn dieser bei einer Temperatur des Halbzeuges von über 350°C durchgeführt wird.

[0053] Wenn die zu erstellende Komponente eine Bohrstange ist, ist das Halbzeug zweckmäßigerweise eine Stange, welche im zweiten Verformungsschritt mit einem Verformungsgrad von 10 % bis 20 % verformt wird. Derartige Verformungsgrade erbringen eine ausreichende Festigkeit für Einsatzzwecke und erlauben eine Dreh- bzw. Schälbearbeitung bei verringertem Werkzeugverschleiß.

[0054] In Bezug auf eine Güte von erstellten Komponenten hat es sich als günstig erwiesen, wenn ein Block mittels Elektroschlacke-Umschmelz-Verfahren hergestellt wird.

[0055] Eine rasche und kostengünstige Fertigung von Komponenten wird ermöglicht, wenn die spanabhebende Bearbeitung ein Drehen und/oder Schälén umfasst.

[0056] Im Folgenden ist die Erfindung anhand von Beispielen noch weiter erläutert.

[0057] Durch Schmelzen unter Atmosphärendruck wurden Blöcke erstellt, deren chemische Zusammensetzungen den Legierungen 1 bis 5 sowie 7 in Tabelle 1 entsprechen. Ein Gusstück aus Legierung 6 in Tabelle 1 wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 16 bar Druck umgeschmolzen und aufgestickt. Die porenfreien Blöcke wurden anschließend bei 1200 °C homogenisiert und bei 910 °C mit einem Verformungsgrad von 75 % warmverformt [Verformungsgrad = ((Ausgangsquerschnitt - Endquerschnitt) / Ausgangsquerschnitt) * 100]. Danach folgte eine Lösungsglühbehandlung zwischen 1000 °C und 1100 °C. Anschließend wurden die zu Halbzeug verformten Blöcke mit Wasser auf Umgebungstemperatur abgeschreckt und schließlich bei Temperatur von 380 °C bis 420 °C einem zweiten Verformungsschritt unterworfen, wobei ein Verformungsgrad 13 % bis 17 % betrug. Die so erstellten Gegenstände wurden untersucht bzw. zu Bohrstangen weiterverarbeitet.

[0058] Legierungen A, B, C, D und E, deren Zusammensetzungen ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich sind, stellen am Markt erhältliche Produkte dar.

[0059] Gegenstände aus diesen Legierungen wurden zu Vergleichszwecken ebenfalls untersucht bzw. bearbeitet.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzungen von Vergleichslegierungen A bis E und erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 (Angaben in Gew.-%)

Legierung	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W	Cu	Co	Ti	Al	Nb	B	Fe	N
A	0,03	0,5	19,8	<0,05	<0,015	13,5	0,5	1,1	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,30
B	0,05	0,3	19,9	<0,05	<0,015	18,2	0,3	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,60
C	0,04	0,2	23,6	<0,05	<0,015	21,4	0,3	1,6	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,87
D	0,01	0,3	2,7	<0,05	<0,015	27,3	3,2	29,4	0,1	0,1	0,6	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,29
E	0,01	<0,05	0,1	<0,005	<0,001	20,6	3,1	Rest	0,02	<0,05	1,8	<0,05	2,1	0,2	0,3	0,003	27,8	<0,01
1	0,04	0,2	19,8	<0,035	<0,015	18,8	1,94	3,9	0,07	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,62
2	0,04	0,2	21,4	<0,035	<0,015	18,5	2,13	5,8	0,10	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,60
3	0,04	0,2	23,3	<0,035	<0,015	20,7	2,03	4,5	0,05	0,1	0,2	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Res	0,88
4	0,03	0,2	24,4	<0,035	<0,015	21,0	3,15	6,5	0,10	0,1	0,3	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,86
5	0,04	0,2	25,2	<0,035	0,0020	20,9	4,11	9,3	0,03	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,78
6	0,15	0,5	19,3	<0,035	<0,015	18,2	2,05	2,7	0,01	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,01	0,1	<0,005	Rest	0,77
7	0,34	0,1	22,1	<0,035	<0,015	17,4	2,5	4,0	0,02	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,01	<0,1	<0,005	Rest	0,62

[0060] Die in Tabelle 1 angeführten Legierungen wurden hinsichtlich Lochfraßkorrosionsbeständigkeit und Spannungsrisskorrosion untersucht. Die Bestimmung der Lochfraßkorrosionsbeständigkeit erfolgte durch Messung des Lochkorrosionspotentials gegenüber einer Standard-Wasserstoffelektrode nach ASTM G 61. Die Spannungsrisskorrosion (SCC) wurde durch Ermittlung des Wertes der SCC-Grenzspannung nach ASTM G 36 bestimmt. Der Wert der SCC-Grenzspannung steht für jene außen angelegte maximale Prüfspannung, welche eine Prüfprobe mehr als 720 Stunden in bei 155 °C siedender 45%-MgCl₂-Lösung erträgt.

[0061] Untersuchungen an Gegenständen aus den in Tabelle 1 angeführten Legierungen belegen bei hohen mechanischen Kennwerten eine überragende Korrosionsbeständigkeit von erfindungsgemäßen Werkstoffen. Vor allem im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten Cr-Mn-Austeniten (Legierungen A, B und C) zeigt sich gemäß Tabelle 2 und Tabelle 3, dass erfindungsgemäße Legierungen bei guten mechanischen Eigenschaften deutlich korrosionsbeständiger sind. Dabei zeigt sich eine erhöhte Beständigkeit erfindungsgemäßer Legierungen sowohl gegen Lochfraßkorrosion als auch gegen Spannungsrisskorrosion.

[0062] Ein Lochkorrosionspotential E_{pit} bzw. eine SCC-Grenzspannung kann sogar Werte entsprechend jenen von hochlegierten Cr-Ni-Mo-Stählen und Nickelbasislegierungen erreichen, wobei gleichzeitig, wie die Tabellen 4 und 5 belegen, bessere Festigkeitseigenschaften gegeben sind. Besonders günstig ist dabei mit Bezug auf eine SCC-Grenzspannung, wenn ein Summengehalt von Molybdän und Nickel 4,7 Gew.-% oder mehr, insbesondere mehr als 6 Gew.-%, beträgt.

EP 1 538 232 B1

Tabelle 2: Lochkorrosionspotential E_{pit} (bezogen jeweils auf eine Standard-Wasserstoffelektrode) von Vergleichslegierungen A bis E und erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7

Legierung	PREN-Wert*	Lochkorrosionspotential E_{pit}	
		Test A (25 °C, 80000 ppm Cl ⁻)	Test B (60°C, synthetisches Meerwasser)
A	20,0	< 0	< 0
B	28,8	164	< 0
C	36,3	527	49
D	42,5	kein Lochfraß	1142
E	30,8	kein Lochfraß	733
1	35,1	558	65
2	35,0	563	77
3	41,3	kein Lochfraß	671
4	45,3	kein Lochfraß	1091
5	46,9	kein Lochfraß	1188
6	37,3	kein Lochfraß	645
* PREN = <u>p</u> itting <u>r</u> esistance <u>e</u> quivalent <u>n</u> umber (PREN = Gew.-%Cr + 3,3* Gew.-%Mo + 16* Gew.-%N)			

Tabelle 3: Spannungsrisskorrosion(SCC) - Grenzspannung in Magnesiumchlorid (lösungsgeglühter und kaltverformter Zustand der Legierungen)

Legierung	Mo-Gehalt [Gew: %]	Ni-Gehalt [Gew. %]	$\Sigma(\%Ni + \%Mo)$ [Gew. %]	SCC- Grenzspannung [MPa]
A	0,5	1,1	1,6	250
B	0,3	1,0	1,3	325
C	0,3	1,6	1,9	375
D	3,2	29,4	32,6	550
E	3,1	Rest	47,1	850
1	1,94	3,9	5,8	450
2	2,13	5,8	7,9	475
3	2,03	4,5	6,5	500
4	3,15	6,5	9,7	525
5	4,11	9,3	13,4	550
6	2,05	2,7	4,7	450

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften und Korngröße von Vergleichslegierungen A bis E und erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 im lösungsgeglühten Zustand

Legierung	Mechanische Eigenschaften				ASTM- Korngröße
	0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A_5 [%]	Kerbschlagarbeit A_v [J]	
A	405	725	55	305	3-6
B	515	845	52	350	
C	599	942	48	325	
D	445	790	63	390	
E	310	672	75	335	
1	507	843	50	289	4-5
2	497	829	50	293	
3	598	944	51	303	
4	571	928	53	301	
5	564	903	54	295	
6	582	930	52	355	

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von Vergleichslegierungen A bis E und erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 im lösungsgeglühten und kaltverformten Zustand

Legierung	Mechanische Eigenschaften				Kaltverformungsgrad [%]
	0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A_5 [%]	Kerbschlagarbeit A_v [J]	
A	825	915	30	225	10-30
B	1015	1120	25	190	
C	1120	1229	23	145	
D	982	1089	21	210	20-30
E	1015	1190	23	70	nicht bestimmt
1	1021	1128	24	195	13- 17
2	996	1097	24	183	
3	1117	1230	22	147	
4	1103	1215	22	152	
5	1077	1192	23	156	
6	1112	1226	22	165	

[0063] Weitere Erprobungen zeigten, dass Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 eine relative magnetische Permeabilität von $\mu_r < 1.005$ und bei Raumtemperatur Dauerwechselfestigkeiten von zumindest 400 MPa bei 10^7 Lastwechsel aufweisen.

[0064] Bei einer spanabhebenden Bearbeitung von stangenförmigem Material aus Legierung C sowie Material aus der Legierungen 3 und 4 im Rahmen einer Herstellung von Bohrstangen konnten Wendeschneidplatten bei Bearbeitung der Legierungen 3 und 4 um 12 % länger eingesetzt werden als bei Bearbeitung von Stangen aus Legierung C. Somit können Bohrstangen, welche hohe mechanische Kennwerte und eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweisen, mit geringerem Werkzeugverschleiß erzeugt werden.

[0065] Durch die Kombination aus höchster Festigkeit mit guter Zähigkeit und besten Korrosionseigenschaften eignet sich eine erfindungsgemäße Legierung optimal auch als Werkstoff für Befestigungs- oder Verbindungselemente, wie Schrauben, Nägel, Bolzen oder dergleichen Komponenten, wenn diese hohen mechanischen Belastungen sowie aggressiven Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind.

[0066] Ein weiteres Anwendungsfeld, in dem Legierungen gemäß der Erfindung mit Vorteil Verwendung finden, liegt im Bereich korrosions- und verschleißbeanspruchter Teile wie Prallbleche oder Teilen, die hohen Belastungsgeschwindigkeiten ausgesetzt sind. In diesen Einsatzgebieten können Komponenten aus erfindungsgemäßen Legierungen auf Grund ihrer Eigenschaftskombination geringsten Materialverschleiß und damit eine maximale Lebensdauer erzielen.

Patentansprüche

1. Austenitische, im Wesentlichen ferritfreie Stahllegierung enthaltend (in Gew.-%)
 - bis 0.15 % Kohlenstoff
 - bis 0.75 % Silicium
 - mehr als 19.0 % bis 30.0 % Mangan
 - mehr als 17.0 % bis 24.0 % Chrom
 - mehr als 1.90 % bis 5.5 % Molybdän
 - bis 2.0 % Wolfram
 - 2.50 % bis 15.0 % Nickel
 - bis 5.0 % Cobalt
 - 0.60% bis 1.05 % Stickstoff
 - bis 0.005 % Bor
 - bis 0.30 % Schwefel
 - weniger als 0.5 % Kupfer
 - weniger als 0.05 % Aluminium
 - weniger als 0.035 % Phosphor,
 - sowie wahlweise ein oder mehrere Element(e) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vanadium, Niob und Titan, wobei die Summenkonzentration der gewählten Elemente maximal 0.85 Gew.-% beträgt,
 - Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen.
2. Stahllegierung nach Anspruch 1, enthaltend (in Gew.-%) zumindest 2.65 %, vorzugsweise zumindest 3.6 %, insbesondere 3.8 % bis 9.8 %, Nickel.
3. Stahllegierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend (in Gew.-%) weniger als 0.2 % Cobalt.
4. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend (in Gew.-%) 2.05 % bis 5.0 %, vorzugsweise 2.5 % bis 4.5 %, Molybdän.
5. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend (in Gew.-%) mehr als 20.0 % bis 25.5 % Mangan.
6. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend (in Gew.-%) 19.0 % bis 23.5 %, vorzugsweise 20.0 % bis 23.0 %, Chrom.
7. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend (in Gew.-%) 0.15 % bis 0.30 % Silicium.
8. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend (in Gew.-%) 0.01 % bis 0.06 % Kohlenstoff.
9. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend (in Gew.-%) bis 0.95 %, vorzugsweise bis 0.90 % Stickstoff.
10. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Stickstoff zu Kohlenstoff größer als 15 ist.
11. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend (in Gew.-%) 0.04 % bis 0.35 % Kupfer.
12. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend (in Gew.-%) 0.0005 % bis 0.004 % Bor.

EP 1 538 232 B1

13. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 mit der Maßgabe, dass der Nickelgehalt gleich oder größer als der Molybdängehalt ist.
- 5 14. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Nickelgehalt mehr als das 1.3-fache, vorzugsweise mehr als das 1.5-fache, des Molybdängehaltes beträgt.
- 10 15. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, welche zumindest zwei Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Vanadium
Niob
Titan,
enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Elemente in Summe mehr als 0.08 Gew.-% und weniger als 0.45 Gew.-% beträgt.
- 15 16. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, enthaltend (in Gew.-%) maximal 0.015 % Schwefel.
17. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, enthaltend (in Gew.-%) maximal 0.02 % Phosphor.
- 20 18. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, enthaltend Molybdän und Wolfram, wobei der Summengehalt X (in Gew.-%) berechnet nach
$$X = (\% \text{Molybdän}) + 0.5 \cdot (\% \text{Wolfram})$$
 größer als 2 und kleiner als 5.5 ist.
- 25 19. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, mit einer Dauerwechselfestigkeit bei Raumtemperatur von größer als 400 MPa bei 10^7 Lastwechsel.
- 30 20. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, welche im Wesentlichen frei von stickstoffhaltigen und/oder karbidischen Ausscheidungen vorliegt.
- 35 21. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, welche bei einer Temperatur von mehr als 750 °C warmverformt, danach wahlweise lösungsgeglüht und anschließend bei einer Temperatur unterhalb der Rekristallisationstemperatur, vorzugsweise unterhalb von 600 °C, insbesondere im Temperaturbereich von 300 °C bis 550 °C, verformt ist.
22. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, welche in Form einer Komponente für die Ölfeldtechnik, insbesondere in Form eines Bohrstrangteils, vorliegt.
- 40 23. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 21 als Werkstoff für Komponenten für die Ölfeldtechnik.
24. Verwendung einer Stahllegierung nach Anspruch 23, wobei die Komponente ein Bohrstrangteil ist.
- 45 25. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 21 für auf Zug und Druck beanspruchte Bauteile, welche mit korrosiven Medien, insbesondere einer korrosiven Flüssigkeit wie salzhaltiges Wasser, in Kontakt kommen.
- 50 26. Verfahren zur Herstellung von austenitischen, im Wesentlichen ferritfreien Komponenten, insbesondere Bohrstrangen, für die Ölfeldtechnik, wobei zuerst ein Gussstück enthaltend (in Gew.-%)
bis 0.15 % Kohlenstoff
bis 0.75 % Silicium
mehr als 19.0 % bis 30.0 % Mangan
mehr als 17.0 % bis 24.0 % Chrom
mehr als 1.90 % bis 5.5 % Molybdän
bis 2.0 % Wolfram
2.50 % bis 15.0 % Nickel
bis 5.0 % Cobalt
55 0.60 % bis 1.05 % Stickstoff
bis 0.005 % Bor
bis 0.30 % Schwefel
weniger als 0.5 % Kupfer

weniger als 0.05 % Aluminium
 weniger als 0.035 % Phosphor,
 sowie wahlweise ein oder mehrere Element(e) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vanadium, Niob und Titan, wobei die Summenkonzentration der gewählten Elemente maximal 0.85 Gew.-% beträgt,
 Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen
 erstellt wird,
 worauf das Gussstück bei einer Temperatur von mehr als 750°C in mehreren Warmverformungsteilschritten zu einem Halbzeug verformt wird, wobei wahlweise vor dem ersten Teilschritt oder zwischen den Teilschritten ein Homogenisieren des Halbzeuges bei einer Temperatur von mehr als 1150 °C erfolgt, worauf nach dem letzten Warmverformungsteilschritt und einem darauf wahlweise durchgeführten Lösungsglühen des Halbzeuges bei einer Temperatur von mehr als 900 °C das Halbzeug einer verstärkten Abkühlung unterworfen wird und in einem weiteren Verformungsschritt bei einer Temperatur unterhalb der Rekristallisationstemperatur, insbesondere unter 600 °C, verformt wird, wonach aus dem Halbzeug durch spanabhebende Bearbeitung eine Komponente gefertigt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei der Verformungsschritt nach einer verstärkten Abkühlung bei einer Temperatur des Halbzeuges von über 350°C durchgeführt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, wobei das Halbzeug eine Stange ist und diese im zweiten Verformungsschritt mit einem Verformungsgrad von 10 % bis 20 % verformt wird.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, wobei das erstellte Gussstück mittels Elektroschlack-Umschmelz-Verfahren umgeschmolzen wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, wobei die spanabhebende Bearbeitung ein Drehen und/oder Schälen umfasst.

Claims

1. Austenitic, substantially ferrite-free steel alloy comprising (in % by weight)
 up to 0.15% of carbon
 up to 0.75% of silicon
 more than 19.0% to 30.0% of manganese
 more than 17.0% to 24.0% of chromium
 more than 1.90% to 5.5% of molybdenum
 up to 2.0% of tungsten
 2.50% to 15.0% of nickel
 up to 5.0% of cobalt
 0.60% to 1.05% of nitrogen
 up to 0.005% of boron
 up to 0.30% of sulphur
 less than 0.5% of copper
 less than about 0.05% of aluminium
 less than 0.035% of phosphorus,
 and optionally one or more element(s) selected from the group consisting of vanadium, niobium and titanium, the total concentration of the selected elements being not more than 0.85% by weight,
 remainder iron and production-related impurities.

2. Steel alloy according to Claim 1, comprising (in % by weight) at least 2.65%, preferably at least 3.6%, in particular 3.8% to 9.8%, of nickel.

3. Steel alloy according to Claim 1 or 2, comprising (in % by weight) less than 0.2% of cobalt.

4. Steel alloy according to one of Claims 1 to 3, comprising (in % by weight) 2.05% to 5.0%, preferably 2.5% to 4.5%, of molybdenum.

5. Steel alloy according to one of Claims 1 to 4, comprising (in % by weight) more than 20.0% to 25.5% of manganese.

EP 1 538 232 B1

- 5
6. Steel alloy according to one of Claims 1 to 5, comprising (in % by weight) 19.0% to 23.5%, preferably 20.0% to 23.0%, of chromium.
7. Steel alloy according to one of Claims 1 to 6, comprising (in % by weight) 0.15% to 0.30% of silicon.
8. Steel alloy according to one of Claims 1 to 7, comprising (in % by weight) 0.01% to 0.06% of carbon.
- 10
9. Steel alloy according to one of Claims 1 to 8, comprising (in % by weight) up to 0.95%, preferably up to 0.90%, of nitrogen.
10. Steel alloy according to one of Claims 1 to 9, where the ratio of the proportions by weight of nitrogen to carbon is greater than 15.
- 15
11. Steel alloy according to one of Claims 1 to 10, comprising (in % by weight) 0.04% to 0.35% of copper.
12. Steel alloy according to one of Claims 1 to 11, comprising (in % by weight) 0.0005% to 0.004% of boron.
- 20
13. Steel alloy according to one of Claims 1 to 12, with the proviso that the nickel content is equal to or greater than the molybdenum content.
- 25
14. Steel alloy according to one of Claims 1 to 13, where the nickel content is more than 1.3 times, preferably more than 1.5 times, the molybdenum content.
15. Steel alloy according to one of Claims 1 to 14, comprising at least two elements selected from the group consisting of vanadium
niobium
titanium,
where the total proportion by weight of these elements is more than 0.08% by weight and less than 0.45% by weight.
- 30
16. Steel alloy according to one of Claims 1 to 15, comprising (in % by weight) not more than 0.015% of sulphur.
17. Steel alloy according to one of Claims 1 to 16, comprising (in % by weight) not more than 0.02% of phosphorus.
- 35
18. Steel alloy according to one of Claims 1 to 17, comprising molybdenum and tungsten, where the total content X (in % by weight) calculated according to
$$X = (\% \text{ molybdenum}) + 0.5 \cdot (\% \text{ tungsten})$$
is greater than 2 and less than 5.5.
- 40
19. Steel alloy according to one of Claims 1 to 18, having a fatigue limit under reversed stresses at room temperature of greater than 400 MPa at 10^7 loadings.
- 45
20. Steel alloy according to one of Claims 1 to 19, which is substantially free of nitrogen-containing and/or carbide precipitates.
21. Steel alloy according to one of Claims 1 to 20, which is hot-formed at a temperature of more than 750°C, thereafter optionally solution-annealed and subsequently formed at a temperature below the recrystallisation temperature, preferably below 600°C, in particular in the temperature range from 300°C to 550°C.
- 50
22. Steel alloy according to one of Claims 1 to 21, which is in the form of a component for oilfield technology, in particular in the form of a drilling string part.
- 55
23. Use of a steel alloy according to one of Claims 1 to 21 as a material for components for oilfield technology.
24. Use of a steel alloy according to Claim 23, where the component is a drill string part.
25. Use of a steel alloy according to one of Claims 1 to 21 for components subjected to tensile and compressive stress which come into contact with corrosive media, in particular a corrosive liquid, such as saline water.
26. Process for producing austenitic, substantially ferrite-free components, in particular drill rods, for oilfield technology,

where first of all

a casting comprising (in % by weight)

up to 0.15% of carbon

up to 0.75% of silicon

more than 19.0% to 30.0% of manganese

more than 17.0% to 24.0% of chromium

more than 1.90% to 5.5% of molybdenum

up to 2.0% of tungsten

2.50% to 15.0% of nickel

up to 5.0% of cobalt

0.60% to 1.05% of nitrogen

up to 0.005% of boron

up to 0.30% of sulphur

less than 0.5% of copper

less than 0.05% of aluminium

less than 0.035% of phosphorus,

and optionally one or more element(s) selected from the group consisting of vanadium, niobium and titanium, the total concentration of the selected elements being not more than 0.85% by weight,

remainder iron and production-related impurities,

is produced,

whereupon the casting is formed at a temperature of more than 750°C into a semi-finished product in two or more hot-forming partial steps, in which optionally before the first partial step or between the partial steps a homogenisation of the semi-finished product is carried out at a temperature of more than 1150°C, whereupon after the last hot-forming partial step and a solution-annealing, optionally carried out thereafter, of the semi-finished product at a temperature of more than 900°C the semi-finished product is subjected to intensified cooling and in a further forming step formed at a temperature below the recrystallisation temperature, in particular below 600°C, after which a component is produced from the semi-finished product by machining.

27. Process according to Claim 26, where the forming step is carried out after intensified cooling at a temperature of the semi-finished product of over 350°C.

28. Process according to Claim 26 or 27, where the semi-finished product is a rod and the latter is formed in the second forming step with a degree of deformation of 10% to 20%.

29. Process according to one of Claims 26 to 28, where the casting produced is remelted by means of electroslag remelting.

30. Process according to one of Claims 26 to 29, where the machining comprises turning and/or peeling.

Revendications

1. Acier austénitique sensiblement exempt de ferrite contenant (en pourcentages pondéraux)

jusqu'à 0,15 % de carbone

jusqu'à 0,75 % de silicium

plus de 19,0 % et jusqu'à 30,0 % de manganèse

plus de 17,0 % et jusqu'à 24,0 % de chrome

plus de 1,90 % et jusqu'à 5,5 % de molybdène

jusqu'à 2,0 % de tungstène

de 2,50 % à 15,0% de nickel

jusqu'à 5,0 % de cobalt

de 0,60 % à 1,05 % d'azote

jusqu'à 0,005 % de bore

jusqu'à 0,30 % de soufre

moins de 0,5 % de cuivre

moins de 0,05 % d'aluminium

moins de 0,035 % de phosphore,

EP 1 538 232 B1

ainsi qu'à titre facultatif, un ou plusieurs élément(s) sélectionnés dans le groupe composé du vanadium, du niobium et du titane, le pourcentage pondéral cumulé des éléments sélectionnés étant inférieur ou égal à 0,85 %, et, pour le reste du fer, et des impuretés liées à l'élaboration.

- 5 2. Acier selon la revendication 1, contenant (en pourcentages pondéraux) au moins 2,65 %, de préférence au moins 3,6 %, en particulier de 3,8 % à 9,8 % de nickel.
3. Acier selon la revendication 1 ou la revendication 2, contenant (en pourcentages pondéraux) moins de 0,2 % de cobalt.
- 10 4. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, contenant (en pourcentages pondéraux) 2,05 % à 5,0 %, de préférence 2,5 % à 4,5 % de molybdène.
- 15 5. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, contenant (en pourcentages pondéraux) plus de 20,0 % et jusqu'à 25,5 % de manganèse.
6. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant (en pourcentages pondéraux) 19,0 % à 23,5 %, de préférence 20,0 % à 23,0 % de chrome.
- 20 7. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,15 % à 0,30 % de silicium.
8. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,01 % à 0,06 % de carbone.
- 25 9. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, contenant (en pourcentages pondéraux) jusqu'à 0,95 %, de préférence jusqu'à 0,90 % d'azote.
- 30 10. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport du pourcentage pondéral de l'azote sur celui du carbone est supérieur à 15.
11. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,04 % à 0,35 % de cuivre.
- 35 12. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,0005 % à 0,004 % de bore.
13. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la teneur en nickel est supérieure ou égale à la teneur en molybdène.
- 40 14. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la teneur en nickel est supérieure à 1,3 fois, de préférence supérieure à 1,5 fois la teneur en molybdène.
- 45 15. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, contenant au moins deux éléments sélectionnés dans le groupe composé des éléments
vanadium,
niobium,
titane,
le pourcentage pondéral cumulé de ces éléments étant supérieur à 0,08 % et inférieur à 0,45 %.
- 50 16. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,015 % de soufre maximum.
- 55 17. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, contenant (en pourcentages pondéraux) 0,02 % de phosphore maximum.
18. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, contenant du molybdène et du tungstène, le pourcentage pondéral cumulé X calculé selon la formule $X = (\% \text{ de molybdène}) + 0,5 * (\% \text{ de tungstène})$ étant supérieur à 2 et

inférieur à 5,5.

19. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, avec une limite d'endurance à température ambiante supérieure à 400 MPa à 10^7 cycles.

20. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, sensiblement exempt de précipités azotés et ou carbures.

21. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, déformé à chaud à une température supérieure à 750 °C, puis éventuellement soumis à un recuit de mise en solution, avant d'être déformé à une température inférieure à la température de recristallisation, de préférence inférieure à 600 °C, en particulier dans une plage de température comprise entre 300 °C et 550 °C.

22. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, sous la forme d'un composant d'équipement d'exploitation pétrolière, notamment sous la forme d'un composant de train de tiges de forage.

23. Utilisation d'un acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme matériau pour composant d'équipement d'exploitation pétrolière.

24. Utilisation d'un acier selon la revendication 23, le composant consistant en un élément de train de tiges de forage.

25. Utilisation d'un acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 pour des composants sollicités en traction et en pression et exposés à des milieux corrosifs, notamment un liquide corrosif comme l'eau de mer.

26. Procédé de fabrication de composants austénitiques sensiblement exempts de ferrite, notamment des trains de tiges de forage pour l'exploitation pétrolière, dans lequel il est tout d'abord réalisé une pièce coulée contenant (en pourcentages pondéraux)
 jusqu'à 0,15 % de carbone
 jusqu'à 0,75 % de silicium
 plus de 19,0 % et jusqu'à 30,0 % de manganèse
 plus de 17,0 % et jusqu'à 24,0 % de chrome
 plus de 1,90 % et jusqu'à 5,5 % de molybdène
 jusqu'à 2,0 % de tungstène
 de 2,50 % à 15,0 % de nickel
 jusqu'à 5,0 % de cobalt
 de 0,60 % à 1,05 % d'azote
 jusqu'à 0,005 % de bore
 jusqu'à 0,30 % de soufre
 moins de 0,5 % de cuivre
 moins de 0,05 % d'aluminium
 moins de 0,035 % de phosphore,
 ainsi qu' à titre facultatif, un ou plusieurs élément(s) sélectionnés dans le groupe composé du vanadium, du niobium et du titane, le pourcentage pondéral cumulé des éléments sélectionnés étant inférieur ou égal à 0,85 %, et, pour le reste, du fer et des impuretés liées à l'élaboration.

après quoi la pièce coulée est déformée à une température supérieure à 750 °C lors de plusieurs étapes partielles de déformation à chaud pour obtenir un produit semi-fini, ledit produit semi-fini étant soumis à un traitement d'homogénéisation à une température supérieure à 1150 °C soit avant la première étape partielle, soit entre les étapes partielles, à la suite de quoi après la dernière étape partielle de déformation à chaud, éventuellement suivie d'un recuit de mise en solution du produit semi-fini à une température supérieure à 900 °C, le produit semi-fini est soumis à une trempe, puis est déformé lors d'une autre étape de déformation à une température inférieure à la température de recristallisation, notamment inférieure à 600 °C, après quoi un composant est réalisé à partir du produit semi-fini par usinage avec enlèvement de matière.

27. Procédé selon la revendication 26 dans lequel l'étape de déformation est effectuée, après trempe, à une température de produit semi-fini supérieure à 350 °C.

28. Procédé selon la revendication 26 ou la revendication 27, dans lequel le produit semi-fini est une barre et est déformé lors d'une deuxième étape de déformation avec un taux de déformation compris entre 10 et 20 %.

EP 1 538 232 B1

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans lequel la pièce coulée obtenue est affinée selon le procédé de refusion sous laitier électroconducteur.
- 5 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, dans lequel l'usinage par enlèvement de matière comprend le tournage et/ou écoupage.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55