

(19)



(11)

EP 3 105 358 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.06.2018 Patentblatt 2018/24

(21) Anmeldenummer: **15716712.3**

(22) Anmeldetag: **10.02.2015**

(51) Int Cl.:

C21D 6/00 (2006.01)	C21D 8/00 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)	C21D 8/10 (2006.01)
C21D 9/00 (2006.01)	C21D 9/08 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)	C21D 9/52 (2006.01)
C21D 1/26 (2006.01)	C22C 1/02 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)	C22C 38/08 (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)	C22C 38/20 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01)	C22C 38/40 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)	C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)	C22C 38/54 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2015/000053

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/120832 (20.08.2015 Gazette 2015/33)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER TITANFREIEN LEGIERUNG**

PROCESS OF PRODUCING A TITANIUM-FREE ALLOY

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UN ALLIAGE DÉPOURVU DE TITANE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **13.02.2014 DE 102014002402**
28.02.2014 DE 102014002693

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.2016 Patentblatt 2016/51

(73) Patentinhaber: **VDM Metals International GmbH**
58791 Werdohl (DE)

(72) Erfinder:

- **ROSENBERG, Julia**
44139 Dortmund (DE)
- **KLÖWER, Jutta**
40547 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 1 471 158	EP-A1- 2 163 655
DE-A1-102007 005 605	GB-A- 2 123 031

EP 3 105 358 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer titanfreien Legierung mit hoher Lochfraß- und Spaltkorrosionsbeständigkeit sowie hoher Streckgrenze und Festigkeit im kaltverfestigten Zustand.

[0002] Der hochkorrosionsbeständige Werkstoff Alloy 825 wird schwerpunktmäßig in der chemischen Industrie und in der Offshore-Technik eingesetzt. Er wird unter der Werkstoffnummer 2.4858 vertrieben und hat folgende chemische Zusammensetzung: C $\leq$ 0,025 %, S $\leq$ 0,015 %, Cr 19,5 - 23,5 %, Ni 28 - 46 %, Mn $\leq$ 1 %, Si $\leq$ 0,5 %, Mo 2,5 - 3,5 %, Ti 0,6 - 1,2 %, Cu 1,5 - 3 %, Al $\leq$ 0,2 %, Co $\leq$ 1 %, Fe Rest.

[0003] Für neue Anwendungen in der Öl- und Gas-Industrie sind die Lochfraß- und Spaltkorrosionsbeständigkeit (Problem 1) sowie die Streckgrenze und Festigkeit (Problem 2) zu gering.

[0004] Im Hinblick auf den geringen Chrom- und Molybdängehalt weist Alloy 825 nur eine vergleichsweise geringe Wirksumme auf (PRE = 1 x % Cr + 3,3 x % Mo). Unter der Wirksumme PRE versteht der Fachmann Pitting Resistance Equivalent.

[0005] Bei der Legierung Alloy 825 handelt es sich um einen titanstabilisierten Werkstoff. Titan kann jedoch zu Problemen, insbesondere beim Strangguss führen, da es mit dem SiO₂ des Gießpulvers reagiert (Problem 3). Wünschenswert wäre ein Vermeiden des Elements Titan, was allerdings zu einer signifikanten Erhöhung der Kantenrissneigung führt.

[0006] Die JP 61288041 A1 betrifft eine Legierung folgender Zusammensetzung: C < 0,045 %, S < 0,03 %, N 0,005 - 0,2 %, Cr 14 - 26 %, Mn < 1 %, Si < 1 %, Mo < 8 %, Cu < 2 %, Fe < 25 %, Al < 2 %, B 0,001 - 0,1 %, Mg 0,005 - 0,5 %, Rest Ni. Der Gehalt an Nb wird durch eine Formel generiert. Darüber hinaus kann mindestens eines der Elemente Ti, Al, Zr, W, Ta, V, Hf in Gehalten $\leq$ 2 enthalten sein.

[0007] Die US 2,777,766 offenbart eine Legierung folgender Zusammensetzung: C < 0,25 %, Cr 18 - 25 %, Ni 35 - 50 %, Mo 2 - 12 %, Nb 0,1 - 5 %, Cu bis 2,5 %, W bis 5 %, Fe Rest (min. 15 %).

[0008] Der GB 2123031 A ist eine austenitische hochnickelhaltige Legierung folgender Zusammensetzung zu entnehmen: $\leq$ 0,05 % C, $\leq$ 0,04 % N, $\leq$ 1,0 % Si, $\leq$ 1,0 % Mn, 35 - 45 % Ni, 20 - 30 % Cr, 4 - 7 % Mo, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, wobei Cr + 3 Mo mindestens 40 % beträgt.

[0009] In der EP 1471158 A1 wird ein austenitischer rostfreier Stahl beschrieben, der folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) aufweist: > 0,05 - 0,15 % C, $\leq$ 2 % Si, 0,1 - 3 % Mn, $\leq$ 0,04 % P, $\leq$ 0,01 % S, > 20 - < 28 % Cr, > 15 - 55 % Ni, > 2 bis 6 % Cu, 0,1 - 0,8 % Nb, 0,02 - 1,5 % V, 0,001 - 0,1 % Al, > 0,05 - 0,3 % N, $\leq$ 0,006 % O, Rest Eisen und Verunreinigungen.

[0010] Die EP 2163655 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines hochlegierten Stahlrohres. Nachstehende Legierung soll durch mehrstufige Warm- und Kaltverformungsprozesse zu einem Rohr umgeformt werden: $\leq$ 0,03 % C, $\leq$ 1,0 % Si, 0,05 - 1,5 % Mn, $\leq$ 0,03 % P, $\leq$ 0,03 % S, > 22 - < 40 % Ni, 20 - 30 % Cr, > 0,01 - < 4,0 % Mo, 0 - 4 % Cu, 0,001 - 0,3 % Al, > 0,05 - < 0,3 % N, $\leq$ 0,01 % O, Rest Eisen und Verunreinigungen.

[0011] Durch die DE 10 2007 005 605 A1 ist eine Eisen-Nickel-Chrom-Silizium-Legierung folgender Zusammensetzung bekannt geworden: 34 - 42 % Ni, 18 - 26 % Cr, 1,0 - 2,5 % Si und Zugaben von 0,05 - 1,0 % Al, 0,01 - 1 % Mn, 0,01 - 0,26 % La, 0,0005 - 0,05 % Mg, 0,01 - 0,14 % C, 0,01 - 0,14 % N, max. 0,01 % S, max. 0,0005 % P, Rest Eisen und den üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer zu Alloy 825 alternativen Legierung bereitzustellen, das den vorab aufgezeigten Problemen gerecht wird, wobei die Legierung

- titanfrei ist,
- eine erhöhte Lochfraß- und Spaltkorrosionsbeständigkeit aufweist,
- eine höhere Streckgrenze im kaltverfestigten Zustand hat,
- eine zumindest gleich gute Warmumform- und Schweißbarkeit aufweist.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer titanfreien Legierung mit (in Gew.-%)

C	max. 0,02 %
S	max. 0,01 %
N	max. 0,03 %
Cr	20,0 - 23,0 %
Ni	39,0 - 44,0 %
Mn	0,4 - < 1,0 %
Si	0,1 - < 0,5 %
Mo	> 4,0 - < 7,0 %
Nb	max. 0,15 %
Cu	> 1,5 - < 2,5 %

EP 3 105 358 B1

(fortgesetzt)

Al	0,05 - < 0,3 %
Co	max. 0,5 %
B	0,001 - < 0,005 %
Mg	0,005 - < 0,015 %
V	bedarfsweise 0 - 1,0 %, insbesondere 0,2 - 0,7%
Fe	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen,

indem

- die Legierung offen im Strang- oder Blockguss erschmolzen wird,
- zur Aufhebung der durch den erhöhten Molybdängehalt verursachten Seigerungen eine Homogenisierungsglü-
hung der erzeugten Brammen/Knüppel bei 1150-1250 °C über 15 bis 25 h durchgeführt wird, wobei
- die Homogenisierungsglühung im Anschluss an eine erste Warmumformung durchgeführt wird.

[0013] Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Legierung weist folgende Zusammensetzung (in Gew.-%)

C	max. 0,015 %
S	max. 0,005 %
N	max. 0,02 %
Cr	21,0 - < 23 %
Ni	> 39,0 - < 43,0 %
Mn	0,5 - 0,9 %
Si	0,2 - < 0,5 %
Mo	>4,5-6,5%
Nb	max. 0,15 %
Cu	> 1,6 - < 2,3 %
Al	0,06 - < 0,25 %
Co	max. 0,5 %
B	0,002 - 0,004 %
Mg	0,006 - 0,015 %
Fe	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

[0014] Der Gehalt an Chrom kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Cr	> 21,5 - < 23 %
Cr	22,0 - < 23 %

[0015] Der Nickelgehalt kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Ni	> 39,0 - < 42 %
Ni	> 39,0 - < 41 %

[0016] Der Molybdängehalt kann bedarfsweise noch wie folgt modifiziert werden:

Mo	> 5 - < 6,5 %
Mo	> 5 - < 6,2 %

[0017] Der Gehalt an Kupfer kann bedarfsweise noch wie folgt eingestellt werden:

Cu	> 1,6 - < 2,0 %
----	-----------------

EP 3 105 358 B1

[0018] Bedarfsweise kann der Legierung noch das Element V in Gehalten (in Gew.-)

V	> 0 - 1,0 %
V	0,2 - 0,7 %

5

zugesetzt werden.

[0019] Der Eisengehalt soll in der erfindungsgemäßen Legierung > 22 % sein.

10 **[0020]** Durch das Weglassen des Elements Titan entstehen - wie vorab dargelegt - beim Walzen Kantenrisse. Die Rissneigung kann durch Magnesium in der Größenordnung 50-150 ppm positiv beeinflusst werden. In der Tabelle 1 sind die dazugehörigen/untersuchten Laborschmelzen aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Element in Gew.-%	C	S	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	Al	B	Mg in ppm	Ca in ppm	Kantenrisse
Ref825	0,002	0,0048	0,006	22,25	39,41	0,8	0,3	3,27	0,8	0,01	2	R	0,14	0	-	-	nein
LB2181	0,002	0,004	0,006	22,57	39,76	0,8	0,3	3,27	0,4	0,01	2,1	R	0,12	0	-	-	gering
LB2182	0,006	0,003	0,052>	22,46	39,71	0,8	0,3	3,27	-	0,01	2	R	0,11	0	-	-	ja
LB2183	0,002	0,004	0,094>	22,65	39,61	0,8	0,3	3,28	-	0,01	1,9	R	0,1	0	-	-	ja
LB2218	0,005	0,0031	0,048>	22,50	39,59	0,8	0,3	3,27	-	0,01	2	R	0,12	0,01	100	-	nein
LB2219	0,005	0,0021	0,043>	22,71	39,99	0,8	0,3	4,00>	-	0,01	2	R	0,10	0,01	100	-	nein
LB2220	0,004	0,00202	0,042>	22,56	39,84	0,8	0,33	4,93>	-	0,01	2	R	0,11	0	100	-	nein
LB2221	0,004	0,0022	0,038>	22,43	39,66	0,8	0,3	3,74>	-	0,01	1,9	R	0,11	0	10	-	ja
LB2222	0,003	0,0033	0,042>	22,5	39,62	0,8	0,3	3,66>	-	0,01	2	R	0,18	0	20	-	ja
LB2223	0,002	0,0036	0,041>	22,4	39,78	0,7	0,3	3,65>	-	0,01	2,00	R	0,27>	0	20	-	ja
LB2234	0,003	0,005	0,007	22,57	39,77	0,8	0,3	3,26	-	0,01	2,1	R	0,15	0	80	10	nein
LB2235	0,003	0,0034	0,006	22,56	39,67	0,8	0,3	3,28	-	0,01	2,1	R	0,12	0	150	12	nein
LB2236	0,002	0,004	0,006	22,34	39,46	0,8	0,3	3,27	-	0,01	2	R	0,11	0	30	42	gering
LB2317	0,001	0,0025	0,030	22,48	40,09	0,8	0,3	4,21	-	0,01(	2	R	0,16	0	100	5	nein
LB2318	0,002	0,0036	0,038>	22,76	39,77	0,8	0,3	5,20>	-	0,01	2,1	R	0,15	0	100	4	nein
LB2319	0,002(	0,0039	0,043>	22,93>	39,79	0,8	0,3	6,06	-	0,01	2,2	R	0,12	0	100	3	nein
LB2321	0,002	0,0051	0,040>	22,56	40,23>	0,7	0,3	6,23	-	0,01	2,1	R	0,10	0	100	4	nein

Tabelle 1: Einfluss von Desoxidationselementen auf die Kantenrisseigung beim Warmwalzen

EP 3 105 358 B1

[0021] Die Wirksumme PRE im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit des Alloy 825 liegt bei PRE 33 und ist im Vergleich zu anderen Legierungen sehr gering. In Tabelle 2 sind die Wirksummen PRE gemäß dem Stand der Technik abgebildet.

Tabelle 2: Wirksumme PRE für verschiedene dem Stand der Technik entsprechende Legierungen

Alloy	Ni	Fe	Cr	Mo	Andere	PRE
Duplex 2205	5,5	Rest	22	3	0,15 N	37
825	40	31	23	3,2		33
28	31	35	27	3,5	1,3 Cu	38
926	25	Rest	19	6	0,16 N	47

[0022] Durch Erhöhung des Molybdängehalts lässt sich diese Wirksumme und somit die Korrosionsbeständigkeit steigern. $PRE = 1 \times \% Cr + 3,3 \times \% Mo$ (Pitting Resistance Equivalent).

[0023] Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse diverser Lochfraßkorrosionsuntersuchungen. Der reduzierte Titangehalt hat keinen negativen Einfluss auf die Lochfraßkorrosionstemperatur. Der erhöhte Molybdängehalt hat positive Auswirkungen.

Tabelle 3: Kritische Lochfraßkorrosionstemperatur in 6 % $FeCl_3$ + 1 % HCL, über 72 h (ASTM G-48 Methode C).

	T in °C	Ni	Cr	Mo	N	Ti	PRE
LB 2316	35	39,2	22,4	3,1	0,04	< 0,04	33
LB 2317	40	40,1	22,5	4,2	0,03	< 0,04	36
LB 2318	50	39,8	22,8	5,2	0,04	< 0,04	40
LB 2319	55	38,8	22,9	6,1	0,04	< 0,04	43
LB 2320	50	39	22,1	6,2	0,1	< 0,03	43
LB 2321	50	40,2	22,6	6,2	0,04	0,4	43
LB 2322	40	40	23,1	6,3	0,1	0,4	44
Alloy 825 Referenz	30	40	23	3,2	< 0,02	0,8	33

[0024] Weitere Korrosionsuntersuchungen zeigten ebenfalls eine Verbesserung der kritischen Spaltkorrosionstemperaturen im Vergleich zum Alloy 825. Diese sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Kritische Lochfraß- (CPT) und Spaltkorrosionstemperatur (CCT)

Alloy	CPT in °C	CCT in °C	Ni	Cr	Mo	V	Ti	PRE
825*	30	<5						33
PV661	40	15	40	23	3,3	< 0,002	0,8	34
PV662	50	20	40	23	5,9	< 0,002	< 0,002	42
PV663	50	20	39	23	5,8	0,4	< 0,002	42

[0025] Durch 15 und 30-% Kaltverformung kann die Streckgrenze und die Festigkeit erhöht werden. In der folgenden Tabelle sind die dazugehörigen Untersuchungsergebnisse diverser Laborlegierungen aufgeführt.

EP 3 105 358 B1

Tabelle 5: Zugversuche bei RT

Zustand	Alloy	Rp0,2	Rm	A (%)	Z (%)
Lösungsgeglüht	825 Referenz	304	646	-	51
	825 Plus (A)	389	754	39	59
		369	772	39,5	61
	825 Plus (B)	390	765	42,5	62
		383	755	40	63
15 % KV	825	670	775	22	71
		697	793	19,5	65
		685	779	23,5	69
	825 Plus (A)	903	973	14,5	51
		893	964	13,5	50
		943	987	13,5	54
	825 Plus (B)	929	974	12,5	56
		877	964	12,5	51
30 % KV		887	962	9,5	49
	825	852	923	14	63
		832	922	13,5	66
		842	920	17,5	64
	825 Plus (A)	979,0	1071,0	11,5	51,0
		970,0	1079,0	8,5	35,0
		996,0	1078,0	11,0	46,0
	825 Plus (B)	980,0	1078,0	11,5	47,0
		980,0	1071,0	11,0	48,0
		996,0	1083,0	10,5	48,0

[0026] In den nachstehenden Abbildungen 1 und 2 sind Ergebnisse von Zugversuchen, einerseits der Referenzlegierung Alloy 825 und andererseits alternativer Legierungen dargestellt.

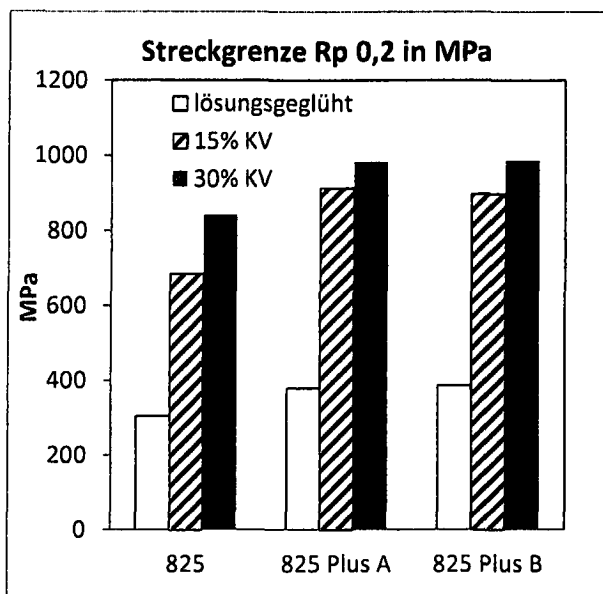


Abbildung 1

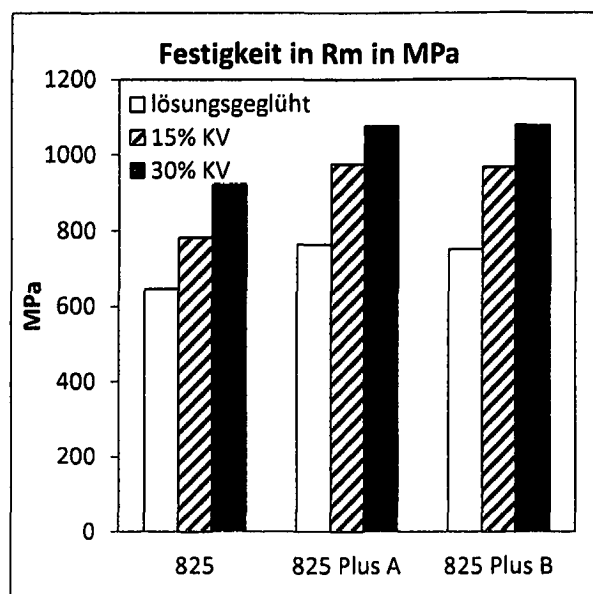


Abbildung 2

[0027] Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche bei Raumtemperatur (Mittelwerte) in Abhängigkeit vom Zustand.

[0028] Molybdän wirkt sich positiv auf die Streckgrenze und die Festigkeit aus. In den Abb. 3 und 4 wird der positive Einfluss von Molybdän verdeutlicht.

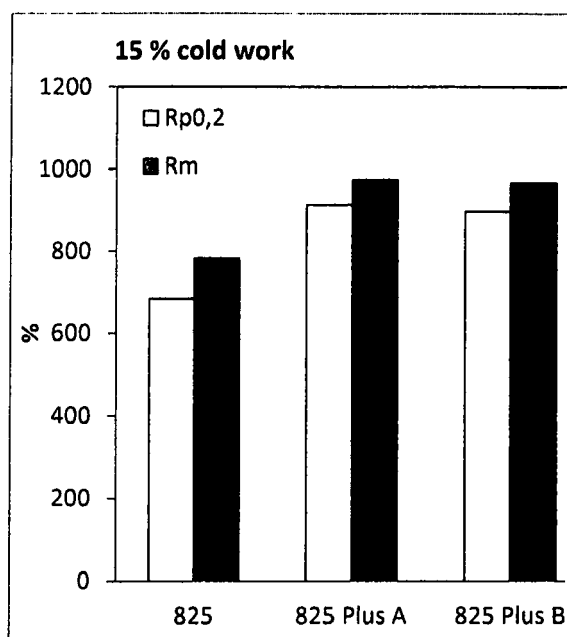


Abbildung 3

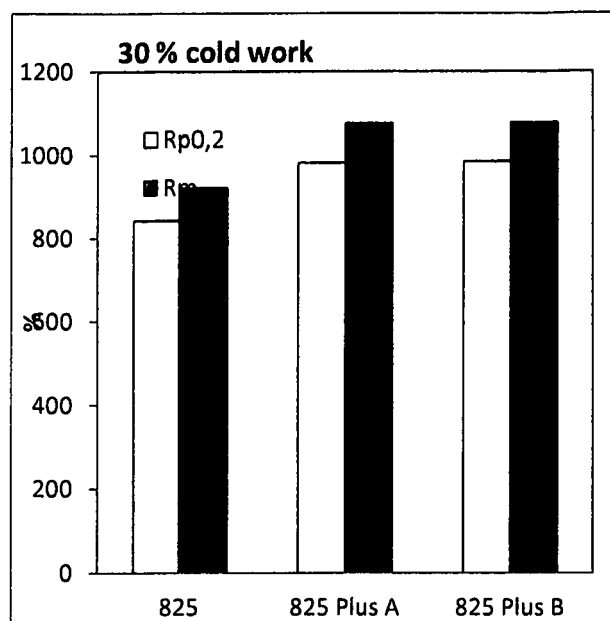
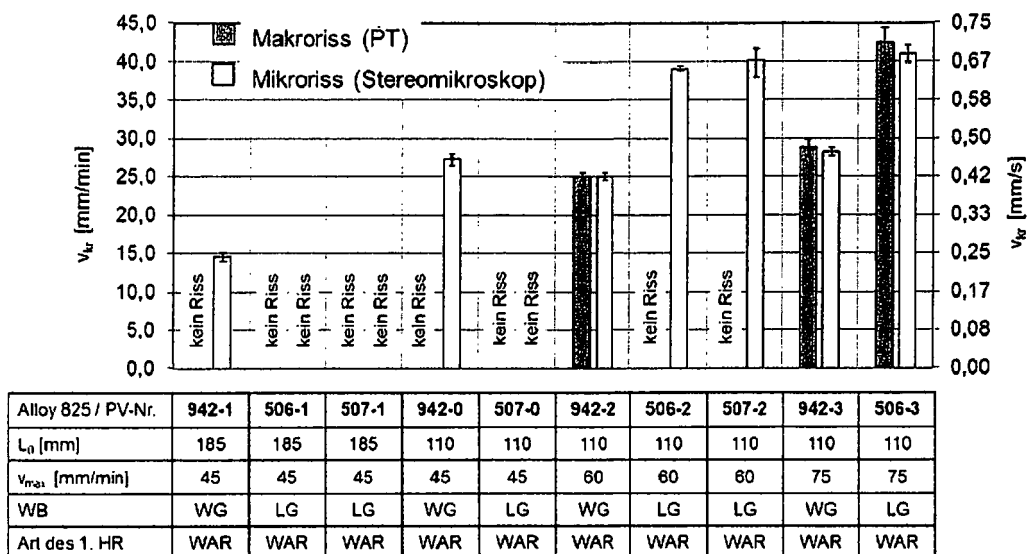


Abbildung 4

[0029] Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche bei Raumtemperatur (Mittelwerte) in Abhängigkeit vom Molybdängehalt.

[0030] Mithilfe des PVR-Tests (Programmierten-Verformungs-Riss-Test) wurde die Heißrissensibilität der Ni-Basislegierung Alloy 825 untersucht. Durch Anlegen einer linear ansteigenden Zuggeschwindigkeit während des WIG-Schweißens, wurde die kritische Zuggeschwindigkeit V_{Kr} bestimmt. In der folgenden Graphik sind die Untersuchungsergebnisse dargestellt. Je höher die Zuggeschwindigkeit und je geringer die Heißrissneigung, umso besser ist die Schweißbarkeit

des Werkstoffs. Die titanfreien, hochmolybdänhaltigen Varianten (PV 506 und PV 507) zeigten weniger Risse als die Standardlegierung (PV 942).



LG = lösungsgeglüht
WG = weichgeglüht

Abbildung 5 Kritische Verformungsgeschwindigkeiten für den 1. Heißriss (PT- und Stereomikroskopprüfung) an Alloy 825, unabhängig von der Rissart

Schmelze	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
942 (St.d. T.)	0,006	0,76	0,28	0,012	0,002	22,6 5	39,4 2	3,17	0,80
506 (erf.)	0,01	0,86	0,31	0,005	0,005	23,2	39,0	4,9	0,06
507 (erf.)	0,01	0,86	0,31	0,005	0,005	23,2	39,2	5,9	0,06

Schmelze	V	Nb	Cu	Fe	Al	Co	B	N	W
942 (St.d. T.)			1,94	R30, 5	0,14	0,11			
506 (erf.)	0,01	0,13	2,4	28,8	0,14	0,28	0,003	0,02	0,10
507 (erf.)	0,01	0,13	2,4	28,7	0,14	0,28	0,003	0,02	0,11

Tabelle 6 (chemische Zusammensetzung in Gew.-%)

[0031] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Legierung, die eine Zusammensetzung gemäß einem der gegenständlichen Ansprüche aufweist, indem

- die Legierung offen im Strang- oder Blockguss erschmolzen wird,
- zur Aufhebung der durch den erhöhten Molybdängehalt verursachten Seigerungen eine Homogenisierungsglü-
hung der erzeugten Brammen/Knüppel bei 1150-1250 °C über 15 bis 25 h durchgeführt wird, wobei
- die Homogenisierungsglühung insbesondere im Anschluss an eine erste Warmumformung durchgeführt wird.

[0032] Optional kann die Legierung auch durch ESU/VAR-Umschmelzen erzeugt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren soll zur Herstellung eines Bauteils in der Öl- und Gasindustrie eingesetzt werden.

[0033] Als Produktformen bieten sich hierbei Bleche, Bänder, Rohre (längsnahtgeschweißt und nahtlos), Stangen oder Schmiedeteile an.

[0034] Tabelle 6 stellt Alloy 825 (Standard) zwei erfindungsgemäßen Legierungen gegenüber.

Schmelze	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
PV 661 (St.d. T.)	0,006	0,75	0,28	0,003		22,9	39,9	3,32	0,79
PV 662 (erf.)	0,0066	0,75	0,26	0,003	0,0011	22,9	39,7	5,86	0,002
PV 663 (erf.)	0,0071	0,77	0,28	0,004	0,0013	22,7	39,4	5,76	< 0,002

Schmelze	V	Nb	Cu	Fe	Al	Co	B	N	Mg
PV 661 (St.d. T.)	< 0,002	0,004	1,81	29,8	0,148	0,01	0,003	0,0011	0,012
PV 662 (erf.)	< 0,002	< 0,002	1,80	28,4	0,142	0,009	0,003	0,0016	0,01
PV 663 (erf.)	0,37	0,004	1,81	28,5	0,155	0,005	0,003	0,0015	0,01

Tabelle 6 (chemische Zusammensetzung in Gew.-%)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer titanfreien Legierung mit (in Gew.-%)

C	max. 0,02 %
S	max. 0,01 %
N	max. 0,03 %
Cr	20,0 - 23,0 %
Ni	39,0 - 44,0 %
Mn	0,4 - < 1,0 %
Si	0,1 - < 0,5 %
Mo	> 4,0 - < 7,0 %
Nb	max. 0,15 %
Cu	> 1,5 - < 2,5 %
Al	0,05 - < 0,3 %
Co	max. 0,5 %
B	0,001 - < 0,005 %
Mg	0,005 - < 0,015 %
V	bedarfsweise 0 - 1,0 %, insbesondere 0,2 - 0,7 %
Fe	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, indem

a) die Legierung offen im Strang- oder Blockguss erschmolzen wird,

b) zur Aufhebung der durch den erhöhten Molybdängehalt verursachten Seigerungen eine Homogenisierungsglühung der erzeugten Brammen/Knüppel bei 1150-1250 °C über 15 bis 25 h durchgeführt wird, wobei

c) die Homogenisierungsglühung im Anschluss an eine erste Warmumformung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit (in Gew.-%)

EP 3 105 358 B1

5	C	max. 0,015 %
	S	max. 0,005 %
	N	max. 0,02 %
	Cr	21,0 - < 23 %
	Ni	> 39,0 - < 43,0 %
10	Mn	0,5 - 0,9 %
	Si	0,2 - < 0,5 %
	Mo	> 4,5--- 6,5 %
	Nb	max. 0,15 %
	Cu	> 1,6 - < 2,3 %
15	Al	0,06 - < 0,25 %
	Co	max. 0,5 %
	B	0,002 - 0,004 %
	Mg	0,006 - 0,015 %
	Fe	Rest sowie erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit (in Gew.-%)

25	Cr	> 21,5 - < 23 %
	Ni	> 39,0 - < 42 %
	Mo	> 5 - < 6,5 %
	Cu	> 1, -- < 2,2 %

30 4. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines Bauteils in der Öl- und Gasindustrie.

5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die Bauteile in den Produktionsformen Blech, Band, Rohr (längsnahtgeschweißt und nahtlos), Stangen oder als Schmiedeteil vorliegen.

35

Claims

1. A method for producing a titanium-free alloy comprising (in % by weight)

40	C	max. 0.02 %
	S	max. 0.01 %
	N	0.03%
	Cr	20.0 - 23.0%
45	Ni	39.0 - 44.0%
	Mn	0.4 - < 1.0%
	Si	0.1 - < 0.5%
	Mo	> 4.0 - < 7.0 %
50	Nb	max. 0.15%
	Cu	> 1.5 - < 0.3%
	Al	0.05 - < 0.3%
	Co	max. 0.5%
	B	0.001 - < 0.005%
55	Mg	0.005 - < 0.015%
	V	if needed, 0 - 1.0 %, especially 0.2 - 0.7%
	Fe	rest as well as elaboration-related impurities,

in that

- a) the alloy will be openly molten in strand or ingot casting,
- b) a homogenizing annealing of the produced slabs/billets will be carried out at 1150-1250°C for 15 through 25 h for removing the segregations caused by the higher molybdenum content, wherein
- c) the homogenizing annealing will be carried out after a first hot working operation.

2. A method according to claim 1, comprising (in % by weight)

C	max. 0.015 %
S	max. 0.005%
N	0.02%
Cr	21.0 - < 23%
Ni	> 39.0 - < 43.0%
Mn	0.5 - 0.9%
Si	0.2 - < 0.5%
Mo	>4.5-6.5%
Nb	max. 0.15%
Cu	> 1.6 - < 2.3%
Al	0.06 - < 0.25%
Co	max. 0.5%
B	0.002 - 0.004%
Mg	0.006 - 0.015%
Fe	rest as well as elaboration-related impurities.

3. A method according to claim 1 or 2 comprising (in % by weight)

Cr	> 21.5 - < 23%
Ni	> 39.0 - < 42%
Mo	> 5 - < 6.5%
Cu	> 1 - 2.2%.

4. A use of the method according to one of the claims 1 through 3 for manufacturing a structural element in the oil and gas industry.

5. A use according to claim 4, wherein the structural elements are present in the production forms of sheet metals, bands, tubes (longitudinally welded and seamless), rods or as forged parts.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un alliage dépourvu de titane (en % en poids)

C	max. 0,02%
S	max. 0,01%
N	max. 0,03%
Cr	20,0 - 23,0 %
Ni	39,0 - 44,0%
Mn	0,4 - < 1,0%
Si	0,1 - < 0,5%
Mo	> 4,0 - < 7,0%
Nb	max. 0,15%

EP 3 105 358 B1

(suite)

5

10

Cu	> 1,5 - < 2,5%
Al	0,05 - < 0,3%
Co	max. 0,5%
B	0,001 - < 0,005%
Mg	0,005 - < 0,015%
V	en cas de besoin 0 - 1,0%, notamment 0,2 - 0,7%
Fe	reste ainsi que des impuretés résultant de l'élaboration,

en ce qu'on

15

- a) élabore ouvertement l'alliage par coulée continue ou par coulée en lingotière,
- b) effectue un recuit d'homogénéisation des brames/billetes fabriqués à 1150-1250°C pendant 15 à 25 heures pour enlever des ségrégations causées par la teneur élevée en molybdène, dans lequel
- c) on effectue le recuit d'homogénéisation à la suite d'une première déformation à chaud.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant (en % en poids)

20

25

30

35

C	max. 0,015%
S	max. 0,005%
N	max. 0,02%
Cr	21,0 - < 23 %
Ni	> 39,0 - < 43,0%
Mn	0,5 - 0,9%
Si	0,2 - < 0,5%
Mo	> 4,5 - 6,5%
Nb	max. 0,15%
Cu	> 1,6 - < 2,3%
Al	0,06 - < 0,25%
Co	max. 0,5%
B	0,002 - 0,004%
Mg	0,006 - 0,015%
Fe	reste ainsi que des impuretés résultant de l'élaboration.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 comprenant (en % en poids)

40

45

Cr	> 21,5 - < 23%
Ni	> 39,0 - < 42%
Mo	> 5 - < 6,5%
Cu	> 1 - < 2,2%.

4. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 3 pour la fabrication d'un élément de construction dans l'industrie du pétrole et du gaz.

50

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle les éléments de construction sont présents sous forme de production de tôles, de bandes, de tubes (à soudure longitudinale et sans soudure), de tiges ou comme des pièces forgées.

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 61288041 A [0006]
- US 2777766 A [0007]
- GB 2123031 A [0008]
- EP 1471158 A1 [0009]
- EP 2163655 A1 [0010]
- DE 102007005605 A1 [0011]