

Область техники

Настоящее изобретение касается низколегированной стали для нефтегазопромысловых труб, применяемых в окружающей среде, содержащей сероводород, такой как нефтяные скважины и газовые скважины, и бесшовной стальной трубы, изготовленной из этой стали.

Уровень техники

В нефтяных и газовых скважинах обычно применяют нефтегазопромысловые трубы класса 80 ksi (предел текучести (далее ПТ): от 551 до 654 МПа), но вследствие все более глубоких нефтяных скважин требуются более прочные типы нефтегазопромысловых труб. Поэтому в последние годы увеличивается применение нефтегазопромысловых труб типа 95 ksi (ПТ: от 654 до 758 МПа) и типа 110 ksi (ПТ: от 758 до 861 МПа).

С другой стороны, неглубокие скважины со слабокоррозионной атмосферой истощились, поэтому глубокие скважины с сильнокоррозионной атмосферой, содержащей сероводород при высоком давлении 2 атм или больше, часто разрабатываются в последние годы. Нефтегазопромысловые трубы, применяемые в таком окружении, должны обладать высокой прочностью, и существует дополнительная проблема водородной хрупкости, которой называют вызываемое водородом растрескивание (НІС) и растрескивание под действием напряжений в сульфидсодержащей среде (SSP). Важнейшей задачей в производстве нефтегазопромысловых труб является, поэтому, получение высокой прочности и решение проблемы (НІС) и (SSP).

Хотя сплав с высоким содержанием Ni применяют для нефтегазопромысловых труб в окружении, содержащем сероводород при высоком давлении, требуются низколегированные нефтегазопромысловые трубы, чтобы снизить стоимость разработки скважины.

Способы предотвращения НІС и SSP в низколегированных нефтегазопромысловых трубах включают в себя способы изготовления высокочистой стали, способы превращения структуры стали в мелкие зерна и др. Заявители настоящего изобретения уже предложили способ улучшения SSP устойчивости путем ограничения размера неметаллических включений до конкретного размера (патентные документы 1 и 2). Однако считается, что обычные низколегированные нефтегазопромысловые трубы применяются только в окружении, содержащем сероводород при 1 атм или меньше.

В патентном документе 1 заявители настоящего изобретения предложили способ улучшения SSP устойчивости путем снижения количества неметаллических включений размером 20 мкм или больше по большой оси, а в патентном документе 2 предложили способ улучшать SSP устойчивость путем снижения количества нитридов размером 5 мкм или больше по большой оси. Однако результаты всех оценок, приведенные в этих патентных документах, даны для сероводородного окружения с давлением 1 атм или меньше.

Непатентный документ 1 демонстрирует, что когда сталь, содержащая В, $M_{23}C_6$ (М: Fe, Cr, Mo), имеет содержание Cr 1% или больше, то крупнозернистый карбид избирательно образуется на границе первичных аустенитных зерен, вызывая SSP типа межзеренного разрыва. Этот документ также показывает, что SSP из-за этого крупнозернистого карбида имеет место в сероводородном окружении с давлением 1 атм или меньше.

Способ ТМ0284-2003 и способ ТМ0177-2006, определенные Национальной ассоциацией инженеров по защите от коррозии (NACE), принимаются здесь в качестве способов оценки коррозии от сероводорода в низколегированных нефтегазопромысловых трубах. Данные способы оценивают НІС и SSP в кислом NaCl растворе, насыщенном сероводородом при 1 атм, и не предполагают окружения с высоким давлением сероводорода.

Хотя это не пример низколегированных нефтегазопромысловых труб, непатентный документ 2 описывает пример обычной трубопроводной стали с пределом текучести (ПТ) величиной 70 ksi, и раскрывает механизм НІС в окружении с высоким давлением сероводорода. Непатентный документ 2 указывает, что риск НІС увеличивается при давлении сероводорода от 2 до 5 атм, но что НІС не происходит с легкостью при давлении сероводорода 15 атм.

Однако низколегированные нефтегазопромысловые трубы обладают большей прочностью, чем трубопровод в непатентном документе 2. Даже хотя существует увеличенный риск НІС и SSP в подобном окружении, не проводили изучения химической композиции низколегированных нефтегазопромысловых труб, которое предполагает использование окружения с высоким давлением сероводорода. Поэтому до настоящего времени не было сделано попытки найти способ предотвращения НІС и SSP в низколегированных нефтегазопромысловых трубах в окружении с высоким давлением сероводорода.

[Патентный документ 1] - JP 2001-172739 A.

[Патентный документ 2] - JP 2001-131698 A.

[Непатентный документ 1] - M. Ueda et. Al., Proc. Int. Conf. Corrosion, 2005, Houston, 2005, Paper №. 05089.

[Непатентный документ 2] - M. Kimura et. Al., Proc. Int. Conf. Corrosion 85, Massachusetts, 1985, Paper №. 237.

Раскрытие изобретения

Проблемы, решаемые данным изобретением.

Устойчивость к SSP может быть усилена в низколегированных нефтегазопромысловых трубах, применяемых в окружении с низким давлением сероводорода, путем улучшения внутренней микроструктуры данной стали с помощью вышеописанных способов, таких как высокая очистка и измельчение зерна. Однако НИС и SSP могут предотвращаться только в ограниченной степени в низколегированных нефтегазопромысловых трубах, применяемых в еще более высоко коррозионных средах с высоким давлением сероводорода (в частности, 2 атм или больше). Существует также предел, до какой степени НИС и SSP могут предотвращаться только путем улучшения внутренней микроструктуры стали с помощью таких способов, как высокая очистка и измельчение зерна.

Авторы настоящего изобретения поэтому провели различные исследования, чтобы улучшить качество защиты от коррозионных веществ в высококоррозионных средах с высоким давлением сероводорода путем дополнительного усиления устойчивости к НИС и SSP.

Во влажных средах, содержащих сероводород, сероводород ускоряет проникновение водорода в сталь. НИС и SSP, которые представляют один тип водородной хрупкости, имеют место вследствие этого проникновения водорода. Чем больше содержание сероводорода в окружающей среде, тем больше данный эффект, вызываемый сероводородом. А именно, влияние сероводорода становится больше, когда парциальное давление сероводорода в окружающей среде становится выше, увеличивая риск НИС и SSP.

Покрытия, формирующиеся вследствие коррозии, такие как сульфид, оксид, обычно действуют как барьер для проникновения водорода. В средах, содержащих коррозионный сероводород, сульфид железа образуется в качестве продукта коррозии на поверхности стали. Однако сульфид обычно имеет низкую плотность по сравнению с оксидом. Сульфид поэтому не рассматривают в качестве достаточной защиты от проникновения водорода, а также считают причиной НИС и SSP. Однако во влажных средах, содержащих сероводород, образование сульфида железа является преобладающим, тогда как оксид железа образуется медленнее.

Авторы настоящего изобретения считали, что оптимальное содержание молибдена (Mo) и хрома (Cr) в основном материале будет давать нерастворимые оксиды лучше, чем железо, и образовывать плотное оксидное пленочное покрытие, которое будет лучшей защитой от коррозионных побочных продуктов.

Целью настоящего изобретения является обеспечить низколегированную сталь и бесшовную стальную трубу с высокой прочностью для нефтегазопромысловых труб, имеющую отличную устойчивость к НИС и устойчивость к SSP даже в средах с высоким давлением сероводорода. Под средами с высоким давлением сероводорода понимаются среды, содержащие сероводород при 2 атм или больше; и под высокой прочностью понимается предел текучести (ПТ) 95 ksi (654 МПа) или больше.

Средство для решения данных проблем

Настоящее изобретение предназначено для решения вышеуказанных проблем. Краткое описание низколегированной стали для нефтегазопромысловых труб дается в последующих разделах (1) и (2), и краткое описание бесшовной стальной трубы дается в последующем разделе (3).

(1) Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб с пределом текучести от 654 до 757 МПа, обладающая прекрасной НИС устойчивостью и SSP устойчивостью в средах с высоким давлением сероводорода, содержит, мас. %

C:	от 0,10 до 0,60;
Si:	от 0,05 до 0,5;
Mn:	от 0,05 до 3,0;
P:	0,025 или меньше;
S:	0,010 или меньше;
Al:	от 0,005 до 0,10;
O:	0,01 или меньше;
Cr:	3,0 или меньше;
Mo:	3,0 или меньше

и отличается тем, что количество Cr и Mo составляет 1,2 мас. % или больше, при этом остальное составляет Fe и примеси, и число неметаллических включений, которые имеют размер 10 мкм или больше, на тестируемом сечении в 1 мм² составляет 10 или меньше.

Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб, описанная в (1), дополнительно предпочтительно содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, содержащая, мас. %

B:	от 0,0003 до 0,003;
Nb:	от 0,002 до 0,1;
Ti:	от 0,002 до 0,1;
Zr:	от 0,002 до 0,1;
N:	от 0,003 до 0,03.

Альтернативно, низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб может дополнительно содержать от 0,05 до 0,3 мас. % V и/или от 0,0003 до 0,01 мас. % Ca.

(2) Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб с пределом текучести 758 МПа или больше содержит, мас. %

C:	от 0,10 до 0,60;
Si:	от 0,05 до 0,5;
Mn:	от 0,05 до 3,0;
P:	0,025 или меньше;
S:	0,010 или меньше;
Al:	от 0,005 до 0,10;
O:	0,01 или меньше;
Cr:	3,0 или меньше;
Mo:	3,0 или меньше;
V:	от 0,05 до 0,3,

где содержания Cr и Mo удовлетворяют соотношению $Cr+3Mo \geq 2,7\%$, при этом остальное составляет Fe и примеси, и число неметаллических включений, которые имеют размер 10 мкм или больше, на тестируемом сечении в 1 мм² составляет 10 или меньше.

Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб, описанная в (2), предпочтительно дополнительно содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей, мас. %

B:	от 0,0003 до 0,003;
Nb:	от 0,002 до 0,1;
Ti:	от 0,002 до 0,1;
Zr:	от 0,002 до 0,1;
N:	от 0,003 до 0,03.

Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб даже более предпочтительно содержит от 0,0003 до 0,01 мас. % Ca.

(3) Бесшовная стальная труба, изготавливаемая из стали, описанной в (1) или (2).

Эффект изобретения

Высокопрочная низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб и бесшовная стальная труба по настоящему изобретению обеспечивают прекрасную устойчивость к HIC и SSP и, следовательно, идеально подходят для применения в средах с высоким давлением сероводорода.

Лучший вариант осуществления данного изобретения

(A) Химический состав стали.

C: от 0,10 до 0,60 %

Углерод (C) эффективен для усиления твердости и улучшения прочности. Для получения данного эффекта содержание C должно быть 0,10% или больше. С другой стороны, когда содержание C выше чем 0,60%, данный эффект насыщается, поэтому 0,60% устанавливается в качестве верхнего предела. Нижний предел предпочтительно составляет 0,25%. Верхний предел предпочтительно составляет 0,40%.

Si: от 0,05 до 0,5 %

Кремний (Si) является эффективным элементом для раскисления стали, а также усиливает устойчивость к разупрочнению во время отпуска. Чтобы добиться раскисления, содержание Si должно быть 0,05% или больше. С другой стороны, когда содержание Si превышает 0,5%, ускоряется осаждение в ферритной фазе, которое разупрочняет и снижает устойчивость к SSP. Поэтому содержание Si устанавливают в диапазоне от 0,05 до 0,5%. Нижний предел предпочтительно составляет 0,10%. Верхний предел предпочтительно составляет 0,35%.

Mn: от 0,05 до 3,0 %

Марганец (Mn) является эффективным элементом для обеспечения твердости стали. Для обеспечения твердости содержание Mn должно быть 0,05% или больше. С другой стороны, когда содержание Mn больше чем 3,0%, Mn сегрегируется вместе с примесными элементами, такими как P и S, в границе зерен, что снижает SSP устойчивость. Поэтому содержание Mn было установлено от 0,05 до 3,0%. Нижний предел предпочтительно составляет 0,30%. Верхний предел предпочтительно составляет 0,50%.

P: 0,025 % или меньше

Фосфор (P) сегрегирует к границе зерен, снижая SSP устойчивость. Однако этот эффект становится резким, когда содержание P превышает 0,025%, поэтому верхний предел был установлен на 0,025%. Фосфор предпочтительно ограничивают до 0,015% или меньше.

S: 0,010 % или меньше

Сера (S) сегрегируется к границе зерен таким же образом, как P, что снижает SSP устойчивость. Однако этот эффект становится резким, когда содержание S превышает 0,010%, поэтому верхний предел был установлен на 0,010%. Содержание S предпочтительно ограничивают до 0,003% или меньше.

Al: от 0,005 до 0,10 %

Алюминий (Al) является эффективным элементом для раскисления стали. Однако этот эффект не может быть получен, когда его содержание ниже 0,005%. С другой стороны, когда содержание Al составляет 0,10% или больше, данный эффект насыщается, поэтому верхний предел был установлен на

0,10%. Содержание Al в настоящем изобретении обозначает содержание кислотнорастворимого Al (так называемый "раств. Al"). Нижний предел предпочтительно составляет 0,020%. Верхний предел предпочтительно составляет 0,050%.

O (кислород): 0,01% или меньше

Кислород (O) присутствует в стали в качестве примеси, и когда его содержание превышает 0,01%, он образует крупнозернистый оксид, который снижает жесткость и SSP устойчивость. Верхний предел поэтому был установлен на 0,01%. Кислород (O) предпочтительно составляет 0,001% или меньше.

Cr: 3,0% или меньше, Mo: 3,0% или меньше

Хром (Cr) или молибден (Mo) являются элементами, которые предотвращают проникновение водорода в сталь и улучшают SSP устойчивость путем образования плотного оксидного слоя на поверхности нефтегазопромысловых труб. Эти эффекты демонстрируются, когда Cr+Mo составляет 1,2% или больше для типа стали 95 ksi (ПТ: от 654 до 758 МПа) и когда Cr+3Mo составляет 2,7% или больше для типа стали 110 ksi (ПТ: от 758 до 861 МПа). Чтобы стабилизировать данный эффект, содержание Cr предпочтительно составляет 1,0% или больше и более предпочтительно 1,2% или больше. С другой стороны, так как эти эффекты насыщаются, когда Cr и Mo находятся в избытке, верхний предел для обоих Cr и Mo был установлен на 3,0%.

Mo также должен быть выше для типа стали 110 ksi, чем для типа стали 95 ksi, так как Mo не только исполняет эффект улучшения устойчивости к коррозии, но также увеличивает температуру отпуска и улучшает SSP устойчивость путем образования тонкого карбида вместе с V.

V: от 0,05 до 0,3% (существенно для типа стали 110 ksi;

произвольно для типа стали 95 ksi)

Ванадий (V) обладает эффектом образования тонкого карбида MC (M: V и Mo) и увеличения температуры отпуска. Чтобы достичь этих эффектов, содержание V должно быть по меньшей мере 0,05%, чтобы предотвратить SSP в продуктах из стали типа 110 ksi. Ванадий (V) нет необходимости использовать в марке стали 95 ksi, но можно использовать, когда нужны вышеописанные эффекты. Когда содержание V больше чем 0,3%, в твердом растворе наблюдается насыщение во время закалки, и эффект, который увеличивает температуру отпуска, также насыщается. Поэтому верхний предел V был установлен на 0,3%.

B: от 0,0003 до 0,003%

Бор (B) не всегда является существенным, но является эффективным для улучшения твердости стали. С другой стороны, избыточное содержание бора ускоряет образование крупнозернистого карбида $M_{23}C_6$ (M: Fe, Cr, Mo) на границе зерен, приводя к снижению SSP устойчивости. Поэтому, содержание B предпочтительно составляет от 0,0003 до 0,003%. Кроме того, N (азот) предпочтительно фиксируют в виде нитрида, иного чем нитрид бора (BN), чтобы получить адекватный эффект от B. Поэтому Ti или Zr, которые образуют нитрид легче, чем B, предпочтительно добавляют в сталь, содержащую B.

Nb: от 0,002 до 0,1%

Ti: от 0,002 до 0,1%

Zr: от 0,002 до 0,1%

Ниобий (Nb), титан (Ti) и цирконий (Zr) все соединяются с C и N, образуя карбонитрид, который эффективно действует для измельчения зерен путем закрепляющего эффекта и улучшает механические характеристики, такие как жесткость. Чтобы получить данный эффект, содержание каждого элемента предпочтительно составляет 0,002% или больше. С другой стороны, так как данный эффект насыщается, когда данное содержание составляет больше чем 0,1%, установлен верхний предел 0,1%.

N: от 0,003 до 0,03%

Хотя азот (N) присутствует в стали в виде нежелательной примеси, когда он содержится благоприятным образом, он может соединяться с C в Al, Nb, Ti или Zr, образуя карбонитрид, который эффективно действует для измельчения зерен путем закрепляющего эффекта и улучшает механические характеристики, такие как жесткость. Чтобы получить данный эффект, содержание N предпочтительно составляет 0,003% или больше. С другой стороны, так как данный эффект насыщается, когда данное содержание составляет больше чем 0,03%, верхний предел составляет предпочтительно 0,03%.

Ca: от 0,0003 до 0,01%

Кальций (Ca) соединяется с S в стали, образуя сульфид, и усиливает SSP устойчивость путем улучшения формы включений. Чтобы получить данный эффект, содержание Ca предпочтительно составляет 0,0003% или больше. С другой стороны, так как данный эффект насыщается, когда данное содержание составляет больше чем 0,01%, верхний предел составляет предпочтительно 0,01%.

(B) Неметаллические включения.

В средах, содержащих сероводород при высоком давлении, только улучшение защиты с помощью пленок продукта коррозии из Cr и Mo, как описано выше, не обеспечивает надлежащей защиты от коррозии. Поэтому неметаллические включения, которые служат центром инициации НИС, должны быть удалены в большей степени, чем достигалось до настоящего времени. НИС, которое происходит в низколегированной стали для нефтегазопромысловых труб, обычно начинается в виде неметаллических включений внутри стального продукта. Поэтому среди всех неметаллических включений, включающих в себя

не только нитриды, но также оксисульфиды, которые имеют тенденцию укрупняться, включения размером 10 мм или больше вдоль большой оси, должны быть удалены, насколько возможно. НИС имеет склонность легко протекать, в частности, когда присутствует больше чем 10 неметаллических включений, большая ось которых равна 10 мкм или больше. Количество частиц с сечением меньше чем 1 мм², поэтому должно быть уменьшено до 10 частиц или меньше.

Способы уменьшения неметаллических включений включают в себя способ, который снижает насколько возможно Ti, N (азот), O (кислород) и S, которые легко образуют крупные включения; способ, который заставляет всплывать крупные включения путем нагрева расплавленной стали нагревателем или ее перемешивания; и способ, который предотвращает переход оксидов огнеупоров из стенки печи при плавлении, и т.д. Включения обычно образуются сразу после плавления и часто становятся больше во время охлаждения, поэтому образование крупных включений может предотвращаться путем увеличения скорости охлаждения сразу после плавления. Образование крупных включений, например, может предотвращаться путем установки скорости охлаждения 100°C/мин или больше в температурном диапазоне от 1500 до 1200°C (температура самого внешнего слоя стального слитка, и то же самое далее) сразу после плавления. Кроме того, когда S, N и O подавляются, соответственно, до 0,003% или меньше, 0,005% или меньше и 0,001% или меньше, скорость охлаждения в температурном диапазоне от 1500 до 1200°C сразу после плавления может быть сделана меньше чем 100°C/мин.

(C) Способ производства.

Нет особых ограничений на способ производства после плавления. В случае плоского материала, например, после получения стального слитка обычным способом стальной продукт может быть затем произведен с помощью таких способов, как горячая ковка или горячая прокатка. Бесшовная стальная труба также может быть получена обычными способами. Предпочтительно выполняют тепловую обработку, так как закалка и отпуск, что обеспечивает прекрасную SSP устойчивость. Закалку предпочтительно выполняют при температурах 900°C или выше, чтобы в достаточной степени растворить карбидообразующие элементы, такие как Cr, Mo и V. На этапе охлаждения во время закалки водное охлаждение является предпочтительным, когда содержание C составляет 0,3% или меньше, и масляное охлаждение или охлаждение распылением является предпочтительным, когда содержание C составляет больше чем 0,3%, чтобы предотвратить трещины закаливания.

Примеры

Далее, чтобы подтвердить эффект настоящего изобретения, расплавляли сталь с химическим составом, показанным в табл. 1 и 2, и оценивали различные типы характеристик. Для сталей от A до B, сталей от L до O, сталей от P до T, сталей от d до e и сталей от w до aa получали биллег после плавления и превращали его в бесшовную стальную трубу путем прошивки и прокатки. В случае других сталей блоки 40 мм толщиной, каждый, получали горячей ковкой и эти блоки доводили до толщины 12 мм горячей прокаткой, получая плоский материал.

Скорость охлаждения после изготовления в температурном диапазоне от 1500 до 1200°C устанавливали 20°C/мин для сталей A и B, 100°C/мин для сталей C и D и 500°C/мин для сталей от E до K. Кроме того, для сталей A и B S, N и O (кислород), соответственно, подавляли до степени 0,003% или меньше, 0,005% или меньше и 0,001% или меньше. В сталях от L до O и сталях d и e скорость охлаждения устанавливали 150°C/мин, а для сталей от a до c и сталей от f до v скорость охлаждения устанавливали 500°C/мин. Во всех сталях от P до T и сталях от w до aa скорость охлаждения устанавливали 50°C/мин в температурном диапазоне от 1500 до 1200°C сразу после плавления. Во всех сталях от P до T и сталях от w до aa, по меньшей мере, не выполняли одно из условий S: 0,003% или меньше, N: 0,005% или меньше и O (кислород): 0,001% или меньше.

Таблица 1

Сталь	Химический состав (% масс, остальное: Fe и примеси)														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	N	V	B	Ca	O
A	0.27	0.28	0.46	0.006	0.001	1.05	0.71	0.031	0.015	0.056	0.005	0.10	0.0014	-	0.0006
B	0.25	0.29	0.82	0.011	0.003	1.11	0.33	-	0.007	0.051	0.004	-	-	0.0012	0.0010
C	0.28	0.21	0.45	0.010	0.001	0.00	1.48	0.040	0.016	0.032	0.005	0.10	0.0010	-	0.0015
D	0.27	0.20	0.45	0.011	0.002	0.00	1.92	0.028	0.014	0.036	0.004	0.10	0.0010	-	0.0021
E	0.40	0.11	0.39	0.011	0.006	1.22	0.99	0.031	0.015	0.030	0.015	0.05	-	-	0.0018
F	0.29	0.19	0.43	0.012	0.001	0.98	0.70	0.031	0.015	0.032	0.004	-	0.0011	-	0.0018
G	0.27	0.28	0.50	0.001	0.001	0.62	0.70	0.032	0.014	0.034	0.003	0.10	0.0003	-	0.0020
H	0.38	0.10	0.39	0.008	0.005	1.25	0.16	0.025	0.014	0.036	0.011	0.05	-	-	0.0013
I	0.27	0.20	0.45	0.008	0.001	1.25	0.70	0.015	-	0.030	0.004	0.10	-	-	0.0018
J	0.27	0.20	0.80	0.008	0.001	1.25	0.70	0.015	-	0.030	0.004	0.10	-	-	0.0019
K	0.37	0.11	0.38	0.009	0.004	1.21	0.68	0.029	0.015	0.034	0.004	0.05	-	-	0.0013
L	0.26	0.18	0.57	0.007	0.003	0.56	0.30	-	0.013	0.031	0.005	0.05	0.0015	0.0007	0.0013
M	0.24	0.35	1.34	0.012	0.005	0.20	0.01	-	0.008	0.058	0.005	-	-	0.0021	0.0008
N	0.18	0.21	0.76	0.009	0.005	0.30	0.49	-	0.015	0.027	0.006	0.05	0.0014	0.0020	0.0042
O	0.29	0.29	0.48	0.001	0.001	0.50	0.30	0.031	0.013	0.030	0.001	-	-	-	0.0016
P	0.23	0.27	0.72	0.016	0.004	0.96	0.16	-	0.024	0.040	0.006	-	0.0012	-	0.0014
Q	0.24	0.26	0.40	0.006	0.001	0.99	0.69	0.026	0.010	0.053	0.010	0.08	0.0011	-	0.0020
R	0.26	0.24	0.43	0.009	0.005	0.98	0.45	0.026	0.026	0.070	0.005	-	0.0012	-	0.0015
S	0.25	0.28	0.45	0.007	0.001	1.00	0.68	0.026	0.012	0.073	0.008	-	0.0011	-	0.0013
T	0.23	0.22	0.44	0.006	0.001	0.47	0.69	0.024	0.019	0.028	0.003	-	0.0011	-	0.0012

*Указывает значение вне диапазона, установленного данным изобретением.

Таблица 2

Сталь	Химический состав (% масс, остальное: Fe и примеси)																
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	N	V	B	Ca	O	Zr	Cr+3Mo
a	0.30	0.19	0.44	0.010	0.001	0.00	0.99	-	0.015	0.033	0.004	0.19	0.0013	-	0.0015	-	2.97
b	0.27	0.20	0.45	0.011	0.002	0.00	1.92	0.028	0.014	0.036	0.004	0.10	0.0010	-	0.0021	-	5.76
c	0.40	0.11	0.39	0.011	0.006	1.22	0.99	0.031	0.015	0.030	0.015	0.24	-	-	0.0018	-	4.19
d	0.39	0.13	0.45	0.007	0.008	1.32	0.75	0.018	0.014	0.025	0.012	0.24	-	-	0.0022	-	3.57
e	0.26	0.20	0.45	0.008	0.001	0.98	0.69	0.030	0.014	0.034	0.004	0.10	0.0009	-	0.0023	-	3.05
f	0.28	0.21	0.45	0.010	0.001	0.00	1.48	0.040	0.016	0.032	0.005	0.10	0.0010	-	0.0031	-	4.44
g	0.27	0.20	0.45	0.013	0.003	0.00	2.47	0.031	0.021	0.028	0.004	0.10	0.0010	-	0.0090	-	7.41
h	0.38	0.21	0.47	0.008	0.001	1.25	0.72	0.033	-	0.021	0.010	0.10	-	-	0.0011	-	3.41
i	0.48	0.20	0.44	0.007	0.001	1.01	0.68	0.034	-	0.034	0.011	0.09	-	-	0.0015	-	3.05
j	0.27	0.20	0.45	0.008	0.001	1.25	0.70	0.015	-	0.030	0.004	0.10	-	-	0.0018	-	3.35
k	0.27	0.20	0.80	0.008	0.001	1.25	0.70	0.015	-	0.030	0.004	0.10	-	-	0.0019	-	3.35
l	0.28	0.19	0.44	0.010	0.001	0.20	1.02	-	0.015	0.033	0.004	0.19	0.0011	-	0.0014	-	3.26
m	0.37	0.11	0.38	0.009	0.004	1.21	0.68	0.029	0.015	0.034	0.004	0.24	-	-	0.0013	0.051	3.25
n	0.39	0.10	0.41	0.009	0.006	1.27	1.02	0.031	0.015	0.033	0.011	0.25	-	0.0021	0.0016	-	4.33
o	0.28	0.20	0.44	0.009	0.001	0.49	0.69	0.030	0.015	0.033	0.004	0.10	0.0010	-	0.0017	-	2.56*
p	0.38	0.10	0.39	0.008	0.005	1.25	0.16	0.025	0.014	0.036	0.011	0.23	-	-	0.0013	-	1.73*
q	0.26	0.20	0.44	0.008	0.001	0.49	0.50	-	0.015	0.029	0.004	0.19	0.0010	-	0.0015	-	1.99*
r	0.28	0.19	0.44	0.010	0.001	0.49	0.50	-	0.015	0.032	0.004	0.10	0.0011	-	0.0016	-	1.99*
s	0.27	0.19	0.44	0.010	0.001	0.20	0.70	-	0.015	0.032	0.004	0.19	0.0011	-	0.0013	-	2.3*
t	0.29	0.29	0.48	0.001	0.001	0.50	0.30	0.031	0.013	0.030	0.001	0.20	-	-	0.0016	-	1.40*
u	0.27	0.20	0.44	0.006	0.001	0.50	0.31	0.031	0.014	0.032	0.005	0.09	0.0008	-	0.0015	-	1.43*
v	0.29	0.19	0.43	0.012	0.001	0.98	0.70	0.031	0.015	0.032	0.004	-*	0.0011	-	0.0018	-	3.08
w	0.26	0.24	0.43	0.009	0.005	0.98	0.45	0.026	0.026	0.070	0.005	-*	0.0012	-	0.0015	-	2.33*
x	0.23	0.27	0.72	0.016	0.004	0.96	0.16	-	0.024	0.040	0.006	-*	0.0012	-	0.0014	-	1.44*
y	0.25	0.28	0.45	0.007	0.001	1.00	0.68	0.026	0.012	0.073	0.008	-*	0.0011	-	0.0013	-	3.04
z	0.23	0.22	0.44	0.006	0.001	0.47	0.69	0.024	0.019	0.028	0.003	-*	0.0011	-	0.0012	-	2.54*
aa	0.24	0.26	0.40	0.006	0.001	0.99	0.69	0.026	0.010	0.053	0.010	0.08	0.0011	-	0.0020	-	3.06

*Указывает значение вне диапазона, установленного данным изобретением.

Эти бесшовные стальные трубы и плоские материалы подвергали закалке, содержащей выдерживание при температуре от 900 до 920°C и последующее водяное охлаждение, и затем подвергали отпуску, содержащему выдерживание при температуре от 500 до 720°C и последующее воздушное охлаждение. Типы стали, описанные в табл. 1, все соответствовали пределу текучести (ПТ) от 95 до 110 ksi (от 654 до 758 МПа), а типы стали, описанные в табл. 2, все соответствовали пределу текучести (ПТ) от 110 до 125 ksi (от 758 до 861 МПа).

Тестирование сероводородной коррозии.

Тесты коррозии при 5, 10 и 15 атм в средах с высоким давлением сероводорода проводили следующим способом. Тестируемый образец для коррозии под напряжением толщиной 2 мм, шириной 10 мм и длиной 75 мм брали от каждого тестируемого материала. Прилагая определенное количество нагрузки к тестируемому образцу посредством 4-точечного изгиба согласно способу, указанному в ASTM-G39, прикладывали напряжение, которое составляло 90% от предела текучести. Затем тестируемый образец в данном состоянии помещали в автоклав вместе с испытательным стендом, 5% дегазированный раствор NaCl наливали в автоклав, оставляя часть газовой фазы. Затем в автоклав запускали сероводород при 5, 10 или 15 атм с герметизацией и этим сероводородом высокого давления насыщали жидкую фазу путем перемешивания жидкой фазы. Затем автоклав герметично закрывали и поддерживали его при 25°C в течение 720 ч, перемешивая жидкость, затем давление снижали и тестируемый образец извлекали.

Тест коррозии в сероводородной среде при 1 атм выполняли следующим способом. Вышеописанный тестируемый образец с 4-точечным изгибом погружали в 5% NaCl, насыщенный сероводородом при 1 атм при комнатной температуре, в дополнительно 0,5% водном растворе уксусной кислоты (ванна, определенная в способе NACE TM0177-2006) на 720 ч и затем тестируемый образец извлекали.

Тестируемый образец проверяли после тестирования невооруженным глазом на состояния возникновения трещин. Те тестируемые образцы, где трещины было трудно обнаружить невооруженным глазом, покрывали эпоксидной смолой и затем трещины идентифицировали с помощью микроскопического наблюдения сечения. В таблицах и фигурах тестируемые образцы, где не образовывались трещины, показаны со знаком "о", а те образцы, где образовывались трещины, - со знаком "х".

Количество неметаллических включений.

Тестируемый образец 1×1 см отрезали от тестируемого материала, и после покрытия эпоксидной смолой полировали сечение, перпендикулярное направлению прокатки, и наблюдали при увеличении в 100 раз, и измеряли число неметаллических включений с большим диаметром 10 мкм или больше на 1 мм². Наблюдали пять видов каждого тестируемого материала, и сравнивали их средние значения.

Табл. 3 показывает результаты тестирования стального материала типа 95 ksi (ПТ) в сероводородной среде при 10 атм. Табл. 4 показывает результаты тестирования стального материала типа ПТ 110 ksi в сероводородной среде при от 1 до 15 атм.

Таблица 3

Классификация	Сталь	ПТ (МПа)	Число включений	Оценка
Пример 1	A	721	8.8	○
Пример 2	B	734	7.6	○
Пример 3	C	732	0.0	○
Пример 4	D	737	0.0	○
Пример 5	E	695	1.8	○
Пример 6	F	695	0.6	○
Пример 7	G	757	0.0	○
Пример 8	H	693	0.4	○
Пример 9	I	720	0.0	○
Пример 10	J	713	0.0	○
Пример 11	K	720	0.4	○
Сравнительный пример 1	L*	694	6.0	×
Сравнительный пример 2	M*	721	8.2	×
Сравнительный пример 3	N*	719	6.8	×
Сравнительный пример 4	O*	713	0.0	×
Сравнительный пример 5	P	727	14.2*	×
Сравнительный пример 6	Q	713	13.6*	×
Сравнительный пример 7	R	734	16.2*	×
Сравнительный пример 8	S	741	11.8*	×
Сравнительный пример 9	T	727	12.8*	×

*Указывает значение вне диапазона, установленного данным изобретением.

Таблица 4

Классификация	Сталь	ПТ (МПа)	Число включений	Оценка			
				1 атм	5 атм	10 атм	15 атм
Пример 12	a	848	0.6	○	○	○	○
Пример 13	b	806	0.0	○	○	○	○
Пример 14	c	832	1.8	○	○	○	○
Пример 15	d	855	7.0	○	○	○	○
Пример 16	e	841	0.0	×	○	○	○
Пример 17	f	843	0.2	○	○	○	○
Пример 18	g	843	0.0	○	○	○	○
Пример 19	h	860	0.4	○	○	○	○
Пример 20	i	843	0.4	○	○	○	○
Пример 21	j	858	0.0	○	○	○	○
Пример 22	k	851	0.0	○	○	○	○
Пример 23	l	801	0.0	○	○	○	○
Пример 24	m	837	6.8	○	○	○	○
Пример 25	n	830	0.0	○	○	○	○
Сравнительный пример 10	o*	825	0.0	○	○	×	○
Сравнительный пример 11	p*	831	0.4	×	×	×	○
Сравнительный пример 12	q*	860	0.0	○	○	×	○
Сравнительный пример 13	r*	802	0.0	○	○	×	○
Сравнительный пример 14	s*	826	0.0	○	○	×	○
Сравнительный пример 15	t*	796	0.0	○	×	×	○
Сравнительный пример 16	u*	796	0.0	○	×	×	○
Сравнительный пример 17	v*	833	0.6	×	×	×	○
Сравнительный пример 18	w*	803	16.2*	×	×	×	○
Сравнительный пример 19	x*	796	14.2*	×	×	×	○
Сравнительный пример 20	y*	810	11.8*	×	×	×	○
Сравнительный пример 21	z*	796	12.8*	×	×	×	○
Сравнительный пример 22	aa	851	13.6*	×	×	×	○

*Указывает значение вне диапазона, установленного данным изобретением.

Фиг. 1 представляет собой график, в котором образование трещин в сероводородных тестах при 10 атм для сталей от А до Р в табл. 1 (примеры от 1 до 11 и сравнительные примеры от 1 до 5) приведено от их содержания Сг и Мо. Как показано в табл. 1, табл. 3 и на фиг. 1, трещины могут быть предотвращены, когда величина содержания Сг и Мо составляет 1,2% или больше. Это соответствует примерам от 1 до 11 (стали от А до К) в табл. 3. С другой стороны, когда величина содержания Сг и Мо была меньше чем 1,2%, трещины возникали в сравнительных примерах от 1 до 5 (стали от L до P).

Образование трещин в сравнительных примерах от 1 до 4 происходило из-за НИС, причем трещины возникали и развивались горизонтально в направлении прокатки материала, и неметаллические включения от 3 до 10 мкм наблюдали на центре инициации НИС. С другой стороны, трещины возникали в сравнительных примерах от 5 до 9 (стали от Р до Т), даже хотя они имели почти такое же содержание Сг и

Мо, как стали от А до К. Сравнительные примеры от 5 до 9 имели больше неметаллических включений с большим диаметром 10 мкм, чем другие типы сталей, и данные трещины были результатом НИС, центрами инициации которого были неметаллические включения с большим диаметром 10 мкм или больше.

Фиг. 2 представляет собой график, в котором образование трещин в сероводородных тестах при 10 атм для сталей от а до и в табл. 2 (примеры от 12 до 25 и сравнительные примеры от 10 до 16) приведено от их содержания Cr и Mo. Как показано в табл. 2, табл. 4 и на фиг. 2, в сравнительных примерах от 10 до 16 (стали от о до и) трещины возникали в случаях, где "Cr+3Mo" было меньше чем 2,7%. В этом случае существуют трещины в результате SSP, которые возникают и развиваются вертикально от поверхности стального продукта в направлении приложенных напряжений, а не начинаются от особенно крупных включений. Напротив, хотя трещины возникали при давлении сероводорода 1 атм в примере 16, не возникало трещин в любом из случаев при 5, 10 или 15 атм. В других примерах от 12 до 15 и от 17 до 25 трещины не возникали при любом давлении сероводорода.

Также, как показано в табл. 4, даже в случаях, не удовлетворяющих химическому составу, указанному настоящему изобретением, есть примеры, демонстрирующие отличную устойчивость к НИС и SSP при 1 атм. Однако при давлении сероводорода 10 атм, которое является более суровым коррозионным окружением, возникали трещины в сталях от о до аа, где условия настоящего изобретения не удовлетворялись. С другой стороны, когда давление сероводорода достигало 15 атм, никаких трещин не возникало в любых примерах. Следовательно можно заключить, что сталь, где трещины не возникали при давлении сероводорода 10 атм, применима для сред с более высоким давлением сероводорода.

В стали с низким содержанием V SSP происходило, несмотря на то, что содержание Cr или Mo такое же, как в сталях от v до z в табл. 4. Возможной причиной является то, что стали, содержащие V, такие как стали от а до о, могут отпускаться при высокой температуре, и поэтому SSP устойчивость улучшается путем снижения плотности дислокаций и округления карбида, тогда как стали с низким содержанием V могут отпускаться только при низкой температуре, и поэтому устойчивость к SSP была неадекватна высокопрочным сталям с пределом текучести ПТ 110 ksi. Кроме того, трещины возникали в сталях от w до аа в табл. 2, даже хотя они имеют почти такое содержание Cr и Mo, как стали от а до n. Наблюдение сечения показало, что стали от w до аа имели больше неметаллических включений с большим диаметром 10 мкм, чем другие типы сталей, и трещины возникали от НИС, центрами инициации которого были неметаллические включения с большим диаметром 10 мкм или больше.

Результаты тестов при давлении сероводорода 1 атм показали, что SSP происходило в стали, содержащей 1% или больше Cr и также содержащей В (сталь е, сталь v), и что SSP не происходило в стали с содержанием Cr меньше чем 1% (стали от q до и). А именно, известно, что различие случаев, когда давление сероводорода равно 1 атм, от случаев с давлением сероводорода 10 атм, происходит из-за материала. Эти результаты ясно показывают, что изученные теперь концепции дизайна материалов для предотвращения НИС и SSP в средах с высоким давлением сероводорода отличаются от аналогичных концепций в сероводородных средах при 1 атм или меньше.

Фиг. 3 представляет собой изображение, показывающее распределение плотностей элементов в сечении, содержащем побочные продукты коррозии, в тестируемом куске стали е в таблице 2. Фиг. 3(a) представляет вид поверхности, полученный с помощью СЭМ, а изображения от (b) до (f) представляют собой результаты композиционного анализа O, S, Cr, Fe и Mo, полученные с помощью ЭЗМА (электронно-зондовый микроанализ). Как показано на фиг. 3(a), побочные продукты коррозии образовывались в виде двойного слоя на поверхности основного материала с внешним слоем из сульфида железа и внутренним слоем из оксисульфида, содержащего Cr и Mo. После образования внешнего слоя из сульфида железа Cr и Mo, по-видимому, образуют оксид на границе между основным материалом и сульфидным внешним слоем, где концентрация сероводорода низкая, и этот плотный внутренний слой оксида усиливает защиту, обеспечиваемую данным покрытием, и подавляет проникновение водорода, тем самым улучшая устойчивость к SSP.

Табл. 5 показывает сравнение скорости коррозии стали А, стали D, стали G и стали К табл. 1 после погружающего тестирования в сероводороде при 10 атм. Скорость коррозии определяли путем деления разности масс тестируемых кусков до и после тестирования в тесте с 4-точечным изгибом на полную площадь поверхности тестируемых кусков. Кроме того, все стали настоящего изобретения представляли собой стали, в которых не происходило НИС и SSP.

Таблица 5

Сталь	Содержание Cr (мас.%)	Скорость коррозии (г/м ² /ч)
А	1,05	0,5
D	0,00	0,8
G	0,52	0,8
К	1,12	0,4

Как показано в табл. 5, в случае скоростей коррозии стали А (1,05%) и стали К (1,21%), имеющих большое содержание Cr, покрытие обеспечивало высокую защиту и коррозия была снижена по сравне-

нию со сталью D (0,00%) и сталью G (0,52%), где содержание Cr было мало. Эти результаты показывают, что содержание Cr предпочтительно составляет 1,0% и даже более предпочтительно 1,2% для получения стабильного подавления коррозии, вызываемой НИС и SSP.

Промышленная применимость

Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб и бесшовная стальная труба по настоящему изобретению, при высокой прочности, также обеспечивают прекрасную устойчивость к вызываемому водородом растрескиванию (НИС) и растрескиванию под действием напряжений в сульфидсодержащей среде (SSP). Низколегированная сталь и бесшовная стальная труба по данному изобретению, следовательно, идеально подходят для материалов нефтегазопромысловых труб, применяемых в окружающих средах с высоким давлением сероводорода.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой график, показывающий образование трещин в сероводородных тестах при 10 атм для сталей от А до Р в табл. 1, приведенное от содержания в них Cr и Mo.

Фиг. 2 представляет собой график, показывающий образование трещин в сероводородных тестах при 10 атм для сталей от а до и в табл. 2, приведенное от содержания в них Cr и Mo.

Фиг. 3 показывает распределение плотности элементов в сечениях побочных продуктов коррозии тестируемого куска стали е в табл. 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб с пределом текучести от 654 до 757 МПа и повышенной устойчивостью к вызываемому водородом растрескиванию (НИС) и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (SSP) в окружающих средах с высоким давлением сероводорода, содержащая, мас. %:

C: 0,10-0,60;
Si: 0,05-0,5;
Mn: 0,05-3,0;
P: 0,025 или меньше;
S: 0,010 или меньше;
Al: 0,005-0,10;
O: 0,01 или меньше;
Cr: 3,0 или меньше;
Mo: 3,0 или меньше,

причем величина содержания Cr и Mo составляет 1,2% или больше, при этом остальное составляет Fe и примеси, а число неметаллических включений, большая ось которых равна 10 мкм или больше, составляет до 10 единиц на квадратный миллиметр проверяемого сечения.

2. Низколегированная сталь по п.1, дополнительно содержащая по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей из, мас. %:

B: 0,0003-0,003;
Nb: 0,002-0,1;
Ti: 0,002-0,1;
Zr: 0,002-0,1;
N: 0,003-0,03.

3. Низколегированная сталь по п.1 или 2, дополнительно содержащая от 0,05 до 0,3 мас. % V.

4. Низколегированная сталь по любому из пп.1-3, дополнительно содержащая 0,0003-0,01 мас. % Ca.

5. Низколегированная сталь для нефтегазопромысловых труб с пределом текучести 758 МПа или больше, обладающая повышенной устойчивостью к вызываемому водородом растрескиванию (НИС) и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (SSP) в окружающих средах с высоким давлением сероводорода и содержащая, мас. %:

C: 0,10-0,60;
Si: 0,05-0,5;
Mn: 0,05-3,0;
P: 0,025 или меньше;
S: 0,010 или меньше;
Al: 0,005-0,10;
O: 0,01 или меньше;
Cr: 3,0 или меньше;
Mo: 3,0 или меньше,

при этом содержания Cr и Mo удовлетворяют соотношению: $Cr+3Mo \geq 2,7\%$, причем остальное составляет Fe и примеси, и число неметаллических включений, большая ось которых равна 10 мкм или больше, составляет до 10 единиц на квадратный миллиметр проверяемого сечения.

6. Низколегированная сталь по п.5, дополнительно содержащая по меньшей мере один компонент,

выбранный из группы, состоящей из, мас. %

B: 0,0003-0,003;

Nb: 0,002-0,1;

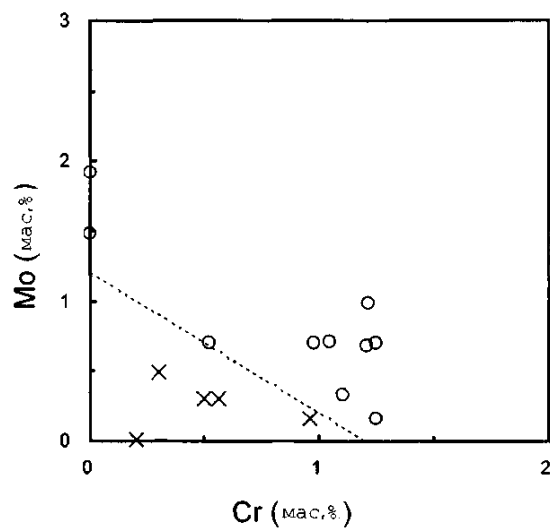
Ti: 0,002-0,1;

Zr: 0,002-0,1;

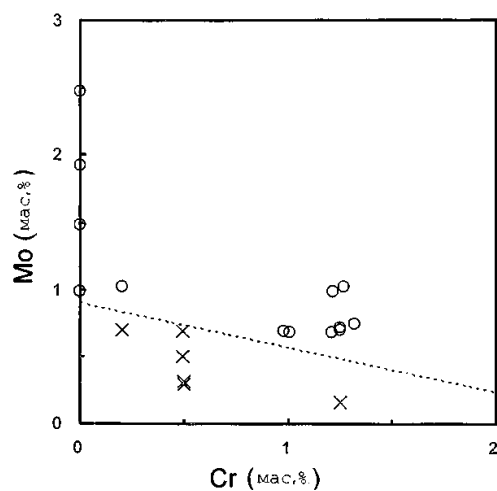
N: 0,003-0,03.

7. Низколегированная сталь по п.5 или 6, дополнительно содержащая 0,0003-0,01 мас. % Са.

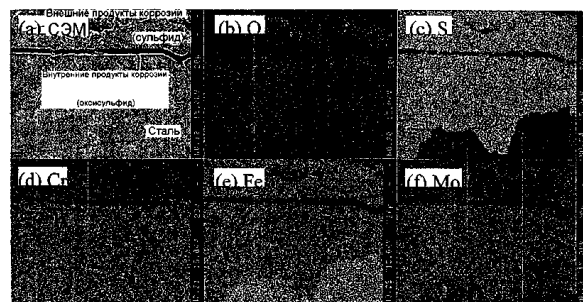
8. Бесшовная стальная труба, содержащая сталь по любому из пп.1-4 или 5-7.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

