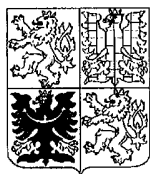


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 23.03.1999

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 17.05.2000
(Věstník č. 5/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1033

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 38/02

C 22 C 38/04

C 22 C 38/22

C 21 D 9/08

C 21 D 1/18

(71) Přihlašovatel:
NOVÁ HUŤ, A. S., Ostrava, CZ;

(72) Původce:
Míček Petr Ing., Ostrava, CZ;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby olejářské bezešvé trubky,
odolné proti křehkému lomu v prostředí
sirovodíku**

(57) Anotace:

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se trubka válcuje z oceli o hmotnostním složení 0,30 % až 0,40 % uhlíku, 1,00 % až 1,50 % manganu, 0,20 % až 0,40 % křemíku, 0,02 % až 0,050 % molybdenu, 0,01 % až 0,03 % titanu, 0,001 % až 0,005 % boru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 % až 0,030 % hliníku, jako nečistoty maximálně 0,30 % chromu, 0,030 % niklu, 0,020 % cínu, 0,18 % mědi, přičemž součet Cu + 8Sn je maximálně 0,30 %, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z kalící teploty 850 °C až 880 °C se stanovenou intenzitou prokalení, definovanou minimální tvrdostí v zakaleném stavu podle vztahu, který vyjadřuje minimální podíl martensitické struktury po zakalení, $HRC_{min.} = 54 \times \%C + 23$, kde C představuje obsah uhlíku v procentech a potom se popouští na minimální teplotu 620 °C a vyšší.

ZPŮSOB VÝROBY OLEJÁŘSKÉ BEZEŠVÉ TRUBKY, ODOLNÉ PROTI
KŘEHKÉMU LOMU V PROSTŘEDÍ SIROVODÍKU

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby olejářské trubky, odolné proti křehkému lomu v prostředí sirovodíku.

Dosavadní stav techniky

Při vícenásobném namáhání trubky, kdy působí tahové, tlakové a většinou i ohybové napětí, je v kyselém prostředí vysoké riziko porušení trub křehkým lomem v důsledku tzv. koroze pod napětím (Sulfide Stress Cracking - SSC). U hlubokých vrtů a zejména v určitých geologicky definovaných oblastech je takovýto lom častý a je způsoben uvolňováním sirovodíku v průběhu vystrojování sond a čerpání těžných medií z vrtů. Z hlediska základních pevnostních vlastností oceli pro olejářské bezešvé trubky se však nejedná jen o jejich prosté zvýšení, ale zejména o jejich dosažení při dostatečně vysoké úrovni plasticity a houževnatosti.

Je známo, že i nevelké koncentrace sirovodíku ve výplachu mohou být příčinou takových předčasných křehkých lomů trub a to i v těch případech, kdy celkové zatížení trubkové kolony hluboko podkračuje její garantované nominální pevnostní hodnoty. V takovém prostředí dochází u oceli při napětovém zatížení k degradaci jejích vlastností, přičemž náchylnost ke vzniku křehkých lomů je přímo úměrná

výši pevnostních hodnot ocelí. V běžné praxi je pro takové prostředí uvažována limitní hodnota 23 HRC.

Požadované vlastnosti bezešvých trubek, určených pro použití v kyselých prostředích naftových a plynových vrtů, jsou předmětem trvalého zájmu jednak o zdokonalování jakostních parametrů a jednak o jejich docílení s minimalizací výrobních nákladů, nutných pro jejich dosažení. Toto je dáno vhodnou kombinací výchozího složení oceli, její možné výroby na vysoce produktivním zařízení plynulým odléváním a nutným racionálním způsobem hromadné výroby trub.

Je známo, že volbou vhodného složení ocele, jejího tepelného zpracování a následných technologických operací lze odolnost oceli proti působení sirovodíku zvýšit. Pro výrobu bezešvých trub do těchto prostředí jsou používány ocele legované chromem a molybdenem, které s ohledem na technologické předpoklady mají vyšší nároky na technologii výroby a tím také na výrobní náklady. Podobně byly úspěšně používány oceli mikrolegované vanadem spolu s titanem a borem. S přechodem na výrobu plynule odlévané oceli však muselo být od jejich použití upuštěno pro potíže s výskytem trhlin na kruhových slitcích v důsledku vanadem vyvolaného vysokého napětí při tuhnutí.

Účinnost zvolených opatření se v praxi ověřuje nejen praktickým zabudováním trub do kritického prostředí, ale také provedením laboratorních zkoušek na odolnost proti působení sirovodíku.

Postup podle předpisu NACE je definován odebráním zkušební tyče z hotové trubky a jejím zatěžováním staticky

tahem v korozní lázni, složené z 0,5%, CH_3COOH a 5% vodního roztoku chloridu sodného, který je při normální teplotě trvale sycen plynným sirovodíkem po dobu 720 hodin. Zkouška je považována za vyhovující, když při takovém zatížení, které odpovídá 80 % nominální meze $R_{p\ 0,2}$ nedojde během zkoušky v daném prostředí a čase k lomu zkušební tyče.

Podstata vynálezu

Způsob výroby olejářské bezešvé trubky, odolné proti křehkému lomu v prostředí sirovodíku, spočívá podle vynálezu v tom, že se trubka válcuje z oceli o hmotnostním složení 0,30 % až 0,40 % uhlíku, 1,00 % až 1,50 % manganu, 0,20 % až 0,40 % křemíku, 0,02 % až 0,050 % molybdenu, 0,01 % až 0,03 % titanu, 0,001 % až 0,005 % boru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 % až 0,030 % hliníku, jako nečistoty maximálně 0,30 % chromu, 0,030 % niklu, 0,020 % cínu, 0,18 % mědi, přičemž součet $\text{Cu} + 8\text{Sn}$ je maximálně 0,30 %, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z kalící teploty 850 °C až 880 °C se stanovenou intenzitou prokalení, definovanou minimální tvrdostí v zakaleném stavu podle vztahu, který vyjadřuje minimální podíl martensitické struktury po zakalení,

$$\text{HRC min} = 54 \times \% \text{ C} + 23,$$

kde C představuje obsah uhlíku v procentech.

Bezprostředně po zakalení se trubka popouští na minimální teplotu 620 °C nebo na teplotu vyšší.

Podle tohoto řešení je zaručená odolnost trubky dána využitím vzájemného spolupůsobení základních materiálových

23.03.99

složek oceli, tj. jejího složení a tepelně technologického zpracování, tedy kombinací shora uvedených znaků. Výchozí chemické složení umožňuje aplikovat vysoké teploty popouštění důsledným prokalením vzniklé martensitické struktury až do hodnot meze pevnosti nad 800 MPa, což oproti stavu techniky zvyšuje hodnoty tvrdosti přibližně o 10 %, tzn. z hodnoty podle stavu techniky 23 HRC až k hodnotě 25 HRC.

Výhodné provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se kalení provádí do tloušťky stěny trubky max. 16 mm ve vodní sprše a do tloušťky stěny max. 32 mm do vodní lázně.

Popouštění, jehož cílem je dosažení jemné sorbitické struktury, se pak zvláště výhodně provádí na minimální teplotu 630 °C s minimální prodlevou na teplotě 15 minut.

Olejářská trubka, vyrobená způsobem podle vynálezu, umožňuje zvýšit pro prostředí sirovodíku definovanou nominální hodnotu meze kluzu $R_{p0.2}$ o 15 %, tj. z hodnoty 552 MPa na hodnotu 655 MPa. Vyjádřeno hodnotou tvrdosti HRC z hodnoty max. 23 HRC na hodnotu max. 25 HRC.

Výsledná struktura oceli je charakteristická velmi jemným austenitickým mikrozrnem v rozmezí 8 až 11.

Příklady provedení vynálezu

Bezešvou ocelovou trubku, zušlechtěnou podle vynálezu z oceli definovaného chemického složení, je možno vyrábět jak z kruhových předvalků, tak ze slitků, vyrobených na zařízení pro plynulé odlévání.

23.03.99

Kruhové slitky nebo předvalky mohou být válcovány na válcovacích tratích Mannesmannova typu s poutnickými stolicemi nebo s automatikem na Stiefelových tratích, či jiných zařízeních.

Tepelné zpracování trubky kalením je možné s ohledem na prokalitelnost uvedené oceli provádět až do tloušťky stěny 16 mm jednostrannou intenzivní sprchou s rotačním postupem trubky s definovanou dopřednou rychlostí. Trubky s tloušťkou stěny nad 16 mm až do tloušťky stěny 32 mm je nutno kalit oboustranně do vodní lázně. Toto je prakticky aplikováno při zušlechťování přířezů trub pro výrobu nátrubků, u nichž je zpravidla tloušťka stěny větší než 20 mm.

Popouštění je nutno provádět v popouštěcích pecích s regulovaným teplotním režimem, přičemž by odchylka nastavení teploty neměla překročit hodnotu $\pm 7,5$ °C. Je nutné dosáhnout minimálních rozdílů výsledných mechanických hodnot po délce i průřezu trubky. Po tepelném zpracování je nutno vyloučit deformace trubky za studena, vyjma běžných rovnacích operací po tepelném zpracování.

Z následujícího popisu je zřejmý způsob výroby podle vynálezu, který je uveden včetně dosažených výsledných hodnot a užitných vlastností tak, jak byl proveden na dvou konkrétních příkladech hromadné výroby trub.

Příklad 1

Z oceli s hmotnostním obsahem 0,39 % uhlíku, 1,38 % manganu, 0,26 % křemíku, 0,02 % molybdenu, 0,02 % titanu,

0,0010 % boru, 0,007 % fosforu, 0,008 % síry, 0,026 % hliníku, nečistoty měď, cín, nikl a chróm do výše uvedeného maximálního povoleného obsahu, zbytek železo, která byla vyrobena ve 200 tunové sklopné tandemové peci, rafinovaná a odlitá na zařízení pro plynulé odlévání oceli do kruhového slitku $\varnothing$ 210 mm, byly z těchto slitků na Stiefelově válcovací trati s automatikem vyválcovány bezešvé trubky s vnějším průměrem 177 mm a tloušťkou stěny 11,51 mm s určením pro práci v korozním prostředí s výskytem sirovodíku.

Trubky byly tepelně zpracovány ohřevem v tunelové austenitizační peci s dopředným rotačním posuvem trubky 1,95 m/min na teplotu 870 °C a intenzivně kaleny vnější vodní sprchou s reverzací. Prokalení, vyjádřené tvrdostí HRC, odpovídalo vztahu podle vzorce

$$\text{HRC min} = 54 \times \% \text{ C} + 23.$$

Trubky byly následně popuštěny na teplotu 625 °C až 645 °C.

Dosažené mechanické hodnoty se pohybovaly u meze kluzu v rozmezí od 656 MPa do 731 MPa, u hodnoty pevnosti od 781 MPa do 857 MPa, a u tažnosti (2") od 24,6 % do 28,0 %. Hodnoty po průřezu stěny nepřesáhly u tvrdosti HRC hodnotu 25 HRC. Vrubová houževnatost KCV při 20 °C byla vyšší, než 100 Jcm⁻¹. Výsledná struktura byla tvořena jemným sorbitem při velikosti zrna 10.

Odolnost v prostředí sirovodíku byla ověřována metodikou podle NACE TM 01-77-90 metodou A: Tahová zkouška na tyčinkách o průměru 3 mm, staticky zatížených tahem s odstupňovanou hodnotou zatížení od hodnoty 0,5 R_{p 0,2} do

hodnoty 0,9 $R_{p\ 0,2}$ postupně po 0,1. Vzorby byly exponovány po dobu 720 hodin v korozním roztoku s hodnotou pH 2,7 na počátku zkoušení až po pH 3,7 na jeho konci. Korozní roztok byl po dobu zkoušení trvale syčen sirovodíkem. Vzorby s výchozí hodnotou $R_{p\ 0,2}$ 690 MPa a R_e 826 MPa v celém rozsahu zatížení po dobu zkoušky 720 hodin vyhověly.

Příklad 2

Ve 200 tunové sklopné tandemové peci byla vyrobena a rafinovaná ocel o hmotnostním složení 0,36 % uhlíku, 1,39 % manganu, 0,30 % křemíku, 0,03 % molybdenu, 0,02 % titanu, 0,0016 % boru, 0,010 % fosforu, 0,007 % síry, 0,021 hliníku a nečistot mědi, cínu, niklu a chromu do výše uvedeného maxima, zbytek železo. Tato ocel byla odlita na zařízení pro plynulé odlévání oceli do kruhových kontislitků o $\varnothing$ 210 mm. Slitky byly po dělení plamenem válcovány na Stiefelově válcovací trati s automatikem na bezešvé trubky s vnějším průměrem 244 mm a tloušťkou stěny 11,99 mm. Trubky byly určeny pro práci v kyselém prostředí s výskytem sirovodíku.

Trubky byly zušlechtěny kalením z teploty 880 °C a v kontinuálním procesu popuštěny na teplotu 685 °C. Výsledné hodnoty HRC v kaleném stavu byly vyšší, než HRC min. podle výše uvedeného vztahu, tj. pro obsah uhlíku 0,36 % hodnota HRC min. = 43.

Mechanické hodnoty na mezi kluzu $R_{p\ 0,2}$ se pohybovaly od 566 MPa do 625 MPa, na mezi pevnosti od 689 MPa do 738 MPa. Docílené hodnoty tažnosti (na 2") byly od 31,9 % do 35,8 %, což vyjadřuje vysokou hodnotu zůstatkové plasticity zušlechtěné oceli.

Toto potvrzují i výsledky zkoušek vrubové houževnatosti, resp. velmi vysoké hodnoty provedeného zkoušení na smáčknutí trub (Colaps).

Z trubek byly vyrobeny vzorky pro zkoušku odolnosti proti křehkým lomům v prostředí sirovodíku a tyto podrobeny zkoušení podle NACE TM 01-77-90, které bylo v celém rozsahu vyhovující.

Vlastní chemická konstituce komplexním mikrolegováním molybdenem, titanem a borem umožňuje, vedle zjemnění zrna, řízeně ovládat v kyselém prostředí rovnoměrnou distribuci atomů vodíku a jejich uchycení ve vodíkových pastech, kterými jsou karbidy a karbonitridy mikrolegujících prvků. V případě vyššího objemového podílu takových pastí lze očekávat, že v nich budou vodíkové atomy uchyceny v nižší koncentraci, než je kritická koncentrace, vedoucí ke vzniku křehkého lomu. Toto tvrzení bylo u oceli podle vynálezu dokázáno jejím zkoušením v prostředí sirovodíku, kdy po dobu 720 hodin nedošlo k výskytu křehkých lomů (SSC).

Navíc komplexní mikrolegování tvorbou karbidů a karbonitridů příznivě ovlivňuje rozdělení celkového obsahu uhlíku mezi uhlík karbidický a uhlík v tuhém roztoku, což zvýrazňuje plasticitu základní kovové matrice a působí příznivě na předpoklad odolnosti v kyselém prostředí s výskytem sirovodíku.

Trubky, vyrobené podle vynálezu, byly od počátků aplikace až dosud v řadě případů prakticky použity v kyselém prostředí s výskytem sirovodíku v hlubokých vrtech pro těžbu nafty a plynu. Jejich odolnost potvrdila výsledky, zjištěné

23.03.99

laboratorními zkouškami.

Výhodou výroby bezešvých a podle vynálezu zušlechtěných trub z oceli mikrolegované molybdenem, titanem a borem je oproti ocelím chrom-molybdenovým jednoduchost a hospodárnost výroby a proti ocelím mikrolegovaným vanadem navíc možnost spolehlivě vyrábět polotovary pro výrobu trub plynulým odléváním do kruhových profilů na zařízeních pro plynulé odlévání oceli.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka v.r.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby olejářské bezešvé trubky, odolné proti křehkému lomu v prostředí sirovodíku, **vyznačující se tím**, že se trubka válcuje z oceli o hmotnostním složení 0,30 % až 0,40 % uhlíku, 1,00 % až 1,50 % manganu, 0,20 % až 0,40 % křemíku, 0,02 % až 0,050 % molybdenu, 0,01 % až 0,03 % titanu, 0,001 % až 0,005 % boru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 % až 0,030 % hliníku, jako nečistoty maximálně 0,30 % chromu, 0,030 % niklu, 0,020 % cínu, 0,18 % mědi, přičemž součet $Cu + 8Sn$ je maximálně 0,30 %, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z kalící teploty 850 °C až 880 °C se stanovenou intenzitou prokalení, definovanou minimální tvrdostí v zakaleném stavu podle vztahu, který vyjadřuje minimální podíl martensitické struktury po zakalení,

$$HRC \min = 54 \times \% C + 23,$$

kde C představuje obsah uhlíku v procentech a potom se popouští na minimální teplotu 620 °C a vyšší.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kalení se provádí do tloušťky stěny trubky max. 16 mm ve vodní sprše a do tloušťky stěny trubky max. 32 mm do vodní lázně.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že popouštění se pro dosažení jemné sorbitické struktury provádí s minimální prodlevou na teplotě 15 minut.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všeťka v.r.