

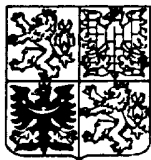
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 082

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1236-90**

(22) Přihlášeno: 14. 03. 90

(40) Zveřejněno: 19. 02. 92

(47) Uděleno: 19. 04. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12. 06. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 22 C 38/02

C 22 C 38/04

C 22 C 38/24

C 21 D 9/08

C 21 D 1/18

(73) Majitel patentu:

Nová huť, a.s., Ostrava, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Kalivoda Aleš ing. CSc., Ostrava, CZ;

Míček Petr ing., Ostrava, CZ;

Mazancová Eva ing. CSc., Ostrava, CZ;

(54) Název vynálezu:

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

(57) Anotace:

Způsob výroby olejářské bezešvé trubky odolné proti křehkému lomu v prostředí sirovodíku spočívá v tom, že se trubka válcuje z oceli o hmot. složení 0,28 až 0,40 % uhlíku, 1,00 až 1,50 % manganu, 0,20 až 0,50 % křemíku, 0,07 až 0,14 % vanadu, maximálně 0,08 % titanu, 0,001 až 0,003 % boru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 až 0,030 % hliníku, maximálně 0,14 % mědi, maximálně 0,20 % niklu a maximálně 0,30 % chromu, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z teploty 860 ± 10 °C ve vodní sprše s dopředným posuvem rychlostí 1,7 až 2,9 m/min na minimální tvrdost

HRC min = 0,9(50C + 29),

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

CZ 281 082 B6

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

• Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby olejářské bezešvé trubky odolné proti křehkému lomu, která je určena pro práci v naftových a plynových hlubokých vrtech s výskytem sirovodíku a vyrobena z oceli mikrolegované karbidotvornými prvky a zušlechtěné na zaručené hodnoty odolnosti v sirovodíkovém prostředí.

Dosavadní stav techniky

Požadavky na užité vlastnosti naftových trubek do náročného prostředí s výskytem sirovodíku, vznikající při rostoucích hloubkách vrtů spolu se ztíženými geologickými podmínkami, vytvářejí novou potřebu zlepšení jejich vlastností.

Nejedná se již jen o zvýšení základních mechanických vlastností ocele v podobě meze $R_{po,2}$, ale spíše o soulad nominálních pevnostních vlastností s plasticitou oceli na vysokých popřípadě velmi vysokých absolutních úrovních, které jsou vyžadovány zejména při trojosém napětí, namáhajícím konstrukci naftových kolon tahem, tlakem i ohybem. Takové namáhání je v kyselém prostředí provázáno fyzikálně chemickým jevem koroze pod napětím. To je vyvoláno výskytem sirovodíku, který doprovází průzkum a těžbu ropy a plynu z větších hloubek, popřípadě ze specifických ložisek.

Za určitých podmínek koncentrace sirovodíku převyšující hranici 150 ppm, může být při současném mechanickém zatížení kolony příčinou předčasných křehkých lomů, a to i v případech, kdy zátěž nedosahuje ani poloviny nominální hodnoty meze $R_{po,2}$. V takovém prostředí a při takových podmínkách dochází k degradaci základních vlastností ocele, přičemž tyto nepříznivé vlivy jsou přímo úměrné pevnostním hodnotám, popřípadě tvrdosti oceli.

V běžné praxi je pro toto prostředí akceptována limitní hodnota 23 HRC. U navrhovaného typu oceli lze však dosáhnout vyšší hodnoty HRC a přitom zachovat odolnost v sirovodíkovém prostředí.

Lze tedy volbou vhodné oceli, jejího tepelného zpracování a následných technologických operací odolnost ocelových trubek proti působení sirovodíku podstatně zvýšit.

Dosud se pro výrobu ocelových bezešvých trub pro práci v prostředí s výskytem sirovodíku používají zejména ocele nízko- a středně legované molybdenem. Tyto trubky mnohdy vykazují vcelku uspokojivé vlastnosti při namáhání v hlubokých vrtech se zvýšeným výskytem sirovodíku v podmínkách mezních hodnot pH výplachu a při běžné pracovní teplotě, ale nevyhovují vždy zcela požadavkům na vyšší hodnotu $R_{po,2}$. Jejich míra odolnosti je proto v nemalé míře závislá na maximální možné výši teploty popouštění po kalení, která určuje společně s vyloučenými precipitáty a dalšími faktory skutečnou degradační hodnotu ocelové trubky. Navíc při výrobě

trub s obsahem chromu musí být s ohledem na výsledky výtěžnosti používány náročnější technologické podmínky při jejich válcování, které nejsou běžné v provozních podmínkách k dispozici.

K výrobě olejářských trub určených pro práci v prostředí, ve kterém jsou podrobeny kombinovanému namáhání mechanickou a sirovodíkovou korozi, je známé použití ocele, která je mikrolegovaná vanadem a má následující hmot. složení: 0,28 až 0,35 % uhlíku, 1,10 až 1,40 % manganu, 0,25 až 0,35 % křemíku, 0,15 až 0,20 vanadu, maximálně 0,030 % fosforu a maximálně 0,25 % síry. Její použití je však v současně užívaných rotačních dopředných kalících systémech, vzhledem k nízké prokalitelnosti, omezeno jen na trubky s menší tloušťkou stěny.

Účinnost zvolených opatření je potom možno ověřit nejen v praxi přímo zabudováním trub do kritického prostředí, ale také provedením laboratorních zkoušek na odolnost proti působení sirovodíku, například podle předpisu NACE. Při takovéto zkoušce je zkušební tyč odebraná z hotové trubky zatěžována staticky tahem v korozní lázni složené z 0,5 % CH_3COOH a 5 % vodného roztoku chloridu sodného, který je při normální teplotě trvale sycen plynným sirovodíkem po dobu 720 hodin. Finální trubka je považována za vyhovující, když při tahovém zatížení, které odpovídá 80 % nominální meze $R_{p0,2}$, 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 v tom, že se trubka válcuje z oceli o hmot. složení 0,28 až 0,40 % uhlíku, 1,00 až 1,50 % manganu, 0,20 až 0,50 % křemíku, 0,07 až 0,14 % vanadu, maximálně 0,08 % titanu, 0,001 až 0,003 % bóru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 až 0,030 % hliníku a jako nečistoty maximálně 0,14 % mědi, maximálně 0,2 % niklu a maximálně 0,30 % chromu, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z kalící teploty 860 ± 10 °C vodní sprchou po celé délce trubky. Prokalení je zjišťované měřením tvrdosti HRC a naměřené hodnoty musí odpovídat vztahu

$$\text{HRC min} = 0,9 (C50 + 29),$$

kde C představuje obsah uhlíku v procentech. Tímto vztahem je určen minimálně 90 % podíl martenzitu ve struktuře po zakalení. Potom se trubka popouští na minimální teplotu 620 °C.

Podle tohoto řešení je zaručená odolnost trubky dána využitím vzájemného spolupůsobení základních materiálových složek oceli trubky a jejího tepelně-technologického zpracování, tedy kombinací všech shora uvedených znaků. Precipitované karbidy a karbonitridy totiž umožňují aplikovat vysoké teploty popouštění důkladně prokalené martenzitické struktury trubky, a to i v případě výsledné $R_{p0,2}$ až 760 MPa.

Popouštění, jehož cílem jsou výsledné hodnoty prahového napětí v sirovodíku (H_2S), definované 80 % hodnotou skutečné meze

kluzu $R_{po,2}$, se provádí na minimální popouštěcí teplotu 620 °C s prodlevou na teplotě minimálně 15 minut. Kratší dobu popouštění je možné volit při zvýšené teplotě nad 620 °C.

Zvýšená plasticita základní popouštěné feritické hmoty je důsledkem rozdělení volného a karbidicky vázaného uhlíku a prakticky snižuje hodnotu tvrdosti trubky při nesnížených pevnostních hodnotách, excitovaných karbidy a karbonitridy na příslušných precipitačních hladinách.

Olejařská trubka, vyrobená způsobem podle vynálezu umožňuje zvýšit v prostředí sirovodíku shora definovanou 80 % hodnotu nominální meze kluzu tak, že pro daný účel například zvyšuje hranici nominálně aplikované meze kluzu $R_{po,2}$ o 15 % reálně z hodnoty 552 MPa na 624 MPa.

Materiál tepelně zpracované trubky je charakterizován velmi jemným austenitickým mikrozrnem 8 až 11.

Příklady provedení vynálezu

Bezešvou ocelovou trubku zušlechťenou podle vynálezu z oceli definovaného složení je možno vyrábět z kruhových předvalků vakuované elektrooceli s nízkou hladinou nečistot, fosforu, síry a nežádoucích doprovodných prvků, zejména niklu, mědi a cínu. Kruhové předvalky mohou být válcovány na bezešvé trubky na válcovacích tratích Mannesmannova typu a poutnickými stolicemi, Stiefelových tratích s automatikem, popřípadě na jiných zařízeních.

Tepelné zpracování trubky kalením z manganové mikrolegované oceli je možné s ohledem na její dostatečnou prokalitelnost provádět až do tloušťky stěny 18 mm jednostrannou intenzivní vodní sprchou s rotačním pohybem trubky a definovanou dopřednou rychlostí. Popouštění trubky je nutno provádět v pecích s regulovaným tepelným režimem s odchylkou maximálně 7,5 °C, aby se dosáhlo rovnoměrné rozložení výsledných mechanických hodnot po délce trubky a v jejím průřezu. Pokud je prováděno rovnání trub po tepelném zpracování za studena, je povolena celková deformace 1,5 %. Při větší deformaci je nutno trubku pro odstranění vnitřního pnutí ještě žíhat.

Způsob výroby podle vynálezu, který je spolu s výslednými užitnými vlastnostmi zřejmý z následujícího popisu, byl vyzkoušen na konkrétním příkladu výroby série trub.

Z oceli s hmot. obsahem 0,30 % uhlíku, 1,27 % manganu, 0,28 % křemíku, 0,10 % vanadu, 0,05 % titanu, 0,002 % boru, 0,013 % fosforu, 0,002 % síry, 0,024 % hliníku a nečistot mědi, niklu a chromu do maximálního dovoleného obsahu, zbytek železo, která byla vyrobena v 50 t elektrické obloukové peci s následnou rafinací a odlita spodem do kokil s hmotností ingotů 6,8 t, byly vyválnčovány kruhové sochory. Z těch byly ve Stiefelové válcovací trati s automatikem vyválnčovány trubky s vnějším průměrem 168 mm a tloušťkou stěny 8,9 mm.

Tyto trubky byly tepelně zpracovány kalením v dopředném rotačním zařízení z kalicí teploty 850 až 870 °C intenzivním ochlazováním vodní sprchou. Prokalení, vyjádřené tvrdostí HRC v každém místě trubky, odpovídalo vztahu pro minimální tvrdost podle vzorce $HRC_{min} = 0,9 (50C + 29)$, kde C je obsah uhlíku v procentech. Nejnižší dosažená hodnota převyšovala vzorcem požadovanou hodnotu 40 HRC. Trubky byly po kalení popouštěny na teplotu 655 ± 5 °C. Dosažené mechanické hodnoty se pohybovaly v rozmezí u meze kluzu od 621 do 682 MPa, pevnosti od 726 do 781 MPa, tažnosti od 24,0 do 31,9 %. Dosažené hodnoty tvrdosti na průřezu stěny trubky maximálně 22,2 HRC a rozdíly v hodnotách tvrdosti po průřezu stěny byly maximálně 2,8 HRC a rozdíly v hodnotách tvrdosti po průřezu stěny byly maximálně 2,8 a minimálně 0,4 HRC. Hodnoty vrubové houževnatosti s vrubem Charpy V byly 168 J při teplotě +20 °C a při teplotě -40 °C dosáhly 156 J.

Výsledná mikrostruktura byla tvořena jemným sorbitem s homogenním rozložením při velikosti zrna 10, která zaručuje rovnoměrnost vlastností na celém průřezu stěny trubky.

Zkušební tyčinky průměru 3 mm byly staticky zatíženy tahem v korozním roztoku 0,5 % kyseliny octové 5 % vodného roztoku chloridu sodného, při trvalém sycení plyným sirovodíkem (zkušební metoda NACE TM-01-77) a vyhověly.

Na 50tunové elektrické peci byla vyrobena tavba ve složení C 0,33; Mn 1,29; Si 0,44; P 0,011; S 0,008; Cu 0,09; Ni 0,08; Cr 0,18, Al 0,2, V 0,09, Ti 0,067, B 0,0021 hmot. %. Ocel byla odlita do ingotů o hmotnosti po 4,5 t a ty potom vyválcovány na sochory o 170 mm. Ze sochorů potom byly na Stiefelově trati vyválcovány trubky o vnějším průměru 95 mm při tloušťce stěny 20 mm. Po provozním tepelném zpracování kalením z teploty 870 ± 5 °C vodní sprchou bylo provedeno měření tvrdosti HRC, které dalo výsledky vyhovující vzorci $HRC_{min} = 0,9 (50C + 29)$. Po provozním popouštění trubek na teplotu 650 °C byly dosaženy hodnoty meze kluzu 623 až 670 MPa, pevnosti 728 až 790 MPa při tažnosti 24,3 až 32,1 %. Mikrostruktura je tvořena popouštěným martenzitem při velikosti primárního austenitického zrna 10 až 11, a to v celém průřezu stěny trubky. Z trubek byly vyrobeny vzorky, které byly podrobeny zkoušce odolnosti proti působení sirovodíku (NACE - TM - 01 - 77), přičemž byly získány vyhovující výsledky.

Trubky vyrobené podle vynálezu byly v praxi aplikovány v hlubokých vrtech s výskytem sirovodíku a dosažené praktické výsledky uspokojivě potvrdily výsledky zjištěné zkouškami.

Výhodou výroby bezešvých, a podle vynálezu zušlechťených trub z oceli mikrolegované vanadem, titanem a bórem, je oproti ocelím chrom-molybdenovým jednoduchost a hospodárnost výroby, vysoká prokalitelnost s možností vysokých teplot popouštění, které podstatně zlepšují odolnost trub proti křehkému porušení v H₂S. Samotná chemická konstituce komplexně mikrolegovaného materiálu (V, Ti, B) umožňuje vedle výrazného zjemnění matrice (přispívá k jemnosti oceli) řízeně ovládat v kyselém prostředí rovnoměrnou distribuci atomů vodíku a jejich rovnoměrné uchycení ve vodíkových pastech, kterými jsou, vedle sulfitových směstek, karbidy, respektive karbonitridy mikrolegujících prvků (velmi

silné pasti), ale také například povrchy hranic zrn. To znamená, že v případě vyššího objemového podílu zmíněných pastí budou vodíkové atomy (rovnoměrná distribuce) uchyceny v daném časovém limitu (dáno předpisem API pro odolnost proti sulfidickému koroznímu praskání pod napětím - SSC) v koncentraci nižší, než je kritická koncentrace vedoucí k porušení, takže po 720 hodinové expozici v prostředí H_2S není předmětný typ oceli náchylný k SSC.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby olejářské bezešvé trubky odolné proti křehkému lomu v prostředí sirovodíku, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se trubka válcuje z oceli o hmot. složení 0,28 až 0,40 % uhlíku, 1,00 až 1,50 % manganu, 0,20 až 0,50 % křemíku, 0,07 až 0,14 % vanadu, maximálně 0,08 % titanu, 0,001 až 0,003 % boru, stopy až 0,020 % fosforu, stopy až 0,015 % síry, 0,010 až 0,030 % hliníku, maximálně 0,14 % mědi, maximálně 0,20 % niklu a maximálně 0,30 % chromu, zbytek železo, potom se tepelně zpracovává kalením z teploty 860 ± 10 °C ve vodní sprše s dopředným posuvem rychlostí 1,7 až 2,9 m/min na minimální tvrdost

HRC min = $0,9(50C + 29)$,

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

Konec dokumentu
