



## (12) PATENT

(19) NO

(11) 330265

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C22C 38/18 (2006.01)  
C21D 6/00 (2006.01)  
C21D 8/10 (2006.01)  
C21D 9/08 (2006.01)  
C22C 38/00 (2006.01)  
C21D 1/18 (2006.01)  
C22C 38/38 (2006.01)  
C23F 15/00 (2006.01)

### Patentstyret

|      |                       |                                                                                                                                                    |      |                           |                                                       |
|------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| (21) | Søknadsnr             | 19990824                                                                                                                                           | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr |                                                       |
| (22) | Inng.dag              | 1999.02.22                                                                                                                                         | (85) | Videreføringsdag          |                                                       |
| (24) | Løpedag               | 1999.02.22                                                                                                                                         | (30) | Prioritet                 | 1998.02.23, JP, 40178/98<br>1998.12.25, JP, 368608/98 |
| (41) | Alm.tilgj             | 1999.08.24                                                                                                                                         |      |                           |                                                       |
| (45) | Meddelt               | 2011.03.14                                                                                                                                         |      |                           |                                                       |
| (73) | Innehaver             | Sumitomo Metal Industries Ltd, 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, JP-541-0041 OSAKA-SHI, OSAKA, Japan                                                |      |                           |                                                       |
| (72) | Oppfinner             | Hisashi Amaya, Kyoto-shi, Kyoto, JP-, Japan<br>Yasuyoshi Hidaka, Kobe-shi, Hyogo, JP-, Japan<br>Toshiro Anraku, Nishinomiya-shi, Hyogo, JP-, Japan |      |                           |                                                       |
| (74) | Fullmektig            | Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge                                                                                            |      |                           |                                                       |
| (54) | Benevnelse            | <b>Martensittisk rustfritt stålprodukt med et dobbelt oksidskall-lag og fremgangsmåter for fremstilling derav</b>                                  |      |                           |                                                       |
| (56) | Anførte publikasjoner | JP 58-116903A, JP 63-238217A                                                                                                                       |      |                           |                                                       |
| (57) | Sammendrag            |                                                                                                                                                    |      |                           |                                                       |

Martensittisk rustfritt stålprodukt omfattende et basisstål og et dobbelt oksidskall-lag på overflaten av stålet, hvor det dobbelte skall-lag inkluderer enten et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter og et ytre skall-lag inneholdende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som en hovedkomponent og med et ytterste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lag; eller inkluderer et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{FeO}$  som hovedkomponenter og et ytre skall-lag inneholdende  $\text{FeO}$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter og med et ytterste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag. Hvis produktet er et stålrør fremviser det utmerket korrosjonsmotstand når det anvendes for oljefelt-, rørmateriell eller rørledninger.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører martensittiske rustfrie stålprodukter (i form av stålrør, stålstøpestykker, stålstenger og stålplater) som inneholder Cr i en mengde på 9 til 16 vekt% og som passende anvendes som konstruksjonsmateriale for kjemiske anlegg så vel som for oljebrønner og gassbrønner (i det følgende

5 kollektivt benevnt "oljebrønner") og rørledninger derav. Spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse martensittiske rustfrie stålprodukter med lag av oksidskall og som fremviser utmerkede overflate-egenskaper og høy korrosjonsmotstand, og en fremgangsmåte for fremstilling derav.

Eksempler på stål anvendt i oljebrønner inkluderer sømløse stålrør og

10 sveisede stålrør, også benevnt oljefelt-rørmateriale eller rørledningsmateriale. Generelt fremstilles sømløse stålrør ved hjelp av en varmvalse-rørfremstillingsmetode som beskrevet i det følgende.

Et valseemne som tjener som råmateriale oppvarmes til omtrent 1100 til 1300°C og underkastes gjennomhulling ved hjelp av et gjennomhullingsvalseverk

15 med skrå valser (Mannesmann gjennomhullingsvalseverk) for derved å oppnå et hult emne. Deretter underkastes det hule emnet en forlengelsesbehandling. Hvilke som helst av en rekke forskjellige valseverk kan anvendes som forlengelsesvalseverket anvendt ved forlengelsen, og spesielt et dorvalseverk (Mannesmann-dorvalseverk) anvendes ofte da det tilveiebringer utmerket dimensjonsnøyaktighet med høy

20 produktivitet.

Det ovennevnte dorvalseverk forlenger et hult emne ved hjelp av en dorstang som er påført et smøremiddel for varmvalsing på sin overflate og som stikkes inn i det hule emnet. Temperaturen av det hule emnet under forlengelsesbehandlingen er vanlig omtrent 1050 til 1200°C som målt ved inngangen til valseverket og omtrent

25 800 til 1000°C som målt ved utgangen fra valseverket.

Røret varmevalset ved hjelp av dorvalseverket benevnes vanlig rør for sluttvalsing. Røret for sluttvalsing oppvarmes på nytt til omtrent 850 til 1100°C i en gjenoppvarmningsovn etter behov og gjøres ferdig ved bruk av et sluttvalseverk som f.eks et strekkreduserende valseverk eller et dimensjonerende valseverk ved en

30 slutt-temperatur på omtrent 800 til 1000°C for derved å oppnå et rør med en forutbestemt produktstørrelse.

Sømløse stålrør kan også fremstilles ved hjelp av rørfremstillingsmetoden med varm-ekstrudering representert ved hjelp av Ugine Sejournet-metoden og en

varmskive-rørfremstillingsmetode representert ved hjelp av Erhardt skyvebenk-metoden. I dette tilfellet, etter at et sømløst stålrør er underkastet varm-ekstrudering i en rørfremstillingsmetode med varm-ekstrudering blir vanlig et smøremiddel (generelt et glass-smøremiddel) fjernet fra det sømløse stålrør og røret blir deretter tilført det etterfølgende trinn. Også etter at røret er blitt underkastet varm-skyving i rørfremstillingsmetoden med varmskyving blir i det minste en av den indre overflate og den ytre overflate av det sømløse stålrør maskinbearbeidet for reduksjon av eksentrisitet i veggtykkelsen og røret blir deretter tilført et etterfølgende trinn.

I motsetning til dette fremstilles sveiset stålrør fra båndstål eller platestål ved hjelp av en rørfremstillingsmetode som f.eks en rørfremstillingsmetode med elektrisk motstandssveising (ERW – electric-resistance-welding), en rørfremstillingsmetode med sveising med wolfram/inert gass (TIG – Tungsten Inert Gas), en rørfremstillingsmetode med lasersveising eller en rørfremstillingsmetode med pressforming-neddykket lysbuesveising (UO pressforming – SAW – Submerged Arc Welding) for derved å oppnå et rør med en forutbestemt produktstørrelse, etterfulgt av et neste trinn.

Det således ferdige sømløse eller heltrukne stålrør eller sveisede stålrør med en forutbestemt produktstørrelse tilføres et etterfølgende slutt-trinn hvori røret generelt underkastes en varmebehandling for å gi det en forutbestemt styrke. Spesifikt blir stålrør fremstilt fra martensittisk rustfritt stål inneholdende Cr i en mengde på 9 til 16 vekt% (i det følgende enkelt benevnt "martensittisk rustfritt stål") underkastet en varmebehandling inklusive trinnene med gjenoppvarming til 900°C eller høyere, kjøling og utglødning ved 600 til 750°C.

Deretter blir det således varmebehandlede martensittiske rustfrie stålrør generelt underkastet et trinn med fjerning av glødeskall omfattende beising eller sandblåsing, et opprettingstrinn utført ved bruk av et opprettingsvalseverk som f.eks et roterende opprettingsvalseverk og et ikke-destruktivt testetrinn gjennomført ved visuelle kontroll eller feilpåvisning ved hjelp av ultralyd. Røret blir så forsendt som det er eller etter påføring av rusthindrende olje på dets indre og ytre overflater.

Trinnet med glødeskallfjerning omfattende beising eller sandblåsing av det varmebehandlede martensittiske rustfrie stål tar sikte på fjernelse av oksidglødeskallet (i det følgende enkelt benevnt "skall") som uunngåelig er blitt dannet på de

indre og ytre overflater på grunn av oppvarming til 1300 til 1600°C i det foregående trinn.

Hvis skallet dannet på de indre og ytre overflater delvis skalles av under et opprettingstrinn, et testetrinn (inklusive midlertidig lagring) eller transport etter  
5 forsendelse, vil den resulterende ujevnhet på røroverflatene ikke bare nedsette produktets utseende, men også nedsette nøyaktigheten ved en ikke-destruktiv test. I det verste tilfellet kan selve den ikke-destruktive test bli umulig å utføre. Også ved påføringen av en rusthindrende olje kan slik ujevnhet føre til ujevn tykkelse av den påførte olje.

10 I tillegg, hvis skall avskalles under transport etter forsendelsen vil rust dannes på den avskallede del. Videre, i det tilfellet hvor et slikt produkt anvendes som rør-materiale eller rørledning blir den avskallede del utsatt for gropkorrosjon.

En avskallingsbehandling omfattende beising eller sandblåsing krever imidlertid mange trinn og medfører store omkostninger, som fører til en nedsettelse  
15 av produktiviteten, en økning i produksjonsomkostningene, og miljøforurensning som skyldes anvendelse av en stor mengde beisevæske eller sandblåsekorn. Av denne grunn er det i de senere år rettet oppmerksomhet på forenkling av en avskallingsbehandling, så vel som forsendelse av stålrør med et skall som ikke er blitt underkastet avskallingsbehandlingen.

20 På overflatene av et martensittisk rustfritt stålrør fremstilt ved hjelp av en konvensjonell metode er ved avslutningen av varmebehandlingen blitt dannet to lag, dvs et indre skall-lag og et ytre skall-lag (i det følgende kollektivt benevnt et "dobbelte skall-lag"). De ytre og indre skall-lag har forhåndsvis stor tykkelse, henholdsvis omtrent 70 µm og omtrent 50µm og har dårlig adhesjon. Stålrøret har derfor en  
25 ufordelaktig omstendighet ved at et avskallingstrinn ikke kan utelates ved dets fremstilling.

Det indre skall-lag er et oksidlag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  i en mengde omtrent 35 vol% idet resten vesentlig utgjøres av  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eller  $\text{FeO}$  som en hovedkomponent. Det ytre skall-lag er et oksidlag som når  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  er hovedkomponentene i  
30 det indre skall-lag, inneholder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i en mengde på omtrent 80 vol%, og når  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{FeO}$  er hovedkomponentene i det indre skall-lag, inneholder  $\text{FeO}$  i en mengde omtrent 60 vol% og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i en mengde omtrent 25 vol%, idet resten vesentlig utgjøres av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Det ytre skall-lag har også en overflate av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

I noen tilfeller inneholder skallet en spormengde av spinelloksider som  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  og  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  i tillegg til de ovennevnte oksider.

Ettersom korrosjonsmotstanden av et produkt med skall under bruk som oljefelt-rørmaterialer eller rørledninger ennå ikke er blitt undersøkt er fremdeles

5 korrosjonsmekanismen og korrosjonsmotstanden (korrosjonsmotstand mot karbon-dioksidgass, så vel som motstand mot lokalisert korrosjon og motstand mot sulfid-spenningssprekkdannelse i en atmosfære inneholdende hydrogensulfid) over lang tid forblitt ukjent. Produktet med skall involverer derved en mangel ved at et avskallingstrinn ikke kan utelates.

10 Grunnen til at det dobbelte skall-lag på den indre røroverflate er tynnere enn det dobbelte skall-lag på den ytre røroverflate som nevnt i det foregående er at den atmosfæriske gass (luft) som kommer i kontakt med den indre røroverflate sirkulerer mer sakte enn den som kommer i kontakt med den ytre røroverflate.

Japansk offentlig tilgjengelig patentsøknad (kokai) nr. 57-19329 lærer en

15 metode for å kontrollere skallet som dannes på et rustfritt stålprodukt, hvor skallet fjernes fra overflatene av en stålplate før avkjøling.

Ettersom denne metode anvender et avskallingstrinn omfattende langvarig beising eller sliping utenfor en produksjonslinje er innføring av avskallingstrinnet i en

trinnvis produksjonslinje anordnet på en kontinuerlig måte vanskelig. I praksis kan

20 derfor denne metode ikke anvendes ved fremstilling av sømløse rustfrie stålrør hvor materialet behandles gjennom respektive trinn i løpet av en kort tid.

Japansk offentlig tilgjengelig patentsøknad (kokai) nr. 58-116903 beskriver en metode for varmvalsing av martensittisk rustfritt stål, der det dannes et første skall-lag som hovedsakelig inneholder  $(\text{FeCr})_2\text{O}_4$  og et andre skall-lag som hovedsakelig

25 inneholder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Siden de nevnte skall-lag kun anvendes som temporære midler for smøring av varmvalsen er ikke deres kjemiske og intrastrukturelle karakteristikker ikke studert videre.

### 30 **Oppsummering av oppfinnelsen**

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et martensittisk rustfritt stålprodukt med et oksidskall-lag hvori skall-laget ikke engang delvis trekkes av under et slutt-trinn eller under transport etter forsendelse, slik at ikke noe rust dannes på de således avdekkede deler, og som fremviser høy korrosjonsmotstand

ved anvendelse som oljefelt-rørmaterialer eller rørledninger. Et ytterligere formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av et slikt martensittisk rustfritt stålprodukt med et oksidskall-lag.

Gjenstanden for den foreliggende oppfinnelse er (1) et martensittisk rustfritt stålprodukt med et dobbelt oksidskall-lag og (2) en fremgangsmåte for fremstilling av det martensittiske rustfrie stålprodukt med et dobbelt oksidskall-lag, som beskrevet i det følgende.

Ved den foreliggende oppfinnelse er av hensyn til enkelheten "oksidskall" benevnt "skall", et "indre lag av skall" er benevnt et "indre skall-lag" og et "ytre lag av skall" er benevnt et "ytre skall-lag".

(1) Et stålprodukt ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter et basisstål av martensittisk rustfritt stål og et dobbelt oksidlag på en overflate av basisstålet; hvor basisstålet på vektbasis inneholder C: 0,01 til 0,5%, Si: 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1%, og oppløselig Al: 0 til 0,1%, og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger. Det dobbelte skall-lag omfatter enten et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter, og et ytre skall-lag inneholdende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som en hovedkomponent eller et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og FeO som hovedkomponenter, og et ytre skall-lag inneholdende FeO og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter og i hvert tilfelle inkluderer det ytre skall-lag et ytterste lag bestående av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Det dobbelte skall-lag har også en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, og det ytre skall-lag inkludert det ytterste skall-laget har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre.

Det dobbelte skall-lag dannet på overflaten av basisstålet har foretrukket en total tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mindre. Videre har det ytterste lag bestående av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foretrukket en tykkelse på 5  $\mu\text{m}$  eller mindre inklusive null.

Mn-innholdet i det martensittiske rustfrie stålet som tjener som basisstålet er foretrukket fra 0,1 til 1,5%.

Det ovenfor beskrevne martensittiske rustfrie stålprodukt kan være et sømløst eller heltrukket stålrør eller et sveiset stålrør, med et dobbelt skall-lag på minst én av sine indre og ytre overflater. I tillegg har disse rør foretrukket en film av en rust-inhiberende olje på overflaten av det dobbelte skall-lag.

(2) Det ovenfor beskrevne martensittiske rustfrie stålprodukt fremstilles fordelaktig ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet i det følgende.

Et basisstål av martensittisk rustfritt stål inneholdende C: 0,01 til 0,5%, Si:

5 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1% og oppløselig Al: 0 til 0,1%; og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger; underkastes gjenoppvarming-avkjøling. Deretter fjernes i det minste det ytre skall-lag av det dobbelte skall-lag dannet på overflaten ved hjelp av avskallingsbehandling og deretter utglødes basisstålet under betingelser slik at stålet  
10 holdes ved 600 til 750°C i 20 til 100 minutter.

Alternativt kan martensittisk rustfritt stål inneholdende C: 0,01 til 0,5%, Si: 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1% og oppløselig Al: 0 til 0,1%; og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger; dannes til en produktform ved varmbearbeiding, luftkjøles og  
15 utglødes ved 600 til 750°C i 20 til 100 minutter uten å bli underkastet behandlingen med gjenoppvarming-avkjøling. I denne fremgangsmåte fullføres ferdigbehandling ved varmbearbeiding foretrukket ved 900°C eller høyere.

I hver av fremgangsmåtene beskrevet i det foregående blir tykkelsen av det ytterste skall-lag foretrukket redusert til null eller mindre enn 5 µm ved å fjerne  
20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-laget tilstede på overflaten av det ytre skall-lag ved hjelp av mekaniske avskallingsmidler etter utglødingen.

Videre, i hver av fremgangsmåtene beskrevet i det foregående, er Mn-innholdet i det martensittiske rustfrie stål som tjener som basisstål foretrukket 0,1 til 1,5%.

25 Av disse fremgangsmåter er den førstnevnte egnet for fremstilling av sømløst eller heltrukket stålrør eller sveiset stålrør fremstilt ved hjelp av en rørfremstillingsmetode med varmvalsing, en rørfremstillingsmetode med varmskyving, eller en rørfremstillingsmetode med varmekstrusjon, mens den sistnevnte er egnet for fremstilling av sømløst stålrør frembragt ved hjelp av en rørfremstillingsmetode med  
30 varmvalsing.

### Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

For å løse de ovennevnte problemer gjennomførte oppfinnerne omhyggelige undersøkelser av oksidasjonsfenomener på overflaten av martensittisk rustfritt stål under fremstilling, så vel som forholdet mellom skalltykkelse og adhesjon, forholdet mellom motstand mot rustdannelse og korrosjonsmotstand under oljeeksploateringsforhold, og forholdet mellom produksjonsbetingelser og skalltykkelse, ved fremstilling av sømløst stålrør ved hjelp av rørfremstillingsmetoden med varmvalsing.

Som et resultat ble det i oppfinnelsens sammenheng oppnådd de følgende resultater.

Som beskrevet ovenfor dannes et dobbelt skall-lag på hver av de indre og ytre overflater av et martensittisk rustfritt stålrør inneholdende 9 til 16 vekt% Cr som fremstilles ved hjelp av en konvensjonell metode. Det dobbelte skall-lag dannet på den ytre røroverflate har en stor total tykkelse på omtrent 70  $\mu\text{m}$  og det som dannes på den indre overflate har en stor total tykkelse på omtrent 50  $\mu\text{m}$ . Disse dobbelte skall-lag dannes under gjenoppvarming i en kjøleovn hovedsakelig konstruert for kjøling. Tykkelsen av det ytre skall-lag svarer for  $\frac{1}{2}$  eller mer av den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag.

Av disse dobbelte skall-lag med en stor total tykkelse har det indre skall-lag en tett struktur og utmerket adhesjon. I motsetning til dette er det ytre skall-lag betrakelig porøst og har mange fine sprekker (mikrosprekker) og har dårlig adhesjon. Generelt tar avskalling av et skall-lag vesentlig form av delvis avskalling av det ytre skall-lag.

Når den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag er 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, foretrukket 30  $\mu\text{m}$  eller mindre, og tykkelsen av de ytre skall-lag er 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, blir imidlertid dannelsen av mikrosprekker vesentlig undertrykket og det ytre skall-lag forblir porøst. Som et resultat forhindres avskalling i et skall-lag vesentlig og motstand mot rustdannelse forbedres således. Følgelig, hvis perioden fra fullført fremstilling til begynnende bruk er så kort som omtrent 3 måneder kan dannelsen av rust hindres uten påføring av en rustinhiberende olje.

Et dobbelt skall-lag med en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, hvor det ytre skall-lag har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, kan dannes ved hjelp av en fremgangsmåte omfattende gjenoppvarming-kjøling av et basisstål; idet minste det ytre

skall-lag av det dobbelte skall-lag fjernes fra hver av overflatene av basisstålet; og basisstålet utglødes ved 600 til 750°C i 20 til 100 minutter.

Et dobbelt skall-lag med en total tykkelse på 30 µm eller mindre, hvor det ytre skall-lag har en tykkelse på 15 µm eller mindre, kan dannes ved en fremgangsmåte omfattende varmvalsing av et basisstål for sluttbehandling; kjøling ved luftkjøling av basisstålet uten gjenoppvarming for kjøling; og utgløding av basisstålet ved 600 til 750°C i 20 til 100 minutter.

Et martensittisk rustfritt stålprodukt med et dobbelt skall-lag dannet på sine overflater til en total tykkelse på 50 µm eller mindre, foretrukket 30 µm eller mindre, hvor det ytre skall-lag har en tykkelse på 15 µm eller mindre, er brukbart som oljefelt-rørmateriell og rørledninger. I tilfellet av dette stål, hvis skall-lagene korroderes, er det resulterende korrosjonsprodukt uskadelig i en karbondioksidgassatmosfære og resulterer i en forsinket korrosjonstakt av basisstålet. Der er derfor ingen skadelige virkninger på korrosjonsmotstanden av basisstålet overfor karbondioksidgass.

I motsetning til dette, vil i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid lokalisert korrosjon gjerne forekomme og korrosjonsmotstanden (motstand mot lokalisert korrosjon og motstand mot sulfid-spenningssprekkdannelse) er utilstrekkelig. Oppfinnerne undersøkte derfor årsaken til dette og oppnådde de følgende resultater:

Den ovennevnte lokaliserte korrosjon forekommer bare når et lag av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eksisterer på den ytterste overflate av et skall-lag. Den lokaliserte korrosjon resulterer i dannelse av en grop, og sprekkdannelse opptrer på bunnen av den resulterende grop på grunn av spenningskonsentrasjon, dvs sulfid-spenningssprekkdannelse (SSC) hvor dype mikrosprekker når overflaten av basisstålet.

Dette fenomen skyldes den følgende mekanisme: En makrocelle omfattende en katode (overflaten av skall-laget) og en anode (overflaten av et basisstål) dannes mellom basisstålet og skall-laget, og denne celle bevirker en oppløsningsreaksjon av metallet. Videre bekreftes makrocellen bare å bli dannet når et lag et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forekommer på den ytterste overflate av et skall-lag.

Videre undersøkte oppfinnerne grundig virkning av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  på dannelsen av den nevnte makrocelle, og fant at i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid, er en katodereaksjon ved skalloverflaten, som er motreaksjonen til

den oppløsningsreaksjon av metall som forekommer ved anodesetet, en reduserende reaksjon av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Under ytterligere forskning vedrørende virkningen av tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget fant oppfinnerne også at et tykkere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag induserte mer tydelig lokalisert korrosjon. Dette er pga at oppløsningsreaksjonen av metallet, som er en anode-reaksjon, krever en reduserende reaksjon ved katoden tilsvarende mengden av reagert substans, og derfor jo større mengde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som eksisterer ved katodesetet desto lenger går anodereaksjonen (oppløsningsreaksjon av metall).

Som det er generelt kjent, hvis et anodesete dannes ved en del av overflaten av et basisstål i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid, er den tilsvarende katodereaksjon en hydrogenutviklende reaksjon bevirket ved reduksjon av hydrogenioner.

Som beskrevet i det foregående er katodereaksjonen som opptrådte når skall-lag forekom på overflaten av et basisstål en reduserende reaksjon hvor  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som eksisterer på den ytterste overflate av skall-lagene reduseres til  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Korrosjonsstrømmen som genereres etter dannelsen av en makrocelle minsker også med tiden. Denne minsking har en sammenheng med tykkelsen av et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag som eksisterer på den ytterste overflate av skall-laget. Det vil si at når den totale mengde av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er fullstendig redusert til  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  opphører katodereaksjonen, oppløsning av metall opphører, og korrosjonsstrømmen kan ikke lenger påvises.

Med andre ord, om en katodereaksjon opphører før for omfattende dannelse av mikrosprekker, avhenger av tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget som eksisterer på den ytterste overflate av skall-lagene, i et slikt tilfelle hvor mikrosprekker utvikles i et skall-lag i en slik utstrekning at de når basisstålet slik at de tjener som posisjoner for mulig lokalisert korrosjon. Hvis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  laget har en tykkelse på 5  $\mu\text{m}$  eller mindre, undertrykkes lokalisert korrosjon til et nivå hvor ingen problemer oppstår ved praktisk bruk, og sulfid-spenningssprekkdannelse ("sulfide stress cracking" SSC) som skyldes spenningskonsentrasjon undertrykkes også ved bunnen av gropene.

Oppfinnerne har fullført oppfinnelsen basert på de ovennevnte funn og oppfinnelsen skal beskrives spesifikt i det følgende. Prosentandelen av et legerings-element refererer til vekt%-andel (vekt%).

## (1) Kjemisk sammensetning av basisstål

5 Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et martensittisk rustfritt stålprodukt og det rustfrie basisstål er et martensittisk utgangsstål omfattende i det minste C, Si, Mn og Cr i de følgende mengder, av de grunner som er anført i det følgende:

C:

10 Karboninnholdet må være 0,01 til 0,5%, ettersom mengder over 0,5% bevirker sprekking under varmebehandling. På bakgrunn av oppnåelse av pålitelig styrke er C-innholdet ønskelig så lavt som mulig så lenge det ikke er mindre enn 0,1%, foretrukket 0,35% eller mindre, mer foretrukket 0,25% eller mindre.

Si:

15 Silisium tilsettes for deoksidering av smeltet stål. Av denne grunn er Si-innholdet ønskelig ikke mer enn 0,1%. I det tilfellet at det smeltede stål er tilstrekkelig deoksidert med Al er imidlertid tilsetning av Si ikke nødvendig. På den annen side, når Si-innholdet er mer enn 1%, avsettes  $\delta$  ferritt som reduserer produktiviteten ved varmarbeidingsprosedyrene og som også nedsetter de mekaniske egenskaper. Si-innholdet er derfor begrenset til 0,25 til 1%.

Silisium er effektivt til å undertrykke skalldannelse og å forbedre adhesjon, særlig når det tilsettes i en mengde på 0,35% eller mer. Hvis den totale tykkelse av dobbelte skall-lag søkes redusert og adhesjon søkes forbedret er Si-innholdet foretrukket 0,35% eller mer.

25 Mn:

Mangan er effektivt for binding av S, som leilighetsvis inneholdes i stål, i form av MnS. Når Mn-innholdet er 0,1% eller mer, forbedrer Mn betraktelig varmbearbeidbarheten av stålet. Hvis imidlertid Mn-innholdet er mer enn 2% nedsettes seigheten i en større grad, og  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  spinelltype oksid dannes når ståloverflaten oksiderer.  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  spinelltype oksid gjør det indre lag sprøtt og bevirker avskalling av skallet. Mn-innholdet er derfor begrenset til fra 0,1 til 2%.

Manganinnholdet kan være 1,5% eller lavere, mer foretrukket 1% eller mindre, for i vesentlig fullstendig grad å forhindre dannelsen av  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  spinelltype oksid og for å danne et indre skall-lag som ikke lett avskalles.

Cr:

Krom er det mest viktige element for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt med de spesifikke trekk ifølge den foreliggende oppfinnelse. Når Cr-innholdet er under 9% vil man nødvendigvis ikke oppnå motstanden mot korrosjon, mer spesifikt korrosjonsmotstanden mot karbondioksidgass og motstanden mot sulfid spenningssprekking. Hvis imidlertid Cr-innholdet er over 16%, dannes ikke bare en  $\delta$  ferrittisk fase som nedsetter korrosjonsmotstanden, men varmbearbeidbarheten blir også nedsatt og reduserer produktiviteten. De mekaniske egenskaper av basisstålet kan også være vanskelige å kontrollere ved varmebehandlinger (kjøling og utgløding) og materialomkostningene økes og skader økonomisk produksjon. Cr-innholdet er derfor mellom 9 og 16%.

Det martensittiske rustfrie stålprodukt med den ovennevnte kjemiske sammensetning tilfredsstiller kravene for det rustfrie basisstål ifølge den foreliggende oppfinnelse. I tillegg til de ovennevnte fire elementer kan imidlertid også hvilket som helst av de følgende elementer inneholdes.

Ni:

Nikkel er effektivt til å forbedre de mekaniske egenskaper av stålet. Derfor tilsettes Ni eventuelt når de mekaniske egenskaper skal forbedres. Når imidlertid Ni-innholdet er mindre enn 0,01% er forbedringen ikke tilstrekkelig. Når Ni-innholdet er over 7% øker mengden av bibeholdt austenitt i den grad at stålet oppnår en gjennomført austenittisk struktur og frembringer ikke en martensittisk struktur som trengs i stålet ifølge den foreliggende oppfinnelse. Følgelig, når Ni tilsettes kan Ni-innholdet være mellom 0,01 og 7%.

Mo:

Molybden er effektivt til å forbedre korrosjonsmotstand og tilsettes derfor eventuelt når dette formål skal oppnås. Når imidlertid Mo-innholdet er under 0,5% oppnås ingen tydelig effekt til å forbedre korrosjonsmotstanden. På den annen side, når Mo-innholdet er over 7% avsettes en stor mengde  $\delta$  ferritt som nedsetter varmbearbeidbarheten. Når Mo tilsettes kan derfor Mo-innholdet være fra 0,5 til 7%.

Ti:

Titan er effektivt for oppnåelse av god styrke og stabil struktur i en sveiset del og tilsettes derfor eventuelt når disse formål skal oppnås. Den ovennevnte virkning

er imidlertid ikke tilstrekkelig når Ti-innholdet er under 0,005%. I motsetning til dette, når innholdet er mer enn 0,2%, utfelles en stor mengde intermetallisk forbindelse som f.eks TiNi og nedsetter varmbearbeidbarheten. Når Ti tilsettes kan Ti-innholdet derfor være 0,005 til 0,2%.

5           Zr:

Zirkonium, i likhet med Ti beskrevet ovenfor, er effektivt til å oppnå god styrke og stabil struktur i en sveiset del. Derfor tilsettes Zr eventuelt for oppnåelse av de samme virkninger; Zr har imidlertid ikke noen tydelig virkning ved et innhold under 0,01%. På den annen side vil innhold over 0,2% nedsette mekaniske egenskaper. 10   Når Zr inneholdes kan derfor Zr-innholdet være 0,01 til 0,2%.

Nb:

Niob er effektivt for oppnåelse av fin struktur; derfor tilsettes Nb eventuelt når denne virkning skal oppnås. Virkningen er imidlertid ikke tydelig hvis Nb-innholdet er under 0,005%. På den annen side, når Nb-innholdet er over 0,1% nedsettes de 15   mekaniske egenskaper. Når Nb inneholdes kan derfor Nb-innholdet være fra 0,005 til 0,1%.

Al:

Aluminium er effektivt for deoksidering av smeltet stål og for oppnåelse av en fin mikrostruktur i et stål. Derfor tilsettes eventuelt Al når disse virkninger skal 20   oppnås. Disse virkninger oppnås imidlertid ikke når Al-innholdet er under 0,001%. Når Al-innholdet er over 0,1% øker ikke-metallisk inklusjon og nedsetter korrosjonsmotstanden. Følgelig, når Al tilsettes, kan Al-innholdet være 0,001 til 0,1%. Ved den foreliggende oppfinnelse refererer Al til oppløselig Al (syreoppløselig Al).

## 25   (2)   Struktur og tykkelse av skall-lagene

Det martensittiske rustfrie stålprodukt ifølge den foreliggende oppfinnelse refererer til et martensittisk rustfritt stålprodukt hvorpå det er dannet et dobbelt skall-lag. Når stålet er et stålrør dannes det dobbelte skall-lag på minst én av den indre overflate og den ytre overflate av røret. Det dobbelte skall-lag består av to lag. Det 30   indre skall-lag er et oksidlag omfattende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (omtrent 35 vol%) og et oksid inklusiv  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eller  $\text{FeO}$  som en primær komponent (vesentlig resten), som tidligere nevnt. Det ytre skall-lag utgjøres av  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (omtrent 80 vol%) når hovedkomponentene i det indre skall-lag er  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , eller  $\text{FeO}$  (omtrent 60 vol%),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (omtrent 25 vol%) og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (resten) når hovedkomponentene i det

indre skall-lag er  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{FeO}$ . I det siste tilfellet utgjøres den ytterste overflate av det ytre skall-lag av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag er 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, ønskelig 30  $\mu\text{m}$  eller mindre, og tykkelse fra det ytre skall-lag er 15  $\mu\text{m}$  eller mindre

5 Grunnen til de ovenfor beskrevne begrensninger er at når tykkelsen av det ytre skall-lag er på mer enn 15  $\mu\text{m}$  vil gjerne mikrosprekker dannes på det ytre skall-lag og redusere rustmotstanden og redusere adhesjonen betraktelig, noe som resulterer i lokal avskalling av det ytre skall-lag.

For å hindre sulfid-spenningssprekkdannelse (SSC – "sulfide stress cracking")  
10 i en  $\text{CO}_2$  atmosfære inneholdende hydrogensulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) er den foretrukne tykkelse av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget på overflaten av det ytre skall-lag 5  $\mu\text{m}$  eller mindre. Grunnen til denne begrensning er at katodereaksjonen som bevirker lokal korrosjon av stålet med et skall-lag er den reaksjon hvori  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduseres til  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Kort sagt vil elektrisk korrosjonsstrøm, etter at makroceller er dannet mellom skall-laget og basis-  
15 materialet, minske med tiden. Dette fenomen er relatert til tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget på overflaten av det ytre skall-lag. Katodereaksjonen, dvs oppløsningsreaksjonen av metall, fortsetter inntil all  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er redusert til  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hvis tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er 5  $\mu\text{m}$  eller mindre stanses derfor korrosjonsreaksjonen ved et nivå som ikke vil bevirke noen problemer i praktisk bruk. Denne nedre grense for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lagtykkelsen er ikke  
20 nødvendigvis definert, men den mest ønskelige tykkelse er null, av den ovennevnte grunn.

Som tidligere nevnt kan det dobbelt skall-lag inneholde en liten mengde spinelloksid som f.eks  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  eller  $\text{FeO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$  i tillegg til de ovennevnte oksider, men slikt spinelloksid er tillatelig så lenge den kjemiske sammensetning av stålet  
25 faller innenfor det ovenfor beskrevne området.

### (3) Fremstillingsmetode

I det følgende skal fremstillingsmetoden for fremstilling av et martensittisk rust-fritt stålprodukt med et dobbelt skall-lag beskrives for det tilfellet hvor stålet anvendes  
30 for produksjon av et sømløst stålrør ved hjelp av en rørfremstillingsmetode med varmvalsing.

En rørfremstillingsmetode med varmvalsing kan være en hvilken som helst metode så lenge som den nødvendige størrelsespresisjon ikke er så høy at den

krever mekaniske kutteprosedyrer. For gjennomhulling er eksempelvis metoder en metode som anvender et Mannesmann-pluggvalseverk, en metode som anvender et Mannesmann-Assel valseverk, en metode som anvender et Mannesmann-Disher valseverk og en metode som anvender et Mannesmann-Pilger valseverk, i tillegg til  
5 den ovennevnte metode som anvender et Mannesmann-dorvalseverk under anvendelse av et Mannesmann-gjennomhullings valseverk av typen med skråstilte valser. Ytterligere eksempler inkluderer en metode under anvendelse av et press gjennomhullings-dorvalseverk og en metode som anvender et press gjennomhullings-pluggvalseverk som anvender et presse gjennomhullingsvalseverk for  
10 gjennomhulling.

I mange tilfeller anvendes en metode med et Mannesmann-dorvalseverk som er optimalt med hensyn til størrelsespresisjon og produktivitet. Det martensittiske sømløse rustfri stålrør med et dobbelt skall-lag (i det følgende benevnt "sømløst stålrør") ifølge den foreliggende oppfinnelse fremstilles ønskelig ved hjelp av en metode  
15 under anvendelse av et Mannesmann-dorvalseverk.

Stålvalseemnet fremstilt av det martensittiske rustfrie stålprodukt med den ovennevnte kjemiske sammensetning og som er fremstilt ved hjelp av en kontinuerlig støpeprosess oppvarmes til 1100 til 1300°C og gjennomhulles ved hjelp av en Mannesmann-gjennomtrenger til å danne et hult emne og dette forlenges da ved  
20 hjelp av et dorvalseverk til et rør for sluttvalsing ved 800 til 1000°C.

Røret for sluttvalsing oppvarmes så på nytt til 850 til 1000°C, om dette behøves, i en gjenoppvarmingsovn og sluttvalses til et sømløst stålrør med foreskrevet størrelse ved anvendelse av et strekk-avtynnings valseverk eller et dimensjonerende valseverk.

25 Resulterende sømløst stålrør gjenoppvarmes således i en kjøleovn og kjøles på nytt. Deretter fjernes i det minste et ytre skall-lag på det dobbelte skall-lag dannet på overflaten av røret og røret utglødes i en utglødningsovn ved en temperatur i området 600 til 750°C i 20 til 100 minutter. Med disse behandlinger dannes et sømløst stålrør med et dobbelt skall-lag ifølge den foreliggende oppfinnelse, som har  
30 de nødvendige mekaniske egenskaper og har de følgende dobbelte skall-lag; et dobbelt skall-lag på den ytre overflate med en total tykkelse 50  $\mu\text{m}$  eller mindre og hvor tykkelsen av det ytre skall-lag er 15  $\mu\text{m}$  eller mindre; og et dobbelt skall-lag på

den indre overflate med en total tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mindre hvor tykkelsen av det ytre skall-lag er 15  $\mu\text{m}$  eller mindre.

I en alternativ metode, etter fullføring av forlengelsesprosedyren, kan det resulterende sluttvalsede sømløse stålrør gis den foreskrevne størrelse, ved å bli  
5 luftkjølt for direkte kjøling og bringes inn i en utglødningsovn for utglødning ved 600 til 750°C i 20 til 100 minutter,. Med denne metode fremstilles det sømløse stålrør ifølge den foreliggende oppfinnelse. Røret har de nødvendige mekaniske egenskaper og har både på den indre og ytre røroverflate dobbelt skall-lag med total tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mindre hvor det ytre skall-lag har en tykkelse 15  $\mu\text{m}$  eller  
10 mindre.

Grunnen for de valgte betingelser, 600 til 750°C og 20 til 100 minutters utglødningstid er som følger. Hvis utglødningsprosedyren overstiger 750°C og 100 minutter, i den førstnevnte metode, blir den totale tykkelse av dobbelt skall-laget på den ytre overflate større enn 50  $\mu\text{m}$ , og tykkelsen av det ytre skall-lag blir større enn  
15 15  $\mu\text{m}$ , den totale tykkelse av dobbelt skall-laget på den indre overflate blir større enn 30  $\mu\text{m}$  hvor da tykkelse det ytre skall-lag blir mer enn 15  $\mu\text{m}$ . Ved den sistnevnte metode blir den totale tykkelse av dobbelte skall-laget mer enn 30  $\mu\text{m}$  på begge overflater og tykkelsene av de respektive ytre skall-lag blir mer enn 15  $\mu\text{m}$ . Som et resultat blir de ytre lag for porøse og inneholder et antall fine sprekker som  
20 lett kan bevirke avskalling. Under utglødningsbetingelser under 600°C og kortere tid enn 20 minutter blir de nødvendige mekaniske egenskaper ikke sikkert oppnådd.

Gjenoppvarmingstemperaturen i kjøleovnen i den førstnevnte prosess og slutttemperaturen ved strekkavtynningen i den sistnevnte prosess er foretrukket 900°C eller høyere. Grunnen til at den nødvendige styrke i høykvalitetsstålet krever kjøling  
25 fra en temperatur så høy som 900°C eller høyere er at hvis det martensittiske rustfrie stål med den kjemiske sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelse avkjøles ved en lav temperatur, under 900°C, gir dette et lavstyrkeprodukt.

Kjøleprosedyren anvendt i den førstnevnte metode eller kjøleprosedyren anvendt i den sistnevnte metode gjennomføres ønskelig i en atmosfære hvor vann-  
30 dampinnholdet er under 12 vol%. Denne begrensning er pålagt for å unngå den ulempe at når vandampinnholdet ikke er under 12 vol% blir det ytre skall-lag uønsket mer porøst og avskalles lettere.

Den førstnevnte metode frembringer på den ytre overflate et dobbelt skall-lag med en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, hvor det ytre skall-lag har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, og på den indre overflate et dobbelt skall-lag med en total tykkelse på 30  $\mu\text{m}$  eller mindre, hvor det ytre skall-lag har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre; og den sistnevnte metode frembringer dobbelte skall-lag på den ytre overflate og den indre overflate med en total tykkelse på 30  $\mu\text{m}$  eller mindre, hvor de ytre skall-lag har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, av de grunner som er anført i det følgende.

Kort sagt, i de fleste tilfeller kan det dobbelte skall-lag dannet i oppvarmings- og gjenoppvarmingsprosedyrene for valseemnet for rør for sluttvalsing, særlig det skall-lag som dannes på den ytre overflate av røret, fjernes ved hjelp av et avskallingsapparat med trykkvann plassert ved innløpet til gjennomhullingsvalseverket, dorvalseverket eller strekk-avtynningsvalseverket. Videre blir det meste av skall-laget dannet etter avskallingen avskallet under forlengelsesbehandlingen, på grunn av plastisk deformasjon. Derfor iakttas lite eller intet skall på overflaten av det sømløse stålrør.

I den førstnevnte metode dannes derfor et dobbelt skall-lag under gjenoppvarmingsprosessen ved 900°C eller høyere i kjøleovnen etter sluttforlengelse. Den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag er omtrent 70  $\mu\text{m}$  på den ytre overflate av røret og omtrent 50  $\mu\text{m}$  på den indre overflate. Tykkelsen av det indre skall-lag er nesten den samme som tykkelsen av det ytre skall-lag. Av dobbelt-skall-lagene fjernes i det minste det ytre skall-lag og deretter blir røret utglødet. Deretter blir det indre skall-lag tykkere og oksideres ved toppoverflaten til å danne et nytt ytre skall-lag.

På overflaten av det martensittiske rustfrie stålprodukt som har den ovennevnte kjemiske sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelse dannes imidlertid det ytre skall-lag, som har mindre adhesjon enn det indre skall-lag, og vokser hovedsakelig i et temperaturområde fra 800 til 1000°C, og blir vesentlig ikke dannet ved lavere temperatur som 750°C eller lavere. I den førstnevnte metode tilfredsstiller derfor tykkelsen av skall-laget ikke det følgende: For den indre overflate – en total tykkelse på mer enn 30  $\mu\text{m}$  hvor tykkelsen av det ytre skall-lag er større enn 15  $\mu\text{m}$ ; og for den ytre overflate – en total tykkelse på mer enn 50  $\mu\text{m}$  hvor tykkelsen av det ytre skall-lag er mer enn 15  $\mu\text{m}$ . Ved den sistnevnte metode tilfredsstiller

tykkelsen av skall-laget heller ikke det følgende: For hver av de indre og ytre overflate – en total tykkelse av det dobbelte skall-lag på mer enn 30  $\mu\text{m}$ , hvor det ytre skall-lag har tykkelse mer enn 15  $\mu\text{m}$ .

I den førstnevnte metode, etter gjenoppvarming i kjøleovnen gjennomføres  
5 avskallingsbehandling av den ytre overflate ønskelig ved hjelp av trykkvann, og  
avskallingsbehandling av den indre overflate gjennomføres ønskelig ved beising eller  
sandblåsing. Alternativt kan det foretas avskalling med børste. Betingelsene ved  
avskallingsbehandlingene kan reguleres i samsvar med tykkelsen av skall-lagene,  
som kan forutsies fra oppvarmingsbetingelsene i utglødningsovn. Av hensyn til  
10 produktkvaliteten blir ønskelig både det indre skall-lag og det ytre skall-lag fjernet  
samtidig; slik behandling krever imidlertid omkostninger og antall trinn tilsvarende  
som for konvensjonelle prosesser og kan ikke oppnå reduksjon i produksjons-  
omkostninger og forhindring av miljøforurensning. På bakgrunn av økonomi og  
forhindring av miljøforurensning fjernes derfor ønskelig bare det ytre lag.

15 I motsetning dertil eliminerer den sistnevnte metode nødvendigheten av av-  
skalling etter gjenoppvarming i utglødningsovn og sluttforlengelsesprosedyrer,  
med det resultat at denne metode kan oppnå bemerkelsesverdig omkostnings-  
reduksjon og forhindring av miljøforurensning, pga at den eliminerer bruk i store  
mengder av sandblåsingsskorn og beiseoppløsning. Utslipp av karbondioksidgass,  
20 som er anført som en årsak til global oppvarming, kan også reduseres.

I det tilfellet hvor det sømløse stålrør fremstilles ved hjelp av rørfremstillings-  
metoden ved varmekstrudering representert ved Ugine Sejournet-metoden, blir røret  
etter ekstrudering bragt til romtemperatur for å fjerne smøremiddel. I det tilfellet hvor  
det sømløse stålrør fremstilles ved hjelp av rørfremstillingsmetoden ved varmskyving  
25 blir røret etter varmskyvingen bragt til romtemperatur som resulterer i at minst en av  
de indre og ytre overflater underkastes maskinell bearbeiding for å nedsette  
eksentrisitet av veggtykkelsen. Den førstnevnte metode gjennomføres derfor med  
varmebehandlingen anvendt deri inkludert for disse rørfremstillingsprosesser.

Når stålrøret er et sveiset rør fremstilt ved hjelp av den tidligere nevnte  
30 elektriske motstandssveisemetode ("electric-resistance-welding" - ERW), rørfrem-  
stillingsmetoden med sveising med wolfram-inert gass ("Tungsten Inert Gas" - TIG),  
rørfremstillingsmetoden med lasersveising, eller UO pressform-neddykket  
lysbuesveising ("UO press-forming" – "Submerged Arc Welding" – SAW), befinner

røret, som har vært underkastet rørfremstillingsprosessen med sveising, ved romtemperatur bortsett fra den sveisede del. Derfor begunstiger produksjonsmetoden inklusive varmebehandling den førstnevnte metode, i likhet med sømløse stålrør fremstilt ved hjelp av den ovenfor beskrevne rørfremstillingsmetode med varm-  
5 ekstrudering.

Et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag dannes alltid på overflatene av skall-lagene av sømløse stålrør og sveiset rør med et dobbelt skall-lag fremstilt ved hjelp av den førstnevnte prosess. Når  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er tykt opptrer sulfid-spenningssprekkdannelse ("Sulfide Stress Cracking" – SSC) i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid. Derfor, for  
10 å oppnå SSC-motstand i et  $\text{CO}_2$  miljø inneholdende hydrogensulfid kan tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget være 5  $\mu\text{m}$  eller mindre, ønskelig null. Selv om ingen spesiell metode er definert som en metode for å bringe tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget til 5  $\mu\text{m}$  eller mindre, foretrukket null, kan den følgende prosedyre anvendes.

Etter sluttbehandling (utglødning) behandles overflaten av stålrøret ved hjelp av  
15 en avskalling med forsiktig sandblåsing eller trykkvann, eller ved hjelp av børsting, slik at bare det  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag fjernes som er tilstede ved toppoverflaten av det ytre skall-lag. I stedet for slik mekanisk behandling for delvis eller fullstendig fjernelse av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget kan det anvendes en metode hvori den indre atmosfære av kjøleovnen og/eller utglødningsovnen har et lavt oksygen partialtrykk på 1013 Pa eller mindre  
20 eller har en lav temperatur på 750°C eller lavere for derved å redusere mengden av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dannet på toppoverflaten.

Den ovennevnte fremstillingsmetode kan anvendes for produksjonsprosesser for stangstål, platestål og stålstøpestykker, i tillegg til stålrør (sømløse stålrør og sveisede stålrør).

### Eksempel 1

Valseemner bestående av 9 typer av martensittisk rustfri stål med respektive kjemiske sammensetninger vist i tabell 1 og ved en ytre diameter på 192 mm ble tilveiebragt.

Tabell 1

| Stål-<br>prøve | Kjemisk sammensetning (vekt%) |      |      |       |       |      |      |      |     |
|----------------|-------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|-----|
|                | C                             | Si   | Mn   | P     | S     | Ni   | Cr   | Mo   | Ti  |
| a              | 0,03                          | 0,44 | 1,5  | 0,011 | 0,001 | 2,00 | 10,3 | 0,01 | -   |
| b              | 0,02                          | 0,25 | 0,9  | 0,014 | 0,001 | 6,0  | 13,0 | 1,0  | -   |
| c              | 0,02                          | 0,25 | 0,9  | 0,014 | 0,001 | 0,1  | 13,0 | 3,0  | 0,1 |
| d              | 0,02                          | 0,25 | 0,9  | 0,013 | 0,001 | 6,0  | 13,0 | 0,1  | 0,1 |
| e              | 0,21                          | 0,46 | 0,6  | 0,013 | 0,001 | 0,08 | 13,0 | -    | -   |
| f              | 0,01                          | 0,35 | 0,3  | 0,014 | 0,001 | 5,7  | 12,5 | 2,0  | -   |
| g              | 0,02                          | 0,25 | 0,9  | 0,014 | 0,001 | 6,0  | *8,0 | 3,0  | 0,1 |
| h              | *0,6                          | 0,25 | 0,9  | 0,014 | 0,001 | 6,0  | 13,0 | 3,0  | 0,1 |
| i              | 0,02                          | 0,25 | *2,1 | 0,014 | 0,001 | 6,0  | 13,0 | 3,0  | 0,1 |

5 Bemerkning 1) Resten: Fe og tilfeldige forurensninger

Bemerkning 2) "": Utenfor områdene angitt for den foreliggende oppfinnelse

Hvert av valseemnene ble oppvarmet til 1100 til 1200°C ved bruk av en varmeovn av roterende type; underkastet behandling i et Mannesmann gjennom-  
10 hullingsvalseverk av typen med skrå valser til å gi et hult emne med en ytre diameter på 192 mm, en veggtykkelse 16 mm og en lengde på 6,65 m; og emnet ble underkastet behandling i et dorvalseverk til å gi et rør for sluttvalsing med en ytre diameter på 151 mm, en veggtykkelse på 6,5 mm og en lengde på 20 m. Deretter ble røret for sluttvalsing opprettholdt ved 1100°C i 20 minutter i en gjenoppvarmingsovn og der-  
15 etter underkastet behandling i et strekk-avtynningsvalseverk for oppnåelse av et sømløst stålrør med en ytre diameter 63,5 mm, en veggtykkelse på 5,5 mm og en lengde på 56 m. Ved dette tidspunkt var slutt-temperaturen 900 til 1000°C.

Hvert av de sluttvalsede sømløse stålrør ble underkastet en av de i følgende prosesser (1) til (3) tilført et slutt-trinn for oppretting og belagt med rusthindrende olje

(linolje) bare på den indre overflate (oljebelegging av noen av stålrørene ble utelatt) for å underkastes de følgende korrosjons motstandstester 1 og test 2.

(Prosessbetingelser etter sluttvalsing)

- 5           (1)    Kjøling: vannkjøling etter oppvarming ved 980°C i 65 minutter →  
              utglødning: oppvarming ved 710°C i 100 minutter (en sammen-  
              ligningsmetode)
- (2)    Kjøling: vannkjøling etter oppvarming ved 980°C i 65 minutter →  
              sandblåsing for å fjerne bare et ytre skall-lag på den indre overflate av  
10           stålrøret → utglødning: oppvarming ved 710°C i 100 minutter
- (3)    Direkte kjøling: luftkjøling etter sluttvalsing → utglødning: oppvarming  
              ved 710°C i 100 minutter

Den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag og tykkelsen av det ytre skall-lag  
15   dannet på den indre overflate av stålrøret etter de ovenfor beskrevne prosess-  
betingelser (1) til (3) ble målt ved å iaktta tverrsnittprofilen av prøvestykkene fra det  
behandlede stålrør ved bruk av et optisk mikroskop. Ved dette tidspunkt ble  
strukturene av skall-lagene klassifisert til de følgende kategorier S1 og S3 ved å  
kontrollere om skall-lagene på prøvestykkene hadde mikrosprekker og samtidig  
20   kontrollere strukturen av skall-lagene. Distinksjonen mellom det indre skall-lag og  
det ytre skall-lag ble utført ved å måle den sekundære røntgenstyrke av Cr ved bruk  
av linjeanalyse langs tykkelsen av det dobbelte skall-lag gjennomført ved bruk av en  
"Electron Probe Micro Analyzer" (EPMA) før den optiske mikroskopiske under-  
søkelsen.

25           S1: skallet bestående av de ovenfor beskrevne to lag hadde en total tykkelse  
på 30 µm eller mindre og en ytre skalltykkelse på 15 µm eller mindre, og få mikro-  
sprekker.

S3: skallet bestod av de samme to lag som i S1, men hadde mange mikro-  
sprekker.

30           Videre ble overflateegenskapene undersøkt ved visuell betraktning av den  
indre overflate av de utrettede stålrør. Bedømmelsen ble utført ved å telle antallet av  
de avskallede deler av det ytre skall-lag som følger:

Antallet av avskallede deler med  $300/\text{m}^2$  eller mindre: god "O"; antallet av avskallede deler større enn  $300/\text{m}^2$ : dårlig "X".

Resultatene er anført i den omfattende bedømmelseskolonne (markering "O": (god), markering "X": (dårlig).

- 5 (Korrosjonsmotstandstest 1; en test som simulerer rustdannelse bevirket ved avskalling og løsning av skall etter forsendelse).

En vandig oppløsning fremstilt ved å fortynne syntetisk sjøvann med 100 ganger volum av vann ble påført den indre overflate av stålrør som var blitt underkastet vibrasjon ved en amplitude på 10 mm og 60 sykler/minutt i en time.

- 10 Rørene ble utsatt for et  $50^\circ\text{C}$  og 98% fuktighetsmiljø i en uke for å undersøke om rust ble dannet på rørene. Markeringen "O" ble tildelt i det tilfellet at ikke noe rust dannet seg og markeringen "X" ble tildelt i det tilfellet at rust dannet seg.

(Korrosjonsmotstandstest 2; en korrosjonsmotstandstest som simulerer et olje-brønnmiljø inneholdende en karbondioksidgass.)

- 15 Blant stålrørene som skulle testes ble de rustinhiberende oljebelagte rør strippet for deres rustinhiberende oljefilm, og underkastet en autoklavtest hvori rørene ble dyppet i en 25% NaCl vandig oppløsning ved  $180^\circ\text{C}$  under en 3 MPa -  $\text{CO}_2$  omgivelse i 300 timer. Korrosjonsmotstand i karbondioksidgass ble bedømt ved måling av korrosjonsvekttap. Markeringen "O" ble tildelt i tilfellet med et korrosjonsvekttap på  $1 \text{ g}/\text{m}^2$  eller mindre pr time og markeringen "X" ble tildelt i tilfellet av et
- 20 korrosjonsvekttap på mer enn  $1 \text{ g}/\text{m}^2$  pr time.

- Resultatene er oppsummert i tabell 2. I kolonnen for prosessbetingelser og kolonnen for skallstruktur i tabell 2 er prosessbetingelsene og skallstrukturene vist ved bruk av de samme markeringer ((1) til (3) og S1 og S3) som beskrevet i det
- 25 foregående.

Tabell 2

| Kategori     | Test nr. | Stål prøve | Prosess betingelse | Tykkelse av skall-lag (µm) |          | Struktur av skall | Overflate egenskaper etter oppretting | Rør-formbarhet | Påføring av rust-inhibitor | Korrosjons motstand |    | Total bedømmelse |
|--------------|----------|------------|--------------------|----------------------------|----------|-------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------------|---------------------|----|------------------|
|              |          |            |                    | Total                      | Ytre lag |                   |                                       |                |                            | I                   | II |                  |
| Oppfinnelsen | 1        | a          | ②                  | 28                         | 14       | S 1               | ○                                     | ○              | Ja                         | ○                   | ○  | ○                |
|              | 2        | b          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 3        | c          |                    | 26                         | 13       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 4        | d          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | ○  | ○                |
|              | 5        | e          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 6        | f          |                    | 20                         | 10       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 7        | a          | ③                  | 28                         | 14       |                   | ○                                     | ○              | Ja                         | ○                   | ○  | ○                |
|              | 8        | b          |                    | 30                         | 15       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 9        | c          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 10       | d          |                    | 30                         | 15       |                   | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | ○  | ○                |
|              | 11       | e          |                    | 22                         | 11       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 12       | f          |                    | 24                         | 12       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
| Sammenlign   | 13       | a          | ①                  | 45                         | 22       | S 3               | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 14       | b          |                    | 40                         | 20       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 15       | c          |                    | 40                         | 20       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 16       | d          |                    | 40                         | 20       |                   | x                                     | ○              | Nei                        | x                   | ○  | x                |
|              | 17       | e          |                    | 50                         | 30       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 18       | f          |                    | 50                         | 28       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 19       | g          |                    | 45                         | 22       |                   | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | x  | x                |
|              | 20       | h          |                    | 45                         | 23       |                   | x                                     | x              | Nei                        | x                   | ○  | x                |
|              | 21       | i          |                    | 50                         | 25       |                   | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 22       | g          | ②                  | 28                         | 14       | S 1               | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | x  | x                |
|              | 23       | h          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | x              |                            | ○                   | ○  | x                |
|              | 24       | i          |                    | 25                         | 12       |                   | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 25       | g          | ③                  | 28                         | 14       | S 1               | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | x  | x                |
|              | 26       | h          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | x              |                            | ○                   | ○  | x                |
|              | 27       | i          |                    | 30                         | 15       |                   | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |

Det er fra tabell 2 klart at alle stålrørene i sammenligningseksemplene (tester nr. 13 til 21) som var blitt behandlet ved prosess (1) etter sluttvalsing og ikke var behandlet i avskallingstrinnet etter gjenoppvarming i kjøleovnen, uansett deres kjemiske komponenter, hadde et dobbelt skall-lag på den indre overflate med en total tykkelse på 40  $\mu\text{m}$  eller mer, en ytre skall-lagtykkelse på 20  $\mu\text{m}$  eller mer, og skallstruktur S3 karakterisert ved mange mikrosprekker. Som et resultat hadde stålrørene dårlige overflateegenskaper inne i røret etter opprettingen og rust dannet seg ved korrosjonstesten pga at deres ytre skall-lag løsnet, uansett nærværet eller fraværet av det rustinhiberende oljebelegg.

Stålrørene bestående av stål g i sammenligningseksemplene (tester nr. 19, 22 og 25) viste dårlige resultater ved korrosjonstesten 2; nemlig dårlig korrosjonsmotstand i en karbondioksidgassatmosfære pga deres lave Cr- innhold på 8%, uansett deres totale tykkelse av det dobbelte skall-lag og skallstrukturene.

Videre led stålrørene bestående av stål h i sammenligningseksemplene (tester nr. 20, 23 og 26) av kjølesprekker ved kjøleprosessen og dårlig formbarhet for rørfremstilling, uansett prosessbetingelsene etter sluttvalsing, pga deres for store C- innhold på 0,6% som faller utenfor de grenser som er angitt ved den foreliggende oppfinnelse.

Stålrørene bestående av stål i i sammenligningseksemplene (tester nr. 24 og 27) fremstilt under prosessbetingelsene (2) eller (3) ifølge den foreliggende oppfinnelse etter ferdigvalsing hadde en total tykkelse av det dobbelte skall-lag på 30  $\mu\text{m}$  eller mindre på den indre overflate og en ytre skall-lag tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre og begge tykkelser er ganske små. På grunn av at rørene hadde et Mn- innhold på 2,1% eller mer, som faller utenfor de grenser som er definert ved den foreliggende oppfinnelse, hadde imidlertid rørene skallstrukturen S3 karakterisert ved mange mikrosprekker, pga dannelse av mye  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ -baserte oksid av spinell-type. Som et resultat hadde rørene dårlige overflateegenskaper inne i røret etter oppretting og led av rustdannelse i korrosjonstest 1, uansett nærvær eller fravær av rustinhiberende oljebelegg, pga løsning av det indre skall-lag i testen.

I motsetning til dette hadde stålrørene i eksemplene i samsvar med oppfinnelsen (tester nr. 1 til 12) bestående av stål a til f med kjemisk sammensetninger innenfor de grenser som er definert ved den foreliggende oppfinnelse og fremstilt under prosessbetingelsene (2) eller (3) etter sluttvalsing en total tykkelse av det

doble skall-lag på 30  $\mu\text{m}$  eller mindre på den indre overflate, en ytre skall-lag tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre og skallstrukturen S1 karakterisert ved få mikrosprekker. Som et resultat hadde stålrørene utmerkede overflateegenskaper inne i rørene etter oppretting og led ikke av noen rustdannelse i korrosjonstest 1, uansett nærvær eller fravær av rustinhiberende oljebelegg, pga at det ikke var noen løsning av det ytre skall-lag i testen. Videre var resultatene utmerket ved korrosjonstest 2 gjennomført på den indre overflate med dobbelte skall-lag; nemlig korrosjonsmotstanden i en karbondioksidgassomgivelse. Stålrørene led ikke av noen kjølesprekker ved kjøleprosessen og hadde utmerket formbarhet for rørfremstilling.

## Eksempel 2

Valseemner bestående av 9 typer stål, de samme som anvendt i eksempel 1, med en ytre diameter på 192 mm ble tilveiebragt og behandlet på samme måte som i eksempel 1 til sømløse stålrør med en ytre diameter på 63,5 mm, en veggtykkelse på 5,5 mm og en lengde på 56 m. Ved dette tidspunkt var slutt-temperaturen 800 til 1000°C.

Deretter ble hver av de ferdigvalsedde sømløse rør behandlet under en av de ovenfor beskrevne prosessbetingelser (1) til (3) som i eksempel 1. Skallfjerning anvendt i prosessbetingelsen (2) ble imidlertid anvendt bare for de dobbelte skall-lag på den ytre overflate av stålrørene. Bare det ytre skall-lag ble fjernet ved sprøyting av høytrykksvann med et manometrisk trykk på 10,8 MPa.

Deretter ble hvert av de varmebehandlede stålrør tilført slutt-trinnet for oppretting, belagt med den rustinhiberende olje (linolje) bare på den ytre overflate (men, oljebelegging ble utelatt for noen av stålrørene) og underkastet korrosjonstestene 1 og 2 under de samme betingelser som i eksempel 1.

Prøvestykkene ble kuttet av fra de behandlede rør. Den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag dannet på den ytre overflate av stålrørene, tykkelsen av det ytre skall-lag, skallstrukturene og nærværet eller fraværet av mikrosprekker ble undersøkt ved bruk av de samme metoder som anvendt i eksempel 1. I det foreliggende eksempel ble skallstrukturene klassifisert til de følgende S1, S2 og S3.

S1: skall bestående av de ovenfor beskrevne to lag med en total tykkelse på 30  $\mu\text{m}$  eller mindre, en ytre skalltykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, og få mikrosprekker.

S2: skall bestående av de samme to lag som i S1 og med en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre, en ytre skalltykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, og få mikrosprekker.

S3: skall bestående av de samme to lag som i S1 eller S2, men med mange mikrosprekker.

5 Videre ble overflateegenskapene undersøkt ved visuell betraktning av den ytre overflate av de opprettede stålrør. Bedømmelsen ble gjennomført ved bruk av de samme standarder som i eksempel 1. Resultatene er anført i den omfattende bedømmelseskolonne (markering "O": (god), markering "X": (dårlig)).

Resultatene av korrosjonstestene 1 og 2 ble bedømt med henvisning til de  
10 samme standarder som i eksempel 1. Disse resultater er oppsummert i tabell 3. I kolonnen for prosessbetingelser og kolonnen for skallstruktur i tabell 3 er prosessbetingelsene og skallstrukturene vist på grunnlag av de samme markeringer ((1) til (3) og S1 til S2) som beskrevet tidligere.

Som det fremgår av tabell 3 hadde stålrørene uansett deres kjemiske  
15 sammensetning i sammenligningseksemplene (tester nr. 28 til 33) og som var behandlet i prosess (1) etter sluttvalsing og som ikke var blitt behandlet i et avskallingstrinn etter gjenoppvarming i kjøleovnen, et dobbelt skall-lag på den ytre overflate av stålrørene med en total tykkelse på 70  $\mu\text{m}$  eller mer, et ytre skall-lag med tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mer, og skallstrukturen S3 karakterisert ved mange  
20 mikrosprekker. Som et resultat hadde stålrørene dårlige overflateegenskaper inne i røret etter oppretting og led av rustdannelse i korrosjonstest 1, pga avskalling av deres ytre skall-lag, uansett nærvær eller fravær av det rustinhiberende oljebelegg.

Tabell 3

| Kategori     | Test nr. | Stål prøve | Prosess betingelse | Tykkelse av skall-lag (µm) |          | Struktur av skall | Overflate egenskaper etter oppretting | Rør-formbarhet | Påføring av rust-inhibitor | Korrosjons motstand |    | Total bedømmelse |
|--------------|----------|------------|--------------------|----------------------------|----------|-------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------------|---------------------|----|------------------|
|              |          |            |                    | Total                      | Ytre lag |                   |                                       |                |                            | I                   | II |                  |
| Oppfinnelsen | 28       | a          | ②                  | 45                         | 15       | S2                | ○                                     | ○              | Ja                         | ○                   | ○  | ○                |
|              | 29       | b          |                    | 45                         | 15       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 30       | c          |                    | 40                         | 10       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 31       | d          |                    | 45                         | 15       |                   | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | ○  | ○                |
|              | 32       | e          |                    | 30                         | 13       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 33       | f          |                    | 20                         | 10       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 34       | a          | ③                  | 28                         | 14       | S1                | ○                                     | ○              | Ja                         | ○                   | ○  | ○                |
|              | 35       | b          |                    | 30                         | 15       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 36       | c          |                    | 25                         | 12       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 37       | d          |                    | 30                         | 15       |                   | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | ○  | ○                |
|              | 38       | e          |                    | 25                         | 11       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
|              | 39       | f          |                    | 20                         | 10       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | ○  | ○                |
| Sammenlign   | 40       | a          | ①                  | 75                         | 32       | S3                | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 41       | b          |                    | 70                         | 35       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 42       | c          |                    | 80                         | 40       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 43       | d          |                    | 70                         | 35       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 44       | e          |                    | 80                         | 40       |                   | x                                     | ○              | Nei                        | x                   | ○  | x                |
|              | 45       | f          |                    | 60                         | 30       |                   | x                                     | ○              |                            | x                   | ○  | x                |
|              | 46       | g          |                    | 75                         | 37       |                   | x                                     | x              | Ja                         | x                   | x  | x                |
|              | 47       | h          |                    | 75                         | 38       |                   | x                                     | x              | Nei                        | x                   | ○  | x                |
|              | 48       | i          | ②                  | 75                         | 37       | S2                | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 49       | g          |                    | 50                         | 15       |                   | ○                                     | ○              |                            | ○                   | x  | x                |
|              | 50       | h          |                    | 45                         | 12       |                   | ○                                     | x              | Nei                        | ○                   | ○  | x                |
|              | 51       | i          |                    | 50                         | 15       | S3                | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |
|              | 52       | g          | ③                  | 28                         | 14       | S1                | ○                                     | ○              | Nei                        | ○                   | ○  | x                |
|              | 53       | h          |                    | 25                         | 13       |                   | ○                                     | x              |                            | ○                   | ○  | x                |
|              | 54       | i          |                    | 30                         | 15       | S3                | x                                     | ○              | Ja                         | x                   | ○  | x                |

Stålrørene bestående av stål g i sammenligningseksemplene (tester nr. 46, 49 og 52) viste dårlige resultater på den indre overflate, med skall som dannet i korrosjonstest 2; nemlig dårlig korrosjonsmotstand i en karbondioksidgass-atmosfære, pga deres lave Cr-innhold på 8%.

5 Videre led stålrørene bestående av stål h i sammenligningseksemplene (tester nr. 47, 50 og 53) av kjølesprekker ved kjøleprosessen og dårlig formbarhet for rørfremstilling, uansett prosessbetingelsene etter sluttvalsing, pga deres for store C-innhold på 0,6% som faller utenfor de grenser som er definert ved den foreliggende oppfinnelse.

10 Stålrørene bestående av stål i i sammenligningseksemplene (tester nr. 51 og 54) fremstilt under prosessbetingelsene (2) eller (3) ifølge den foreliggende oppfinnelse etter sluttvalsing hadde en dobbelt skall-lag tykkelse på den ytre overflate med en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre. På grunn av at rørene hadde et Mn-innhold på 2,1% eller mer, som faller utenfor de områder som er definert ved den  
15 foreliggende oppfinnelse, hadde rørene imidlertid skallstrukturen S3 karakterisert ved mange mikrosprekker, pga dannelse av mye  $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ -basert oksid av spinelltype. Som et resultat hadde rørene dårlige overflateegenskaper inne i røret etter oppretting og led av rustdannelse i korrosjonstest 1 uansett nærvær eller fravær av rustinhiberende oljebelegg, pga løsning av det indre skall ved testen.

20 I motsetning til dette hadde stålrørene i eksemplene ifølge den foreliggende oppfinnelse (tester nr. 28 til 39) bestående av stål a til f med de kjemiske sammensetninger som er innenfor områdene definert ved den foreliggende oppfinnelse og fremstilt ved prosessbetingelsene (2) eller (3) etter sluttvalsing et dobbelt skall-lag med total tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mindre på den ytre overflate av røret med tykkelsen av  
25 det ytterste skall-lag 15  $\mu\text{m}$  eller mindre; eller hadde en dobbelt skall-lag med total tykkelse 50  $\mu\text{m}$  eller mindre med tykkelse av det ytre skall-lag 15  $\mu\text{m}$  eller mindre, og skallstrukturen S1 eller S2 karakterisert ved få mikrosprekker. Som et resultat hadde stålrørene utmerkede overflateegenskaper inne i røret etter oppretting og led ikke av noen rustdannelse i korrosjonstesten uansett nærvær eller fravær av rustinhiberende  
30 oljebelegg, pga det ytre skall-lag ikke var utsatt for avskalling i testen. Videre var resultatene utmerket for korrosjonstest 2 av den ytre overflate med de dobbelte skall-lag; nemlig korrosjonsmotstand i en karbondioksidgassatmosfære. Stålrørene led

ikke av noen kjølesprekker ved kjøleprosessen og hadde utmerket formbarhet for rørfremstilling.

### Eksempel 3

5 Valseemner bestående av 3 typer av martensittisk rustfri stål; nemlig stål a, e og f blant de rustfrie stål vist i den ovenfor beskrevne tabell 1, ble oppvarmet ved 1250°C og underkastet varmsmiing til å gi blokker med tykkelse 40 mm. Deretter ble blokkene gjenoppvarmet ved 1250°C og varmvalset til å gi plater med en tykkelse 12 mm.

10 Deretter ble blant de resulterende plater de plater som bestod av stål a og e kjølt ved oppvarming av platene ved 980°C i 60 minutter og luftkjøling av stålene, og deretter utglødet ved oppvarming av stålene ved 700°C i 30 minutter og luftkjøling av stålene for oppnåelse av platestål med et dobbelt skall-lag.

Videre ble platen bestående av stål f avkjølt ved oppvarming av stålet ved 15 950°C i 60 minutter og stålet ble deretter vannavkjølt og så utglødet ved oppvarming av stålet ved 640°C i 30 minutter og luftkjøling av stålet for oppnåelse av stålplater med et dobbelt skall-lag.

Overflatene av de resulterende stålplater med et dobbelt skall-lag ble avskallet ved bruk av en sandblåser med aluminiumoksidblåsing for forskjellige tidsperioder 20 for oppnåelse av stålplater med et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag på overflaten av det ytre skall-lag med en tykkelse på 0,3 til 6,8  $\mu\text{m}$ .

Stålplater med et dobbelt skall-lag, men ikke noe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag på overflaten av det ytre skall-lag ble fremstilt ved å opprettholde oksygen partialtrykk inne i hver av oppvarmingsovnene ved 101 Pa [ $10^{-3}$  atm] i kjøleprosessen. De samme prøver for 25 korrosjonstest som nevnt i det foregående ble også fremstilt fra stålplatene.

Den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag, tykkelsen av det ytre skall-lag, tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget på overflaten av det ytre skall-lag, og nærværet eller fraværet av mikrosprekker i de resulterende prøver ble undersøkt ved bruk av de 30 samme metoder som i eksempel 1. Skallstrukturene ble klassifisert i henhold til de samme standarder som i eksempel 2.

En korrosjonsmotstandstest (for å måle motstand mot sulfidspennings sprekkdannelse i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid) ble gjennomført ved å utsette bøyde firepunkts prøver med en tykkelse på 2 mm, en

bredder på 10 mm og en lengde på 75 mm fremstilt fra korrosjonsmotstandstestprøver for å en atmosfære inneholdende hydrogensulfid i forskjellige konsentrasjoner vist i tabell 4. Ved dette tidspunkt, for å tilveiebringe en standard for sammenligning, ble firepunkts bøyde prøver med de samme størrelser som beskrevet ovenfor og

5 som var blitt fullstendig strippet for skall-lag på alle overflater ved våtpolering med nr. 600 aluminiumoksidpapir underkastet den samme test med sulfid spenningssprekkdannelse (SSC) test.

Skår med U-formet tverrsnitt med dybde 0,25 mm og en krumningsradius på 0,25 mm ble tildannet i den vertikale midtre del av de firepunkts bøyde prøver for å

10 simulere mikrosprekker som forløp gjennom skall-lagene til ståloverflaten.

Under testen ble de firepunkts bøyde prøver belastet et med 100% bøyepening basert på en 0,2% flytespenning.

Testen ble gjennomført ved å fjerne prøvene fra det korrosive miljø som de var blitt utsatt for i 720 timer, utseende av prøvene ble iaktatt og nærvær eller fravær av

15 sprekker ble undersøkt ved å iaktta tverrsnittet av prøvene gjennom et optisk mikroskop.

Bedømmelsen av testresultatene ble gjennomført med henvisning til resultatene for prøver som var blitt strippet for skall-lagene ved polering av alle overflater, som følger: Dårlig motstand mot sulfid spenningssprekking (dårlig SSC-

20 motstand).

"X" - prøver ble sulfid spenningssprekker i det miljø hvori standardprøvene ikke led av noen sulfid spenningssprekkdannelse.

God SSC-motstand

"O" - prøver led ikke av noen sulfid spenningssprekker i det samme miljø.

25

Resultatene er vist i tabell 5 sammen med den totale tykkelse av det dobbelte skall-lag, tykkelsen av det ytre skall-lag, tykkelsen av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -laget som forekommer på overflaten av prøven, skall-lagstrukturen og testbetingelsene.

30

**Tabell 4**

| 5 | <b>Test-<br/>betingelser</b> | <b>H<sub>2</sub>S<br/>(Pa)</b> | <b>CO<sub>2</sub><br/>(MPa)</b> | <b>NaCl<br/>(vekt%)</b> | <b>pH</b> | <b>Neddyknings-<br/>tid (timer)</b> |
|---|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------------------|
|   |                              |                                |                                 |                         |           |                                     |
|   | A                            | 303                            | 3                               | 10                      | 3,5       | 720                                 |
|   | B                            | 101                            | 3                               | 1                       | 4,5       | 720                                 |
|   | C                            | 1013                           | 3                               | 5                       | 4,0       | 720                                 |

Tabell 5

| Kategori            | Test nr. | Stål prøve | Tykkelse av skall-lag (µm) |          |                                          | Struktur av skall | Betingelser for korrosjonstest | SSC | Bedømmelse |
|---------------------|----------|------------|----------------------------|----------|------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----|------------|
|                     |          |            | Total                      | Ytre lag | Overflate Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                   |                                |     |            |
|                     |          |            |                            |          |                                          |                   |                                |     |            |
| Oppfinnelsen        | 55       | e          | 48                         | 14       | 0.3                                      | S 2               | A                              | Nei | O          |
|                     | 56       | a          | 46                         | 15       | 2.4                                      |                   | B                              | Nei | O          |
|                     | 57       | f          | 48                         | 13       | 4.7                                      |                   | C                              | Nei | O          |
|                     | 58       | e          | 42                         | 14       | 0                                        |                   | A                              | Nei | O          |
|                     | 59       |            | 42                         | 15       | * 6.5                                    |                   |                                | Ja  | x          |
|                     | 60       | a          | 43                         | 14       | * 5.9                                    |                   | B                              | Ja  | x          |
|                     | 61       | f          | 44                         | 13       | * 6.8                                    |                   | C                              | Ja  | x          |
| Henvisning til stål | 62       | e          | (Polering)                 |          |                                          | -                 | A                              | Nei | -          |
|                     | 63       | a          |                            |          |                                          |                   | B                              | Nei | -          |
|                     | 64       | f          |                            |          |                                          |                   | C                              | Nei | -          |

Bemerk ) \*\*: på utsiden av foretrukne områder spesifisert i foreliggende oppfinnelse.

Som det fremgår av tabell 5 hadde stålplatene (tester nr. 55 til 58) i eksemplene som hadde et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag på ikke mer enn 5  $\mu\text{m}$  tykkelse på overflaten av det ytre skall-lag, god SSC-motstand, ettersom den lokale korrosjon ved bunnen av skåret ikke gikk for langt videre og SSC forekom ikke.

5 I motsetning til dette hadde stålplaten (tester nr. 59 til 61) som hadde et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag med mer enn 5  $\mu\text{m}$  tykkelse, dårlig SSC-motstand pga den lokale korrosjon som forekom ved bunnen av skåret. Hvis forbedret SSC-motstand er nødvendig er derfor den foretrukne tykkelse av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag 5  $\mu\text{m}$  eller mindre.

10 Det martensittiske rustfrie stålmaterialiet med det dobbelte skall-lag ifølge den foreliggende oppfinnelse har utmerkede overflateegenskaper og reduserer ikke nøyaktigheten av den ikke-destruktive inspeksjon og den ensartede egenskap av det rusthindrende oljebelegg. Videre avskalles ikke det dobbelte skall-lag dannet på overflatene av det rustfrie stålmaterialiet og det faller ikke av etter forsendelse. I det tilfellet hvor det rustfrie stålmaterialiet behandles til stålrør, selv om stålrørene f.eks  
15 anvendes som oljefelt-rørmateriell, har rørene utmerket korrosjonsmotstand i en karbondioksidgassatmosfære.

Videre har stålet som har et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -lag på 5  $\mu\text{m}$  eller mindre tykkelse inklusive null utmerket SSC-motstand i en atmosfære inneholdende hydrogensulfid; mer spesifikt, i en karbondioksidgassatmosfære inneholdende hydrogensulfid.

20 Videre, ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, kan det oppnås reduksjon i produksjonsomkostninger og forbedring i arbeidsmiljøet. Særlig når sluttvalseprosessen avsluttes ved 900°C eller høyere og utglødningsprosessen deretter gjennomføres uten gjenoppvarmings-kjølingsbehandling, spares ikke bare energi, men avskallingsprosessen som krever store omkostninger og er  
25 arbeidskrevende blir også unødvendig. Vesentlig reduksjon i produksjonsomkostninger og forbedring av arbeidsmiljøet oppnås derfor.

## Patentkrav

1. Et martensittisk rustfritt stålprodukt med et dobbelt oksidskall-lag, det omfatter et basisstål og et dobbelt oksidskall-lag på en overflate av basisstålet, karakterisert ved at
- 5 basisstålet er martensittisk rustfritt stål som på vektbasis inneholder, C: 0,01 til 0,5%, Si: 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1% og oppløselig Al: 0 til 0,1%; og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger;
- 10 det dobbelte skall-lag omfatter:
- et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter, og et ytre skall-lag inneholdende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som en hovedkomponent; eller
- et indre skall-lag inneholdende  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  og  $\text{FeO}$  som hovedkomponenter, og et ytre skall-lag inneholdende  $\text{FeO}$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  som hovedkomponenter,
- 15 i hvert tilfelle omfatter nevnte ytre skall-lag av det dobbelte skall-laget videre et ytterste lag bestående av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- og videre karakterisert ved at det dobbelte skall-laget har en total tykkelse på 50  $\mu\text{m}$  eller mindre og det ytre skall-lag inkludert det ytterste skall-laget har en tykkelse på 15  $\mu\text{m}$  eller mindre.
- 20
2. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 1, karakterisert ved at det dobbelte oksidskall-lag har en tykkelse 30  $\mu\text{m}$  eller mindre.
- 25
3. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det ytterste lag bestående av  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  har en tykkelse på 5  $\mu\text{m}$  eller mindre.
4. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 1-3,
- 30 karakterisert ved at Mn-innholdet i basisstålet er 0,1 til 1,5 vekt%.
5. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 1-4,

karakterisert ved at produktet er et sømløst stålrør med det dobbelte oksidskall-lag på minst en av sine indre og ytre overflater.

6. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 1-4,  
5 karakterisert ved at produktet er et sveiset stålrør med det dobbelte oksidskall-lag på minst en av sine indre og ytre overflater.

7. Et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 5 eller 6,  
karakterisert ved at stålrøret har en film av rustinhiberende olje på  
10 overflaten av det dobbelte oksidskall-lag.

8. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 1 med et dobbelt oksidskall-lag,  
karakterisert ved at den omfatter trinnene med gjenoppvarming-kjøling av  
15 martensittisk rustfritt stål som tjener som et basisstål og som på vektbasis inneholder, C: 0,01 til 0,5%, Si: 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1% og oppløselig Al: 0 til 0,1% og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger, ved hjelp av en  
avskallingsbehandling fjernes i det minste det ytre skall-lag av det dobbelte skall-lag  
20 dannet på overflaten, og utglødning under betingelser slik at stålet opprettholdes ved 600 til 750°C i fra 20 til 100 minutter.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 8, karakterisert ved at gjenoppvarmingstemperaturen for gjenopp-  
25 varming-kjølebehandlingen er 900°C eller mer.

10. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 1 med et dobbelt oksidskall-lag,  
karakterisert ved trinnene med varmbearbeiding av martensittisk rustfritt  
30 stål inneholdende på vektbasis, C: 0,01 til 0,5%, Si: 0,25 til 1%, Mn: 0,1 til 2%, Cr: 9 til 16%, Ni: 0 til 7%, Mo: 0 til 7%, Ti: 0 til 0,2%, Zr: 0 til 0,2%, Nb: 0 til 0,1%, og oppløselig Al: 0 til 0,1% og balansen utgjør Fe og tilfeldige forurensninger, til å danne en produktform og luftkjøling uten å bli underkastet behandlingen med

gjenoppvarming-kjøling, og utglødning under betingelser slik at stålet opprettholdes ved 600 til 750°C i fra 20 til 100 minutter.

11. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at den avsluttende varmebearbeiding fullføres ved 900°C eller høyere.

12. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 8-11, k a r a k t e r i s e r t v e d at tykkelsen av det ytre skall-lag reduseres til mindre enn 5µm ved å fjerne det ytterste lag bestående av Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ved hjelp av mekaniske avskallingsmidler etter utglødningen.

13. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 8-12, k a r a k t e r i s e r t v e d at Mn-innholdet av basisstålet er 0,1 til 1,5 vekt% eller mindre.

14. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 8, 9, 12 eller 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at basisstålet er et sømløst stålrør eller et sveiset stålrør fremstilt ved hjelp av en rørfremstillingsmetode med varmvalsing, en rørfremstillingsmetode ved varmekstrusjon, en rørfremstillingsmetode med varmskyving, eller en rørfremstillingsmetode med sveising.

15. Fremgangsmåte for fremstilling av et martensittisk rustfritt stålprodukt ifølge hvilket som helst av kravene 10-14, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte varmebearbeiding er en rørfremstillingsmetode med varmvalsing og at basisstålet er et sømløst stålrør.