



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81878

(13) C2

(51) МПК (2006)

C22C 38/00

C22C 38/32

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) НИЗЬКОЛЕГОВАНА СТАЛЬ ДЛЯ СВЕРДЛОВИННИХ НАФТОВИХ ТРУБ

1

2

(21) a200700315

(22) 03.06.2005

(24) 11.02.2008

(86) PCT/JP2005/010225, 03.06.2005

(31) 2004-175242

(32) 14.06.2004

(33) JP

(72) ОМУРА ТОМОХІКО, КОБАЯСІ КЕНДЗІ

(73) СУМІТОМО МЕТАЛ ІНДАСТРІЗ, ЛТД.

(56) UA 56411 C2, 15.09.2003

JP 2002060893 A, 28.02.2002

JP 2004002978 A, 08.01.2004

EP 0828007 A1, 11.03.1998

(57) 1. Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб, яка містить, мас. %: C - від 0,2 до 0,35, Si - від 0,05 до 0,5, Mn - від 0,05 до 1,0, P -

0,025 або менше, S - 0,01 або менше, Al - від 0,005 до 0,10, Cr - від 0,1 до 1,0, Mo - від 0,5 до 1,0, Ti - від 0,002 до 0,05, V - від 0,05 до 0,3, B - від 0,0001 до 0,005, N - 0,01 або менше, O - 0,01 або менше, для якої півширина H піка для кристалографічної площини [211], який визначається рентгенівською дифракцією, та коефіцієнт дифузії водню D ( $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек) задовольняють наступне співвідношення:  $30N+D < 19,5$ .2. Низьколегована сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить, мас. %: Nb - до 0,1, Ca - до 0,01, Mg - до 0,01 і Zr - до 0,1.

3. Низьколегована сталь за п. 1 або 2, у якій межа текучості складає 861 МПа або більше.

Даний винахід стосується низьколегованої сталі для свердловинних нафтових труб, що має високий опір розтріскуванню під дією напружень в сульфідовмісному середовищі, що дозволяє використовувати її для обсадження або прокладення труб в нафтових або газових свердловинах.

Нарівні з підвищенням глибини свердловин на нафтових та газових родовищах зросли вимоги до міцності свердловинних труб, що використовуються в нафтових або газових свердловинах. Замість класу 80 ksi (межа текучості (YS) становить від 551 до 654 МПа) або класу 95 ksi (YS становить від 654 до 758 МПа), свердловинних нафтових труб, що звичайно використовувалися до цього часу, в останні роки часто використовувалися свердловинні нафтові труби класу 100 ksi (YS становить від 758 до 861 МПа).

З іншого боку, глибокі свердловини, що розробляються останнім часом, містять корозійний сірководень. У таких обставинах у високоміцних сталях виникає воднева крихкість, яка називається розтріскуванням під дією напружень в сульфідовмісному середовищі (що називається в подальшому «SSC»), яка іноді призводить до розриву свердловинних нафтових труб.

Відповідно, найважливішою задачею високоміцних свердловинних нафтових труб є подолання SSC.

Одним із способів поліпшення опору SSC у свердловинних нафтових труб класу 95-110 ksi є високе очищення сталей або подрібнення зерен мікроструктури. Наприклад, в патентному документі 1 запропонований спосіб поліпшення опору SSC шляхом зниження вмісту забруднюючих елементів, таких як Mn та P. В патентному документі 2 запропонований спосіб поліпшення опору SSC шляхом подрібнення зерен методом подвійного загартування.

Крім того, в останні роки були розпочаті дослідження високоміцних свердловинних нафтових труб, таких як труби класу 125 ksi (YS становить від 861 до 965 МПа). Оскільки SSC частіше виникає в сталях з більш високою міцністю, було потрібне подальше поліпшення розробки матеріалів для свердловинних нафтових труб класу 125 ksi, замість свердловинних нафтових труб класу 95 ksi (YS становить від 654 до 758 МПа) або класу 100 ksi (YS становить від 758 до 861 МПа), що використовувалися. У патентному документі 3 запропонований спосіб одержання сталевих матеріалів класу 125 ksi, що мають високий опір SSC, який включає подрібнення зерен мікроструктури шляхом

(13) C2

(11) 81878

(19) UA

термічної обробки з використанням індукційного нагріву. У патентному документі 4 запропонований спосіб виготовлення сталевих труб класу 110-125 ksi та класу 140 ksi (YS становить від 965 до 1068 МПа), що має високий опір SSC, шляхом підвищення прогартуваності і підвищення температури відпуску способом прямого загартування. У патентному документі 5 запропонований спосіб одержання низьколегованої сталі класу 110-140 ksi з високим опором SSC шляхом оптимізації складу сплаву. У патентному документі 6, патентному документі 7 та патентному документі 8 запропоновані способи поліпшення опору SSC для низьколегованої сталі, що використовується для свердловинних нафтових труб класу від 110' до 140 ksi, шляхом регулювання форм карбідів. Крім того, в патентному документі 9 запропонований спосіб уповільнення настання SSC у сталевих матеріалів класу 110-125 ksi шляхом осадження великої кількості дрібнозернистих карбідів ванадію.

Патентний документ 1: публікація нерозглянутого японського патентного документа № S62-253720

Патентний документ 2: публікація нерозглянутого японського патентного документа № S59-232220

Патентний документ 3: публікація нерозглянутого японського патентного документа № H6-322478

Патентний документ 4: публікація нерозглянутого японського патентного документа № H8-311551

Патентний документ 5: публікація нерозглянутого японського патентного документа № H1-1-335731

Патентний документ 6: публікація нерозглянутого японського патентного документа № 2000-178682

Патентний документ 7: публікація нерозглянутого японського патентного документа № 2000-256783

Патентний документ 8: публікація нерозглянутого японського патентного документа № 2000-297344

Патентний документ 9: публікація нерозглянутого японського патентного документа № 2000-119798

Задача, що вирішується в даному винаході.

Навіть вищезазначені запропоновані марки сталі не здатні гарантувати стабільний опір SSC. Метою даного винаходу є одержання стійкої до SSC сталі для свердловинних нафтових труб, здатної стабільно забезпечувати високий опір SSC, навіть будучи використаною для виготовлення високоміцних свердловинних нафтових труб класу 125 ksi або більш високих класів.

Автори даного винаходу провели різні дослідження причин виникнення SSC і способів усунення їх у високоміцних сталях для свердловинних нафтових труб, вивчаючи зокрема щільність дислокацій та коефіцієнт дифузії водню в сталі, і в результаті виявили, що щільність

дислокацій та коефіцієнт дифузії водню пов'язані з опором SSC описаним нижче чином.

(а) Вважається, що SSC має тенденцію до виникнення у високоміцних сталях з причини, яка полягає в тому, що по мірі підвищення міцності щільність дислокацій виявляє тенденцію до підвищення, при цьому дифундуючий водень виявляє тенденцію до більш високого ступеня оклюзії в зонах дислокації. У зв'язку з вищесказаним виникнення SSC може бути приглушене шляхом зниження об'єму захопленого водню навіть у високоміцній сталі, що може бути досягнуте шляхом зниження щільності дислокацій в кристалах до як можна меншого ступеня з метою скорочення зон дислокацій.

(b) Існує альтернативна думка про те, що SSC виявляє тенденцію до виникнення у високоміцній сталі через те, що водень скупчується на ділянках концентрації напружень, таких як дно корозійної виразки. З урахуванням вищесказаного виникнення SSC може бути приглушене шляхом запобігання скупченню водню на ділянках концентрації напружень, що може бути досягнуто шляхом розробки складу матеріалу, в якому запобігають дифузії водню.

(c) Щільність дислокацій в основному залежить від півдовжини для кристалографічної площини [211] (рівень напруження кристалічної решітки), що визначається рентгенівською дифракцією. А дифузія водню в матеріал в основному залежить від коефіцієнта дифузії водню в сталі, який визначається за допомогою оцінки проникності водню.

Відповідно, з'являється можливість одержувати високоміцні свердловинні нафтові труби з високим опором SSC, в яких половинна ширина і коефіцієнт дифузії водню можуть бути відрегульовані до бажаних величин.

Даний винахід був здійснений на основі таких нових відомостей. Високоміцна сталь для свердловинних нафтових труб являє собою сталь, описану в наступних пунктах (1)-(5). Надалі винаходи, що стосуються сталей, описаних в пунктах (1)-(5), можуть згадуватися у вигляді спільного посилання.

1. Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб, яка містить, в % мас, С: від 0,2 до 0,35%, Si: від 0,05 до 0,5%, Mn: від 0,05 до 1,0%, P: 0,025% або менше, S: 0,01% або менше, Al: від 0,005 до 0,10%, Cr: від 0,1 до 1,0%, Mo: від 0,5 до 1,0%, Ti: від 0,002 до 0,05%, V: від 0,05 до 0,3%, B: від 0,0001 до 0,005%, N: 0,01% або менше, O (кисень): 0,01% або менше, Nb: від 0 до 0,1%, Ca: від 0 до 0,01%, Mg: від 0 до 0,01% та Zr: від 0 до 0,1%, в якій півширина H та коефіцієнт дифузії водню D ( $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек.) задовольняють наступному рівнянню (1):  $30H + D < 19,5$  (рівняння 1)

(2) Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб згідно з вищенаведеним п.(1), в якій межа текучості становить 861 МПа або більше.

(3) Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб згідно з будь-яким з вищенаведених пп.(1) або (2), яка відрізняється

тим, що вона додатково містить Nb в кількості від 0 до 0,1% мас.

(4) Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб згідно з будь-яким з вищенаведених пп. (1)-(3), яка відрізняється тим, що вона додатково містить один або обидва наступних елементи: Са в кількості від 0 до 0,01% та Mg в кількості від 0 до 0,01% мас.

(5) Низьколегована сталь для свердловинних нафтових труб згідно з будь-яким з вищенаведених пп. (1)-(4), яка відрізняється тим, що вона додатково містить Zr в кількості від 0 до 0,1% мас.

Даний винахід забезпечує стабільне одержання свердловинних нафтових труб, що мають високий опір SSC, навіть при високому значенні межі текучості (YS), яке становить 861 МПа або більше.

Переважний варіант здійснення винаходу

Високоміцна сталь для свердловинних нафтових труб згідно з даним винаходом може бути конкретно описана таким чином:

А. Півширина та коефіцієнт дифузії водню сталі

При описі сталі для свердловинних нафтових труб згідно з даним винаходом, оскільки необхідно, щоб півширина та коефіцієнт дифузії водню регулювалися таким чином, щоб задовольняти рівнянню (1), спочатку представлений опис способу вимірювання півдовжини та коефіцієнта дифузії водню сталі.

Сталі, що мають хімічний склад, представлений в таблиці 1, спочатку були розплавлені у вакуумі порціями по 150 кг, піддані гарячому куванню, а потім гарячій прокатці в листи, після чого - загартуванню та відпуску.

№	Сталь	Хімічний склад (% мас.)														
		C	Si	Mn	P	S	sol Al	Cr	Mo	Ti	V	B	Nb	Zr	Ca	Mg
(a)	(a)	0,27	0,19	0,43	0,005	0,0018	0,034	0,50	0,73	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	0,0044
(b)	(a)	0,28	0,21	0,44	0,006	0,0011	0,033	0,51	0,71	0,016	0,02	0,0012	-	-	-	0,0044
(c)	(a)	0,28	0,18	0,45	0,004	0,0012	0,032	1,21	0,74	0,016	0,12	0,0009	-	-	-	0,0036
(d)	(a)	0,26	0,15	0,43	0,003	0,0011	0,034	0,51	0,35	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	0,0034

Примітка: Балансом є Fe і забруднювачі домішки.

У цьому випадку, як проілюстровано в таблиці 2, загальний коефіцієнт обтиснення (%) та температура кінця гарячої прокатки (°C) варіюються. Загальний коефіцієнт обтиснення (%) являє собою величину, що визначається таким чином:

загальний коефіцієнт обтиснення =  $100 \times \left\{ \frac{\text{площа поперечного перерізу плити до обробки}}{\text{площа поперечного перерізу після остаточної обробки}} \right\} / \left\{ \frac{\text{площа поперечного перерізу плити до обробки}}{\text{площа поперечного перерізу плити до обробки}} \right\}$

№ випробування	Сталь	Загальний коефіцієнт обтиснення (%)	Температура кінця прокатки (°C)	Температура загартування (°C)	Міцність YS (МПа)	Повздовжня H	Коефіцієнт дифузії водню D (10 <sup>-10</sup> см <sup>2</sup> /сек)	30H +D	Результати випробування SSC: Випробування під постійним навантаженням	Випробування DCB (коеф. інтенсивного напруження K <sub>ISCC</sub> )
1	(a)	20,5	1060	920	951	0,41	2,1	14,4	o	27,1
2	(a)	7,2	1100	910	958	0,47	2,3	16,4	o	28,1
3	(a)	7,1	860	930	944	0,51	3,9	19,2	o	27,8
4	(a)	25,6	1030	1050	958	0,33	1,1	11,0	o	30,5
5	(a)	40,5	1090	1030	944	0,31	1,3	10,6	o	30,1
6	(a)	37,6	990	920	981	0,36	3,9	14,7	o	27,6
7	(a)	62,6	970	950	958	0,49	3,4	18,1	o	28,1
8	(a)	30,5	940	920	917	0,57	4,3	21,4	x	24,2
9	(a)	53,5	1030	990	958	0,39	2,8	14,5	o	29,4
10	(a)	69,1	1060	920	944	0,64	2,3	21,5	x	20,9
11	(a)	35,5	1050	890	951	0,56	5,5	25,3	x	23,1
12	(a)	3,5	920	850	958	0,68	6,1	26,5	x	19,5
13	(a)	5,1	910	830	951	0,63	6,8	25,7	x	21,2
14	(a)	15,4	1040	950	944	0,31	8,1	17,4	o	28,4
15	(a)	25,4	1030	920	958	0,55	1,2	17,7	o	27,9
16	(b)	20,5	990	920	944	0,45	9,2	22,7	x	20,2
17	(b)	24,6	1040	920	937	0,32	11,5	21,1	x	20,1
18	(c)	31,3	1050	920	944	0,69	1,3	22,0	x	19,8
19	(c)	34,6	1100	920	951	0,59	2,2	19,9	x	23,1
20	(d)	25,5	1090	920	944	0,63	10,8	29,7	x	22,4
21	(d)	25,3	1050	920	944	0,62	8,9	27,5	x	23,5

Загартування та відпуск застосовувалися для забезпечення міцності сталевих матеріалів (YS), близької до верхньої межі класу 125 ksi; їх міцність вказана в таблиці 2. Загартування здійснюють шляхом охолодження водою після їх витримання при різних температурах протягом 30 хвилин, а відпуск здійснюють шляхом охолодження повітрям після їх витримання при різних температурах протягом години відповідно.

Досліджуваний зразок розміром 1 x 10 x 10 мм<sup>3</sup> був вирізаний із сталевих матеріалів, відполірований наждачним папером # 1200, а потім механічно зміцнений шар був видалений з поверхні досліджуваного зразка шляхом його занурення у водний пероксид водню при кімнатній температурі з додаванням невеликої кількості фтористоводневої кислоти. Його піддають рентгеноструктурному дослідженню з метою вимірювання півдовжини для кристалографічної площини [211] кристала.

Потім круглий стрижень з діаметром паралельної ділянки, що дорівнює 6 мм, і довжиною паралельної ділянки, що дорівнює 40 мм, вирізають із сталевих матеріалів в напрямку прокатки для випробування на розтягнення і піддаються даному випробуванню при кімнатній температурі, визначаючи при цьому міцність зразка, що досліджується, на основі одержаної величини YS.

Для визначення опору SSC були використані два види способів, що включають випробування під постійним навантаженням та випробування DCB (зразок у вигляді двоконсольної балки). Результати представлені в таблиці 2.

Спочатку для випробування під постійним навантаженням вирізають круглий стрижень з діаметром паралельної ділянки, що дорівнює 6,35 мм, і довжиною паралельної ділянки, що дорівнює 25,4 мм, із сталевих матеріалів в напрямку прокатки як зразок для випробування на розтягнення відповідно до способу TM 0177A NACE (Національна Асоціація інженерів з корозії). Були використані два види ванн для аналізу. Одна ванна включає водний розчин 5% мас. хлориду натрію + 0,5% мас. оцтової кислоти при кімнатній температурі, насичений газоподібним сірководнем (збалансований газоподібний діоксид водню) при тиску 0,1 атм (яка надалі називається «ванна А»). Інша ванна включає водний розчин 5% мас. хлориду натрію + 0,5% мас. оцтової кислоти при кімнатній температурі, насичений газоподібним сірководнем при тиску 1 атм (яка надалі називається «ванна В»).

Кожний із досліджуваних зразків оцінюють залежно від того, чи був він зруйнований протягом 70 годин при навантаженні, що становить 90% напруження для величини YS, вказаної в таблиці 2. Незруйнований зразок оцінюють як зразок, що має хороший опір SSC.

Потім здійснюють оцінку за допомогою випробування DCB, вирізаючи прямокутний зразок для випробувань товщиною 10 мм, шириною 20 мм та довжиною 100 мм у вигляді DCB (двоконсольна балка) із сталевих матеріалів

відповідно до способу NACE TM 0177D. Зразки для випробувань занурюють у ванну А і ванну В на 336 годин з метою визначення коефіцієнтів інтенсивності напружень,  $K_{ISSC}$ . Одержані результати представлені в таблиці 2. В тих випадках, коли коефіцієнт інтенсивності напружень,  $K_{ISSC}$ , дорівнює 25 або більше, вважається, що опір SSC є задовільним.

Потім як зразок для випробувань із сталевго матеріалу вирізають зразок у вигляді диска діаметром 70 мм та товщиною 1,5 мм і визначають коефіцієнт дифузії водню за допомогою випробування на водневу проникність.

Фіг.1 представляє схематичне зображення приладу для випробування на водневу проникність. Ванна, що використовується для випробування на SSC, заповнює зсередини камеру з боку проникного водню (катодна камера 1). Водний розчин NaOH заповнює зсередини камеру на протилежній стороні (анодна камера 2), при цьому підтримують постійний потенціал зразка для випробувань 3, що дорівнює 0 В, відносно порівняльного електрода 5 (в даному варіанті електрод із срібла-хлориду срібла). Атоми водню, що утворюються в катодній камері, окиснюються до іонів водню в той момент, коли вони проникають в зразок для випробувань і вивільняються в анодну камеру. Величину струму, що протікає між зразком для випробувань та протиелектродом 6 (в даному варіанті протиелектрод з платини), вимірюють за допомогою регулятора напруги у вигляді поточного значення величини проникнення водню.

Фіг.2 являє собою графік, що показує поточне значення величини проникнення водню, що вимірюється внаслідок здійснення випробування на водневу проникність. Після занурення зразка для випробувань в розчин проникнення водню відбувається через деякий проміжок часу доти, доки поточне значення величини проникнення нарешті не досягне величини стаціонарного стану ( $J_{max}$ ) при якому визначають коефіцієнт дифузії водню  $D$ , що показує здатність водню до захоплення сталевим матеріалом на основі процесу переходу (підйом кривий) в стаціонарний стан. У такому випадку коефіцієнт дифузії водню  $D$  визначають на основі часу  $t_{1/2}$ , необхідного для досягнення половини величини стаціонарного стану ( $J_{max}$ ) згідно з наступним рівнянням (2):

$$D = L^2(7,14t_{1/2}), \text{ рівняння (2)}$$

в якому:  $D$  - коефіцієнт дифузії водню ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ),

$L$  - товщина зразка (см),

$t_{1/2}$  - період часу (сек) доти, доки поточне значення проникнення не досягне половини стаціонарної величини.

У таблиці 2 представлені результати визначення коефіцієнта дифузії водню  $D$  ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). У таблиці 2 також підсумовані умови виробництва сталевих матеріалів (загальний коефіцієнт обтиснення, температура чистової прокатки, температура загартування), міцність (YS), півширина  $H$  і результати випробування на SSC (випробування під постійним навантаженням, випробування DCB).

Фіг.3 являє собою графік, що показує результати випробування під постійним навантаженням, на якому на горизонтальній осі відкладені значення півдовжини  $H$ , а на вертикальній осі відкладені значення коефіцієнта дифузії водню  $D$  ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). Очевидно, що опір SSC поліпшується по мірі зменшення як півдовжини, так і коефіцієнта дифузії водню. Може бути зроблений висновок про те, що достатній опір SSC для класу 125 ksi досягається в тому випадку, коли зв'язок між півшириною  $H$  та коефіцієнтом дифузії водню  $D$  ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) задовольняє наступному рівнянню (1):

$$30H + D < 19,5, \text{ (рівняння 1)}$$

Далі наводиться опис способу зниження згаданої півдовжини та коефіцієнта дифузії водню в сталі. Як показано в наступних розділах (i)-(iv), сталь для свердловинних нафтових труб згідно з даним винаходом може бути одержана з величиною півдовжини та коефіцієнтом дифузії водню, що задовольняє рівнянню (1), шляхом контролю умов виробництва сталевих матеріалів (загальний коефіцієнт обтиснення, температура чистової прокатки, температура загартування) та хімічного складу високоміцної сталі.

(i) На фіг.4 представлені результати дослідження кореляції між загальним коефіцієнтом обтиснення та півшириною для сталі (a) з таблиці 1. Як очевидно з таблиці 4, згадана півширина збільшується при дуже високому загальному коефіцієнті обтиснення. Це, ймовірно, пояснюється робочим напруженням під час прокатки, яке все ще зберігається після термічної обробки в тому випадку, коли загальний коефіцієнт обтиснення дуже високий. Більше того, півширина також збільшується при дуже низькому загальному коефіцієнті обтиснення. Це, ймовірно, пояснюється великою мікроструктурою, що є після загартування в тому випадку, коли загальний коефіцієнт обтиснення дуже низький.

(ii) На фіг.5 представлені результати дослідження кореляції між температурою чистової прокатки та коефіцієнтом дифузії водню в сталі (a) з таблиці 1. Як очевидно з фігури 5, півширина та коефіцієнт дифузії водню знижуються по мірі підвищення температури чистової прокатки. Це, ймовірно, пояснюється тим, що по мірі підвищення температури чистової прокатки дрібнозернисті карбідоутворюючі елементи, такі як  $\text{Mo}$  та  $\text{V}$ , по закінченні прокатки ще знаходяться в сталі у вигляді твердих розчинів, що призводить до осадження дрібнозернистих карбідів під час подальшої термічної обробки.

(iii) На фіг.6 представлені результати дослідження кореляції між температурою загартування та півшириною, а також кореляції між температурою загартування та коефіцієнтом дифузії водню. Як очевидно з таблиці 6, як півширина, так і коефіцієнт дифузії водню знижуються по мірі підвищення температури загартування. Це, ймовірно, як і у вищеписаному випадку (ii), також пояснюється тим, що по мірі підвищення температури загартування дрібнозернисті карбідоутворюючі елементи, такі як  $\text{Mo}$  та  $\text{V}$ , по закінченні прокатки знаходяться в

сталі у вигляді твердих розчинів, що призводить до осадження дрібнозернистих карбідів під час подальшої термічної обробки.

З таблиці 2 виходить, що як півширина, так і коефіцієнт дифузії водню підвищуються, і опір SSC сталі (b) з низьким вмістом V і сталі (d) з низьким вмістом Mo не є задовільним навіть при її одержанні в таких самих умовах, як і сталі (a). Це, ймовірно, пояснюється тим, що кількість V та Mo недостатня для формування дрібнозернистих карбідів.

З таблиці 2 також виходить, що як півширина знижується в сталі (c) з високим вмістом Cr. Це, ймовірно, пояснюється тим, що Cr є достатньо розчинним в твердому стані в сталі, що призводить до підвищення щільності дислокацій.

Відповідно, щоб знизити півширину та коефіцієнт дифузії водню до потрібного ступеня, необхідно, щоб вміст Cr становив 1,0% мас. або менше, Mo -0,5% мас. або менше і V - 0,05% мас. або менше.

В. Хімічний склад сталі

Нижче наведений хімічний склад сталі для свердловинних нафтових труб згідно з даним винаходом. «%» Означають «% мас.»

C: від 0,2 до 0,35

Вуглець (C) являє собою елемент, що ефективно поліпшує прогартуваність, одночасно підвищуючи міцність. У тому випадку, якщо його вміст становить менше 0,2%, прогартуваність знижується, тим самим перешкоджаючи одержанню достатньої міцності. З іншого боку, якщо його вміст перевищує 0,35%, рівень розтріскування при загартуванні підвищується, тому верхня межа становить 0,35%. Переважний діапазон становить від 0,25 до 0,30%.

Si: від 0,05 до 0,5%

Кремній (Si) являє собою елемент, який ефективно розкиснює сталь, а також підвищує опір розм'якшенню при відпуску. З метою розкислення він повинен міститися в кількості, що становить 0,05% або більше. З іншого боку, якщо його вміст перевищує 0,5%, він спричиняє виділення м'якої феритної фази і погіршує ударну в'язкість та опір SSC. Відповідно, вміст Si повинен становити від 0,05 до 0,5%. Переважний діапазон становить від 0,05 до 0,3%.

Mn: від 0,05 до 1,0%

Марганець (Mn) являє собою елемент, який ефективно поліпшує прогартуваність сталі. Тому він повинен міститися в кількості, що становить 0,05% або більше. З іншого боку, якщо його вміст перевищує 1%, він сегрегує в місці із забруднюючими елементами, такими як P та S, на межу зерен, що погіршує ударну в'язкість та опір SSC. Відповідно, вміст Mn повинен становити від 0,05 до 1%. Бажаний діапазон становить від 0,1 до 0,6%.

P: 0,025 або менше

Фосфор (P) сегрегує на межу зерен, що погіршує ударну в'язкість та опір SSC. Оскільки така дія стає помітною в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,025%, його верхня межа становить 0,025%. Верхня межа P переважно

становить 0,015%. Бажано, щоб вміст P був як можна меншим.

S: 0,01% або менше

Сірка (S) також сегрегує на межу зерен подібно до P, що погіршує ударну в'язкість та опір SSC. Оскільки така дія стає помітною в тому випадку, якщо її вміст перевищує 0,01%, її верхня межа становить 0,01%. Верхня межа S переважно становить 0,003%. Бажано, щоб вміст S був як можна меншим.

Al: від 0,005 до 0,10%

Алюміній (Al) являє собою елемент, що ефективно розкиснює сталь. Якщо його вміст становить менше 0,005%, достатній ефект не може бути одержаний. З іншого боку, оскільки ефект є насиченим навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,10%, то його верхня межа становить 0,10%. Під Al в даному винаході мається на увазі кислоторозчинний Al (так званий «розч. Al»).

Cr від 0,1 до 1,0%

Хром (Cr) являє собою елемент, що ефективно поліпшує прогартуваність сталі. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,1% або більше. Однак в тому випадку, якщо його вміст перевищує 1,0%, він підвищує щільність дислокацій сталі, що погіршує опір SSC. Відповідно, вміст Cr повинен становити від 0,1 до 1,0%. Переважний діапазон становить від 0,1 до 0,6%.

Mo: від 0,5 до 1,0%

Молібден (Mo) є важливим елементом в сталі згідно з даним винаходом, оскільки він поліпшує її прогартуваність, а також формує дрібнозернисті карбіди під час відпуску. Він також знижує півширину та коефіцієнт дифузії водню, поліпшуючи таким чином опір SSC. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,5% або більше. З іншого боку, оскільки ефект досягає «насичення» в тому випадку, якщо його вміст перевищує 1,0%, то його верхня межа становить 1,0%. Переважний діапазон становить від 0,6 до 0,8%.

Ti: від 0,002 до 0,05%

Титан (Ti) утворює нітрид внаслідок взаємодії з N, що являє собою забруднюючу сталь домішку. Вміст Ti, що не прореагував з N, утворює дрібнозернисті карбіди, що ефективно забезпечують одержання дрібнозернистої сталі внаслідок закріплення дислокацій. Утворення нітридів також приглушує взаємодію N з B, що додається з метою поліпшення прогартуваності сталі, що призводить до збереження твердого розчинного стану B, що забезпечує достатню прогартуваність.

Щоб забезпечити таку дію, Ti повинен міститися в кількості, що становить 0,002% або більше. З іншого боку, ефект виходить насиченим і ударна в'язкість погіршується навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,05%. Отже, верхня межа його вмісту становить 0,05%. Переважний вміст становить від 0,005 до 0,03%. Ще більш переважний вміст становить від 0,001 до 0,02%.

V: від 0,05 до 0,3%

Ванадій (V) є важливим елементом сталі згідно з даним винаходом. Він утворює дрібнозернисті карбіди під час відпуску подібно до Мо, які ефективно знижують півширину, а також коефіцієнт дифузії водню під час високотемпературного відпуску. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,05% або більше. З іншого боку, ефект є насиченим в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,3%. Отже, верхня межа його вмісту становить 0,3%. Переважний діапазон становить від 0,05 до 0,20%.

В: від 0,0001 до 0,005%

Навіть невеликий вміст бору (B) викликає ефект поліпшення прогартуваності сталі. У тому випадку, якщо вміст становить менше 0,0001%, ефект виявляється недостатнім. З іншого боку, якщо його вміст перевищує 0,005%, ефект є насиченим і забезпечує утворення  $Cr_2(C, B)_6$  у вигляді грубозернистих карбідів, що погіршує опір SSC. Відповідно, верхня межа його вмісту становить 0,005%. Переважний діапазон становить від 0,0002 до 0,002%.

N: 0,01% або менше

Азот (N) присутній в сталі як забруднююча домішка і сегреує на межу зерен, погіршуючи опір SSC. Потім, після додавання Ti або Zr, він утворює TiN або ZrN. У тому випадку, якщо вміст N перевищує 0,01%, надмірна кількість N, що не прореагувала з Ti або Zr, утворює осад BN. Це призводить до недостатнього поліпшення прогартуваності внаслідок додавання B, що погіршує опір SSC і ударну в'язкість. Відповідно, верхня межа його вмісту становить 0,01%. Верхня межа вмісту N переважно становить 0,007%. Бажано, щоб вміст N був як можна меншим.

O (кисень): 0,01% або менше O (кисень), подібно до N, присутній в сталі як забруднююча домішка. У тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,01%, це спричиняє формування великих оксидів, що погіршують ударну в'язкість та опір SSC. Відповідно, верхня межа його вмісту становить 0,01%. Верхня межа вмісту O (кисень) переважно становить 0,005%. Бажано, щоб вміст O був як можна меншим.

Що стосується сталі для свердловинних нафтових труб згідно з даним винаходом, вона може містити, крім Fe, інші компоненти, такі як Nb, Zr, Ca та Mg.

Nb: від Одо 0,1%

Ніобій (Nb) є необов'язковою домішкою. Будучи доданим, він формує карбіди, які ефективно сприяють одержанню дрібнозернистої сталі внаслідок закріплення дислокацій. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,002% або більше. З іншого боку, ефект виявляється насиченим і ударна в'язкість погіршується завдяки карбідам, що надмірно сформувалися Nb навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,1%. Отже, верхня межа його вмісту становить 0,1%. Переважний діапазон становить від 0,005 до 0,03%.

Zr: від Одо 0,1%

Цирконій (Zr) є необов'язковою домішкою. Будучи доданим, він сприяє утворенню нітриду шляхом взаємодії з N, що являє собою забруднюючу сталь домішку. Вміст Zr, що не прореагував з N, утворює дрібнозернисті осад карбідів, що ефективно забезпечують одержання дрібнозернистої сталі внаслідок закріплення дислокацій. Утворення нітридів приглушує взаємодію N з B, який додається з метою поліпшення прогартуваності сталі, що призводить до збереження твердого розчинного стану B, який забезпечує достатню прогартуваність.

Щоб забезпечити таку дію, Zr повинен міститися в кількості, що становить 0,002% або більше. З іншого боку, ефект виходить насиченим і ударна в'язкість погіршується навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,1%. Отже, верхня межа його вмісту становить 0,1%. Переважний вміст становить від 0,005 до 0,06%. Ще більш переважний вміст становить від 0,01 до 0,04%.

Ca: від Одо 0,01%

Кальцій (Ca) є необов'язковою домішкою. Будучи доданим, він сполучається з S в сталі, утворюючи сульфід і поліпшуючи форму включень, що поліпшує опір SSC. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,0001% або більше. З іншого боку, ефект виходить насиченим і ударна в'язкість і опір SSC погіршуються через утворення великих включень Ca навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,01%. Отже, верхня межа його вмісту становить 0,01%. Переважний вміст становить від 0,0003 до 0,003%.

Mg: від Одо 0,01%

Магній (Mg) є необов'язковою домішкою. Будучи доданим, він сполучається з S в сталі, подібно до Ca, утворюючи сульфід і поліпшуючи форму включень, а також поліпшуючи опір SSC. Щоб забезпечити таку дію, він повинен міститися в кількості, що становить 0,0001% або більше. З іншого боку, ефект виходить насиченим і ударна в'язкість і опір SSC погіршуються через утворення великих включень Mg навіть в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,01%, тому верхня межа його вмісту становить 0,01%. Переважний вміст становить від 0,0003 до 0,003%.

Приклад 1

Сталі, які мають хімічні складі, представлені в таблиці 3, були виплавлені у вигляді заготовок із зовнішнім діаметром від 225 до 310 мм. Після нагрівання заготовок до температури 1250°C вони були сформовані у вигляді безшовних сталевих труб різних розмірів способом Маннессманна, що включає прошивання труб на оправках. У цьому випадку загальний коефіцієнт обтиснення (%) після формування і температура кінця прокатки (°C) після остаточної прокатки варіювалися. Потім міцність регулювали шляхом загартування з водяним охолодженням після витримання при різних температурах протягом 30 хвилин з подальшим відпуском під час охолодження повітрям після їх витримання при різних температурах протягом 30 хвилин.

С		Хімічний склад (% мас.)															N		O	
		Si	Mn	P	S	Розч. Al	Cr	Mo	Ti	V	Nb	Zr	Cu	Mg	Ni					
A	0,25	0,20	0,44	0,005	0,0031	0,030	0,51	0,73	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	-	0,0041	0,0040			
B	0,29	0,18	0,45	0,004	0,0022	0,031	0,49	0,74	0,014	0,25	0,0010	-	-	-	-	0,0033	0,0033			
C	0,27	0,22	0,51	0,005	0,0019	0,033	0,51	0,95	0,016	0,24	0,0006	-	-	-	-	0,0037	0,0028			
D	0,25	0,19	0,43	0,006	0,0024	0,029	0,55	0,71	0,014	0,11	0,0005	0,024	-	-	-	0,0033	0,0038			
E	0,27	0,18	0,44	0,003	0,0025	0,033	0,68	0,73	0,013	0,06	0,0009	-	0,015	-	-	0,0038	0,0044			
F	0,25	0,23	0,41	0,006	0,0051	0,034	0,51	0,54	0,015	0,11	0,0009	0,022	0,013	-	-	0,0039	0,0028			
G	0,25	0,21	0,35	0,005	0,0028	0,021	0,53	0,75	0,013	0,09	0,0007	-	-	0,00	31	0,0037	0,0031			
H	0,27	0,24	0,76	0,005	0,0021	0,033	0,53	0,73	0,016	0,12	0,0009	0,025	-	0,00	-	0,0043	0,0034			
I	0,30	0,22	0,30	0,002	0,0018	0,021	0,54	0,71	0,013	0,06	0,0011	-	0,009	0,00	-	0,0028	0,0046			
J	0,29	0,12	0,76	0,005	0,0011	0,024	0,21	0,68	0,013	0,20	0,0008	0,023	0,014	0,00	22	0,0035	0,0031			
K	0,28	0,20	0,43	0,004	0,0023	0,021	0,50	0,74	0,001	0,11	0,0009	-	-	-	0,0022	0,0045	0,0045			
L	0,27	0,17	0,44	0,005	0,0018	0,023	0,51	0,69	0,015	0,10	0,0012	0,031	-	-	0,0018	0,0050	0,0051			
M	0,29	0,18	0,40	0,003	0,0025	0,024	0,48	0,71	0,008	0,09	0,0009	-	0,010	-	0,0017	0,0043	0,0031			
N	0,26	0,16	0,44	0,004	0,0018	0,026	0,52	0,73	0,014	0,10	0,0010	-	-	0,00	11	0,0012	0,0051	0,0041		
O	0,28	0,18	0,45	0,005	0,0022	0,032	0,50	0,76	0,008	0,15	0,0011	0,024	0,008	-	0,0028	0,0060	0,0034			
P	0,27	0,15	0,42	0,003	0,0021	0,030	0,50	0,81	0,014	0,10	0,0010	0,021	-	0,00	0,0013	0,0052	0,0033			
Q	0,28	0,22	0,45	0,004	0,0011	0,025	0,51	0,71	0,009	0,10	0,0011	-	0,011	0,00	0,0011	0,0053	0,0030			
R	0,27	0,19	0,46	0,006	0,0021	0,028	0,49	0,67	0,008	0,09	0,0012	0,030	0,009	0,00	0,0013	0,0051	0,0041			
S	0,27	0,13	0,42	0,007	0,0009	0,022	0,54	0,94	0,015	0,12	0,0015	-	-	-	-	0,0039	0,0038			
T	0,26	0,27	0,44	0,008	0,0024	0,034	1,01	0,75	0,015	0,10	0,0004	-	-	-	-	0,0035	0,0035			
U	0,25	0,33	0,45	0,006	0,0031	0,023	0,51	0,78	0,015	0,19	0,0003	-	-	-	-	0,0041	0,0043			
V	0,26	0,24	0,48	0,005	0,0022	0,024	1,23*	0,76	0,017	0,11	0,0001	-	-	-	-	0,0038	0,0041			
W	0,29	0,22	0,46	0,004	0,0022	0,035	0,98	0,48*	0,015	0,09	0,0005	-	-	-	-	0,0041	0,0046			
X	0,27	0,20	0,45	0,006	0,0016	0,019	0,53	0,77	0,013	0,03*	0,0009	-	-	-	-	0,0036	0,0048			

Примітка: Баланс: с Fe і забруднених домішок.  
\* Значення за межами обсягу даного винаходу.

Зразок для досліджень розміром 1 x 10 x 10 мм<sup>3</sup> був вирізаний з одержаної безшовної сталевий труби, відполірований наждачним папером # 1200, а потім механічно зміцнений шар був видалений з поверхні зразка, що досліджується, шляхом його занурення у водний пероксид водню при кімнатній температурі з додаванням невеликої кількості фтористоводневої кислоти. Його піддають рентгеноструктурному дослідженню з метою вимірювання півдовжини піка для кристалографічної площини [211].

Потім круглі стрижні з діаметром паралельної ділянки, що дорівнює 6 мм, і довжиною паралельної ділянки, що дорівнює 40мм, вирізають із сталевих матеріалів в напрямку прокатки для випробування на розтягнення і піддаються даному випробуванню при кімнатній температурі, визначаючи при цьому міцність досліджуваного зразка на основі одержаної внаслідок вимірювань величини YS.

Опір SSC був встановлений за допомогою двох вищеописаних способів, що включають випробування під постійним навантаженням і випробування DCB.

Потім як зразки для випробувань із сталевих матеріалів вирізають зразки у вигляді дисків діаметром від 12 до 20 мм та товщиною 1,5 мм і визначають коефіцієнт дифузії водню за допомогою випробування на водневу проникність.

У таблиці 4 представлені умови одержання сталевих матеріалів, YS, півширина, коефіцієнт дифузії водню та результати тесту на SSC.

№ випробування	С	H	Значення коефіцієнта розширення	Температура випробування (°C)	Температура нагрівання (°C)	Міцність YS (МПа)	Півширина H (мм)	Коефіцієнт дифузії водню D (X10 <sup>-6</sup> см <sup>2</sup> /сек)	30H - D	Висота випробування	Результати випробування SSC
Діагональні	1	A	17,8	1100	900	944	0,42	3,30	157	A	a
	2	B	20,5	1050	910	938	0,46	2,40	162	A	a
	3	C	15,3	1050	920	960	0,37	2,10	126	A	a
	4	D	13,8	1050	900	911	0,37	1,80	129	A	a
	5	E	25,3	960	1000	971	0,47	1,90	160	A	a
	6	F	8,2	1050	900	944	0,54	2,80	182	A	a
	7	G	13,8	990	920	951	0,46	3,30	173	A	a
	8	H	14,1	1100	920	951	0,51	1,30	169	A	a
	9	I	14,6	1010	920	958	0,42	1,90	145	A	a
	10	J	26,5	1050	920	951	0,51	1,30	169	A	a
	11	K	20,5	1100	920	958	0,46	2,3	163	A	a
	12	L	21,5	1050	920	951	0,47	2,4	162	A	a
	13	M	20,5	1100	920	944	0,45	1,9	154	A	a
	14	N	21,5	1050	920	958	0,47	2,4	162	A	a
	15	O	19,5	1050	1000	951	0,48	2,3	167	A	a
	16	P	19,5	1050	920	958	0,41	2,2	142	A	a
	17	Q	20,5	1100	920	951	0,45	1,8	153	A	a
	18	R	19,5	1050	920	958	0,45	2,3	154	A	a
Паралельні	19	K	43,5	1050	920	944	0,59	2,30	193	A	a
	20	L	15,3	950	920	937	0,48	6,31	246	A	a
	21	M	15,3	1050	900	944	0,49	6,90	216	A	a
	22	N	15,3	1050	920	937	0,48	6,31	206	A	a
	23	O	24,6	1050	920	944	0,59	6,90	246	A	a
	24	P	25,5	1050	920	937	0,51	7,31	256	A	a
Дані випробування	25	A	17,8	1100	920	861	0,42	3,30	157	B	a
	26	B	20,5	1050	920	858	0,46	2,40	162	B	a
	27	C	15,3	1050	920	851	0,37	2,10	126	B	a
	28	D	13,8	1050	920	854	0,37	3,80	149	B	a

Випробування №№ 1-18 представляють зразки для випробувань, що мають міцність, встановлену на рівні 965 МПа (верхня межа для класу 125 ksi). Випробування на SSC

(випробування під постійним навантаженням, випробування DCB) проводили з ванною А для оцінки. У всіх зразках для досліджень півширина Н та коефіцієнт дифузії водню D (10<sup>-6</sup>см/сек) задовольняв наведеному вище рівнянню (1). Внаслідок випробування під постійним навантаженням руйнування не сталося; величина K<sub>ISSC</sub> встановлена за допомогою випробування DCB, становила 25 або більше; і опір SSC виявився задовільним.

І навпаки, загальний коефіцієнт обтиснення виявився високим у випробуванні № 19, температура кінця прокатки виявилася низькою у випробуванні № 20 і температура загартування виявилася низькою у випробуванні № 21. Відповідно, півширина і коефіцієнт дифузії водню підвищилися, а опір SSC виявився незадовільним для кожного з них. Вміст Cr виявився більше 1,0% у випробуванні № 22, Mo - менше 0,5% у випробуванні № 23, а V - менше 0,05% у випробуванні № 24. Відповідно, півширина та коефіцієнт дифузії водню підвищилися, а опір SSC виявився незадовільним для кожного з них.

Далі, випробування №№25-28 представляють зразки для випробувань зі сталей A-D, що мають міцність, відрегульовану до величини YS на рівні 861МПа (верхня межа для класу 110 ksi). Дані зразки для випробувань, як і у випробуваннях №№ 1-18, не зазнали руйнування внаслідок випробування під постійним навантаженням; величина K<sub>ISSC</sub> встановлена за допомогою випробування DCB, становила 25 або більше; і опір SSC виявився задовільним.

Відповідно до вищевикладеного опису сталі згідно з даним винаходом демонструють високий опір SSC в класі 125 ksi у випробуваннях №№ 1-18, а також високий опір SSC в класі 110 ksi у випробуваннях №№ 21-28.

Промислова застосовність

Даний винахід дозволяє стабільно одержувати труби для нафтових свердловин, що мають високий опір SSC, навіть з високою міцністю, межа текучості (YS) якої становить 861МПа або більше.

Короткий опис прикладених креслень

Фіг.1 представляє схематичний вигляд приладу для випробування на водневу проникність.

Фіг.2 представляє графік, який показує поточну величину проникнення водню, що вимірюється за допомогою випробування на водневу проникність.

Фіг.3 представляє графік, який показує результати випробування під постійним навантаженням, на якому на горизонтальній осі відкладена півширина Н, а на вертикальній - коефіцієнт дифузії водню D (X10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/сек).

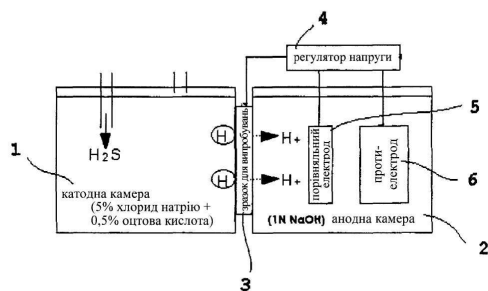
На фіг.4 представлені результати дослідження кореляції між загальним робочим коефіцієнтом (%) та півшириною Н сталі (а) в таблиці 1.

На фіг.5 представлені результати дослідження кореляції між температурою кінця прокатки (°C) та півшириною Н, і кореляції між температурою кінця прокатки (°C) та коефіцієнтом дифузії водню (X10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/сек) сталі (а) в таблиці 1.

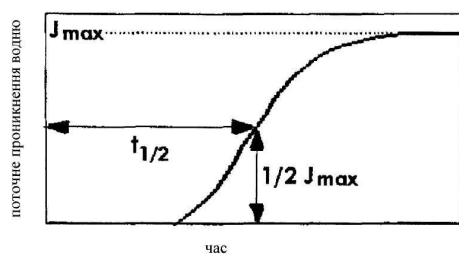
На фіг.6 представлені результати дослідження кореляції між температурою загартування ( $^{\circ}\text{C}$ ) та півшириною  $H$ , а також кореляції між температурою загартування ( $^{\circ}\text{C}$ ) та коефіцієнтом дифузії водню ( $\text{ХЮ}^{10^{-6}} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) сталі (а) в таблиці 1

Цифрові позначення

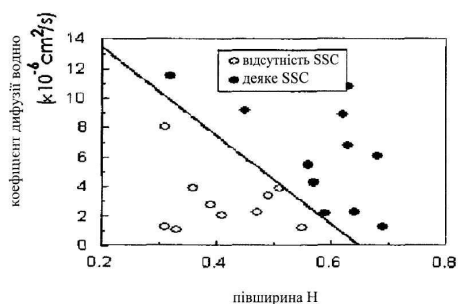
- 1 - катодна камера
- 2 - анодна камера
- 3 - зразок для досліджень
- 4 - регулятор напруги
- 5 - порівняльний електрод
- 6 - проти електрод.



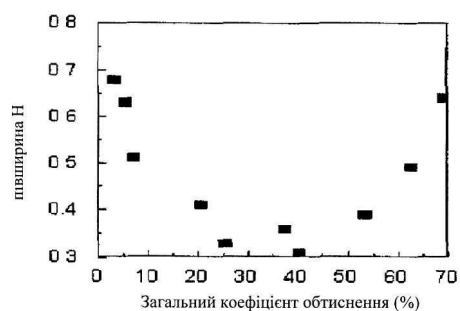
Фіг. 1



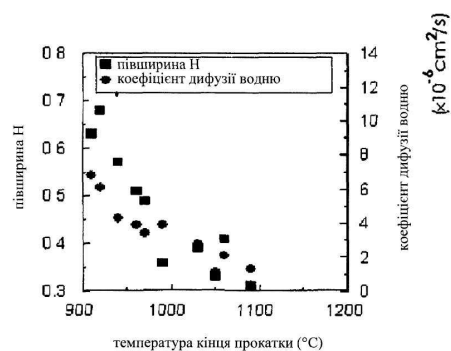
Фіг. 2



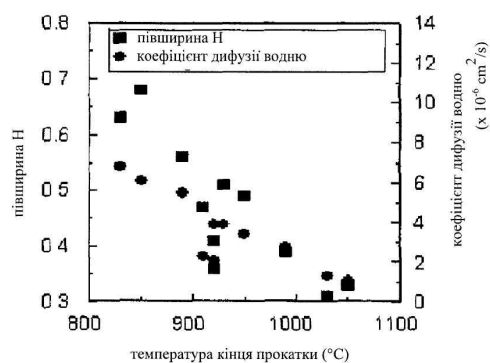
Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6