



(11)

EP 2 593 574 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.03.2017 Bulletin 2017/12

(51) Int Cl.:
C22C 38/02 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01) **C22C 38/22** (2006.01)
C22C 38/24 (2006.01) **C22C 38/26** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **11720496.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2011/058134

(22) Date de dépôt: **19.05.2011**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/151186 (08.12.2011 Gazette 2011/49)

(54) **ACIER FAIBLEMENT ALLIE A LIMITE D'ELASTICITE ELEVEE ET HAUTE RESISTANCE A LA FISSURATION SOUS CONTRAINTE PAR LES SULFURES**

NIEDRIGLEGIERTER STAHL MIT HOHER DEHNGRENZE UND HOHER
SULFID-SPANNUNGSRISSBESTÄNDIGKEIT

LOW ALLOYED STEEL WITH HIGH YIELD STRENGTH AND HIGH SULFIDE STRESS CRACKING
RESISTANCE

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **04.06.2010 FR 1054418**

(43) Date de publication de la demande:
22.05.2013 Bulletin 2013/21

(73) Titulaire: **VALLOUREC OIL AND GAS FRANCE
59620 Aulnoye-Aymeries (FR)**

(72) Inventeurs:
• **DELATTRE, Laurent**
F-59880 Saint-Saulve (FR)
• **MARCHEBOIS, Hervé**
F-59300 Valenciennes (FR)

- **PIETTE, Michel**
F-59300 Valenciennes (FR)
- **BOSCH, Christoph**
44357 Dortmund (DE)
- **HOERSTEMEIER, Michaela**
40489 Düsseldorf (DE)
- **KONRAD, Joachim**
40229 Düsseldorf (DE)

(74) Mandataire: **de Kernier, Gabriel**
Cabinet Netter
Conseils en Propriété Industrielle
36, avenue Hoche
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 862 561 EP-A1- 2 138 597
EP-A1- 2 154 262 FR-A1- 2 939 449
JP-A- 61 272 351 US-A1- 2003 066 577

EP 2 593 574 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne les aciers faiblement alliés à limite d'élasticité élevée qui possèdent une excellente tenue à la fissuration sous contrainte par les sulfures. L'invention vise à notamment à s'appliquer à des produits tubulaires pour les puits d'hydrocarbures contenant du sulfure d'hydrogène (H_2S).

[0002] Avec l'exploration et le développement de puits d'hydrocarbures de plus en plus profonds soumis à des pressions de plus en plus fortes, à des températures de plus en plus élevées et à des milieux de plus en plus corrosifs chargés notamment en sulfure d'hydrogène, la nécessité d'utiliser des tubes en acier faiblement allié présentant à la fois une limite d'élasticité élevée et une haute résistance à la fissuration sous contrainte induite par les sulfures ne cesse d'augmenter.

[0003] En effet, la présence de sulfure d'hydrogène H_2S est responsable d'une forme dangereuse de fissuration des aciers faiblement alliés à limite d'élasticité élevée connue sous le nom de fissuration sous contrainte par les sulfures ou SSC (Sulfide Stress Cracking) qui peut affecter aussi bien les tubes de cuvelage (casing) que ceux de production (tubing), les tubes pour colonnes montantes sous-marines (riser) ou les tiges de forage (drill pipe) et les produits associés. Le sulfure d'hydrogène est en outre un gaz mortel pour l'homme à des doses de quelques dizaines de parties par millions (ppm) et il est impératif qu'il ne puisse s'échapper suite à des fissurations ou à des ruptures des tubes. La résistance à la SSC est donc d'une importance toute particulière pour les compagnies pétrolières puisqu'elle met en jeu la sécurité des hommes et du matériel.

[0004] Les dernières décennies ont ainsi vu le développement successif d'aciers faiblement alliés résistants à l' H_2S avec des limites d'élasticité minimum spécifiées de plus en plus élevées : 551 MPa (80 ksi), 620 MPa (90 ksi), 655 MPa (95 ksi) et plus récemment 758 MPa (110 ksi), voire 862 MPa (125 ksi).

[0005] Aujourd'hui, la profondeur des puits d'hydrocarbures atteint souvent plusieurs milliers de mètres et le poids des colonnes de tubes traités pour des niveaux standards de limite d'élasticité est alors très important. Les pressions des réservoirs d'hydrocarbures peuvent en outre être très élevées, de l'ordre de plusieurs centaines de bars et la présence d' H_2S , même à des niveaux relativement faibles de l'ordre de 10 à 100 ppm, engendre des pressions partielles de l'ordre de 0,001 à 0,1 bar, suffisantes lorsque le pH est faible pour engendrer si le matériau de tubes n'est pas adapté des phénomènes de SSC. Aussi, l'utilisation d'aciers faiblement alliés combinant une limite d'élasticité minimum spécifiée de 862 MPa (125 ksi) ou mieux de 965 MPa (140 ksi) à une bonne résistance à la SSC serait-elle particulièrement bienvenue dans de telles colonnes de tubes.

[0006] C'est pourquoi on a cherché à obtenir un acier faiblement allié présentant à la fois une limite d'élasticité minimum spécifiée de 862 MPa (125 ksi) et préférentiellement de 965 MPa (140 ksi) et une bonne tenue à la SSC, ce qui est difficile car il est bien connu que la résistance à la SSC d'aciers faiblement alliés diminue lorsque leur limite d'élasticité augmente.

[0007] La demande de brevet EP1862561 propose un acier faiblement allié avec une limite d'élasticité élevée (supérieure ou égale à 862 MPa) et une résistance à la SSC excellente en divulguant une composition chimique associée avantageusement à un traitement thermique de transformation isotherme bainitique dans la plage de température 400-600°C.

[0008] Pour obtenir un acier faiblement allié avec une limite d'élasticité élevée, il est bien connu de réaliser un traitement thermique de trempe et revenu à relativement basse température (inférieure à 700°C) sur un acier allié au Cr-Mo. Cependant, d'après la demande de brevet EP1862 561, un revenu à basse température favorise une densité de dislocations élevée et la précipitation de gros carbures M₂₃C₆ aux joints de grains conduisant à une mauvaise tenue à la SSC. La demande de brevet EP 1892561 propose alors pour améliorer la résistance à la SSC d'augmenter la température de revenu pour diminuer la densité de dislocations et de limiter la précipitation de gros carbures aux joints de grains par une limitation de la teneur conjointe en (Cr+Mo) à une valeur comprise entre 1,5 et 3%. Mais la limite d'élasticité de l'acier risquant alors de diminuer du fait de la température élevée de revenu, la demande de brevet EP 1 862 561 propose d'augmenter la teneur en C (entre 0.3 et 0.6%) associée à une addition suffisante en Mo et V (respectivement supérieure ou égale à 0,5% et entre 0,05 et 0,3 %) pour obtenir une précipitation de fins carbures MC.

[0009] Cependant, une telle augmentation de la teneur en C risquant d'engendrer des tapures de trempe avec les traitements thermiques classiques appliqués (trempe eau + revenu), la demande de brevet EP1862561 propose un traitement thermique de transformation bainitique isotherme dans la plage de température 400-600°C qui permet d'éviter d'une part des tapures lors de la trempe à l'eau des aciers à teneurs en carbone élevées et d'autre part des structures mixtes martensite-bainite considérées comme néfastes pour la SSC en cas de trempe plus douce, par exemple à l'huile.

[0010] La structure bainitique obtenue (équivalente, d'après la demande de brevet EP1862561, à la structure martensitique obtenue par les traitements thermiques classiques de trempe + revenu) présente alors une limite d'élasticité élevée (supérieure ou égale à 862 MPa ou 125 ksi) associée à une excellente tenue à la SSC testée selon les standards NACE TM0177 méthodes A et D (National Association of Corrosion Engineers).

[0011] Cependant la mise en oeuvre industrielle d'une telle transformation bainitique isotherme suppose une maîtrise très fine de la cinétique de traitement pour ne pas déclencher d'autres transformations (martensitique ou perlitique). De

EP 2 593 574 B1

plus, en fonction de l'épaisseur du tube, la quantité d'eau utilisée pour la trempe varie, ce qui nécessite la mise en place d'un contrôle des vitesses de refroidissement des tubes pour obtenir une structure monophasée bainitique.

[0012] On a cherché par la présente invention à réaliser une composition d'acier faiblement allié :

- apte à être traité thermiquement pour atteindre une limite d'élasticité supérieure ou égale à 862 MPa (125 ksi) et préférentiellement supérieure ou égale à 965 MPa (140 ksi),
- dont la résistance à la SSC testée selon le standard NACE TM0177 méthode A mais avec des pressions partielles d'H₂S de 0,03 bar est excellente pour les niveaux de limite d'élasticité indiqués ci-dessus,
- et qui ne nécessite pas une installation industrielle de trempe isotherme bainitique, occasionnant ainsi un coût de production de tubes sans soudure inférieur à celui mis en oeuvre par le document EP1 862561.

[0013] Selon l'invention, l'acier contient en poids :

C : de 0,3 à 0,5%

Si : de 0,1 à 1%

Mn : inférieur ou égal à 1%

P : inférieur ou égal à 0,03%

S : inférieur ou égal à 0,005%

Cr : de 0,3 à 1%

Mo : de 1 à 2%

W : de 0,3 à 1%

V : de 0,03 à 0,25%

Nb : de 0,01 à 0,15%

Al : de 0,01 à 0,1%

[0014] Le reste de la composition chimique de cet acier est constituée de fer et des impuretés ou des résiduels résultants des ou nécessaires aux procédés d'élaboration et de coulée de l'acier.

[0015] L'influence des éléments de la composition chimique sur les propriétés de l'acier est la suivante :

CARBONE : 0,3% à 0,5%

[0016] La présence de cet élément est indispensable à l'amélioration de la trempabilité de l'acier et permet l'obtention des caractéristiques mécaniques élevées recherchées. Les inventeurs ont en outre constaté que des teneurs relativement élevées en carbone procuraient une meilleure résistance à la SSC, sans qu'un tel comportement soit identifié ni que sa raison en soit connue. Une teneur inférieure à 0,3% ne permet d'atteindre la limite d'élasticité souhaitée (supérieure ou égale à 140 Ksi) que pour des températures relativement basses de revenu, ce qui n'est pas favorable pour garantir une résistance suffisante à la SSC. En revanche, si la teneur en carbone excède 0,5%, d'une part, le traitement thermique, notamment la trempe martensitique dans un milieu moins sévère que l'eau, devient difficile à gérer sur des tubes de grande longueur (10 à 15 mètres) et, d'autre part, la quantité de carbures formés lors du revenu devient excessive et peut conduire à une détérioration de la résistance à la SSC.

[0017] Si l'on ne dispose que d'une installation de trempe à l'eau, il sera préférable de choisir une teneur en carbone vers le bas de la fourchette indiquée ci-dessus pour éviter les tapures de trempe : par exemple on choisira une teneur en carbone comprise entre 0,32% et 0,38%.

[0018] Si l'on dispose d'une installation de trempe à l'aide d'un fluide de trempe dont la caractéristique de sévérité de trempe est inférieure à celle de l'eau (par exemple, trempe à l'huile ou trempe à l'eau additionnée de polymères), il sera avantageux de choisir une teneur en carbone vers le haut de fourchette indiquée ci-dessus : par exemple on choisira une teneur en carbone comprise entre 0,38% et 0,46% et de préférence une teneur en carbone comprise entre 0,40 et 0,45%.

SILICIUM : 0,1% à 1%

[0019] Le silicium est un élément désoxydant de l'acier liquide. Une teneur d'au moins 0,1% permet un tel effet. Le silicium s'oppose également à l'adoucissement au revenu et contribue de ce fait à améliorer la résistance à la SSC. Au delà de 0,5% il est souvent écrit que cet élément conduit à la détérioration de la résistance à la SSC. Cependant les inventeurs ont constaté que la teneur en Si pouvait atteindre 1% sans atteindre d'effet défavorable sur la résistance à la SSC. C'est pourquoi sa teneur est fixée entre 0,1% et 1%. Une fourchette comprise entre 0,5 et 1% a même pu se révéler intéressante en combinaison avec les autres éléments de la composition selon l'invention.

MANGANESE : inférieur ou égal à 1%

[0020] Le manganèse est un élément qui améliore la forgeabilité de l'acier et qui favorise sa trempabilité. Au delà de 1%, il donne cependant lieu à des ségrégations néfastes à la résistance à la SSC. C'est pourquoi sa teneur maximale est fixée à 1% et préférentiellement à 0,5%.. Pour éviter les problèmes de forgeabilité (brûlure), sa teneur minimale est préférentiellement fixée à 0,2%.

PHOSPHORE : inférieur ou égal à 0,03% (impureté)

[0021] Le phosphore est une impureté qui dégrade la résistance à la SSC par sa ségrégation aux joints de grains. C'est pourquoi sa teneur est limitée à 0,03%,.

SOUFRE : inférieur ou égal à 0,005% (impureté)

[0022] Le soufre est une impureté qui forme des inclusions néfastes à la résistance à la SSC et qui peut aussi ségréger aux joints de grains. L'effet devient sensible au-delà de 0,005%. C'est pourquoi sa teneur est limitée à 0,005% et de préférence à un niveau extrêmement bas tel que 0,003%.

CHROME : 0,3% à 1%

[0023] Le chrome est un élément utile pour améliorer la trempabilité et les caractéristiques mécaniques de l'acier et augmenter sa résistance à la SSC. C'est pourquoi sa teneur minimale est fixée à au moins 0,3%. Il convient toutefois de ne pas dépasser une teneur de 1% pour éviter une dégradation de la résistance à la SSC.

[0024] C'est pourquoi sa teneur est fixée entre 0,3% et 1%. Les limites inférieure et supérieure préférées sont respectivement égales à 0,3% et 0,8% et très préférentiellement respectivement égales à 0,4 et 0,6%.

MOLYBDENE : 1% à 2%

[0025] Le molybdène est un élément utile pour améliorer la trempabilité de l'acier et permet également d'augmenter la température de revenu de l'acier. Les inventeurs ont constaté un effet particulièrement favorable de teneurs en Mo supérieures ou égales à 1%. En revanche si la teneur en cet élément excède 2%, il tend à favoriser la formation de composés grossiers après revenu poussé au détriment de la résistance à la SSC. C'est pourquoi sa teneur est fixée entre 1% et 2%. La plage préférentielle se situe entre 1,2% et 1,8%, et très préférentiellement entre 1,3% et 1,7%.

TUNGSTENE : 0,3% à 1%

[0026] Tout comme le molybdène, le tungstène est un élément qui améliore la trempabilité et la résistance mécanique de l'acier. C'est un élément important de l'invention qui permet non seulement de tolérer une teneur notable en Mo sans entraîner la précipitation des gros carbures $M_{23}C_6$ et de carbures ksi lors d'un revenu poussé mais au contraire de favoriser une précipitation fine et homogène de micro-carbures MC en limitant leur grossissement grâce à son faible coefficient de diffusion. Par son effet, le tungstène permet ainsi d'augmenter la teneur en molybdène pour relever la température de revenu et donc de baisser la densité de dislocations et d'améliorer la résistance à la SSC. Une teneur d'au moins 0,3% est fixée à cet effet. Au-delà de 1% son effet n'évolue plus. C'est pourquoi la teneur en Mo est fixée entre 0,3% et 1%. Les limites inférieure et supérieure préférées sont respectivement égales à 0,4% et 0,7%.

VANADIUM : 0,03% à 0,25%

[0027] Comme le molybdène, le vanadium est un élément utile pour améliorer la résistance à la SSC en formant de fins micro-carbures MC qui permettent de relever la température de revenu de l'acier. Il doit être présent à au moins 0,03% pour exprimer son effet. Toutefois une précipitation trop abondante de ces carbures tend à fragiliser l'acier. C'est pourquoi sa teneur est limitée à 0,25%. Les inventeurs ont constaté une influence conjointe des éléments Nb et V. Lorsque la teneur en Nb est relativement faible (0,01% à 0,03%), la plage préférentielle de teneur en V se situe entre 0,1 et 0,25% et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2%..

NIOBIUM : 0,01% à 0,15%

[0028] Le niobium est un élément d'addition qui forme avec le carbone et l'azote des carbonitrides dont l'effet d'ancrage contribue efficacement à affiner le grain lors de l'austénitisation. Aux températures usuelles d'austénitisation, les car-

bonitrures sont partiellement dissous et le niobium a un effet durcissant (ou retardateur sur l'adoucissement) par précipitation de carbonitrures au revenu plus faible que le vanadium. Par contre les carbonitrures non dissous ancrent efficacement les joints de grains austénitiques lors de l'austénitisation et permettent ainsi d'obtenir un grain austénitique très fin avant trempe, ce qui a un effet très favorable sur la limite d'élasticité et sur la résistance à la SSC. Les inventeurs sont en outre d'avis que cet effet d'affinage du grain austénitique est augmenté par une double opération de trempe. Pour que l'effet du niobium s'exprime, cet élément doit être présent à au moins 0,01%. Cependant, à plus de 0,15% les carbonitrures de Nb sont trop abondants et relativement grossiers, ce qui n'est pas favorable pour la résistance à la SSC. Lorsque la teneur en V est relativement élevée (0,1 à 0,25%), la plage préférentielle de teneur en Nb se situe entre 0,01% et 0,03%.

VANADIUM + 2xNIOBIUM : optionnellement compris entre 0,10 et 0,35%

[0029] Les inventeurs ont constaté une influence conjointe des éléments V et Nb sur le retard au revenu et donc sur la résistance à la SSC. On peut ajouter davantage de Niobium lorsque la teneur en V est relativement basse (autour de 0,04%) et réciproquement (effet de bascule entre ces éléments). Pour exprimer cette influence conjointe des éléments Nb et V, les inventeurs ont optionnellement introduit une limitation sur la somme V+2.Nb qui peut être comprise entre 0,10% et 0,35% et préférentiellement entre 0,12 et 0,30%.

ALUMINIUM : 0,01% à 0,1%

[0030] L'aluminium est un puissant désoxydant de l'acier et sa présence favorise également la désulfuration de l'acier. Il est ajouté à une teneur d'au moins 0,01% pour cela. Cependant, à plus de 0,1%, d'une part, on n'améliore plus sensiblement la désoxydation et la désulfuration de l'acier et, d'autre part, on tend à former des nitrures d'Al grossiers et néfastes. C'est pourquoi la limite supérieure de teneur en Al est fixée à 0,1%. Les limites inférieure et supérieure préférées sont respectivement égales à 0,01% et 0,05%.

TITANE : (impureté)

[0031] Une teneur en Ti supérieure à 0,01% favorise la précipitation de nitrures de titane TiN dans la phase liquide de l'acier et peut conduire à la formation de gros précipités TiN néfastes à la résistance à la SSC. Des teneurs en Ti inférieures ou égales à 0,01% peuvent être des impuretés issues de l'élaboration de l'acier liquide et non pas résulter d'une addition volontaire. Des teneurs aussi basses n'ont d'ailleurs pas d'effet néfaste sur la résistance à la SSC pour des teneurs en azote faibles (inférieures ou égales à 0,01%) d'après les inventeurs. De préférence la teneur maximale en impureté Ti est limitée à 0,005%.

AZOTE : (impureté)

[0032] Une teneur en azote supérieure à 0,01% est susceptible de diminuer la résistance à la SSC de l'acier. Sa teneur est donc de préférence maintenue inférieure à 0,01%.

BORE : impureté

[0033] Cet élément très avide d'azote améliore énormément la trempabilité lorsqu'il est dissous dans l'acier

[0034] Pour obtenir cet effet il est nécessaire d'ajouter du bore à des niveaux d'au moins 10 ppm (10⁻⁴%).

[0035] Les aciers micro-alliés au bore contiennent généralement du titane pour fixer l'azote sous forme de composés TiN et laisser le bore disponible.

[0036] Les inventeurs ont trouvé à l'occasion de la présente invention que, pour des aciers à très haute limite d'élasticité devant résister à la SSC, une addition en bore n'était pas nécessaire dans l'acier selon l'invention, voire pouvait être nuisible. Le bore est donc sous forme d'une impureté dans l'acier selon l'invention.

EXEMPLE DE MODE DE REALISATION

[0037] Deux coulées de laboratoire de 100 Kg chacune repérées A et B en acier selon l'invention ont été élaborées puis façonnées par laminage à chaud en plats de largeur 160 mm et d'épaisseur 12 mm.

[0038] A titre de comparaison, une coulée de laboratoire repérée C en dehors des fourchettes de composition de la présente invention a également été élaborée et transformée en plats similaires à ceux des coulées A et B.

[0039] Le tableau 1 fournit la composition chimique sur produit (plat laminé) des trois coulées testées (tous les % sont exprimés en poids).

EP 2 593 574 B1

Tableau 1

Repère	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V
A	0,43	0,79	0	0,010	0,003	0,50	1,46	0.64	0,20
B	0,34	0,36	0,39	0,011	0,003	0,49	1,29	0,52	0,10
C*	0,33	0,37	0,38	0,011	0,003	0,98	1,50	0,008*	0,05
Repère	Nb	V+2Nb	Al	N	Ti	B			
A	0,019	0,24	0,03	0,0045	0,002	0,0005			
B	0,021	0,14	0,02	0,0023	0,002	0,0005			
C*	0,081	0,21	0,02	0,0031	0,009	0,0012*			
* exemple comparatif									

[0040] Les coulées A et B présentent une forte teneur en V et une faible teneur en Nb et la coulée C une balance opposée pour ces éléments.

[0041] La coulée B est une variante de la coulée A à plus basse teneur en C et Si.

[0042] La coulée C ne contient pas de W mais contient une addition de Ti et de bore.

[0043] La coulée A a fait l'objet d'essais dilatométriques pour détermination des points de transformation au chauffage Ac1 et Ac3, des températures Ms et Mf de transformation martensitique et de la vitesse critique de trempe martensitique. Ac1= 765°C Ac3=880°C Ms= 330°C Mf= 200°C

Le point Ac1 est élevé et permet d'effectuer un revenu à température élevée.

La structure obtenue avec une vitesse de refroidissement de 20°C/s est entièrement martensitique et présente 15% de bainite pour une vitesse de refroidissement de 7°C/s. La vitesse critique de trempe martensitique est ainsi voisine de 10°C/s.

[0044] Le tableau 2 indique les valeurs de limite d'élasticité Rp0,2 et résistance mécanique à la rupture Rm obtenues sur les plats des diverses coulées après traitement thermique de double trempe et revenu.

[0045] On a effectué deux opérations de trempe à des températures voisines de 950°C pour tenter de mieux affiner la taille de grains austénitiques et un revenu entre les deux opérations de trempe pour éviter de générer des tapures de trempe entre ces opérations. Le revenu final a été effectué entre 680°C et 730°C selon les repères A à C pour obtenir une valeur de limite d'élasticité supérieure ou égale à 965 MPa (140 ksi).

Tableau 2

Repère	Produit / épaisseur (mm)	Traitement thermique (**)	Limite d'élasticité MPa (ksi)	Résistance à la rupture MPa (ksi)	Rp0,2/Rm
A	Plat laminé/12 mm	TE+R+TE+R	1005 (146)	1051 (152)	0,96
B	Plat laminé/12 mm	TE+R+TE+R	1010(147)	1078(156)	0,94
C*	Plat laminé/12 mm	TE+R+TE+R	995 (144)	1066 (155)	0,93
* exemple comparatif					
** TE = trempe eau ; R = revenu					

[0046] Les valeurs de résistance mécanique Rm sont très voisines de celles de limite d'élasticité (rapport Rp0,2/Rm voisin de 0,95), ce qui est favorable à la résistance à la SSC. Il est vraisemblablement souhaitable que Rm soit inférieur ou égal à 1150 MPa et préférentiellement à 1120 voire à 1100 MPa pour favoriser la résistance à la SSC.

[0047] La taille de grains austénitiques antérieurs à la seconde opération de trempe a été mesurée et le tableau 3 présente les résultats obtenus.

EP 2 593 574 B1

Tableau 3

repère	Taille de grains austénitique selon ASTM E112
A	11
B	13
C*	13
* exemple comparatif	

[0048] Dans tous les cas les grains sont très fins et cette taille de grains résulte probablement des effets bénéfiques d'une double trempe.

[0049] Le tableau 4 présente les valeurs moyennes de trois empreintes de dureté Rockwell C (HRc) réalisées sur les échantillons traités selon tableau 2 à trois localisations différentes : près de chacune des surfaces et à mi-épaisseur des plats.

Tableau 4

repère	Dureté HRc		
	surface 1	mi-épaisseur	surface 2
A	34,2	34,5	34,5
B	33,9	34,9	34,1
C*	33,6	33,3	34,0
* exemple comparatif			

[0050] On note peu de variation de dureté dans l'épaisseur des plats (au plus 1 HRc) ce qui dénote une trempe martensitique de toute l'épaisseur des plats.

[0051] Les valeurs maximales du tableau sont voisines de l'ordre de 35 HRc et une valeur maximale de 36 HRc peut apparaître souhaitable pour favoriser la SSC.

[0052] Le tableau 5 présente les valeurs moyennes de résultats d'essais de résilience Charpy V à basse température (-20°C et -40°C) sur éprouvettes prélevées en sens longitudinal des plats de la coulée A traités selon tableau 2.

Tableau 5

repère	KV (J) à -40°C	KV (J) à -20°C
A	30	39

[0053] Les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 27 J (valeur d'énergie correspondant au critère de la spécification API 5CT) à -40°C.

[0054] Le tableau 6 présente les résultats des essais pour évaluer la résistance à la SSC selon la méthode A de la spécification NACE TM0177.

[0055] Les éprouvettes d'essai sont des éprouvettes cylindriques de traction prélevées sur les tubes en sens longitudinal à mi-épaisseur des plats traités selon tableau 2 et usinées selon la spécification NACE TM0177 méthode A.

[0056] Le bain d'essai utilisé est de type EFC 16 (Fédération Européenne de Corrosion). La solution aqueuse est composée de 5% de chlorure de sodium (NaCl) et de 0.4% d'acétate de sodium (CH₃COONa) avec un barbotage continu du mélange de gaz 3% H₂S/97% CO₂ à 24°C (±3°C) et ajustée à un pH de 3.5 à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl).

[0057] La contrainte de chargement est fixée à 85% de la limite d'élasticité minimum spécifiée (SMYS), c'est-à-dire 85% de 965 MPa soit 820 MPa. Trois éprouvettes sont testées dans les mêmes conditions d'essais compte tenu de la relative dispersion de ce type d'essais.

[0058] La résistance à la SSC est jugée bonne (symbole O) en l'absence de rupture d'au moins deux éprouvettes au bout de 720h et mauvaise (symbole X) s'il y a rupture avant les 720h dans la partie calibrée d'au moins deux éprouvettes sur les trois testées. Les essais sur le repère A ont été doublés.

Tableau 6

Repère	Rp0,2 (MPa)	Essais NACE Méthode A				
		environnement		contrainte appliquée		résultat
		pH	H ₂ S (%)	contrainte de chargement	valeur en MPa (ksi)	> 720h
A**	1005	3,5	3	85% SMYS	820 (119)	O O
B	1010	3,5	3	85% SMYS	820 (119)	X
C*	995	3.5	3	85% SMYS	820 (119)	X
* exemple comparatif ** essais doublés						

[0059] Les résultats obtenus sur les repères A et B en acier selon l'invention traité à des niveaux de 1005 et 1010 MPa passent les essais contrairement à ceux sur le repère C en acier comparatif traité à 995 MPa.

[0060] L'acier selon l'invention vise particulièrement à s'appliquer à des produits destinés à l'exploration et à la production de gisements d'hydrocarbures tels que, par exemple, des tubes de cuvelage (casing), des tubes de production (tubing), des tubes pour colonnes montantes sous-marines (risers), des tiges de forage, des tiges lourdes de forage, des masse-tiges ou encore à des accessoires pour les produits précédents.

Revendications

1. Acier faiblement allié à limite d'élasticité élevée et excellente tenue à la fissuration sous contrainte induite par les sulfures, **caractérisé en ce qu'il** contient en poids :

C : de 0,3 à 0,5%
 Si : de 0,1 à 1%
 Mn : inférieur ou égal à 1%
 P : inférieur ou égal à 0,03%
 S : inférieur ou égal à 0,005%
 Cr : de 0,3 à 1%
 Mo : de 1 à 2%
 W : de 0,3 à 1%
 V : de 0,03 à 0,25%
 Nb : de 0,01 à 0,15%
 Al : de 0,01 à 0,1%,

le reste de la composition chimique de cet acier étant constitué de Fe et des impuretés ou des résiduels résultants des ou nécessaires aux procédés d'élaboration et de coulée de l'acier.

2. Acier selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** sa teneur en C est comprise entre 0,32% et 0,38%.
3. Acier selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** sa teneur en C est comprise entre 0,40% et 0,45%.
4. Acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** sa teneur en Mn est comprise entre 0,2% et 0,5%.
5. Acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** sa teneur en Cr est comprise entre 0,3% et 0,8%.
6. Acier selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** sa teneur en Mo est comprise entre 1,2% et 1,8%.
7. Acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** sa teneur en W est comprise entre 0,4% et 0,7%.

8. Acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** sa teneur en V est comprise entre 0,1% et 0,25% et **en ce que** sa teneur en Nb est comprise entre 0,01% et 0,03%.
9. Acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** sa teneur en V + 2.Nb est comprise entre 0,10% et 0,35%.
10. Produit en acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** est traité thermiquement par trempe et revenu pour que sa limite d'élasticité soit supérieure ou égale à 862 MPa (125 ksi).
11. Produit en acier selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** est traité thermiquement par trempe et revenu pour que sa limite d'élasticité soit supérieure ou égale à 965 MPa (140 ksi).
12. Produit en acier selon revendication 10 ou 11 **caractérisé en ce que** son traitement thermique comprend deux opérations de trempe.

Patentansprüche

1. Niedriglegierter Stahl mit hoher Streckgrenze und ausgezeichneter Widerstandsfähigkeit gegen sulfidbedingte Rissbildungen, der sich durch folgende Gewichtsanteile auszeichnet:

C: 0,3 bis 0,5 %
 Si: 0,1 bis 1 %
 Mn: bis zu 1 %
 P: bis zu 0,03 %
 S: bis zu 0,005 %
 Cr: 0,3 bis 1 %
 Mo: 1 bis 2 %
 W: 0,3 bis 1 %
 V: 0,03 bis 0,25 %
 Nb: 0,01 bis 0,15 %
 Al: 0,01 bis 0,1%,

der Rest der chemischen Zusammensetzung dieser Stahlsorte besteht aus Fe sowie Verunreinigungen oder Rückständen, die sich aus den Herstellungsverfahren und dem Gießverfahren des Stahls ergeben oder dadurch notwendig sind.

2. Stahl gemäß Anspruch 1, der sich dadurch auszeichnet, dass sein C-Gehalt zwischen 0,32 % und 0,38 % beträgt.
3. Stahl gemäß Anspruch 1, der sich dadurch auszeichnet, dass sein C-Gehalt zwischen 0,40 % und 0,45 % beträgt.
4. Stahl gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass sein Mn-Gehalt zwischen 0,2 % und 0,5 % beträgt.
5. Stahl gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass sein Cr-Gehalt zwischen 0,3 % und 0,8 % beträgt.
6. Stahl gemäß Anspruch 1, der sich dadurch auszeichnet, dass sein Mo-Gehalt zwischen 1,2 % und 1,8 % beträgt.
7. Stahl gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass sein W-Gehalt zwischen 0,4 % und 0,7 % beträgt.
8. Stahl gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass sein V-Gehalt zwischen 0,1 % und 0,25 % beträgt und sein Nb-Gehalt zwischen 0,01 % und 0,03 % beträgt.
9. Stahl gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass sein V + 2.Nb-Gehalt zwischen 0,10 % und 0,35 % beträgt.

10. Stahlprodukt gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass er durch Tempern und Abschrecken wärmebehandelt ist, damit seine Streckgrenze größer oder gleich 862 MPa (125 ksi) ist.
11. Stahlprodukt gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, der sich dadurch auszeichnet, dass er durch Tempern und Abschrecken wärmebehandelt ist, damit seine Streckgrenze größer oder gleich 965 MPa (140 ksi) ist.
12. Stahlprodukt gemäß Anspruch 10 oder 11, der sich dadurch auszeichnet, dass die Wärmebehandlung aus zwei Tempervorgängen besteht.

Claims

1. A light alloy steel with a high yield strength and excellent sulphide stress cracking behaviour, **characterized in that** it contains, by weight:

C: 0.3% to 0.5%;
Si: 0.1% to 1%;
Mn: 1% or less;
P: 0.03% or less;
S: 0.005% or less;
Cr: 0.3% to 1%;
Mo: 1% to 2%;
W: 0.3% to 1%;
V: 0.03% to 0.25%;
Nb: 0.01 % to 0.15%;
Al: 0.01% to 0.1%;

the remainder of the chemical composition of said steel being constituted by Fe and impurities or residuals resulting from or necessary to steel production and casting processes.

2. A steel according to claim 1, **characterized in that** its C content is in the range 0.32% to 0.38%.
3. A steel according to claim 1, **characterized in that** its C content is in the range 0.40% to 0.45%.
4. A steel according to one of the preceding claims, **characterized in that** its Mn content is in the range 0.2% to 0.5%.
5. A steel according to one of the preceding claims, **characterized in that** its Cr content is in the range 0.3% to 0.8%.
6. A steel according to claim 1, **characterized in that** its Mo content is in the range 1.2% to 1.8%.
7. A steel according to one of the preceding claims, **characterized in that** its W content is in the range 0.4% to 0.7%.
8. A steel according to one of the preceding claims, **characterized in that** its V content is in the range 0.1% to 0.25% and **in that** its Nb content is in the range 0.01% to 0.03%.
9. A steel according to one of the preceding claims, **characterized in that** its V+2×Nb content is in the range 0.10% to 0.35%.
10. A steel product according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is quench and temper heat treated so that its yield strength is 862 MPa (125 ksi) or more.
11. A steel product according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is quench and temper heat treated so that its yield strength is 965 MPa (140 ksi) or more.
12. A steel product according to claim 10 or claim 11, **characterized in that** its heat treatment comprises two quench operations.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1862561 A [0007] [0008] [0009] [0010] [0012]
- EP 1892561 A [0008]