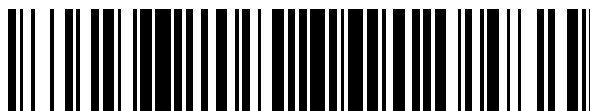


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 901**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/18 (2006.01)

F16L 15/00 (2006.01)

F16L 58/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2004 E 04819957 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1705265**

54 Título: **Tratamiento de ajuste de superficie previo al tratamiento químico de un producto de acero**

30 Prioridad:

04.12.2003 JP 2003406017

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.10.2015

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**IZAWA, MASARU;
GOTO, KUNIO;
UJITA, Y. y
TAKANO, T.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 547 901 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamiento de ajuste de superficie previo al tratamiento químico de un producto de acero

Campo técnico

5 La presente invención hace referencia a una solución de acondicionamiento de superficie que se utiliza para tratar un elemento de acero, y en particular a una junta roscada para tuberías de acero tales como las tuberías OCTG (tubos para pozos de petróleo y gas o tuberías para pozos de petróleo y gas), previamente al tratamiento de conversión química con fosfato, además, a un método para el tratamiento de superficie para un elemento de acero y a un elemento de acero con tratamiento de superficie y en particular a una junta roscada para tuberías de acero en las que se utiliza la solución de acondicionamiento de superficie. Realizando un acondicionamiento de superficie de
10 acuerdo a la presente invención, la resistencia a la excoiación (o resistencia a escoriación) de una junta roscada para tuberías de acero tales como las tuberías OCTG, puede ser mejorada notablemente.

Arte previo

15 El tratamiento de conversión química de un elemento de acero es una reacción química del acero con un tipo de solución corrosiva para formar un revestimiento adherente de un producto de corrosión en la superficie del elemento de acero. Dependiendo del tipo de solución corrosiva que se utilice, el tratamiento de conversión química incluye tratamiento con fosfato, tratamiento con cromato, tratamiento con oxalato y similares. Entre otros, el tratamiento de conversión química con fosfato (también denominado tratamiento de fosfato o fosfatación), es ampliamente utilizado en la industria automovilística para formar un revestimiento de sustrato para la preparación de la superficie previo al revestimiento por electrodeposición de una lámina de acero.

20 En una lámina de acero para un automóvil, se lleva a cabo un tratamiento de conversión química con fosfato para la preparación de la superficie previamente al revestimiento con pintura, para aumentar la adhesión de un revestimiento de pintura aplicada por electrodeposición. Es deseable para este tratamiento formar un revestimiento de fosfato denso compuesto de granos de cristal finos. Para asegurar que un revestimiento de fosfato de este tipo se forme mediante tratamiento de conversión química con fosfato, es conocido que una lámina de acero se somete,
25 previamente al tratamiento, a un acondicionamiento de superficie utilizando una solución de acondicionamiento que contiene iones de fosfato e iones de metales alcalinos.

30 Por ejemplo, las patentes JP-A 57-82478 (Documento 1), JP-A 10-245685 (Documento 2), y JP-A 2000-96256 (Documento 3) revelan que puede formarse un revestimiento denso por conversión química que tiene granos de cristal extremadamente finos, tratando un material de acero con una solución de acondicionamiento de superficie que contenga una mezcla de "un fosfato de metales alcalinos como un componente principal y una pequeña cantidad de un compuesto de titanio y un clorato", "finas partículas de fosfato y una sal de metales alcalinos, una sal de amonio, o similares", o "finas partículas de fosfato y un acelerador (compuesto orgánico)", respectivamente, seguido de un tratamiento de conversión química con una solución de fosfato (tratamiento de fosfatación).

35 El propósito de cada una de estas técnicas de acondicionamiento de superficie reside en la densificación y refinamiento de un revestimiento con fosfato que se forma mediante fosfatación, y la propia solución de acondicionamiento de superficie contiene tanto iones de metales alcalinos como iones de fosfato.

40 Los productos OCTG tales como tubos y carcasas que se utilizan cuando se excavan pozos de petróleo, se conectan entre sí generalmente mediante juntas roscadas. La profundidad de los pozos de petróleo es habitualmente de 2.000 – 3.000 metros, pero en los últimos años se ha logrado en ocasiones los 8.000 – 10.000 metros de profundidad en pozos de campos petrolíferos en alta mar y similares.

45 Cuando se colocan en el entorno de su uso, dichas juntas roscadas que conectan las tuberías OCTG continúan recibiendo la acción de múltiples presiones incluyendo fuerzas de tracción axiales del peso de las OCTG y las propias juntas, y presiones de la superficie interna y externa, además del propio calor subterráneo. Por lo tanto, se requiere que las juntas mantengan estanqueidad al gas y estanqueidad a los líquidos sin romperse incluso en dichos entornos. En el momento de bajar las tuberías y carcasas a un pozo, existen casos en los que una junta que se ha apretado se afloja y a continuación se vuelve a apretar. Según el API (Instituto Americano del Petróleo), se requiere que la estanqueidad al gas y la estanqueidad a líquidos se mantengan sin que ocurra una excoiación, que es un gripado grave que no puede ser reparado, incluso cuando la acción de apretar (unión) y de aflojamiento (desconexión) se repiten 10 veces para una junta para tuberías o 3 veces para una junta para carcasas.

50 Una típica junta roscada para tuberías OCTG tiene una estructura de unión macho-hembra capaz de formar un sellado por contacto metal-metal. En una junta de ese tipo, se forma una rosca macho en el extremo de un tubo para pozos de petróleo para formar un acople macho, una rosca hembra se forma en la superficie interna de un elemento de conexión roscado (un acoplamiento) para formar un acople hembra, y se proporciona una parte de contacto del

5 metal no roscada en el extremo de la parte macho y en una posición correspondiente en la parte hembra. Al conectar los dos elementos, las partes de contacto del metal no roscadas de la unión macho y hembra entran en contacto entre sí y forman una junta por contacto metal-metal. En el momento del apriete, se aplica un lubricante líquido, al que se hace referencia como una grasa compuesta, que contiene polvo de metales pesados para mejorar la resistencia a la excoiación, la estanqueidad al gas, y la estanqueidad a líquidos. Existen también juntas roscadas que no necesitan un acoplamiento y que proporcionan una rosca macho y una parte de contacto del metal no roscada en un extremo de un tubo de acero para formar un acople macho, y proporcionan una rosca hembra y una parte de contacto del metal no roscada en el otro extremo para formar un acople hembra.

10 Las partes roscadas y las partes de contacto del metal no roscadas de una junta roscada están algunas veces sometidas a un tratamiento de conversión química con fosfato, y en particular a un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, fundamentalmente con el objeto de mejorar su capacidad de retener la grasa compuesta sobre las mismas y de ese modo mejorar las propiedades de deslizamiento (resistencia a la excoiación) y la estanqueidad al gas y a líquidos de la junta. Sin embargo, si las técnicas descritas anteriormente para el tratamiento de conversión química con fosfato, que fue desarrollada para la preparación de la superficie de una lámina de acero para automóviles previamente a su revestimiento con pintura, y para el acondicionamiento de superficie que se realiza previamente al tratamiento con fosfato, se aplican sin modificación, puede que no sea posible lograr el objeto anterior.

Se han realizado una cantidad de propuestas en relación al tratamiento de conversión química con fosfato para mejorar la resistencia a la excoiación de una junta roscada para tuberías OCTG.

20 Por ejemplo, la patente JP-A 5-117870 (Documento 4) revela que la resistencia a la excoiación y la resistencia al desgaste se mejoran formando irregularidades en la superficie con una rugosidad media de 20 - 60 micrómetros en la superficie de una junta para tuberías OCTG antes de que la superficie sea sometida a tratamiento de conversión química con fosfato.

25 La patente JP-A 2001-335956 (Documento 5) revela, a continuación de un acondicionamiento de superficie o desbaste superficial estándar, la realización de un tratamiento de conversión química en la superficie de una junta para tuberías OCTG de acero que contiene Cr, utilizando una solución para el tratamiento de conversión química con fosfato que tenga una relación del número de acidez total, el valor de acidez libre, y de acidez ajustada para que se encuentre dentro de un rango prescrito. El revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso que se forma es denso con granos de cristal finos.

30 Las patentes JP-A 60-121385 (Documento 6), JP-A 6-346988 (Documento 7), y JP-A 7-139665 (Documento 8) revelan que la resistencia a la excoiación de una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de acero inoxidable con alto contenido en cromo, con un contenido en Cr de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso, puede ser aumentada "formando un revestimiento con revestimiento electrolítico de Fe que puede contener partículas dispersas, y a continuación formando un revestimiento de fosfato", "formando una capa de nitruro y a continuación formando un revestimiento anti-excoiación (fosfato de manganeso o un revestimiento con chapado de Zn o Sn)", o "formando una capa de revestimiento electrolítico de hierro o una aleación de hierro, y a continuación formando un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso", respectivamente.

40 Las patentes JP-A JP-A 8-103724 (Documento 9) y JP-A 8-105582 (Documento 10) revelan que la mejora de la resistencia a la excoiación se logra formando un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso o con una capa de nitruro y un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso en las partes roscadas y en las partes de la junta por contacto metal-metal de una junta roscada para tuberías de acero, y a continuación formando un revestimiento de resina superpuesta que contiene un lubricante sólido (un revestimiento de lubricante sólido).

45 La patente JP-B 5-40034 (Documento 11) revela que una junta para tuberías de acero con una resistencia a la excoiación, resistencia al desgaste, durabilidad y similares excelentes se obtiene, sin realizar acondicionamiento de superficie, realizando un tratamiento de conversión química utilizando una solución de fosfatación de manganeso a la que se han añadido iones de flúor, formando de ese modo un revestimiento por conversión química de fosfato que tiene granos de cristal gruesos (20 - 50 micrómetros) en la superficie de la junta roscada.

50 La patente JP-A 2003-231974 (Documento 12) revela que puede formarse un revestimiento por conversión química con una alta adhesión en una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de acero que contiene Cr, realizando un tratamiento de conversión química, sin realizar un acondicionamiento de la superficie, utilizando una solución de tratamiento de conversión química de fosfato que contenga una cantidad prescrita de una sal de potasio para formar un revestimiento por conversión química con fosfato que contenga potasio, y que este revestimiento por conversión química es denso con granos de cristal finos.

La patente US 3 510 365 hace referencia a un proceso de pre-tratamiento de superficies de metales ferrosos antes de la fosfatación. Davenport A. J. et al, Journal of the Electrochemical society, Vol. 142, Nº 3 1 de Marzo de 1995, páginas 725-730 menciona un tampón de borato con un pH de 8,4.

Documento 1: JP-A 57-82478 (1982)

5 Documento 2: JP-A 10-245685 (1998)

Documento 3: JP-A 2000-96256 (2000)

Documento 4: JP-A 5-117870 (1993)

Documento 5: JP-A 2001-335956 (2001)

Documento 6: JP-A 60-121385 (1985)

10 Documento 7: JP-A 6-346988 (1994)

Documento 8: JP-A 7-139665 (1995)

Documento 9: JP-A 8-103724 (1996)

Documento 10: JP-A 8-105582 (1996)

Documento 11: JP-B 5-40034 (1993)

15 Documento 12: JP-A 2003-231974 (2003)

Descripción de la Invención

20 Con un revestimiento cristalino como un revestimiento por conversión química con fosfato, a medida que el número de cristales por unidad de superficie que precipitan en la etapa inicial de reacción aumenta, puede formarse un revestimiento más denso con un diámetro del grano de cristal más fino en un periodo de tiempo corto. Para este propósito, resulta ventajoso que el tamaño de partícula de una sustancia que se utiliza como núcleo de cristal sea tan pequeño como sea posible.

25 En la industria automovilística, para mejorar la apariencia externa después del revestimiento con pintura y las propiedades para prevenir el óxido, es deseable que los granos de cristal de un revestimiento de fosfato sean tan pequeños como sea posible, y que la superficie de los mismos sea tan lisa como sea posible. Las técnicas descritas en cada uno de los Documentos 1 -3 descritos anteriormente implican realizar un acondicionamiento de la superficie para precipitar una gran cantidad de núcleos de cristal finos, con la finalidad de formar un revestimiento por conversión química con fosfato denso y refinado.

30 Una junta roscada para tuberías OCTG que se utiliza en entornos de gran dureza necesita ser capaz de mantener una estanqueidad adecuada al gas y a líquidos en un entorno de ese tipo, y al mismo tiempo proporcionar una resistencia a la excoiación durable que pueda evitar la excoiación incluso cuando las acciones de apriete y de aflojamiento se realicen repetidamente. Sin embargo, en la actualidad, no es posible evitar la excoiación completamente cuando se realiza la acción de apriete y aflojamiento de una junta roscada repetidamente.

35 Por ejemplo, si una junta roscada para tuberías OCTG se somete, previamente al tratamiento con fosfato, a un acondicionamiento de la superficie utilizando una solución de acondicionamiento que contenga iones de metales alcalinos e iones de fosfato, de acuerdo a las técnicas descritas en los Documentos 1-3 descritos anteriormente, las cuales se desarrollaron para su uso con láminas de acero para automóviles, se puede formar en la superficie de la junta roscada un revestimiento de fosfato denso compuesto de granos de cristal finos, como ocurre en el caso de la lámina de acero. Sin embargo, con este revestimiento de fosfato no es posible evitar la excoiación cuando se realiza el apriete y el aflojamiento de la junta roscada repetidamente.

40 Para investigar la causa de este fenómeno, se cortó una parte roscada, y la superficie y sección transversal del revestimiento de la misma se observaron en detalle con un microscopio electrónico de barrido. Como resultado de esta investigación, se descubrió lo siguiente. (i) El diámetro del grano de cristal del revestimiento por conversión química con fosfato es extremadamente pequeño (principalmente como máximo 1 – 2 micrómetros), (ii) la superficie es lisa sin irregularidades, y (iii) el grosor del revestimiento es fino y principalmente de 0,6 – 1,3 micrómetros. El
45 revestimiento fino por conversión química con su superficie sin irregularidades, no puede mantener una cantidad

adecuada de un lubricante (una grasa compuesta en la misma). Por lo tanto, la lubricación se vuelve inadecuada, y cuando las roscas acopladas se deslizan una con respecto a la otra bajo una elevada presión superficial, se cree que el revestimiento de fosfato no puede soportar la presión mecánica y se desprende o se desgasta, causando de este modo un contacto metal-metal y de ahí generando que ocurra la excoiación.

5 A la luz de este hecho, se observó que para mejorar la resistencia a la excoiación para así evitar que ocurra dicha excoiación, resulta ventajoso que un revestimiento por conversión química con fosfato tenga un diámetro grande de los granos de cristal para aumentar las irregularidades de la superficie del revestimiento y de ese modo aumentar la cantidad de una grasa compuesta que puede ser retenida por el revestimiento.

10 Tal como se revela en el Documento 4, incluso si la rugosidad superficial de una junta roscada sobre la cual se forma el revestimiento se ve aumentada por un tratamiento de rugosidad de la superficie, tal como granallado, el diámetro del grano de cristal del revestimiento por conversión química con fosfato en sí mismo no aumenta, de manera que su capacidad de retener una grasa compuesta no puede ser aumentada de forma adecuada, y el efecto en la mejora de la resistencia a la excoiación acaba siendo limitado.

15 Con el tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso descrito en el Documento 5, si el tratamiento con fosfato se realiza durante al menos 60 minutos utilizando una solución de fosfatación a alta temperatura a 93°C ajustada a una alta concentración ácida, es decir, una fuerza de acidez total de 80, una fuerza de acidez libre de 7,6 – 10,0 puntos, y una relación de la acidez de 6,7 – 12,0, puede formarse un revestimiento por conversión química con fosfato que parcialmente tenga un grosor grande de revestimiento de 60 micrómetros, y un diámetro del grano de cristal grande. Sin embargo, el grosor del revestimiento no es uniforme, y pueden producirse zonas sin nada (partes en las que el metal de base está expuesto) e irregularidades localmente en el revestimiento, de manera que la mejora de la resistencia a la excoiación es inadecuada. Más aún, un tratamiento de este tipo a una alta concentración de ácido y a alta temperatura durante un periodo de tiempo largo no es adecuado para su aplicación industrial. Si la concentración de ácido se disminuye y la duración del tratamiento se acorta, la uniformidad del revestimiento por conversión química resultante se ve aumentada, pero la superficie del revestimiento se vuelve relativamente lisa, y no se obtiene una mejora en la resistencia a la excoiación.

30 Según se revela en los Documentos 6 - 8, si se forma una capa de chapado o una capa de nitruro como capa de sustrato para un revestimiento por conversión química de fosfato, puede aumentarse la resistencia a la excoiación de una junta roscada para tuberías OCTG. Esta técnica pretende hacer posible que se aplique un tratamiento de conversión química con fosfato a un acero con alto contenido en Cr o a acero inoxidable con un contenido en Cr de al menos un 10 por ciento en peso, sobre el cual no se pudo formar un revestimiento por conversión química con fosfato en el pasado. Sin embargo, incluso si una capa de sustrato de ese tipo se forma, puede ser necesario realizar un acondicionamiento de la superficie previo al tratamiento de conversión química con fosfato. Formar una capa de revestimiento electrolítico o una capa de nitruro es una operación costosa y que consume mucho tiempo, de manera que incluso con respecto a un acero con alto contenido en Cr o acero inoxidable con un contenido en Cr de al menos un 10 por ciento en peso, es sumamente ventajoso desde un punto de vista industrial poder realizar un tratamiento de conversión química con fosfato sobre el mismo, solamente con acondicionamiento de superficie y sin llevar a cabo una preparación de la superficie mediante imprimación tal como revestimiento electrolítico o nitruración.

40 En el caso de acero al carbono o acero con Cr que contiene al menos un 10 por ciento en peso de Cr, puede formarse un revestimiento por conversión química con fosfato en el mismo, sin que le preceda una preparación de la superficie mediante imprimación tal como revestimiento electrolítico o nitruración, realizando un acondicionamiento de superficie conocido previamente al tratamiento de conversión química con fosfato. Sin embargo, el revestimiento por conversión química que se forma es un revestimiento fino uniforme con granos de cristal extremadamente finos, de manera que no puede proporcionar la deseada resistencia a la excoiación a una junta para tuberías OCTG.

45 Los Documentos 9 – 10 revelan un revestimiento con lubricante sólido formado encima del revestimiento por conversión química con fosfato, por el cual la aplicación de una grasa compuesta se vuelve innecesaria. Sin embargo, para formar un revestimiento de lubricante sólido, es necesario añadir las etapas de aplicación – impedir altas temperaturas → enfriamiento, lo que inevitablemente requiere una gran inversión en equipos, y las horas de trabajo y los costes necesarios se incrementan, de manera que resulta difícil llevar a cabo una técnica de ese tipo a escala industrial desde el punto de vista económico.

50 El Documento 11 describe que si el tratamiento de conversión química con fosfato se realiza utilizando una solución de tratamiento de conversión química con fosfato que contenga iones de flúor, sin que le preceda un acondicionamiento de superficie, puede formarse un revestimiento por conversión química con granos de cristal gruesos que midan 20 - 50 micrómetros, proporcionado de ese modo una junta roscada para tuberías de acero con una resistencia a la excoiación, resistencia al desgaste, y durabilidad excelentes y similares. De acuerdo a los resultados que se muestran en los dibujos en ese documento, a mayor concentración de iones de flúor en la solución, más se reduce el grosor de revestimiento del revestimiento por conversión química. La resistencia a la excoiación se maximiza cuando la concentración del ion de flúor es de 1,0 gramos/litro, y disminuye de manera

abrupta por encima y por debajo de este nivel de iones de flúor. Por consiguiente, se predice que la resistencia a la excoiación fluctuará con incluso un pequeño en la concentración de iones de flúor en la solución de fosfato.

5 Cuando los inventores de la presente invención realizaron pruebas adicionales referentes a dicha técnica, los resultados en la resistencia a la excoiación (el número de veces que se repitieron las operaciones de apriete y aflojamiento), variaron notablemente incluso cuando el tratamiento se realizó bajo las mismas condiciones. Cuando se observaron al microscopio, los revestimientos por conversión química estaban en realidad compuestos por granos de cristal gruesos, pero en partes, se observaron zonas sin nada en las que no había granos de cristal de fosfato de manganeso. Por consiguiente, se cree que cuando las roscas acopladas se deslizan una contra la otra bajo una alta presión superficial, tiene lugar el contacto metal-metal bajo presión mecánica lo que da como resultado la excoiación en aquellas áreas en las que solamente está presente una grasa compuesta entre las roscas, sin granos de cristal de fosfato entre las mismas. Concretamente, la técnica revelada en el Documento 11 presenta una certeza y fiabilidad deficientes. Este problema parece estar causado por el hecho de que la solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso que se utiliza contiene muchos componentes que incluyen fosfato de manganeso y otros aditivos, además de iones de flúor. Se cree que si el delicado equilibrio entre estos compuestos es bueno, se forman los granos de cristal de fosfato gruesos deseados, pero el consumo de componentes localmente varía, se desarrollan áreas vacías en partes en las que el equilibrio se rompe.

10 La técnica revelada en el Documento 11 tiene otro problema con respecto a su uso de iones de flúor sumamente corrosivos. En uso, la solución de fosfato de manganeso que contiene iones de flúor causa la corrosión de los depósitos de procesamiento, tuberías, juntas de tuberías, y similares debido a los iones de flúor en la solución, aumentando de ese modo la frecuencia de reemplazo y reparación de estas piezas. Por lo tanto, resulta inevitable un aumento en la cantidad de horas de trabajo y una disminución de la productividad debido a paradas temporales en la producción y similares. Si el equipo es reemplazado por uno que es resistente a los iones de flúor, los problemas con respecto al equipo se resuelven, pero la los costes de inversión se vuelven inmensos. Además, resulta problemático eliminar los iones de flúor en el momento de la eliminación del licor residual de la solución de fosfato que contiene iones de flúor, de manera que los costes de eliminación del licor residual se vuelven necesariamente extremadamente elevados. Además, ya que la solución de fosfato contiene iones de flúor, resulta concebible que los iones de flúor permanezcan en el revestimiento por conversión química de fosfato de manganeso que se forma a partir de la solución, y en tal caso, la corrosión mediante los iones de flúor de la superficie de la rosca que está terminada en una precisión extremadamente alta, se acelera, y se crea preocupación de la precisión de la superficie de la rosca que no es capaz de cumplir con los estándares del API.

20 El objeto de la presente invención es proporcionar una técnica de tratamiento de conversión química con fosfato adecuada para una junta roscada para tuberías de acero tales como tuberías OCTG en las que los problemas descritos anteriormente del arte previo se eliminan.

25 Por consiguiente, la invención proporciona un método de fabricación de un elemento de acero con tratamiento de superficie caracterizado por el tratamiento de un elemento de acero con una solución de acondicionamiento de superficie que tiene un pH en el rango de 7,8-9,8 que contiene tetraborato de potasio y no contiene iones de fosfato seguido por la realización de un tratamiento de conversión química con fosfato.

30 El método de la invención puede ser utilizado para proporcionar un revestimiento por conversión química con fosfato que puede proporcionar resistencia a la excoiación, incluso a una junta roscada realizada de un acero con alto contenido en Cr o a acero inoxidable que tenga un contenido de Cr de al menos un 10 por ciento en peso, sin la necesidad de la preparación de la superficie mediante imprimación tal como revestimiento electrolítico o nitruración, y sin la utilización de componentes tales como iones de flúor que son corrosivos y dificultan la eliminación de licor residual, mediante el tratamiento que se puede realizar a un bajo coste y que puede mejorar la resistencia a la excoiación de una junta roscada con certeza.

35 En el Documento 12, los presentes inventores habían propuesto previamente que si un compuesto de potasio, tal como tetraborato de potasio, se añade a una solución de tratamiento de conversión química con fosfato, un revestimiento por conversión química robusto que esté libre de áreas vacías o con irregularidades puede formarse en la superficie de acero que contiene Cr, son que le preceda un acondicionamiento de superficie. El revestimiento por conversión química que se formó presentaba granos de cristal finos y era denso. En contraste, un compuesto de sodio no resultó efectivo.

40 En investigaciones posteriores, se descubrió que si el acondicionamiento de superficie se lleva a cabo utilizando este compuesto previamente al tratamiento de conversión química, que se realiza de forma convencional, en contraste a los resultados descritos anteriormente, se forma un revestimiento por conversión química de granos de cristal gruesos, posibilitando de ese modo lograr los objetos descritos anteriormente y que este efecto se obtenga no sólo con sales de potasio, sino también con sales de otros metales alcalinos tales como el sodio, como resultado de lo cual se logró la presente invención.

El método de la invención emplea una solución de acondicionamiento de superficie para un elemento de acero que va a ser utilizada previamente al tratamiento de conversión química con fosfato, caracterizada porque es una solución acuosa que contiene una sal de metales alcalinos y no contiene fosfato de iones. La sal de metales alcalinos es tetraborato de potasio o tetraborato de sodio.

5 Por tanto, la invención hace referencia a un método de fabricación de un elemento de acero con tratamiento de superficie, caracterizado porque un elemento de acero es tratado con la solución de acondicionamiento de superficie descrita anteriormente, antes de que se realice el tratamiento de conversión química con fosfato sobre el elemento de acero.

10 El tratamiento de conversión química con fosfato es preferiblemente un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso.

La presente invención también proporciona un elemento de acero con tratamiento de superficie caracterizado por tener un revestimiento por conversión química con fosfato que se forma mediante el método descrito anteriormente en la superficie del elemento de acero, donde el revestimiento tiene un diámetro de grano de cristal medio de 10 - 110 micrómetros.

15 En la presente invención, el elemento de acero es preferiblemente una junta roscada para tuberías de acero, tales como tuberías OCTG, pero la presente invención también puede aplicarse a otros elementos de acero a los que se aplica una elevada presión superficial. Aunque una OCTG es de interés primordial como tubería de acero, la presente invención puede también aplicarse a juntas roscadas para tuberías de acero que no sean del tipo OCTG.

20 De acuerdo a la presente invención, mediante el acondicionamiento de superficie de un elemento de acero, tal como una junta roscada para tuberías de acero, utilizando una solución acuosa que contenga un único compuesto en forma de las sales de metales alcalinos tetraborato de potasio y/o tetraborato de sodio, previamente al tratamiento de conversión química con fosfato, puede formarse un revestimiento por conversión química con fosfato con granos de cristal gruesos (y de ahí, que sea capaz de una buena retención de la grasa compuesta) de manera uniforme sobre la superficie del elemento de acero sin que tenga lugar la aparición de áreas vacías.

25 Se cree que el acondicionamiento de superficie según la presente invención causa una disminución en el número de cristales por unidad de superficie que precipitan en la etapa inicial de la reacción en el posterior tratamiento de conversión química con fosfato, aumento de ese modo la distancia entre cristales durante el crecimiento de los mismos, y la cantidad de tiempo hasta que los cristales se ponen en contacto entre sí, de manera que los granos de cristal de fosfato se engrosan. Un presunto mecanismo del mismo se describirá más adelante.

30 Una solución de acondicionamiento de superficie utilizada en el método de la presente invención puede ser una solución acuosa de un único compuesto, de manera que la posibilidad de que sus efectos varíen localmente o con el paso del tiempo sea pequeña, y los efectos descritos anteriormente puedan lograrse con estabilidad y certeza. Además, ya que no es necesario que la solución de acondicionamiento de superficie contenga un compuesto sumamente corrosivo tal como el flúor, el tratamiento de conversión química con fosfato puede ser realizado, sin un
35 aumento en las horas de trabajo, utilizando un equipo ya existente para el tratamiento de conversión química con fosfato sin modificación, y utilizando la solución de acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención en la etapa de acondicionamiento. La eliminación de licor residual puede ser también realizada de la misma manera que en el proceso existente.

40 Más aún, la solución de acondicionamiento de superficie utilizada en el método de la presente invención es también efectivo con respecto al acero con alto contenido en Cr o acero inoxidable con un contenido en Cr de un 10 por ciento en peso o más, siempre que se incremente la concentración de una sal de metales alcalinos en la solución. Por consiguiente, es posible realizar un tratamiento de conversión química con fosfato en un elemento de acero de acero con alto contenido en Cr mediante el mismo método que se emplea para el acero común, sin realizar la preparación de la superficie mediante imprimación tal como nitruración o revestimiento electrolítico, como se realiza
45 de forma convencional con respecto al acero con alto contenido en Cr o al acero inoxidable.

De acuerdo con la presente invención, se posibilita realizar un acondicionamiento de superficie y un tratamiento de conversión química a un coste bajo en una junta roscada para tuberías OCTG realizadas a partir de todo tipo de acero, en una gama que va desde el acero común hasta acero de alta aleación mediante el mismo orden de etapas a las empleadas en un proceso convencional que se haya aplicado al acero común. De esta manera, puede
50 proporcionarse de manera estable una excelente resistencia a la excoiación a una junta roscada para tuberías OCTG, y como resultado, la aparición de excoiación durante la operación de descenso de las OCTG hacia el interior de un pozo de petróleo puede evitarse con certeza.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una visa explicativa que muestra las probetas pin y disco para un ensayo de fricción.

La Figura 2 es una vista explicativa que muestra un método para determinar el diámetro medio del grano de cristal de un revestimiento por conversión química con fosfato.

Modo óptimo de realización de la invención

5 El engrosamiento de los granos de cristal de un revestimiento por conversión química es particularmente ventajoso en el caso de un revestimiento por conversión química con fosfato aplicado a una junta roscada para tuberías OCTG, de manera que a continuación, la presente invención será explicada con respecto a este modo de realización. Sin embargo, tal como se expone anteriormente, un elemento de acero al que se aplica una solución de acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención, no se limita a una junta roscada para tuberías OCTG, y puede tratarse de una junta roscada para tubos de acero para otro uso, o puede tratarse de un elemento de acero que no sea una junta roscada. Una junta roscada puede ser una que utilice o no un elemento de conexión (un acoplamiento).

10 Una solución de acondicionamiento de superficie en el método de la presente invención contiene una sal de metales alcalinos y no contiene iones de fosfato. De manera específica, la solución de acondicionamiento de superficie contiene tetraborato de potasio o tetraborato de sodio. Entre estos, se prefiere el tetraborato de potasio. Puede utilizarse una o más sales de metales alcalinos.

15 En general, ejemplos de boratos incluyen tetraboratos tales como tetraborato de potasio, tetraborato de sodio, tetraborato de litio y similares. Ejemplos de sales de metales alcalinos distintos a borato que pueden utilizarse incluyen sales orgánicas tales como oxalatos y acetatos, y sales de ácidos inorgánicos tales como nitratos y sulfatos. Estos pueden utilizarse junto con tetraborato de potasio y/o tetraborato de sodio. A continuación, la presente invención se describirá tomando como ejemplo el tetraborato de potasio, que es una sal de metales alcalinos preferida.

20 Se cree que el mecanismo por el cual una sal de metales alcalinos, tal como el tetraborato de potasio, que se utiliza en una solución de acondicionamiento de superficie, afecta a la formación de un revestimiento por conversión química con fosfato, es tal como sigue a continuación.

25 Al realizar un tratamiento de conversión química con fosfato, tal como tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, en una junta roscada (un elemento de acero) para tuberías OCTG posterior al acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio, tiene lugar una reacción entre los iones de potasio y de fosfato para formar un fosfato de potasio en la interfaz entre el elemento de acero y la solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso. Como resultado, se desarrolla un exceso de iones de manganeso (un déficit de iones de fosfato) en la solución de tratamiento de conversión química, en la zona de la superficie del elemento de acero, y se forma materia coloidal insoluble en suspensión que contiene fosfato de potasio.

30 La formación de esta materia en suspensión puede ser observada en realidad en una prueba de laboratorio. Por ejemplo, los presentes inventores sumergieron una probeta de una lámina de acero SMC435 (Rmax: 5 micrómetros) en una solución acuosa de tetraborato de potasio (pH de 7,8 – 9,8) a temperatura ambiente durante 1 minuto. Posteriormente, sumergieron la probeta en una solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso comercialmente disponible (a 95 °C) en una cuba de cristal transparente y observaron la superficie de la lámina de acero para investigar el progreso de una reacción entre la lámina de acero y la solución de tratamiento de conversión química.

35 Como resultado, se determinó que tan pronto como la lámina de acero se sumergió en la solución de tratamiento de conversión química, apareció materia coloidal opaca blanca, ligera en la superficie de la lámina de acero. Después de eso, la superficie de la lámina de acero comenzó a reaccionar con el fosfato de manganeso en la solución, y después de varios minutos, se formaron granos de cristal gruesos de fosfato de manganeso uniformemente en la superficie del acero. Cuando el diámetro de los granos de cristal que se formaron se midió utilizando un SEM (microscopio electrónico de barrido) mediante el método descrito más adelante, éste era de 10 hasta 40 aproximadamente 110 micrómetros.

45 Cuando la sección transversal del revestimiento por conversión química que se formó en la superficie de la lámina de acero se analizó mediante microsonda de electrones o EPMA (por sus siglas en inglés), se determinó que se encontró presente potasio (y en términos más generales un metal alcalino) en la interfaz entre el acero y el revestimiento por conversión química de fosfato de manganeso.

A partir de lo señalado anteriormente, se supone que el tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso precedido por un acondicionamiento de superficie que utiliza una solución de tetraborato de potasio de acuerdo con la presente invención, causa la formación de materia coloidal en suspensión que contiene fosfato de

potasio en la superficie del acero en la etapa inicial del tratamiento de conversión química, donde la materia coloidal actúa como núcleos de cristal para acelerar el crecimiento de los granos de cristal de la conversión química con fosfato, lo que conduce a la formación de un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso con un diámetro del grano de cristal grande.

5 Concretamente, se requiere crear un estado de exceso de iones de manganeso debido al consumo de iones de fosfato en el área cercana a la interfaz descrita anteriormente, para formar materia coloidal en suspensión. Por lo tanto, el compuesto que se utiliza para el acondicionamiento de superficie puede ser otra sal de metal alcalino, concretamente tetraborato de sodio. Cuando un experimento como el descrito anteriormente se llevó a cabo en efecto utilizando tetraborato de sodio y otras sales de metales alcalinos, el diámetro del grano de cristal del
10 revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso que se formó, sí que de hecho se volvió más grueso, y se determinó la presencia de un metal alcalino en la interfaz entre el acero y el revestimiento por conversión química. Si la solución de acondicionamiento de superficie contiene iones de fosfato, no tiene lugar un estado de exceso de iones de manganeso, de manera que los iones de fosfato no deberían incluirse en la solución de acondicionamiento de superficie.

15 No hay una restricción en particular en cuanto a la concentración de la solución de acondicionamiento de superficie, pero cuando la sal de metal alcalino es tetraborato de potasio se necesita que la concentración sea de tal manera que el pH de la solución sea de 7,8 – 9,8. Si el pH de la solución de acondicionamiento es menor de 7,8, el engrosamiento de los granos de cristal del revestimiento por conversión química con fosfato es inadecuado. Por otro lado, si el pH de la solución de acondicionamiento excede de 9,8, el efecto de engrosamiento de los granos de cristal
20 se satura. Tomando en consideración los costes químicos, un pH de mayor preferencia es $8,8 \pm 0,5$.

Cuando la sal de metal alcalino utilizada en la solución de acondicionamiento de superficie es un compuesto distinto de tetraborato de potasio, el rango de la concentración o el pH en el que el efecto de engrosamiento de los granos de cristal del revestimiento por conversión química es adecuado puede determinarse mediante experimentación.

25 La solución de acondicionamiento de superficie preferiblemente no contiene componentes que no sean tetraborato de potasio (y/o tetraborato de sodio y opcionalmente otra sal de metales alcalinos), pero puede incluirse otro compuesto que no contenga iones de fosfato siempre que no tenga un efecto adverso notable en la acción de la solución. Ejemplos de otros compuestos que pueden ser incluidos en la solución de acondicionamiento de superficie son sales de metales alcalinotérreos.

30 Para el tratamiento de una junta roscada para tuberías OCTG con una solución de acondicionamiento de superficie que es una solución acuosa, que contiene una sal de metal alcalino y no contiene iones de fosfato, el tiempo de contacto entre la solución de acondicionamiento y la junta roscada no está particularmente limitado, y puede encontrarse en el orden de unos pocos segundos. Preferiblemente, es de aproximadamente 10 segundos hasta 1 minuto. La temperatura de la solución de acondicionamiento no está particularmente restringida, y la temperatura ambiente es suficiente.

35 Previamente a la realización de este tratamiento de acondicionamiento de superficie, la superficie de una junta roscada para tuberías OCTG habitualmente se limpia mediante desengrasado y lavado. No hay una restricción en particular en cuanto al método de contacto entre la solución de acondicionamiento de superficie y una junta roscada para tuberías OCTG, y pueden utilizarse diversos métodos tales como inmersión, pulverización, y rociado. Por ejemplo, cuando se trata el extremo de un tubo de acero, se prefiere la pulverización o el rociado a la inmersión. Por
40 tanto, un método de contacto adecuado puede seleccionarse de acuerdo con la forma del elemento de acero a ser tratado.

Posteriormente, preferiblemente sin realizar el lavado, el elemento de acero se somete a un tratamiento por conversión química con fosfato, tal como un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso. Este tratamiento de conversión química con fosfato puede ser realizado mediante una forma convencional.

45 No hay una restricción en particular en cuanto al tipo de acero (la composición química del acero) de una junta roscada para tuberías OCTG que puede tratarse con una solución de acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención. Esta solución de acondicionamiento proporciona un efecto notable no sólo con respecto a la junta roscada realizada de acero común (acero al carbono), sino también con respecto a una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de una aleación de acero que contiene al menos un 10 por ciento en peso de Cr sobre la cual resultaba difícil realizar un tratamiento de conversión química en el arte previo, a menos que se llevara a cabo la preparación de la superficie mediante imprimación tal como nitruración o revestimiento electrolítico. En el caso del acero común, se obtiene un efecto incluso cuando la concentración de tetraborato de potasio en la solución de acondicionamiento de superficie es baja. Por otro lado, en el caso de un acero con alto contenido en Cr, que contenga al menos un 10 por ciento en peso de Cr, para obtener un efecto adecuado es necesario incrementar la
50 concentración de tetraborato de potasio hasta cierto grado. Sin embargo, en el caso de una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de un acero de tan alta aleación, la preparación de la superficie mediante imprimación tal como revestimiento electrolítico o nitruración que se requería en el pasado de vuelve innecesaria, y la resistencia a
55

la excoiación puede ser impartida simplemente aumentando la concentración de la solución de acondicionamiento de superficie, de manera que la economía de la presente invención es aún más sorprendente.

Las partes de una junta roscada para tuberías OCTG que son tratadas incluyen preferiblemente tanto las partes roscadas como las partes de contacto con el metal no roscadas. Sin embargo, es también posible tratar únicamente una sección de estas partes. Es posible que tanto la parte macho como la parte hembra que se forman habitualmente en el extremo de las tuberías OCTG y en un acoplamiento, respectivamente, sean sometidas al acondicionamiento de superficie y a tratamiento por conversión química con fosfato, pero la resistencia a la excoiación deseada puede obtenerse adecuadamente si únicamente una de las partes de la unión macho hembra se somete al acondicionamiento de superficie y al tratamiento de conversión química de fosfato.

La superficie (sustrato) de la junta roscada a ser tratada puede encontrarse en un estado de mecanizado en bruto, pero también es posible realizar uno o más tipos de preparación de superficie conocidos del arte previo, tales como desbaste mediante granallado o similar, revestimiento electrolítico (tal como revestimiento electrolítico de Fe o aleación de Fe, o revestimiento electrolítico de Zn), o nitruración. Sin embargo, en la presente invención, incluso si tal preparación de superficie no se realiza, puede formarse un revestimiento por conversión química con fosfato que puede proporcionar una resistencia a la excoiación adecuada.

Realizando un tratamiento por conversión química con fosfato a continuación del acondicionamiento de superficie según la presente invención, puede formarse un revestimiento por conversión química de fosfato con granos de cristal gruesos y sin áreas vacías en la superficie de una junta roscada para tuberías OCTG. Este revestimiento por conversión química puede retener una gran cantidad de grasa compuesta en el mismo, de modo que puede proporcionar una junta roscada para tuberías OCTG con una excelente resistencia a la excoiación, de tal manera que la excoiación no tenga lugar incluso cuando se repite la acción de apriete y aflojamiento de la junta roscada para las OCTG. Además, este revestimiento por conversión química también imparte propiedades de prevención del óxido a la junta. Entre los posibles revestimientos, es particularmente preferido un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso ya que presenta mejor adhesión y dureza.

El diámetro del grano de cristal de media del revestimiento por conversión química con fosfato es preferiblemente de al menos 10 micrómetros y de 110 micrómetros como máximo. Este diámetro del grano de cristal de media varía enormemente dependiendo no sólo de las condiciones del tratamiento de conversión química sino también de las condiciones de acondicionamiento de superficie (tales como la concentración de tetraborato de potasio en la solución de acondicionamiento o su pH) y del tipo de acero que conforma la junta roscada para tuberías OCTG. En general, el diámetro de grano de cristal medio de un revestimiento por conversión química con fosfato disminuye a medida que aumenta el contenido de Cr de una junta roscada para OCTG. Por lo tanto, en el caso de acero común o acero que tiene un contenido de Cr del 3 por ciento en peso como máximo, un diámetro de grano de cristal medio es de al menos 20 micrómetros, por lo que la resistencia a la excoiación se mejora aún más. Por otro lado, el diámetro de grano de cristal medio de un revestimiento por conversión química con fosfato es generalmente de 25 micrómetros como máximo para acero con un contenido en Cr de aproximadamente un 5 por ciento en peso, y es de 20 micrómetros como máximo o incluso de 15 micrómetros como máximo para acero con un contenido en Cr de al menos un 10 por ciento en peso. Incluso en este último caso, la resistencia a la excoiación se ve notablemente mejorada si el diámetro de grano de cristal medio del revestimiento por conversión química con fosfato es de al menos 10 micrómetros. En general, el grosor del revestimiento del revestimiento por conversión química es preferiblemente de alrededor de 8 - 90 micrómetros.

Cuando el elemento de acero es una junta roscada para tuberías de acero tales como tuberías OCTG, el tratamiento por conversión química es preferiblemente un tratamiento con fosfato de manganeso, pero dependiendo del tipo de elemento de acero, puede ser un tratamiento con fosfato de zinc o un tratamiento con una mezcla de fosfato de manganeso/zinc. No hay una restricción en particular en cuanto a las condiciones para el tratamiento con fosfato, y el tratamiento puede ser realizado de forma convencional. Cuando se emplea una solución de tratamiento por conversión química disponible comercialmente, el tratamiento de conversión química puede realizarse bajo condiciones estándar, según se prescriba por parte del fabricante de la solución. Debido a que el tratamiento por conversión química con fosfato implica la precipitación de cristales, ésta se realiza habitualmente por inmersión. El tratamiento se realiza habitualmente a 90 - 100° C durante un periodo del orden de 3 - 20 minutos.

Un revestimiento por conversión química con fosfato de esta manera tiene granos de cristal gruesos y por consiguiente puede retener en el mismo una gran cantidad de un lubricante líquido, tal como una grasa compuesta, haciendo posible de ese modo que aumente enormemente la resistencia a la excoiación de una junta roscada para tuberías OCTG. Cuando se forma un revestimiento con lubricante sólido que contiene un lubricante sólido (tal como disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno, grafito, partículas de resina PTFE, nitruro de boro, o similares) en un revestimiento de resina (tal como un revestimiento de poliamida, una poliamida-imida, o una resina fenólica), en lugar de la aplicación de una grasa compuesta, los granos de cristal gruesos del revestimiento por conversión química que se encuentra debajo del revestimiento con lubricante sólido muestran un buen efecto de anclaje para aumentar la adhesión del revestimiento con lubricante sólido, y se hace más difícil que el revestimiento con

lubricante se desprenda, así que la resistencia a la excoiación se mejora notablemente. Sin embargo, una grasa compuesta es más ventajosa que un revestimiento con lubricante sólido desde el punto de vista de los costes.

5 Por consiguiente, cuando se utiliza una grasa compuesta o bien un lubricante sólido, realizando un acondicionamiento de superficie de acuerdo a la invención en una junta roscada para tuberías OCTG previamente al tratamiento de conversión química con fosfato, puede prevenirse la excoiación aunque la junta roscada se apriete o se afloje repetidamente. Como resultado, el problema existente de tener que reemplazar una tubería de OCTG que ha sufrido excoiación puede ser eliminado, y la operación de descenso de tuberías OCTG al interior de un pozo de petróleo puede ser realizada con fluidez y de manera económica.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Sin embargo, los ejemplos no limitan de forma alguna la presente invención. En los ejemplos, el porcentaje indica el porcentaje en peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

15 Para verificar los efectos del acondicionamiento de superficie de acuerdo a la invención, previamente al tratamiento de conversión química, en el engrosamiento de los granos de cristal de un revestimiento por conversión química de fosfato de manganeso, y en el aumento de la resistencia a la excoiación de una junta roscada para tuberías OCTG, se realizó un ensayo de fricción según se muestra en la Figura 1 para determinar la carga a la excoiación (la carga a la cual tiene lugar la excoiación).

20 Para realizar una comparación, el mismo ensayo se llevó a cabo utilizando las soluciones de acondicionamiento de superficie descritas en los Documentos mencionados anteriormente 1 – 3, que están destinadas para un tratamiento de conversión química con fosfato a modo de tratamiento previo anterior al revestimiento con pintura de un automóvil, un tratamiento de acondicionamiento de superficie estándar (utilizando un producto disponible comercialmente) realizado antes del tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso, tal como se sugiere en el Documento 5, preparación de la superficie mediante imprimación tal como revestimiento electrolítico o nitruración según se describe en los Documentos 6 – 8, un revestimiento con resina que contiene un lubricante sólido formado encima del revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso según se describe en el Documento 9 (en algunos casos se realizó preparación de la superficie), y una solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso a la cual se añadieron iones de flúor, según se describe en el Documento 11.

30 La solución de acondicionamiento de superficie utilizada en el ensayo era una solución acuosa que contenía tetraborato de potasio que es un borato de metal alcalino y que tiene un pH de 7,8 – 10,0. Debe entenderse que cuanto mayor es el pH de la solución, mayor es la concentración de tetraborato de potasio en la misma. Tal como se indica en la Tabla 1 la solución con un pH de 10,0 es un ejemplo de referencia.

35 Tal como se muestra en la Figura 1, las probetas que se utilizaron fueron las piezas de ensayo de fricción pin y disco, realizadas en acero SCM435. El pin tenía una forma cilíndrica con un diámetro de 20 mm y una longitud de 60 mm. El disco tenía una forma cilíndrica más grande con un diámetro de 60 mm y una longitud de 70 mm. En el centro del disco se formó un orificio que atravesaba el disco en la dirección longitudinal. Una superficie del extremo del orificio se abría para formar una cavidad con forma cónica mediante avellanado. El pin podía introducirse en la cavidad avellanada. La rugosidad superficial R_{max} de la superficie del extremo del pin y de la cavidad avellanada del disco, que eran partes sometidas a fricción, era de 5 micrómetros.

40 Cada una de las probetas en la forma del pin y del disco, fue desengrasada y lavada de manera convencional. Posteriormente, la superficie de la parte cónica (la cavidad avellanada) del disco a la que se iba a aplicar un lubricante líquido (una grasa compuesta), se sometió a tratamiento de acondicionamiento de superficie y de conversión química con fosfato de manganeso. El pin solamente se desengrasó y se lavó.

45 El tratamiento de acondicionamiento de superficie se realizó mediante inmersión del disco en la solución de acondicionamiento de superficie que se sometió a ensayo a temperatura ambiente durante 1 minuto. Posteriormente, sin lavar la probeta, se realizó el tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso utilizando una solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso disponible comercialmente, según las indicaciones del fabricante para formar un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso en la superficie de la cavidad avellanada.

50 El diámetro de grano de cristal medio del revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso que se formó fue determinado mediante el método que se muestra en la Figura 2 en una imagen de SEM de un revestimiento por conversión química de fosfato de manganeso, que se formó en la superficie de una lámina de acero SCM435 (con la misma rugosidad superficial) bajo las mismas condiciones de acondicionamiento de superficie y las mismas condiciones de tratamiento de conversión química. El campo visual estándar para la medición fue $n_1 = 600$ micrómetros y $n_2 = 452$ micrómetros. El diámetro de grano de cristal medio (micrómetros) se calculó como

$5n1/(a+b+c+d+e)$. En esta fórmula, a - e son el número de granos de cristal observado en las líneas a - e, respectivamente, en la Figura 2. La presencia o ausencia de áreas vacías e irregularidades en el revestimiento por conversión química que se formó en la superficie de la lámina de acero se determinó mediante observación visual.

5 Para realizar una comparación, el tratamiento de las probetas fue realizado mediante métodos convencionales de acuerdo con las condiciones de tratamiento reveladas en cada uno de los documentos descritos anteriormente. Sin embargo, el tipo de tratamiento de conversión química con fosfato fue, en cada caso, un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso utilizando la misma solución de tratamiento de conversión química que en el ejemplo descrito anteriormente.

10 Se realizó un ensayo de fricción utilizando un pin y un disco tratados como se ha descrito anteriormente. En primer lugar, una grasa compuesta, que era un lubricante líquido utilizado en el momento de fijar las tuberías OCTG mediante una junta roscada, se aplicó a la cavidad avellanada del disco sobre la que se formó un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso. El ensayo de fricción se llevó a cabo introduciendo el pin en la cavidad avellanada del disco al que se había aplicado una grasa compuesta, y mientras se aplicaba una carga predeterminada al pin, el disco se hacía girar durante 30 segundos (a una velocidad de rotación de 20 rpm). La carga fue 1.000 kgf al comienzo y a continuación se incrementó en incrementos de 100 kgf. El ensayo de fricción se repitió hasta que se produjo excoiación en la región de contacto entre el pin y el disco, por lo que se determinó la carga a la excoiación para la evaluación de la resistencia a la excoiación. Se considera que una carga a la excoiación de 5 toneladas (5.000 kgf) es suficiente para un uso práctico. Por lo tanto, cuando la carga alcanzó las 5 toneladas sin la aparición de excoiación, se finalizó el ensayo.

20 Se determinó que la resistencia a la excoiación era satisfactoria (calificado como O) si la carga a la excoiación fue de al menos 4 toneladas (4.000 kgf) y que era inaceptable (calificado como X) cuando fue de menos de 4 toneladas.

Los resultados del ensayo para la resistencia a la excoiación y los valores medidos del diámetro de grano de cristal medio del revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Acondicionamiento de superficie previo al tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso		Granos de cristal del revestimiento CC*		Carga a la excoiación (ton)	Evaluación
	Tipo	pH	Agarre (µm)	BS/ \overline{UE}^{**}		
Compara.	Sin acondicionamiento de superficie		6	Ninguno	3,7	X
Inventivo	Tetraborato de potasio	7,8	11	Ninguno	4,3	O
		8,0	26	Ninguno	5,0	O
		8,2	38	Ninguno	5,0	O
		8,4	50	Ninguno	5,0	O
		8,6	62	Ninguno	5,0	O
		8,8	68	Ninguno	5,0	O
		9,0	77	Ninguno	5,0	O
		9,2	85	Ninguno	5,0	O
		9,4	93	Ninguno	5,0	O
		9,6	98	Ninguno	5,0	O
		9,8	102	Ninguno	5,0	O
	± 10,0	101	Ninguno	5,0	O	

25

(continuación)

	Acondicionamiento de superficie previo al tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso		Granos de cristal del revestimiento CC*		Carga a la excoiación (ton)	Evaluación
	Tipo	pH	Agarre (μm)	BS/ UE		
Conv. A	Fosfato de metal alcalino + Ti + clorato		6	Ninguno	1,7	X
Conv. B	Fosfato de metal alcalino + partículas de óxido (pH 9,0)		1	Ninguno	<1,0	X
Conv. C	Sal de metal alcalino † monosacárido		2	Ninguno	<1,0	X
Conv. D	Sal de metal alcalino + polisacárido		1	Ninguno	<1,0	X
Conv. E	Solución de acondicionamiento de superficie estándar → (solución de fosfatación de manganeso cons.)		76	Encontrado	3,8	X
Conv. F	Revestimiento electrolítico de hierro		13	Encontrado	2,8	X
Conv. G	Nitruración → acondicionamiento de superficie a base de titanio coloidal		16	Ninguno	2,8	X
Conv. H	Revestimiento electrolítico de hierro → acondicionamiento de superficie a base de manganeso coloidal		12	Ninguno	2,2	X
Conv. I	Revestimiento con lubricante sólido sobre revestimiento de fosfato de manganeso		10	Ninguno	3,8	X
Conv. J	Revestimiento electrolítico de hierro → Revestimiento con lubricante sólido sobre revestimiento de fosfato de manganeso		12	Ninguno	3,8	X
Conv. K	Sin acondicionamiento de superficie / tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso que contiene iones de flúor (tres probetas preparadas bajo las mismas condiciones)		23	Encontrado	2,9	X
			36	Ninguno	4,4	O
			42	Encontrado	3,2	X
Conv. A (Compra. 1)	Fosfato de metal alcalino + Ti		8	Encontrado	1,3	X
Conv. L	Desbaste de superficie mediante granallado con chorro de arena	Ra = 20 μm	9	Ninguno	2,0	X
		Ra = 60 μm	9	Ninguno	2,5	X
Conv. M	Sin acondicionamiento de superficie / tetraborato de potasio añadido a la solución de tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso		5	Ninguno	3,9	X

*revestimiento CC = revestimiento por conversión química; **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
 Compara.= ejemplo comparativo; conv. = método convencional
 † indica ejemplo de referencia

5 Tal como se muestra en la Tabla 1, cuando se realizó el tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso después del desengrasado y lavado sin acondicionamiento de superficie, el diámetro de grano de cristal medio del revestimiento por conversión química fue de 6 micrómetros. Realizando un acondicionamiento de superficie antes del tratamiento por conversión química de acuerdo con la presente invención, el diámetro del grano de cristal del revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso podría incrementarse al rango de 10 - 110 micrómetros. Había una tendencia a aumentar del diámetro del grano de cristal a medida que el pH de la solución de acondicionamiento de superficie aumentaba, es decir, a medida que la concentración de tetraborato de potasio en la misma aumentaba. La resistencia a la excoiación resultó buena en cada caso, y en particular cuando el diámetro medio del grano de cristal superaba los 20 micrómetros, la resistencia a la excoiación se mejoró aún más, tal como queda indicado por la carga a la excoiación que alcanzó las 5 toneladas.

10

En contraste, en los ejemplos comparativos en los que el acondicionamiento de superficie y/o el tratamiento de conversión química se realizó de acuerdo a técnicas convencionales, la carga a la excoiación fue de menos de 4 toneladas, por tanto la resistencia a la excoiación fue inadecuada (calificado como X) con la excepción de un ejemplo.

- 5 De manera más específica, en los métodos convencionales A – D, correspondientes a los métodos en los Documentos 1-3 descritos anteriormente, debido a que estas técnicas destinadas a refinar los granos de cristales de fosfato, el diámetro medio de grano de cristal era pequeño de forma natural, y la carga a la excoiación fue de menos de 2 toneladas, lo que indica que la resistencia a la excoiación fue extremadamente inferior.

10 Sin embargo, incluso con los métodos convencionales E – K que eran técnicas destinadas para el engrosamiento de los granos de cristal, a pesar del hecho de que los granos de cristal se engrosaron de hecho, según se indica por el diámetro de granos de cristal que fue de al menos 10 micrómetros, la carga a la excoiación fue de menos de 4 toneladas, excepto en un ejemplo del método convencional K. Se cree que la causa de la misma es que en particular en un revestimiento por conversión química en el que diámetro de granos de cristal excede los 20 micrómetros, se observaron áreas vacías e irregularidades del revestimiento, lo que indicaba que el revestimiento era irregular. La razón por la que la resistencia a la excoiación fue inferior incluso con un revestimiento por conversión química, en el cual no se observaron áreas vacías e irregularidades, no está clara, pero pueden concebirse razones tales como que la adhesión del revestimiento por conversión química es insuficiente. Para el método convencional K, cuando el tratamiento se repitió tres veces bajo las mismas condiciones para preparar tres probetas, se formó un revestimiento por conversión química sin áreas vacías o irregularidades en únicamente una probeta, que mostró una buena resistencia a la excoiación, pero para las dos probetas restantes, incluso aunque el diámetro medio del grano de cristal fue grande, la resistencia a la excoiación fue inferior a la aparición de áreas vacías e irregularidades. Por tanto, el método convencional K presentó resultados inestables, y no pudo formar un revestimiento por conversión química con fosfato con una resistencia a la excoiación excelente con certeza.

25 La resistencia a la excoiación no se mejoró tampoco con el método convencional L en el que se realizó desbaste superficial mediante granallado con chorro de arena del acero sustrato. En el método convencional M se utilizó el mismo tetraborato de potasio que en la presente invención, pero se añadió a una solución de tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso con la que se llevó a cabo el tratamiento de conversión química. También en este método, no se obtuvo el efecto del engrosamiento de los granos de cristal del tratamiento de conversión química con fosfato, y del incremento de la carga a la excoiación. Concretamente, el efecto de mejora de la resistencia a la excoiación logrado por la presente invención se puede obtener únicamente cuando se realiza un acondicionamiento de superficie utilizando tetraborato de potasio, y este compuesto no es efectivo cuando se utiliza en el momento del tratamiento por conversión química con fosfato.

Ejemplo 2

35 En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG de acero API J55 (acero al carbono) se sometió a acondicionamiento de superficie de acuerdo con la presente invención y a un tratamiento posterior por conversión química con fosfato de manganeso, y después de la aplicación de una grasa compuesta, la junta se apretó y se aflojó repetidamente para evaluar la resistencia a la excoiación. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución acuosa de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento.

40 La junta roscada para tuberías OCTG utilizada en el ensayo tenía una estructura de unión macho-hembra capaz de formar un sello por contacto metal-metal. La parte hembra que constituye la junta tenía una parte roscada internamente y una parte de contacto con el metal no roscada, ambas con una rugosidad (R_{max}) de 5 micrómetros formada en la superficie interna de un acoplamiento con un diámetro interno de 7 pulgadas (178 mm) y un grosor de pared de 0,408 pulgadas (10,4 mm). La parte macho que constituye la junta tenía una parte roscada externamente y una parte de contacto con el metal no roscada formada en el extremo de una tubería de acero con un diámetro exterior de 7 pulgadas y un grosor de pared de 0,408 pulgadas. El tratamiento de acondicionamiento de superficie y de conversión química se realizaron únicamente en la parte hembra (concretamente, la superficie interna del acoplamiento), mientras que la parte macho (el extremo de la tubería de acero) se dejó sin tratar (únicamente se realizó desengrasado y lavado sobre la misma).

50 Después de que la parte hembra se sometiera a desengrasado con una solución de desengrasado alcalina y a continuación se lavara de manera convencional, se realizó el acondicionamiento de superficie de la misma mediante inmersión de la parte hembra en una solución acuosa de tetraborato de potasio o tetraborato de sodio con un pH de 7,8 – 10,0 a temperatura ambiente durante 1 minuto. A partir de ahí, la parte hembra se sumergió directamente durante 10 minutos en una solución de tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso (a 95 °C) disponible comercialmente, para formar un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso.

55 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, el diámetro de grano de cristal medio y la presencia o ausencia de áreas vacías e irregularidades de la conversión química con fosfato de manganeso que se formó, se determinó mediante SEM y observación visual, respectivamente, de un revestimiento por conversión química de

fosfato de manganeso que se formó en la superficie de una lámina de acero del mismo tipo de acero bajo las mismas condiciones para el acondicionamiento de superficie y el tratamiento de conversión química.

5 Se realizó una prueba de unión de una junta roscada para tuberías OCTG utilizando la parte hembra que había sido sometida a tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso según se ha descrito anteriormente, y un acople macho no tratado. Previamente a proceder al apriete, una cantidad determinada de una grasa compuesta disponible comercialmente se aplicó a la superficie de la parte hembra como lubricante. En la prueba de unión, el apriete que se conformó a una velocidad de 10 rpm a un par de apriete máximo especificado por el API de 16.740 N·m, y el aflojamiento que se realizó a la misma velocidad, fueron repetidos hasta que tuvo lugar la exco-
10 riación y ya no fue posible el apriete o el aflojamiento. La resistencia a la exco- riación fue evaluada en base al número de veces que se realizó la acción de apriete (número de aprietes) hasta la aparición de la exco- riación. Se determinó que la resistencia a la exco- riación era buena (calificado como O) si el apriete se realizó al menos 10 veces hasta la aparición de la exco- riación, suficiente (calificada como Δ) si fue realizado 5 – 9 veces, y deficiente (calificado como X) si fue realizado como máximo 4 veces. Un valor de 1 (uno) para el número de aprietes significa que la exco- riación tuvo lugar en el momento del primer apriete o aflojamiento. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

15 Tabla 2

Junta roscada para OCTG realizada en acero J55 (acero al carbono)									
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio				
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la exco- riación	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la exco- riación	
		Diám. Grano medio (µm)	BS/ UE	Número de aprietes (evaluación)		Diám. Grano medio (µm)	BS/ UE	Número de aprietes (evaluación)	
Compara.	No tratado	9	Encontrado	3 (X)	No tratado	9	Encontrado	3 (X)	
Inventivo	7,8	15	Ninguno	13 (O)	7,8	13	Ninguno	14 (O)	
	8,0	35	“	14 (O)	8,0	32	“	14 (O)	
	8,2	45	“	14 (O)	8,2	43	“	14 (O)	
	8,4	60	“	15 (O)	8,4	57	“	14 (O)	
	8,6	70	“	18 (O)	8,6	68	“	17 (O)	
	8,8	76	“	21 (O)	8,8	76	“	21 (O)	
	9,0	80	“	21 (O)	9,0	77	“	21 (O)	
	9,2	85	“	22 (O)	9,2	82	“	21 (O)	
	9,4	95	“	23 (O)	9,4	89	“	23 (O)	
	9,6	98	“	24 (O)	9,6	96	“	23 (O)	
	9,8	105	“	25 (O)	9,8	100	“	24 (O)	
‡ 10,0	110	“	25 (O)	‡ 10,0	108	“	25 (O)		

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química; **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
‡ indica ejemplo de referencia

20 Como puede observarse por la Tabla 2, en el caso de acero al carbono, cuando se realizó un tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso sin que le precediera un acondicionamiento de superficie, el diámetro de grano de cristal medio del revestimiento por conversión química fue de 9 micrómetros, y se observaron áreas vacías e irregularidades en el revestimiento. El número de aprietes hasta la aparición de la exco- riación fue 3, así que los resultados de la resistencia a la exco- riación se señalaron como X (deficiente).

25 En contraste, realizando un acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio o tetraborato de sodio con un pH de al menos 7,8 de acuerdo a la presente invención, previamente al tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso, se formó un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Como resultado, el número de aprietes hasta la aparición de la exco- riación fue aumentado a 13 – 25 lo que indica que la resistencia a la exco- riación fue mejorada enormemente. Como puede verse por la Tabla 2, el efecto de este acondicionamiento de superficie en la mejora de la resistencia a la exco- riación mejoró (es decir, el número de aprietes hasta la aparición

de excoiación aumentó) a medida que el pH de la solución de acondicionamiento de superficie aumentaba, pero el efecto saturó en un pH de 9,8, y el mismo efecto se obtuvo cuando la solución de acondicionamiento de superficie fue una solución acuosa de tetraborato de sodio que cuando fue una solución de tetraborato de potasio.

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG realizadas en acero API C-110 (acero 1Cr-0.7Mo) se sometió a un acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención, y a un tratamiento posterior de conversión química con fosfato de manganeso, y la resistencia a la excoiación fue evaluada, después de la aplicación de una grasa compuesta, mediante el apriete y aflojamiento repetido. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento de superficie.

La forma de la junta roscada para tuberías OCTG utilizadas en el ensayo, los métodos de acondicionamiento de superficie y el tratamiento de conversión química, la prueba de unión y el método de su evaluación fueron los mismos que para el Ejemplo 2. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Junta roscada para OCTG realizada en acero C-110 (acero Cr-0,7Mo)									
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio				
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	
		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)	
Compara.	No tratado	8	Encontrado	2 (X)	No tratado	8	Encontrado	2 (X)	
Inventivo	7,8	14	Ninguno	13 (O)	7,8	13	Ninguno	13 (O)	
	8,0	30	“	13 (O)	8,0	28	“	13 (O)	
	8,2	35	“	13 (O)	8,2	34	“	14 (O)	
	8,4	45	“	15 (O)	8,4	44	“	15 (O)	
	8,6	50	“	17 (O)	8,6	52	“	17 (O)	
	8,8	70	“	20 (O)	8,8	72	“	18 (O)	
	9,0	75	“	21 (O)	9,0	72	“	18 (O)	
	9,2	78	“	22 (O)	9,2	73	“	20 (O)	
	9,4	88	“	22 (O)	9,4	85	“	21 (O)	
	9,6	95	“	23 (O)	9,6	90	“	21 (O)	
	9,8	99	“	25 (O)	9,8	96	“	23 (O)	
‡ 10,0	102	“	25 (O)	‡ 10,0	102	“	23 (O)		

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química; **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
‡ indica ejemplo de referencia

15 Como puede observarse por la Tabla 3, en el caso de acero 1Cr-0.7Mo, cuando el tratamiento por conversión química se realizó sin que le precediera un acondicionamiento de superficie, el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química fue de 8 micrómetros, lo que fue incluso más pequeño que para el acero al carbono, y habían áreas vacías e irregularidades en el revestimiento. El número de aprietes hasta la aparición de excoiación fue 2, así que la resistencia a la excoiación se señaló con X (deficiente).

20 En contraste, realizando acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio o de tetraborato de sodio con un pH de al menos 7,8 de acuerdo a la presente invención, antes del tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso, se formó un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Como resultado, el número de aprietes hasta la aparición de excoiación se aumentó a 13 – 25 lo que indica que la resistencia a la excoiación fue enormemente mejorada. Como puede verse por la Tabla 3, el efecto de este acondicionamiento de superficie en la mejora de la resistencia a la excoiación aumentó (es decir, el número de aprietes hasta la aparición

de excoiación aumentó), a medida que el pH de la solución de acondicionamiento de superficie aumentaba, pero el efecto saturó a un pH de 9,8, y el mismo efecto se obtuvo cuando la solución de acondicionamiento de superficie era una solución acuosa de tetraborato de sodio que cuando era una solución de tetraborato de potasio.

Ejemplo 4

- 5 En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG realizadas en acero 3Cr, se sometió a un acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención, y un tratamiento posterior de conversión química con fosfato de manganeso, y se evaluó la resistencia a la excoiación, después de la aplicación de una grasa compuesta, mediante el apriete y aflojamiento repetido. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución acuosa de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento de superficie.
- 10 La forma de la junta roscada para tuberías OCTG utilizada en este ensayo, los métodos de acondicionamiento de superficie y tratamiento por conversión química, y la prueba de unión y el método de su evaluación fueron los mismos que en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Junta roscada para OCTG realizada en acero 3Cr									
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio				
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	
		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)	
Compara.	No tratado	8	Encontrado	4 (X)	No tratado	8	Encontrado	4 (X)	
Inventivo	7,8	12	Ninguno	10 (O)	7,8	12	Ninguno	10 (O)	
	8,0	20	“	10 (O)	8,0	19	“	10 (O)	
	8,2	28	“	13 (O)	8,2	27	“	12 (O)	
	8,4	36	“	14 (O)	8,4	33	“	13 (O)	
	8,6	41	“	15 (O)	8,6	39	“	13 (O)	
	8,8	48	“	18 (O)	8,8	45	“	17 (O)	
	9,0	50	“	19 (O)	9,0	48	“	18 (O)	
	9,2	50	“	20 (O)	9,2	49	“	18 (O)	
	9,4	52	“	20 (O)	9,4	50	“	19 (O)	
	9,6	68	“	20 (O)	9,6	59	“	20 (O)	
	9,8	80	“	21 (O)	9,8	75	“	20 (O)	
‡ 10,0	92	“	21 (O)	‡ 10,0	89	“	20 (O)		

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química; **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
‡ indica ejemplo de referencia

- 15 Como puede verse por la Tabla 4, en el caso de un acero 3Cr, cuando se realizó el tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso sin que le precediera un acondicionamiento de superficie, el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química fue de 8 micrómetros, y había áreas vacías e irregularidades en el revestimiento. El número de aprietes hasta la aparición de excoiación fue 4, de manera que la resistencia a la excoiación se señaló como X (deficiente).
- 20 En contraste, realizando un acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio o tetraborato de sodio con un pH de al menos 7,8 según la presente invención, antes del tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso, se formó un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Como resultado, el número de aprietes hasta la aparición de excoiación se aumentó hasta 10 – 21, lo que indica que la resistencia a la excoiación fue enormemente mejorada. Como puede verse por la Tabla 4, el efecto de este acondicionamiento de superficie en
- 25

la mejora de la resistencia a la excoiación aumentó (es decir, el número de aprietes hasta la aparición de excoiación aumentó) a medida que el pH de la solución de acondicionamiento de superficie aumentaba, pero el efecto saturaba a un pH de 9,8, y el mismo efecto se obtuvo cuando la solución de acondicionamiento de superficie era una solución acuosa de tetraborato de sodio al igual que cuando era una solución de tetraborato de potasio.

5 **Ejemplo 5**

En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG realizadas en acero 5Cr se sometió a un acondicionamiento de superficie de acuerdo con la presente invención, y a un posterior tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, y se evaluó la resistencia a la excoiación, después de la aplicación de una grasa compuesta, mediante acciones de apriete y aflojamiento repetidas. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución acuosa de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento.

10

La forma de la junta roscada para tuberías OCTG utilizada en el ensayo, los métodos para el acondicionamiento de superficie y tratamiento de conversión química, y la prueba de unión y el método de su evaluación fueron las mismas que para el Ejemplo 2. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Junta roscada para OCTG realizada en acero 5Cr								
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio			
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación
		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)
Compara.	No tratado	3	Encontrado	1 (X)	No tratado	3	Encontrado	1 (X)
Inventivo	7,8	10	Ninguno	10 (O)	7,8	10	Ninguno	10 (O)
	8,0	13	“	10 (O)	8,0	11	“	10 (O)
	8,2	13	“	11 (O)	8,2	12	“	10 (O)
	8,4	14	“	11 (O)	8,4	13	“	11 (O)
	8,6	14	“	11 (O)	8,6	13	“	10 (O)
	8,8	19	“	12 (O)	8,8	17	“	11 (O)
	9,0	20	“	12 (O)	9,0	18	“	11 (O)
	9,2	20	“	13 (O)	9,2	18	“	11 (O)
	9,4	20	“	13 (O)	9,4	20	“	12 (O)
	9,6	21	“	13 (O)	9,6	20	“	13 (O)
	9,8	21	“	14 (O)	9,8	20	“	13 (O)
‡ 10,0	21	“	14 (O)	‡ 10,0	21	“	14 (O)	

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química; **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
‡ indica ejemplo de referencia

15

Como puede observarse por la Tabla 5, en el caso del acero 5Cr, cuando se realizó tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso sin que le precediera acondicionamiento de superficie, el diámetro medio de grano de cristal del revestimiento por conversión química fue un valor extremadamente pequeño de 3 micrómetros, y habían áreas vacías e irregularidades en el revestimiento. El número de aprietes hasta la aparición de excoiación fue 1, así que la resistencia a la excoiación se señaló con X (deficiente). Por tanto, cuando el contenido de Cr es del 5% o por encima, tiene lugar una gran reducción de la resistencia a la excoiación.

20

En contraste, realizando un acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio o tetraborato de sodio con un pH de al menos 7,8 de acuerdo a la presente invención antes del tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, se formó un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Como resultado, el

25

número de aprietes hasta la aparición de excoiación se aumentó a 10 – 14 lo que indica que la resistencia a la excoiación se vio enormemente mejorada. Como puede verse por la Tabla 5, el efecto de este acondicionamiento de superficie en la mejora de la resistencia a la excoiación aumentó (es decir, el número de aprietes hasta la aparición de la excoiación aumentó) a medida que el pH de la solución de acondicionamiento de superficie aumentó, pero el efecto saturó a un pH de 9,8, y se obtuvo el mismo efecto cuando la solución de acondicionamiento de superficie era una solución acuosa de tetraborato de sodio que cuando era una solución de tetraborato de potasio.

Ejemplo 6

En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG realizada en acero 13Cr se sometió a un acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención, y a un posterior tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, y se evaluó la resistencia a la excoiación, después de la aplicación de una grasa compuesta, mediante apriete y aflojamiento repetido. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución acuosa de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento.

La forma de una junta roscada para tuberías OCTG utilizadas en el ensayo, los métodos de acondicionamiento de superficie y tratamiento de conversión química, y la prueba de unión y el método de su evaluación fueron las mismas que en el Ejemplo 2. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Junta roscada para OCTG realizada en acero 13Cr								
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio			
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación Número de aprietes (evaluación)	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación Número de aprietes (evaluación)
		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE			Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	
Compara.	No tratado	0		1 (X)	No tratado	0		1 (X)
Inventivo	7,8	0		1 (X)	7,8	0		1 (X)
	8,0	0		1 (X)	8,0	0		1 (X)
	8,2	1	Encontrado	1 (X)	8,2	0		1 (X)
	8,4	1	Encontrado	1 (X)	8,4	1	Encontrado	1 (X)
	8,6	3	Ninguno	2 (X)	8,6	3	Ninguno	2 (X)
	8,8	4	“	4 (X)	8,8	3	“	3 (X)
	9,0	8	“	7 (Δ)	9,0	7	“	7 (Δ)
	9,2	13	“	10 (O)	9,2	9	“	9 (Δ)
	9,4	15	“	10 (O)	9,4	13	“	10 (O)
	9,6	15	“	11 (O)	9,6	13	“	11 (O)
	9,8	15	“	11 (O)	9,8	14	“	11 (O)
‡ 10,0	15	“	11 (O)	‡ 10,0	14	“	11 (O)	

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química;
 **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
 ‡ indica ejemplo de referencia

Como puede verse por la Tabla 6, en el caso de acero 13Cr, cuando se realizó un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso sin que le precediera un acondicionamiento de superficie, no hubo esencialmente formación de cristales de conversión química, y se produjo excoiación ante una única acción de apriete, de manera que la resistencia a la excoiación se señaló con X (deficiente). Por tanto, con un acero con un contenido en Cr que excede del 10%, la resistencia a la excoiación disminuye más notablemente aún.

En contraste, realizar un acondicionamiento de superficie con una solución acuosa de tetraborato de potasio o de tetraborato de sodio con un pH de al menos 7,8 de acuerdo con la presente invención antes del tratamiento de

5 conversión química con fosfato de manganeso, pudo formarse un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Sin embargo, en el caso de acero con un contenido en Cr que excede del 10%, para conseguir un diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química de 10 micrómetros o más, fue necesario dar a la solución de acondicionamiento de superficie una alta concentración (un pH alto). En este ejemplo, cuando el pH de una solución acuosa excedía de 9,0 para el tetraborato de potasio o 9,2 para el tetraborato de sodio, el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química se volvió de al menos 10 micrómetros. Cuando la solución de borato tenía un pH de 8,6 o mayor, fue posible formar un revestimiento sin áreas vacías o irregularidades, y en particular cuando tenía un pH de 9,0 o mayor, fue posible formar un revestimiento por conversión química con un diámetro medio del grano de cristal de al menos 5 micrómetros.

15 La resistencia a la excoiación aumentó a medida que el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química aumentaba. Cuando el acondicionamiento de superficie no se realizó, el número de aprietes fue 1. Cuando el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química llegó a ser de al menos 5 micrómetros, como resultado del acondicionamiento de superficie según la presente invención, el número de acciones de apriete aumentó a, al menos 5, por lo que la resistencia a la excoiación se vio mejorada hasta la calificación Δ. Cuando el diámetro del grano de cristal llegó a ser de 10 micrómetros o mayor, el número de acciones de apriete pasó a ser 10, por lo que la resistencia a la excoiación mejoró adicionalmente hasta la calificación O.

20 Concretamente, de acuerdo con la presente invención, incluso con una junta roscada para tuberías OCTG realizadas en acero con un contenido en Cr de más de un 10%, que es sumamente susceptible a la excoiación tal y como puede comprobarse por el ejemplo comparativo en el que el número de acciones de apriete fue 1, se obtiene el efecto sorprendente de que se convierte en posible realizar 10 o más acciones de apriete y aflojamiento.

Ejemplo 7

25 En este ejemplo, una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de acero 25Cr fue sometida a un acondicionamiento de superficie de acuerdo a la presente invención, y a un posterior tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso, y se evaluó la resistencia a la excoiación, después de la aplicación de una grasa compuesta, mediante la acción repetida de apriete y aflojamiento. Se utilizaron una solución acuosa de tetraborato de potasio y una solución de tetraborato de sodio como soluciones de acondicionamiento de superficie.

30 La forma de la junta roscada para tuberías OCTG utilizadas en el ensayo, los métodos de acondicionamiento de superficie y el tratamiento de conversión química, y la prueba de unión y el método de su evaluación fueron los mismos que en el Ejemplo 2. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Junta roscada para OCTG realizada en acero 25Cr								
Categoría	Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de potasio				Solución de acondicionamiento de superficie con solución acuosa de tetraborato de sodio			
	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación	pH de la solución de acondicionamiento	Revestimiento CC*		Resistencia a la excoiación
		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)		Diám. Grano medio (µm)	BS/UE	Número de aprietes (evaluación)
Compara.	No tratado	0		1 (X)	No tratado	0		1 (X)
Inventivo	7,8	0		1 (X)	7,8	0		1 (X)
	8,0	0		1 (X)	8,0	0		1 (X)
	8,2	0		1 (X)	8,2	0		1 (X)
	8,4	0		1 (X)	8,4	0		1 (X)
	8,6	0		1 (X)	8,6	0		1 (X)
	8,8	4	Encontrado	1 (X)	8,8	0		1 (X)
	9,0	6	Ninguno	3 (X)	9,0	5	Encontrado	2 (X)
	9,2	9	"	9 (Δ)	9,2	7	Ninguno	8 (Δ)
	9,4	12	"	10 (O)	9,4	9	"	8 (Δ)
	9,6	13	"	11 (O)	9,6	10	"	10 (O)
	9,8	13	"	11 (O)	9,8	12	"	11 (O)
‡ 10,0	14	"	11 (O)	‡ 10,0	12	"	11 (O)	

*Revestimiento CC = revestimiento por conversión química;
 **BS/UE = áreas vacías/irregularidades
 ‡ indica ejemplo de referencia

5 Como puede verse por la Tabla 7, en el caso de acero 25Cr, cuando se realizó un tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso sin que le precediera un acondicionamiento de superficie, sustancialmente no se formaron cristales algunos del tratamiento por conversión química, y tuvo lugar excoiación ante un apriete, así que la resistencia a la excoiación se calificó como X (deficiente).

10 En contraste, de acuerdo con la presente invención, realizando un acondicionamiento de superficie utilizando una solución acuosa de tetraborato de potasio o tetraborato de sodio antes del tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso, fue posible formar un revestimiento por conversión química con granos de cristal engrosados con un diámetro del grano de cristal de al menos 10 micrómetros. Sin embargo, de la misma manera que en el Ejemplo 6, en el caso de un acero con un contenido en Cr que excede el 10%, fue necesario dar a la solución de acondicionamiento una alta concentración (un pH alto) para conseguir un diámetro del grano de cristal del revestimiento por conversión química de al menos 10 micrómetros. En el caso de este ejemplo en el que el contenido en Cr del acero era del 25%, que era incluso mayor que en el Ejemplo 6, el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química llegó a ser de al menos 10 micrómetros cuando el pH de la solución acuosa superó el valor de 9,2 para el tetraborato de potasio o 9,4 para el tetraborato de sodio. Cuando el pH de la solución de tetraborato de potasio fue de 9,0 o superior o el pH de la solución acuosa de tetraborato de sodio fue de 9,2 o superior, fue posible formar un revestimiento por conversión química sin áreas vacías o irregularidades, y un diámetro medio del grano de cristal de al menos 5 micrómetros.

25 La resistencia a la excoiación aumentó a medida que el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química aumentó. Concretamente, el número de acciones de apriete fue 1 cuando el acondicionamiento de superficie no se realizó, pero cuando el diámetro medio del grano de cristal del revestimiento por conversión química llegó a ser de al menos 5 micrómetros, como resultado del acondicionamiento de superficie de acuerdo con la presente invención, el número de acciones de apriete llegó a ser al menos 5, por lo que la resistencia a la excoiación mejoró a la calificación Δ. Cuando el diámetro medio del grano de cristal llegó a ser de 10 micrómetros o

por encima, el número de acciones de apriete pasó a ser de al menos 10, por lo que la resistencia a la excoiación fue mejorada aún más hasta la calificación O.

5 Concretamente, de acuerdo a la presente invención, incluso con una junta roscada para tuberías OCTG realizadas de un acero de alta aleación con un contenido en Cr extremadamente alto del 25%, que es sumamente susceptible a la excoiación como queda demostrado mediante el ejemplo comparativo en el que el número de acciones de apriete fue 1, se obtuvo el efecto sorprendente de que fue posible realizar al menos 10 acciones de apriete y aflojamiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de un elemento de acero con superficie tratada **caracterizado por** el tratamiento de un elemento de acero con una solución de acondicionamiento de superficie con un pH en el rango de 7,8-9,8, que contiene tetraborato de potasio o tetraborato de sodio y no contiene iones de fosfato, seguido de la realización de un tratamiento por conversión química con fosfato.
2. Método según la reivindicación 1 en donde el tratamiento por conversión química con fosfato es un tratamiento por conversión química con fosfato de manganeso.
- 10 3. Elemento de acero con superficie tratada que comprende un revestimiento por conversión química con fosfato de manganeso con un diámetro medio del grano de cristal de 10 – 110 micrómetros formado en la superficie de un elemento de acero, donde dicho elemento de acero con superficie tratada se puede obtener mediante el método de la reivindicación 2.
4. Elemento de acero con superficie tratada según la reivindicación 3 en donde el elemento de acero es una junta roscada para tuberías de acero.
- 15 5. Elemento de acero con superficie tratada según la reivindicación 3 en donde el elemento de acero es una junta roscada para tuberías OCTG (tubos para pozos de petróleo y gas).

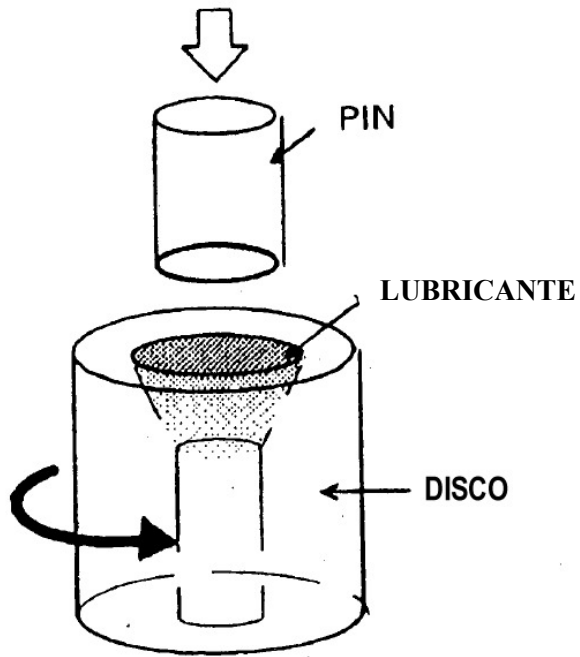


Fig. 1

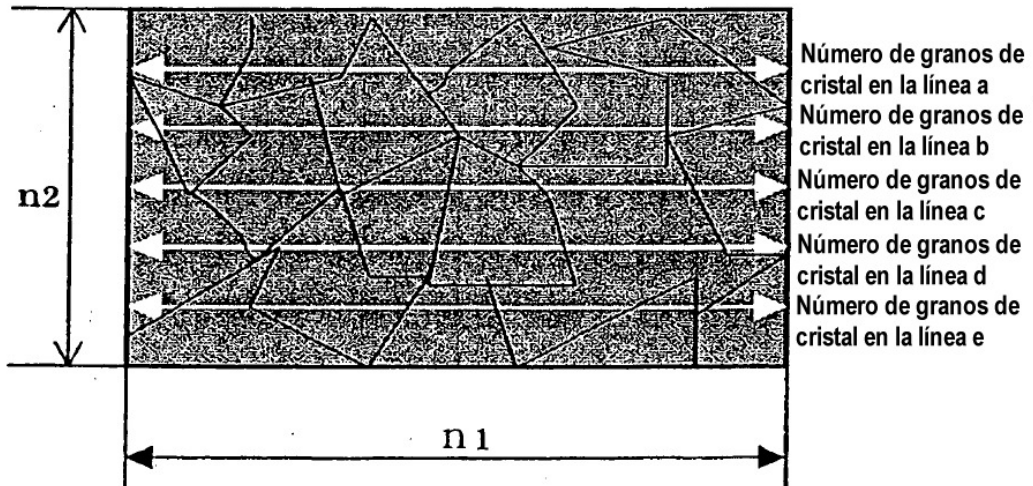


Fig. 2