

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 940**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01)
C22C 38/22	(2006.01)
C22C 38/24	(2006.01)
C22C 38/28	(2006.01)
C22C 38/32	(2006.01)
C21D 8/10	(2006.01)
C21D 9/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2005 PCT/JP2005/010225**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2006 WO06003775**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2005 E 05746052 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 1785501**

54 Título: **Acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos y de excelente resistencia contra el agrietamiento por tensiones internas debidas al sulfuro de hidrogeno**

30 Prioridad:

14.06.2004 JP 2004175242

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OMURA, TOMOHIKO y
KOBAYASHI, KENJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 654 940 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

Acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos y de excelente resistencia contra el agrietamiento por tensiones internas debidas al sulfuro de hidrogeno

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos que tiene excelente resistencia contra el agrietamiento por tensiones internas debidas al sulfuro de hidrógeno y que le hace adecuado para construcción de envolturas o tuberías para uso en pozos petrolíferos o pozos de gas.

Antecedentes

10 Junto con un incremento de la profundidad de los pozos de campos petrolíferos o campos de gas, ha habido demanda de mayor resistencia en las tuberías usadas en pozos petrolíferos o pozos de gas. En lugar de tuberías de la clase ksi 80 [límite elástico de 551 a 654 MPa) o ksi 95 (límite elástico de 654 a 758 MPa) usadas generalmente hasta la fecha en tuberías de pozos petrolíferos, en los últimos años se han usado frecuentemente tuberías de la clase ksi 110 (límite elástico de 788 a 861 MPa).

15 Por otro lado, los pozos desarrollados recientemente contienen con frecuencia sulfuro de hidrógeno corrosivo. Bajo tales circunstancias, los aceros de alta resistencia presentan fragilidad por absorción de hidrógeno, que se denomina agrietamiento por tensiones internas debidas al sulfuro de hidrógeno (denominadas en lo sucesivo "SSC"), que a veces origina la fractura de las tuberías de pozos petrolíferos. En consecuencia, el objetivo más importante en tuberías de alta resistencia para pozos petrolíferos es eliminar el SSC.

20 Un método de mejorar la resistencia contra el SSC en tuberías de pozos petrolíferos de la clase ksi 95 a 110 es purificar mucho los aceros o refinar los granos cristalinos de la microestructura. Por ejemplo, el documento de patente 1 propone un método de mejorar la resistencia contra el SSC reduciendo los elementos presentes como impurezas, como Mn y P. El documento de patente 2 describe un método de mejorar la resistencia contra el SSC refinando granos cristalinos templando el acero dos veces.

25 Además, en los últimos años se han iniciado estudios sobre tuberías de alta resistencia para pozos petrolíferos, como las de la clase ksi 125 (límite elástico de 861 a 965 MPa). Puesto que es más probable que se produzca SSC en los aceros de mayor resistencia, se han demandado más mejoras en el diseño del material para tuberías de pozos petrolíferos de la clase ksi 125 que para tuberías de pozos petrolíferos de la clase ksi 95 (límite elástico de 654 a 758 MPa) de la técnica anterior o para tuberías de la clase ksi 110 (límite elástico de 758 a 861 MPa). El documento de patente 3 propone un método para obtener materiales de acero de la clase ksi 125 que tiene excelente resistencia contra el SSC, en el que se refinan los granos cristalinos de la microestructura por tratamiento térmico usando calentamiento por inducción. El documento de patente 4 propone un método para fabricar tuberías de acero de la clase ksi 110 a 125 y de la clase ksi 140 (límite elástico de 965 a 1.068 MPa) de excelente resistencia contra el SSC, incrementando la templabilidad y la temperatura de revenido con un método de temple directo. El documento de patente 5 propone una técnica de obtener un acero débilmente aleado de la clase ksi 110 a 140 de excelente resistencia al SSC optimizando la composición de la aleación. Los documentos de patentes 6, 7 y 8 proponen métodos para mejorar la resistencia al SSC de aceros débilmente aleados de la clase ksi 110 a 140 usados para pozos petrolíferos controlando las formas de carburos. Además, el documento de patente 9 propone una técnica de retardar la formación de SSC de materiales de acero de la clase ksi 110 a 125 precipitando una cantidad grande de carburos de vanadio.

40 Documento de patente 1: Publicación no examinada de patente japonesa número S 62-253720

Documento de patente 2: Publicación no examinada de patente japonesa número S 59-232220

Documento de patente 3: Publicación no examinada de patente japonesa número H6-3224780

Documento de patente 4: Publicación no examinada de patente japonesa número H8-311551

Documento de patente 5: Publicación no examinada de patente japonesa número H11-335731

45 Documento de patente 6: Publicación no examinada de patente japonesa número 2000-178682

Documento de patente 7: Publicación no examinada de patente japonesa número 2000-256783

Documento de patente 6: Publicación no examinada de patente japonesa número 2000-297344

Documento de patente 9: Publicación no examinada de patente japonesa número 2000-119798

El documento JP 2001-073086 describe tuberías de acero sin costura templadas y revenidas que tienen alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión y que tienen una composición que contiene C 0,15-0,35%, Si 0,1-1,5%, Mn 0,1-1,0%, P ≤0,03%, S ≤0,010%, Al sol. 0,001-0,1%, B 0,0001-0,0030%, N ≤0,0070% y opcionalmente Cr ≤0,80%, Mo ≤0,60%, V 0-0,30%, Nb 0-0,40% y Ti 0-0,30%.

5 El documento JP 2001-271134A describe un acero débilmente aleado de la clase ksi 155 (límite elástico 1.068 MPa o más) y que tiene una composición química que consiste en (% en masa): C 0,2 a 0,35%, Si 0,05 a 0,5%, Mn 0,1 a 1%, P ≤0,025%, S ≤0,01%, Cr 0,1 a 1,2%, Mo 0,1 a 1%, B 0,0001 a 0,005%, Al 0,005 a 0,1%, V 0,05 a 0,5%, Ni ≤0,1%, N ≤0,01%, O (oxígeno) ≤0,01% y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Nb 0,005 a 0,1%, Ti 0,005 a 0,03%, Zr 0,005 a 0,06%, W 0,3 a 1% y Ca 0,0001 a 0,1%, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

10 El documento JP 11-2867720A describe un método de fabricación de acero de alta resistencia que tiene un límite elástico de ksi 110 a 155 y excelente resistencia al SSC, método que comprende preparar un acero que tiene una composición que consiste en (% en masa): C 0,2-0,35%, Si 0,05-0,5%, Mn 0,1-1%, P ≤0,25%, S ≤0,01%, Cr 0,3-1,2%, Mo 0,2-1%, Al 0,005-0,50%, Ti ≤0,5%, Zr ≤0,50%, Ti+Zr 0,005-0,75%, B 0,0001-0,01%. Nb 0,05-0,5%, V 0-0,05%, W 0-1,0%, Ca 0-0,01%, Ni ≤0,1%, N ≤0,01%, O ≤0,01%, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

15 El documento EP 0828007A1 describe un proceso que comprende las etapas de perforación en caliente y laminación en caliente para producir tubería de acero sin costura, de alta resistencia mecánica y excelente resistencia al agrietamiento por tensiones internas debidas al sulfuro de hidrógeno, caracterizado por usar un lingote de acero débilmente aleado que contiene (% en peso): C 0,15-0,50%, Cr 0,1-1,5%, Mo 0,1-1,15%, Al 0,005-0,50%, Ti 0,005-0,50% y Nb 0,003-0,50%.

20 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

Incluso los aceros propuestos antes descritos no pueden garantizar de modo estable resistencia al SSC. La presente invención pretende proporcionar un acero resistente al SSC para tuberías de pozos petrolíferos y que sea capaz de garantizar de modo estable excelente resistencia al SSC, incluso cuando se use para tuberías de la clase ksi 110 a 25 125.

Medios para resolver el problema

Se han realizado diversos estudios sobre las causas para que se produzca SSC y los medios para resolver este problema en aceros de alta resistencia para tuberías de pozos petrolíferos prestando atención a la densidad de dislocación y al coeficiente de difusión de hidrógeno de dichos aceros y, como resultado, se ha descubierto que la 30 densidad de dislocación y el coeficiente de difusión de hidrógeno están correlacionados con la resistencia al SSC como se describirá más adelante. .

(a) Se considera que tiende a producirse SSC en aceros de alta resistencia porque, cuando se incrementa la resistencia, la densidad de dislocación de cristales tiende a incrementarse y el hidrógeno que se difunde tiende a 35 ocluirse más en las porciones dislocadas. En vista de lo anterior, se puede evitar que se produzca SSC disminuyendo el hidrógeno atrapado, incluso en un acero de alta resistencia, lo cual se puede obtener disminuyendo lo menos posible la densidad de dislocación de cristales para disminuir la porción dislocada,

(b) Alternativamente se considera que tiende a producirse SSC en un acero de alta resistencia porque se acumula hidrógeno en porciones concentradas de tensiones internas, como el fondo de corrosión del pozo de colada. En vista de lo anterior, se puede suprimir que se produzca SSC evitando la acumulación de hidrógeno en las porciones 40 concentradas de tensiones internas, lo cual se puede conseguir diseñando un material que evite la difusión de hidrógeno en el material.

(c) La densidad de dislocación está dominada por la profundidad media de la cara [211] de los cristales (grado de deformación plástica de los retículos cristalinos) determinada por difracción de rayos X y la difusión de hidrógeno en el material está dominada por el coeficiente de difusión de hidrógeno del acero, determinado por el método de 45 penetración de hidrógeno..

(d) En consecuencia, es posible proporcionar tuberías de alta resistencia y excelente resistencia al SSC para pozos petrolíferos, cuando se controlan a los valores deseados la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno.

La presente invención se ha conseguido en base a dichos nuevos descubrimientos. Un acero de alta resistencia para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la invención tiene las características especificadas en los 50 siguientes apartados (1) a (3). En lo sucesivo, en la presente invención se consideran colectivamente las características (1) a (3) relativas a los aceros.

ES 2 654 940 T3

5 (1) Un acero débilmente aleado, con un límite elástico de 758 a 965 MPa, para tuberías de pozos petrolíferos, que consiste en (% en masa): C 0,2 a 0,35%, Si 0,05 a 0,5%, Mn 0,05 a 1,0%, P 0,025% o menos, S 0,01% o menos, Al sol. 0,005 a 0,10%, Cr 0,1 a 1,0%, Mo 0,5 a 1,0%, Ti 0,02 a 0,05%, V 0,05 a 0,20%, B 0,0001 a 0,005%, NO,01% o menos, O (oxígeno) 0,001% o menos, Ca 0 a 0,01%, Mg 0 a 0,01%, Zr 0 a 0,1%, siendo el resto Fe e impurezas, en el que la relación entre la profundidad media (H) correspondiente al pico de la cara [211] de los cristales y el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) (10^{-6} cm²/s) satisface la siguiente ecuación (1):

$$30H + D \leq 19,5 \quad \text{(ecuación 1)}$$

(2) Un acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con el apartado (1), caracterizado porque contiene uno o ambos de: Ca 0,0001 a 0,01% en masa y Mg: 0,0001 a 0,01% en masa.

10 (3) Un acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con los apartados (1) o (2), caracterizado porque contiene 0,002 a 1% en masa de Zr.

Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, se pueden proporcionar de modo estable tuberías para pozos petrolíferos que tienen excelente resistencia al SSC, incluso a alta resistencia.

15 Mejor modo de realizar la invención

Un acero de alta resistencia para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la presente invención se describe específicamente como sigue:

(A) Profundidad media y coeficiente de difusión de hidrógeno del acero

20 En el acero para uso en tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la presente invención, puesto que para satisfacer la ecuación (1) es necesario controlar la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno, se describirá primero un método para medir la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno del acero.

150 kg de cada uno de los aceros que tenían la composición química indicada en la tabla 1 se fundieron bajo vacío, se forjaron en caliente, se laminaron en caliente para formar una chapa y después se les aplicó temple y revenido.

Tabla 1
Composición química (% en masa)

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al sol.	Cr	Mo	Ti	V	B	Nb	Zr	Ca	Mg	N	O
a	0,27	0,19	0,43	0,005	0,0018	0,0034	0,50	0,73	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	-	0,0044	0,0031
b	0,28	0,21	0,44	0,008	0,0011	0,0033	0,51	0,71	0,016	0,02	0,0012	-	-	-	-	0,0034	0,0042
c	0,28	0,18	0,45	0,004	0,0012	0,032	1,21	0,74	0,016	0,12	0,0009	-	-	-	-	0,0036	0,0043
d	0,26	0,15	0,43	0,003	0,0011	0,034	0,51	0,35	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	-	0,0034	0,0041

Nota: el resto es Fe e impurezas

En este caso, como se indica en la tabla 2, variaron la relación total de mecanización (%) y la temperatura de acabado de la laminación en caliente (°C). La relación total de mecanización (%) significa el valor representado por la siguiente ecuación:

5
$$\text{Relación total de mecanización} = \frac{[(\text{Superficie de la sección transversal de la chapa antes de la mecanización}) - (\text{Superficie de la sección transversal después de la mecanización final})]}{(\text{Superficie de la sección transversal de la chapa después de la mecanización})} \times 100$$

Tabla 2

Ensayo número	Acero	Relación total de mecanización	Temperatura de acabado de la laminación (°C)	Temperatura de temple (°C)	Límite elástico (MPa)	Profundidad media (H)	Coeficiente de difusión de hidrógeno (D) (10 ⁻⁶ cm ² /s)	30H+D	Resultado del ensayo SSC	
									Ensayo a carga constante	Ensayo DCB Factor de intensidad de la tensión K _{ISCC}
1	a	20,5	1.060	920	951	0,41	2,1	14,4	O	27,1
2	a	7,2	1.100	910	958	0,47	2,3	1,4	O	28,1
3	a	7,1	960	939	944	0,51	3,9	19,2	O	27,8
4	a	25,6	1.050	1.050	958	0,33	1,1	11,0	O	30,5
5	a	40,5	1.090	1.030	944	0,31	1,3	10,8	O	30,1
6	a	37,6	990	920	951	0,36	3,9	14,7	O	27,6
7	a	62,6	970	950	958	0,49	3,4	18,1	O	28,1
8	a	30,5	940	920	937	0,57	4,3	21,4	X	24,2
9	a	53,5	1.030	990	958	0,39	2,8	14,5	O	29,4
10	a	69,1	1.060	920	944	0,64	2,3	21,5	X	20,9
11	a	35,5	1.050	890	951	0,56	5,5	22,3	X	23,1
12	a	3,5	920	850	958	0,68	6,1	26,5	X	19,5
13	a	5,3	910	830	951	0,63	6,8	25,7	X	21,2
14	a	15,4	1.040	950	944	0,31	8,1	17,4	O	28,4
15	a	25,4	1.030	920	958	0,55	1,2	17,7	O	27,9
16	b	20,5	990	920	944	0,45	9,2	22,7	X	20,2
17	b	24,6	1.040	920	937	0,32	11,5	21,1	X	20,1
18	c	31,3	1.050	920	944	0,69	1,3	22,0	X	19,8
19	c	34,6	1.100	920	951	0,59	2,2	19,9	X	23,1
20	d	25,5	1.090	920	944	0,63	10,8	29,7	X	22,4
21	d	25,3	1.050	920	944	0,62	8,9	27,5	X	23,5

ES 2 654 940 T3

Se realizó temple y revenido para controlar la resistencia (límite elástico) de materiales de acero a la proximidad del límite superior de la clase ksi 125, teniendo la resistencia los valores indicados en la tabla 2. Se realizó el temple por agua de refrigeración después de mantener el acero a diversas temperaturas durante 30 minutos y se realizó el revenido enfriando por aire y manteniendo el acero a diversas temperaturas durante una hora, respectivamente.

5 Se tomó de los materiales de acero una muestra de $1 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, se limpió con papel de lija número 1.200 y después se separó de la superficie de la muestra de ensayo la capa endurecida por medios mecánicos, sumergiendo la muestra de ensayo en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente con adición de una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico. Se sometió la muestra a un ensayo de difracción de rayos X para medir la profundidad media correspondiente al pico de la cara [211] de los cristales.

10 Además, para el ensayo de tracción se tomó de los materiales de acero una muestra en forma de barra redonda con un diámetro de la porción paralela de 6 mm y una longitud de la porción paralela de 40 mm en la dirección de la laminación, se sometió a un ensayo de tracción a temperatura ambiente y se determinó la resistencia de la muestra de ensayo en base al valor obtenido del límite elástico.

15 Para la evaluación de la resistencia al SSC se realizaron dos tipos de métodos: ensayo a carga constante y ensayo DCB (ensayo de doble viga curvada voladiza). Los resultados se indican en la tabla 2.

20 Primero se realizó una evaluación mediante el ensayo a carga constante tomando de los materiales de acero una muestra en forma de barra redonda, con un diámetro de la porción paralela de 6,35 mm y una longitud de la porción paralela de 25,4 mm en la dirección de la laminación y de acuerdo con el método TM 0177A de la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE). Se usaron dos tipos de baño de ensayo. Uno fue una solución acuosa de 5% en masa de cloruro sódico + 5% en masa de ácido acético a temperatura ambiente, saturado con sulfuro de hidrógeno gaseoso (equilibrado con dióxido de carbono gaseoso) a 0,1 atm (denominado en lo sucesivo "baño A"). El otro fue una solución acuosa de 5% en masa de cloruro sódico + 0,5% en masa de ácido acético a temperatura ambiente, saturado con sulfuro de hidrógeno gaseoso a 1 atm (denominado en lo sucesivo "baño B"). Se observó si se fracturó o no cada una de las muestras de ensayo dentro de 720 horas a una carga de 90% de tensión para el valor del límite elástico indicado en la tabla 2. Se consideró no fracturada una muestra de ensayo cuando tiene buena resistencia al SSC.

30 Después se realizó una evaluación mediante el ensayo DCB tomando de los materiales de acero una pieza rectangular de 10 mm de espesor, 20 mm de ancho y 100 mm de longitud como muestra para el ensayo DCB (doble viga curvada voladiza) de acuerdo con el método TM 0177D de la NACE. Se sumergieron las muestras de ensayo en el baño A y en el baño B durante 336 horas para medir el valor del factor K_{ISSC} de intensidad del esfuerzo. En la tabla 2 se indican los valores de los resultados obtenidos. Se consideró que la resistencia al SSC es favorable cuando el factor K_{ISSC} de intensidad del esfuerzo es 25 o más.

Además, se tomó de los materiales de acero una muestra en forma de disco de 70 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor y se midió el coeficiente de difusión de hidrógeno mediante un ensayo de penetración de hidrógeno.

35 La figura 1 muestra una vista esquemática de un aparato para el ensayo de penetración de hidrógeno. El baño usado para el ensayo del SSC llena el interior de la celda en la cara por la que se introduce hidrógeno [cátodo de la celda (1)]. Una solución acuosa de NaOH 1N llena el interior de la celda en la cara opuesta [ánodo de la celda (1)] y la muestra de ensayo (3) se mantiene a un potencial constante de cero voltios con respecto al electrodo de referencia (5) (en esta realización, un electrodo de plata-cloruro de plata). Los átomos de hidrógeno generados en el cátodo de la celda se oxidan a iones hidrógeno en el instante en que penetran en la muestra de ensayo y se desprenden en el ánodo de la celda. Se mide con un potencióstato el valor de la corriente que circula entre la muestra de ensayo y el contraelectrodo (6) (en esta realización, el contraelectrodo de platino), tomándose este valor como corriente de penetración de hidrógeno.

45 La figura 2 es una gráfica que muestra el valor de la corriente de penetración de hidrógeno, obtenido como resultado del ensayo de penetración de hidrógeno. Después de sumergir la muestra de ensayo en la solución, se produce penetración de hidrógeno en un lapso de tiempo hasta que la corriente de penetración de hidrógeno alcance finalmente su valor estacionario (J_{max}), en el que se mide el coeficiente de difusión de hidrógeno (D), que muestra la capacidad de los materiales de acero de captar hidrógeno, basándose en el proceso de transición (parte ascendente de la curva) hasta el estado estacionario. En este caso, se calcula el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) basándose en el tiempo $t_{1/2}$ requerido para alcanzar la mitad del valor del estado estacionario (J_{max}) de acuerdo con la siguiente ecuación (2)

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

en la que

ES 2 654 940 T3

D es el coeficiente de difusión de hidrógeno (cm^2/s),

L es el espesor de la muestra (cm) y

$t_{1/2}$ es el tiempo (segundos) hasta que la corriente de penetración de hidrógeno alcance la mitad del valor estacionario.

5 La tabla 2 muestra el resultado del cálculo del coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). La tabla 2 describe también las condiciones de fabricación de los materiales de acero (relación total de mecanización, temperatura de acabado de la laminación, temperatura de temple), resistencia (límite elástico), profundidad media (H) y resultados de los ensayos de SSC (ensayo a carga constante y ensayo DCB).

10 La figura 3 es una gráfica que muestra el resultado del ensayo a carga constante, en la que en el eje de abscisas se representa la profundidad media (H) y en el eje de ordenadas se representa el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Se puede ver que la resistencia al SSC aumenta cuando disminuyen la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno. Se puede observar que se asegura suficiente resistencia al SSC para la clase ksi 125 cuando la relación entre la profundidad media (H) y el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) puede satisfacer la siguiente ecuación (1):

15
$$30H + D \leq 19,5$$
 Ecuación (1)

A continuación se describirá un método para disminuir la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno de un acero. Se puede proporcionar el acero para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la invención, con valores de la profundidad media y del coeficiente de difusión de hidrógeno que satisfacen la ecuación (1) controlando las condiciones de fabricación de los materiales de acero (relación total de mecanización, temperatura de acabado de la laminación, temperatura de temple) y la composición química, incluso para el acero de alta resistencia como se muestra en los siguientes apartados (i) a (iv).

20 (i) La figura 4 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la relación total de mecanización y la profundidad media del acero (a) de la tabla 1. Como se puede ver en la tabla 1, se incrementa la profundidad media cuando la relación total de mecanización es demasiado alta. Esto se atribuye a que es demasiado grande la tensión de mecanización durante la laminación que todavía permanece después del tratamiento térmico cuando la relación total de mecanización es demasiado alta. Además, también se incrementa la profundidad media cuando la relación total de mecanización es demasiado pequeña. Se considera que esto se atribuye a la microestructura gruesa que se desarrolla después del temple cuando la relación de trabajo total es demasiado pequeña.

25 (ii) La figura 5 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la temperatura de acabado de la laminación y la profundidad media y la correlación entre la temperatura de acabado de la laminación y el coeficiente de difusión de hidrógeno del acero (a) de la tabla 1. Como se puede ver en la figura 5, la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno disminuyen cuando se incrementa la temperatura de acabado de la laminación. Se considera que esto se atribuye al hecho de que cuando se incrementa la temperatura de acabado de la laminación, elementos que forman carburos finos, como Mo y V, son solutos suficientemente sólidos en el acero tras haberse completado la laminación, lo cual origina precipitación de carburos finos durante el tratamiento térmico posterior.

30 (iii) La figura 6 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la temperatura de temple y la profundidad media y la correlación entre la temperatura de temple y el coeficiente de difusión de hidrógeno. Como se puede ver en la figura 6, la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno disminuyen cuando se incrementa la temperatura de temple. También se considera que esto se atribuye al hecho de que, igual que en el apartado (ii) anterior, cuando se incrementa la temperatura de temple, elementos que forman carburos finos, como Mo y V, son solutos suficientemente sólidos en el acero tras haberse completado la laminación.

35 (iv) En la tabla 2 antes descrita se puede ver que la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno se incrementan y la resistencia al SSC no es favorable en el acero (b) con contenido bajo de V y en el acero (d) con contenido bajo de Mo, incluso cuando se fabrican bajo las mismas condiciones que el acero (a). Se considera que esto se atribuye al hecho de que la cantidad de V y Mo es insuficiente para formar carburos finos.

40 También se puede ver en la tabla 2 antes descrita que la profundidad media disminuye en el acero (c) de contenido alto de Cr. Se considera que esto se atribuye al hecho de que el Cr es un soluto suficientemente sólido en el acero, lo cual origina un incremento de la densidad de dislocación.

50 En la tabla 2, los ensayos números 1 a 7, 9, 14 y 15 realizados con acero (a) son de acuerdo con la presente invención.

En consecuencia, para disminuir suficientemente la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno es

necesario controlar el contenido de Cr a 1,0% o menos, el de Mo a 0,5% o más y el de V a 0,05% o más (porcentajes en masa)

B. Composición química del acero

5 A continuación se describe la composición química del acero para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la presente invención (% representa porcentaje en masa).

C: 0,2 a 0,35%

10 El carbono es un elemento que incrementa eficazmente la templabilidad por lo que mejora la resistencia. En el caso en el que el contenido sea menor que 0,2%, disminuye la templabilidad por lo que no se obtiene una resistencia suficiente. Por otro lado, cuando el contenido excede de 0,35% se incrementa el agrietamiento por acción del temple, por lo que se fija el límite superior en 0,35%. Un intervalo preferido es de 0,25 a 0,30%.

Si: 0,05 a 0,5%

15 El silicio es un elemento eficaz para desoxidar acero y también tiene el efecto de incrementar la resistencia al reblandecimiento por acción del revenido. Con ayuda de desoxidación, el contenido puede ser 0,05% o más. Por otro lado, cuando el contenido excede de 0,5%, se favorece la precipitación de una fase de ferrita como fase reblandecida y se deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el contenido de silicio en 0,05 a 0,5%. Un intervalo preferido es de 0,05 a 0,3%.

Mn: 0,05 a 1,0%

20 El manganeso es un elemento eficaz para asegurar la templabilidad del acero. En vista de esta finalidad, el contenido debe ser 0,05% o más. Por otro lado, cuando el contenido excede de 1%, se segrega junto con elementos presentes como impurezas, como fósforo y azufre, a los bordes de los granos, lo cual deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el contenido de manganeso en 0,05 a 1,0%. Un intervalo deseable es de 0,1 a 0,6%.

P: 0,025% o menos

25 El fósforo se segrega a los bordes de los granos, lo cual deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. Puesto que este efecto resulta más notable cuando el contenido excede de 0,025%, se fija el límite superior en 0,025%. El límite superior del contenido de fósforo es preferiblemente 0,015%. Es deseable que el contenido de fósforo sea lo más bajo posible.

S: 0,025% o menos

30 Igual que el fósforo, el azufre se segrega también a los bordes de los granos, lo cual deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. Puesto que este efecto resulta más notable cuando el contenido excede de 0,01%, se fija el límite superior en 0,01%. El límite superior del contenido de azufre es preferiblemente 0,003%. Es deseable que el contenido de azufre sea lo más bajo posible.

Al: 0,005 a 0,10%

35 El aluminio es un elemento eficaz para la desoxidación del acero. Cuando el contenido es menor que 0,005% no se puede obtener un efecto suficiente. Por otro lado, puesto que el efecto se satura incluso cuando el contenido excede de 0,10%, se fija el límite superior del contenido de aluminio en 0,10%. En la presente memoria, "contenido de aluminio" significa contenido de aluminio soluble en ácidos (denominado "Al soluble").

Cr: 0,1 a 1,0%

40 El cromo es un elemento que mejora eficazmente la templabilidad del acero. Para obtener este efecto, el contenido debe ser 0,1% o más. Sin embargo, en el caso en el que el contenido exceda de 1,0%, se incrementa la densidad de dislocación del acero, lo cual deteriora la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el contenido de cromo en 0,1 a 1,0%. Un intervalo preferido es de 0,1 a 0,6%.

Mo: 0,5 a 1,0%

45 El molibdeno es un elemento importante en el acero de la invención puesto que mejora la templabilidad del acero, así como forma carburos finos durante el temple. También disminuye la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno, lo cual mejora la resistencia al SSC. Para obtener este efecto, el contenido de molibdeno

ES 2 654 940 T3

debe ser 0,5% o más. Por otro lado, puesto que este efecto se satura, incluso si el contenido es mayor que 1,0%, se fija el límite superior en 1,0%. Un intervalo preferido es de 0,6 a 0,8%.

Ti: 0,002 a 0,05%

5 El titanio tiene el efecto de formar nitruros por reacción con el nitrógeno presente como impureza en el acero. El titanio que no ha reaccionado con nitrógeno forma precipitados finos de carburos, lo cual origina eficazmente acero de granos finos por el efecto de sujeción. La formación de nitruros evita también la reacción de nitrógeno con boro, que se añade como mejora de la templabilidad del acero, lo cual origina que el boro se mantenga en estado de soluto sólido asegurando así una templabilidad suficiente.

10 Para obtener este efecto, el contenido de titanio debe ser 0,002% o más. Por otro lado, se satura este efecto y se deteriora la rigidez, incluso cuando el contenido de titanio es mayor que 0,05%. Por lo tanto, se fija el límite superior en 0,05%. Un contenido preferido de titanio es 0,005 a 0,03%. Otro contenido preferido es 0,01 a 0,02%.

V: 0,05 a 0,20%

15 El vanadio es un elemento importante en el acero de la invención. Igual que el molibdeno, precipita formando carburos finos durante el revenido, que son eficaces para disminuir la profundidad media y también el coeficiente de difusión de hidrógeno durante el revenido a alta temperatura. Para obtener esto, el contenido de vanadio debe ser 0,05% o más. Se fija el límite superior en 0,20%.

B: 0,0001 a 0,005%

20 Incluso una pequeña cantidad de boro tiene el efecto de mejorar la templabilidad del acero. Si el contenido de boro es menor que 0,0001%, el efecto no es suficiente. Por otro lado, cuando excede de 0,005%, se satura el efecto y se forma $\text{Cr}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ como carburos gruesos en los bordes de los granos, deteriorándose la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el límite superior en 0,005%. Un intervalo preferido es 0,0002 a 0,002%.

N: 0,01% o menos

25 El nitrógeno existe como impureza en el acero y se segrega a los bordes de los granos, lo cual deteriora la resistencia al SSC. Además, añadiendo titanio o zirconio se forma TiN o ZrN. Si el contenido de nitrógeno excede de 0,01%, el exceso de nitrógeno que no ha reaccionado con titanio o zirconio forma precipitados de BN. Esto origina un efecto insuficiente de mejora de la templabilidad por la adición de boro, lo cual deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el límite superior en 0,01%. El límite superior del contenido de nitrógeno es preferiblemente 0,007%. Es deseable que el contenido de nitrógeno sea lo más bajo posible.

O (oxígeno): 0,01% o menos

30 Igual que el nitrógeno, el oxígeno existe como impureza en el acero. Si el contenido de oxígeno excede de 0,01%, se forman óxidos gruesos, lo cual deteriora la rigidez y la resistencia al SSC. En consecuencia, se fija el límite superior en 0,01%. El límite superior del contenido de oxígeno es preferiblemente 0,005%. Es deseable que el contenido de oxígeno sea lo más bajo posible.

35 Con respecto al acero para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la invención, debe contener otros componentes, como zirconio, calcio y magnesio, además de hierro.

Zr: 0 a 0,1%

40 Opcionalmente se añade zirconio al acero. Cuando se añade, tiene el efecto de formar nitruro por reacción con el nitrógeno existente como impureza en el acero. El zirconio que no ha reaccionado con nitrógeno forma precipitados finos de carburos, lo cual origina eficazmente acero de grano fino por el efecto de sujeción. La formación de nitruro evita la reacción de nitrógeno con boro que se añade para mejorar la templabilidad del acero, lo cual origina que el boro se mantenga en estado de soluto sólido, asegurando así suficiente templabilidad.

Para obtener esto, el contenido de zirconio debe ser 0,002% o más. Por otro lado, se satura este efecto y se deteriora la rigidez, incluso cuando el contenido de zirconio es mayor que 0,1%. Por lo tanto, se fija el límite superior en 0,1%. Un contenido preferido es 0,005 a 0,06%. Un contenido más preferido es 0,01 a 0,04%.

45 Ca: 0 a 0,01%

Opcionalmente se añade calcio al acero. Cuando se añade, se combina con azufre del acero formando sulfuros y mejora la forma de las inclusiones, lo cual mejora la resistencia al SSC. Para obtener esto, el contenido de calcio debe ser 0,0001% o más. Por otro lado, se satura el efecto y se deterioran la rigidez y la resistencia al SSC debido a las inclusiones de calcio formadas, incluso cuando el contenido sea mayor que 0,01%. Por lo tanto, se fija el límite

superior en 0,01%. Un intervalo preferido es de 0,0003 a 0,003%.

Mg: 0 a 0,01%

5 Opcionalmente se añade magnesio al acero. Cuando se añade, se combina con azufre del acero, igual que el calcio, formando sulfuros y mejora la forma de las inclusiones y la resistencia al SSC. Para obtener esto, el contenido de magnesio debe ser 0,0001% o más. Por otro lado, se satura el efecto y se deterioran la rigidez y la resistencia al SSC debido a las inclusiones gruesas de magnesio formadas, incluso cuando el contenido sea mayor que 0,01%. Por lo tanto, se fija el límite superior en 0,01%. Un intervalo preferido es de 0,0003 a 0,003%.

Ejemplo

10 Se fundieron aceros de las composiciones químicas indicadas en la tabla 3, formando lingotes de 225 a 310 mm de diámetro exterior. Después de calentar los lingotes a 1.250°C, se conformaron en tuberías de acero sin costura de diversos tamaños por el método Mannesmann de fabricación de tuberías por mandril. En este caso, variaron la relación total de mecanización (%) tras la formación y la temperatura de acabado (°C) tras la laminación final. Después, se controló la resistencia enfriando con agua de refrigeración después de mantener los lingotes a diversas temperaturas durante 30 minutos, seguido de enfriamiento por aire después de mantener a diversas temperaturas
15 durante 30 minutos.

Tabla 3
Composición química (% en masa)

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al sol.	Cr	Mo	Ti	V	B	Nb	Zr	Ca	Mg	N	O
A	0,25	0,20	0,44	0,005	0,0031	0,030	0,51	0,73	0,015	0,11	0,0011	-	-	-	-	0,0041	0,0040
E	0,27	0,18	0,44	0,003	0,0025	0,033	0,68	0,73	0,013	0,06	0,0009	-	0,015	-	-	0,0038	0,0044
Q	0,25	0,21	0,35	0,005	0,0028	0,021	0,53	0,75	0,013	0,09	0,0007	-	-	0,0031	-	0,0037	0,0031
I	0,30	0,22	0,30	0,002	0,0018	0,021	0,54	0,71	0,013	0,06	0,001	-	0,009	0,0033	-	0,0028	0,0046
K	0,28	0,20	0,43	0,004	0,0023	0,021	0,50	0,74	0,013	0,11	0,0009	-	-	-	0,0022	0,0045	0,0045
M	0,29	0,18	0,40	0,003	0,0025	0,024	0,48	0,71	0,008	0,09	0,0009	-	0,010	-	0,0017	0,0043	0,0031
N	0,26	0,16	0,44	0,004	0,008	0,026	0,52	0,73	0,014	0,10	0,0010	-	-	0,0011	0,0012	0,0051	0,0041
Q	0,28	0,22	0,45	0,004	0,0015	0,025	0,51	0,71	0,009	0,10	0,0011	-	0,011	0,001	0,0011	0,0053	0,0030
S	0,27	0,13	0,42	0,007	0,0009	0,022	0,54	0,94	0,015	0,12	0,0015	-	-	-	-	0,0039	0,0038
T	0,26	0,27	0,44	0,006	0,0024	0,034	1,01	0,75	0,015	0,10	0,0004	-	-	-	-	0,0035	0,0035
U	0,25	0,33	0,45	0,006	0,0031	0,23	0,51	0,78	0,015	0,19	0,0003	-	-	-	-	0,0041	0,0043
V	0,26	0,24	0,48	0,005	0,0022	0,024	1,23 ⁺	0,76	0,017	0,11	0,0001	-	-	-	-	0,0038	0,0041
W	0,29	0,22	0,46	0,005	0,0022	0,035	0,98	0,45 [*]	0,015	0,09	0,0005	-	-	-	-	0,0041	0,0046
X	0,27	0,20	0,45	0,006	0,0016	0,019	0,53	0,77	0,013	0,03 [*]	0,0009	-	-	-	-	0,0036	0,0048

Nota: el resto es Fe e impurezas

(*) indica fuera del alcance de la presente invención

ES 2 654 940 T3

- 5 De la tubería de acero sin costura obtenida se tomó una muestra de ensayo de $1 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, se pulió con papel de lija número 1.200 y después se separó de la superficie de la muestra de ensayo una capa endurecida por medios mecánicos, sumergiendo la muestra en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, con adición de una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico. Se sometió la muestra a un ensayo de difracción de rayos X para medir la profundidad media correspondiente al pico sobre la cara [211] de los cristales.
- Además, se tomó de los materiales de acero en la dirección de laminación una muestra en forma de barra redonda, con un diámetro de la porción paralela de 6 mm y una longitud de la porción paralela de 40 mm, y se sometió al ensayo de tracción a temperatura ambiente, determinándose la resistencia de la muestra de ensayo en base al valor obtenido del límite elástico.
- 10 Se evaluó la resistencia al SSC de acuerdo con dos métodos, el ensayo a carga constante y el ensayo DCB antes descritos.
- Además, se tomaron de los materiales de acero discos de 12 a 20 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor y se midió el coeficiente de difusión de hidrógeno por el ensayo de penetración de hidrógeno.
- 15 La tabla 4 muestra las condiciones de fabricación de los materiales de acero, la resistencia (límite elástico), profundidad media, coeficiente de difusión de hidrógeno y los resultados del ensayo de SSC.

Tabla 4

	Ensayo número	Acero	Relación total de mecanización (%)	Temperatura de acabado de la laminación (°C)	Temperatura de temple (°C)	Resistencia (Límite elástico) (MPa)	Profundidad media (H)	Coeficiente de difusión de hidrógeno (D) (10 ⁻⁶ cm ² /s)	30H+D	Baño del ensayo	Resultado del ensayo SSC	
											Ensayo a carga constante	Ensayo DCB Factor de intensidad de la tensión (K _{ISSG})
Presente Invención	1	A	17,8	1-100	920	944	0,42	3,10	15,7	A	O	31,1
	5	E	25,3	960	1.050	971	0,47	1,90	16,0	A	O	29,3
	7	G	13,8	990	920	951	0,46	3,50	17,3	A	O	30,4
	9	I	14,6	1.010	920	958	0,42	1,90	14,5	A	O	31,1
	11	K	20,5	1.100	920	958	0,46	2,3	16,1	A	O	28,5
	13	M	20,5	1.100	920	944	0,45	1,9	15,4	A	O	30,2
	14	N	21,5	1.050	920	958	0,47	2,1	16,2	A	O	29,5
Comparativo	17	Q	20,5	1.100	920	951	0,45	1,8	15,3	A	O	31,0
	19	K	63,5	1.050	920	944	0,59	2,20	19,9	A	X	24,1
	21	M	15,5	1.050	920	944	0,49	6,90	21,6	A	X	23,4
Presente invención	22	N	15,5	1.040	920	937	0,61	2,31	20,6	A	X	22,6
	25	A	17,8	1.100	920	861	0,42	3,10	15,7	B	O	30,1

5 Los ensayos números 1, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 17 y 25, de acuerdo con la invención, indican muestras de ensayo que tienen valores de la resistencia, expresados por el límite elástico, próximos a 965 MPa (límite superior para la clase ksi 125). Los ensayos de SSC (ensayo a carga constante, ensayo DCB) se realizaron con el baño A. En todas las muestras de ensayo, la profundidad media (H) y el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) satisficieron la ecuación (1) antes descrita. No se produjo fractura en el ensayo a carga constante y el valor K_{ISSC} ; medido por el ensayo DCB, fue 25 o más y la resistencia al SSC fue favorable.

10 Por el contrario, la relación total de mecanización fue alta en el ensayo número 19 y la temperatura de acabado de la laminación fue baja en el ensayo número 21. En consecuencia, se incrementaron la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno y la resistencia al SSC no fue favorable en ninguno de ellos. El contenido de cromo fue mayor que 1,0% en el ensayo número 22, el de molibdeno fue menor que 0,5% en el ensayo número 23 y el de vanadio fue menor que 0,05% en el ensayo número 24. En consecuencia, se incrementaron la profundidad media y el coeficiente de difusión de hidrógeno y la resistencia al SSC no fue favorable en ninguno de ellos.

15 Además, el ensayo número 25, de acuerdo con la invención, indica muestras de ensayo que usan acero A y que tienen una resistencia expresada por el valor del límite elástico de 861 MPa (límite superior para la clase ksi 110). Dichas muestras de ensayo, igual que las de los ensayos números 1, 5, 7, 9, 11, 13, 1 y 17, no mostraron fractura en el ensayo a carga constante y el valor K_{ISSC} medido por el ensayo DCB fue 25 o más y la resistencia al SSC fue favorable.

20 Como se ha descrito anteriormente, los aceros de la invención muestran excelente resistencia al SSC en la clase ksi 125 en los ensayos números 1, 5, 7, 9, 11, 13, 1 y 17, así como excelente resistencia en la clase ksi 110 en el ensayo número 25.

Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar de modo estable tuberías para pozos petrolíferos que tienen excelente resistencia al SSC incluso con un límite elástico alto.

Breve descripción de los dibujos adjuntos

25 La figura 1 es una vista esquemática de un aparato para el ensayo de penetración de hidrógeno.

La figura 2 es una gráfica que muestra el valor de la corriente de penetración de hidrógeno obtenido como resultado del ensayo de penetración de hidrógeno.

30 La figura 3 es una gráfica que expresa el resultado del ensayo a carga constante, en la que en el eje de abscisas se representan la profundidad media (H) y en el eje de ordenadas se representa el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

La figura 4 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la relación total de mecanización (%) y la profundidad media (H) para el acero (a) de la tabla 1.

La figura 5 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la temperatura de acabado de la laminación ($^{\circ}\text{C}$) y el coeficiente de difusión de hidrógeno ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) en el acero (a) de la tabla 1.

35 La figura 6 muestra el resultado de la investigación sobre la correlación entre la temperatura de temple ($^{\circ}\text{C}$) y la profundidad media (H), así como la correlación entre la temperatura de temple ($^{\circ}\text{C}$) y el coeficiente de difusión de hidrógeno ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) en el acero (a) de la tabla 1.

Explicación de los números

- | | |
|------|-------------------------|
| 1 | cátodo de la celda |
| 40 2 | ánodo de la celda |
| 3 | muestra de ensayo |
| 4 | potenciostato |
| 5 | electrodo de referencia |
| 6 | contraelectrodo |

45

REIVINDICACIONES

5 1. Un acero débilmente aleado, con un límite elástico de 758 a 965 MPa, para tuberías de pozos petrolíferos, que consiste en (% en masa): C: 0,2 a 0,35%, Si: 0,05 a 0,5%, Mn: 0,05 a 1,0%, P: 0,025% o menos, S: 0,01% o menos, Al sol.: 0,005 a 0,10%, Cr: 0,1 a 1,0%, Mo: 0,5 a 1,0%, Ti: 0,002 a 0,05%, V: 0,05 a 0,20%, B: 0,0001 a 0,005%, N: 0,01% o menos, O (oxígeno): 0,01% o menos, Ca: 0 a 0,01%, Mg: 0 a 0,01% y Zr: 0 a 0,1%, siendo el resto Fe e impurezas, en el que la relación entre la profundidad media (H) correspondiente al pico de la cara [211] de los cristales y el coeficiente de difusión de hidrógeno (D) ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) satisface la siguiente ecuación (1):

$$30H + D \leq 19,5 \qquad \text{Ecuación (1)}$$

10 2. Un acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por contener uno o ambos de Ca: 0,0001 a 0,01% y Mg: 0,0001 a 0,1% en masa.

3. Un acero débilmente aleado para tuberías de pozos petrolíferos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por contener Zr: 0,002 a 0,1% en masa.

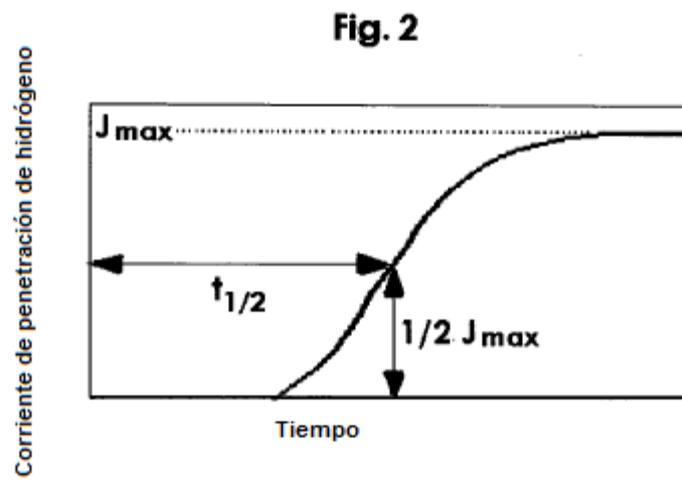
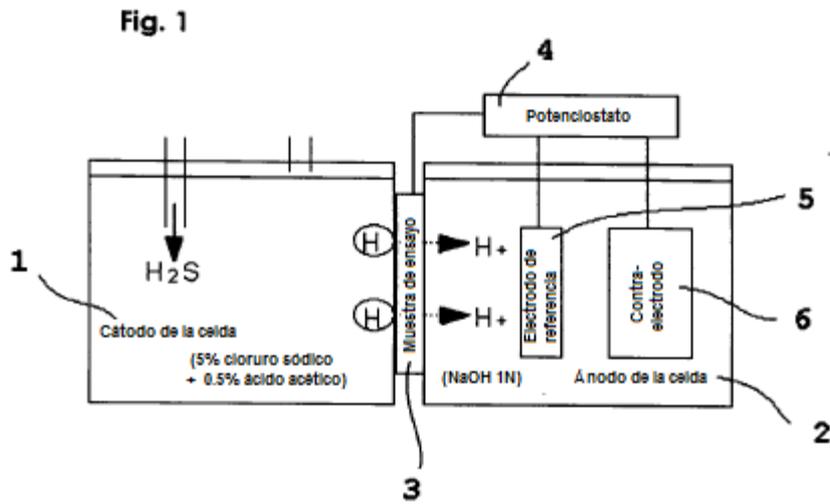


Fig. 3

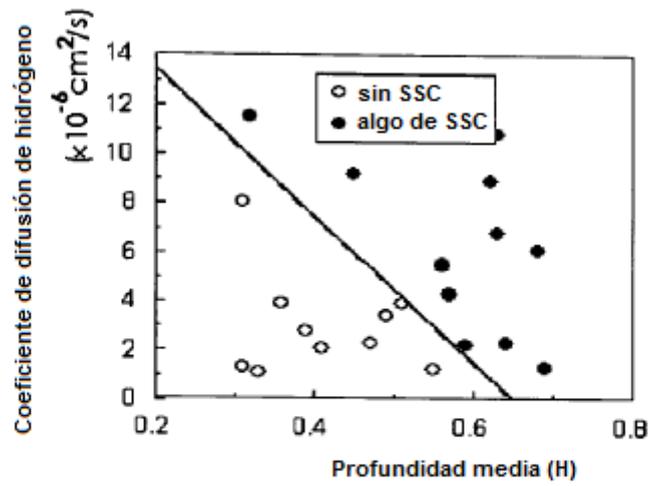


Fig. 4

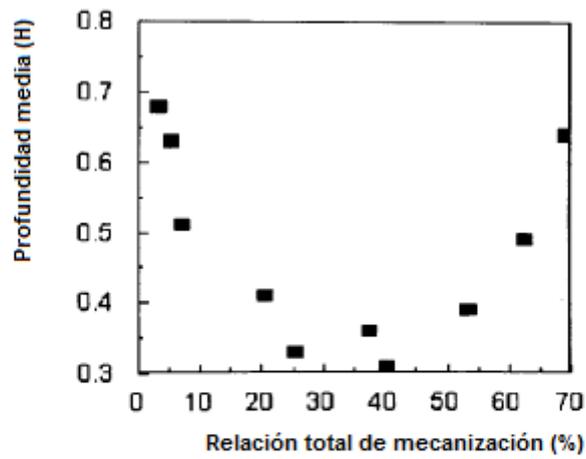


Fig. 5

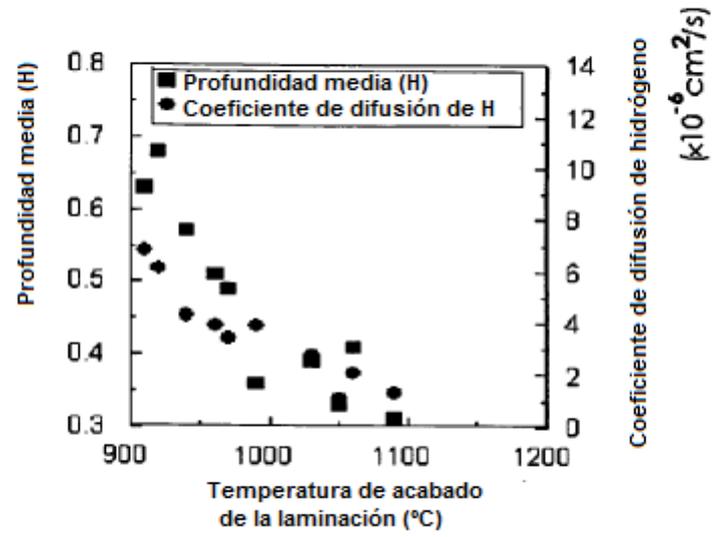


Fig. 6

