

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 085**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/32</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/14</b>	(2006.01)
<b>C21D 8/10</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/22</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/08</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)
<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/26</b>	(2006.01)
<b>C21D 8/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/28</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/18</b>	(2006.01)	<b>F16L 9/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2012 PCT/JP2012/078657**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068794**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2012 E 12887472 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2915896**

54 Título: **Acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con excelente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro, y método de fabricación del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.11.2018**

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;**  
**ARAI, YUJI;**  
**KAWANO, KAORI;**  
**SAKAMOTO, AKIHIRO;**  
**OKAMURA, KAZUO;**  
**YAMAMOTO, KENJI y**  
**KONDO, KEIICHI**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 690 085 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 de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con excelente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro, y método de fabricación del mismo

**Campo de la técnica**

5 La presente invención se refiere a un acero para productos tubulares para pozos de petróleo y un método de fabricación del mismo y, en particular, a un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo, que se usa para productos tubulares para pozos de petróleo de revestimiento, de producción, y similares para pozos de petróleo y pozos de gas, y un método de fabricación para el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

10 Con el aumento de la profundidad de un pozo de petróleo y de un pozo de gas (de aquí en adelante, un pozo de petróleo y un pozo de gas se refieren simplemente como un "pozo de petróleo" como un término general), se requiere que los productos tubulares para pozos de petróleo tengan una mayor resistencia. Convencionalmente, se han usado ampliamente productos tubulares para pozos de petróleo de grado 80 ksi (con un límite de fluencia de 80 a 95 ksi, es decir, de 551 a 654 MPa) o de grado 95 ksi (con un límite de fluencia de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa). En la actualidad, sin embargo, se usan productos tubulares para pozos de petróleo de grado 110 ksi (con un límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa).

15 Además, muchos de los pozos profundos que se han desarrollado recientemente contienen sulfuro de hidrógeno corrosivo. Por lo tanto, se requiere que los productos tubulares para pozos de petróleo tengan no únicamente una alta resistencia sino también una resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro (de aquí en adelante, también denominada resistencia al SSC, por sus siglas en inglés).

20 Como una medida para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de los productos tubulares para pozos de petróleo convencionales de grados 95 a 110 ksi (con un límite de fluencia de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa, a de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa), se ha conocido un método en el que se purifica un acero, o se hace fina una micro-estructura de acero. Por ejemplo, el Documento de Patente de Número JP62-253720A propone un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) reduciendo elementos impureza tales como Mn y P. El Documento de Patente de Número JP59-232220A propone un método en el que los granos se hacen finos realizando un tratamiento doble de templado para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

25 Como se describió anteriormente, para cumplir con el requisito de una mayor resistencia de los productos tubulares para pozos de petróleo, hoy en día, se propone un acero para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 125 ksi (con un límite de fluencia de 862 a 965 MPa). Sin embargo, con un aumento de la resistencia, es probable que se produzca el agrietamiento bajo tenso por sulfuro (SSC, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, para el acero para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 125 ksi o superior (con un límite de fluencia de 862 a 965 MPa), se requiere una mejora adicional para la resistencia al SSC en comparación con el acero convencional para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 95 ksi o de grado 110 ksi (con un límite de fluencia de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa, o de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa).

30 Los Documentos de Patente de Números JP6-322478A, JP8-311551A, JP11-335731A, JP2000-178682A, JP2000-256783A, JP2000-297344A, JP2000-119798A, JP2005-350754A, y JP2006-265657A proponen medidas para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de los aceros de alta resistencia para productos tubulares para pozos de petróleo.

35 El Documento de Patente de Número JP6-322478A propone un método en el que se hace fina una microestructura de acero mediante un tratamiento térmico de calentamiento por inducción para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de un material de acero de grado 125 ksi (con un límite de fluencia de 862 a 965 MPa). El Documento de Patente de Número JP11-335731A propone un método en el que se mejora la templabilidad cuando se usa el proceso de templado directo y se aumenta la temperatura de revenido para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de tubos de acero de grado 110 ksi a grado 140 ksi (con un límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa, a de 140 a 155 ksi, es decir, de 965 a 1.069 MPa). El Documento de Patente de Número JP11-335731A propone un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de un acero de baja aleación de grado 110 ksi a grado 140 ksi (con un límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa, a de 140 a 155 ksi, es decir, de 965 a 1.069 MPa) regulando los elementos de la aleación para tener unos contenidos óptimos. Los Documentos de Patente de Números JP2000-178682A, JP2000-256783A y JP2000-297344A proponen métodos para mejorar las resistencias al SSC de aceros de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 110 ksi a grado 140 ksi (con un límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa, a de 140 a 155 ksi, es decir, de 965 a 1.069 MPa) controlando el modo del carburo. El Documento de Patente de Número JP2000-119798A propone un método para retrasar el tiempo de ocurrencia de la SSC (por sus siglas en inglés) en un material de acero de grado 110 ksi a grado 125 ksi (con un límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa, a de 112 a 140 ksi, es decir, de 862 a 965 MPa) precipitando carburos de V finos en grandes cantidades. El Documento de Patente de Número JP2005-350754A propone un método para

mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de un productos tubulares para pozos de petróleo de grado 125 ksi o superior (con un límite de fluencia de 862 a 965 MPa o superior) controlando la densidad de las dislocaciones y el coeficiente de difusión de hidrógeno a los valores deseados. El Documento de Patente de Número JP2006-265657A propone un método en el que se forma una estructura de fase única de bainita que contiene mucho carbono al detener el enfriamiento con agua a entre 400 y 600°C en el tiempo de enfriamiento con agua y realizando el tratamiento térmico de transformación isoterma (tratamiento de revenido en salmuera) una temperatura de 400 a 600°C para mejorar la resistencia al SSC de un acero para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 125 ks o superior (con un límite de fluencia de 862 a 965 MPa o superior).

El Documento de Patente de Número JP 2008 057007 describe un acero de baja aleación que incluye, en % en masa, de 0,15 a 0,60 % de C, de 0,05 a 0,5 % de Si, de 0,05 a 3,00 % de Mn, 0,025 % o menos de P, 0,010 % o menos de S, de 0,005 a 0,10 % de Al, y 0,01 % o menos de O (oxígeno), y siendo el resto Fe con impurezas inevitables.

El Documento de Patente de Número WO 2012/127811 A1 describe un método de templado en el que el agua enfría y temple un tubo de acero desde la superficie exterior, y el agua enfría al menos una parte diferente de las partes de los extremos de ese tubo, sin enfriamiento con agua las partes de los extremos del tubo.

### Sumario de la invención

En la actualidad, se requiere una mejora adicional para la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de un acero para productos tubulares para pozos de petróleo de grado 125 ksi o superior (con un límite de fluencia de 862 MPa o superior).

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con un límite de fluencia de 862 MPa (125 ksi) o superior y una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención tiene una composición química que contiene, en porcentaje en masa, C: de 0,56 a 1,00 %, Si: de 0,05 a 0,50 %, Mn: de 0,05 a 1,00 %, P: como máximo 0,025 %, S: como máximo 0,010 %, Al: de 0,005 % a 0,100 %, Mo: de 0,40 a 1,00 %, V: de 0,07 a 0,30 %, O: como máximo 0,010 %, y N: como máximo 0,0300 %, siendo el resto Fe e impurezas, donde el límite de fluencia del mismo es de al menos 862 MPa, y el ancho del valor mitad de un plano cristalino [211] obtenido por difracción de rayos X es como máximo 0,50°, y la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más.

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención tiene un límite de fluencia de al menos 862 MPa y una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención puede contener Cr: como máximo 2,00 % en lugar de algo de Fe. Además, el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención puede contener, en lugar de algo de Fe, uno o más tipos seleccionados de un grupo que consiste en Nb: como máximo 0,100 %, Ti: como máximo 0,100 %, y Zr: como máximo 0,100 %. El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención puede contener Ca: 0,0100 % o menos en lugar de algo de Fe. El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención puede contener B: como máximo 0,0030 % en lugar de algo de Fe. Preferiblemente, el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención tiene además un porcentaje de austenita retenida de menos del 5 %.

El primer método de fabricación para un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención incluye las etapas de trabajar en caliente un material de acero con una composición química que contiene, en porcentaje en masa, C: de 0,56 a 1,00 %, Si: de 0,05 a 0,50 %, Mn: de 0,05 a 1,00 %, P: como máximo 0,025 %, S: como máximo 0,010 %, Al: de 0,005 % a 0,100 %, Mo: de 0,40 a 1,00 %, V: de 0,07 a 0,30 %, O: como máximo 0,010 %, y N: como máximo 0,0300 %, siendo el resto Fe e impurezas; templar el material de acero mediante un tratamiento de enfriamiento en continuo a una velocidad de enfriamiento tal que el período de tiempo durante el cual la temperatura del material disminuye desde la temperatura de templado hasta la temperatura de inicio de la transformación de la martensita es de 100 a 600 segundos; y revenir, a una temperatura de 650 a 735°C, el material de acero que ha sido templado de tal modo que la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más.

El primer método de fabricación según la presente invención permite que se produzca un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en ingles).

El segundo método de fabricación para un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención incluye las etapas de trabajar en caliente un material de acero que tiene una composición química que contiene, en porcentaje en masa, C: de 0,56 a 1,00 %, Si: de 0,05 a 0,50 %, Mn: de 0,05 a 1,00 %, P: como máximo 0,025 %, S: como máximo 0,010 %, Al: de 0,005 % a 0,100 %, Mo: de 0,40 a 1,00 %, V: de 0,07 a 0,30 %, O: como máximo 0,010 %, y N: como máximo 0,0300 %, siendo el resto Fe e impurezas; someter el material de acero a un tratamiento de templado que incluye un tratamiento isoterma; y revenir, a una temperatura de

650 a 735°C, el material de acero que ha sido templado de tal modo que la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más. La etapa de someter el material de acero a un tratamiento de templado que incluye un tratamiento isoterma incluye una etapa de enfriamiento inicial de enfriamiento del material de acero desde la temperatura de templado a una temperatura superior a 100°C y no superior a 300°C a una velocidad de enfriamiento de al menos 0,7°C/s; una etapa de tratamiento isoterma para mantener el material de acero que ha sido sometido a la etapa de enfriamiento inicial en el intervalo de temperatura de más de 100°C y no superior a 300°C; y una etapa de enfriamiento final de enfriamiento del material de acero que ha sido sometido a la etapa de tratamiento isoterma.

El segundo método de fabricación según la presente invención permite producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

#### 10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación de la relación del aspecto de los carburos y la concentración de los elementos de aleación en los carburos con respecto al contenido de C.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación del ancho del valor mitad (°) del pico de difracción de la superficie [211] y la concentración del hidrógeno en el acero con respecto al contenido de C.

15 La Figura 3 es un diagrama para explicar una etapa de templado realizada por un tratamiento de enfriamiento en continuo y una etapa de templado que incluye un tratamiento isoterma según la presente invención.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la relación entre el espesor de pared de un tubo de acero  $t$  (mm) y la velocidad de enfriamiento crítica (°C/s), que no causa grietas por templado y se mide como la temperatura de la superficie exterior del tubo que cae de 800°C a 500°C, según el primer método de fabricación de la presente invención.

#### Descripción de las realizaciones

Ahora se describirá en detalle una realización de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. Un ideograma "%" relacionado con los elementos de la composición química significa "porcentaje en masa".

[Esquema de un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo de esta realización]

25 Los presentes inventores pensaron que la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo se ve afectada por las formas de los carburos y por las densidades de las dislocaciones en el acero. Como resultado de la investigación y del estudio, los presentes inventores obtuvieron los siguientes hallazgos.

30 (1) El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo normalmente se somete a un tratamiento de templado y revenido. En el momento de un tratamiento de templado y revenido se producen varios carburos en el acero. Con el aumento de la planicidad de las formas del carburo  $M_3C$  y del carburo  $M_{23}C_6$ , que se producen en los límites del grano cristalino, es probable que se produzca el agrietamiento bajo tensión por sulfuro (SCC, por sus siglas en inglés) entre estos carburos, siendo estos carburos los puntos de inicio. En esta realización, la "M" del carburo  $M_3C$  y del carburo  $M_{23}C_6$  es Fe, Cr o Mo. A continuación, el carburo  $M_3C$  y el carburo  $M_{23}C_6$  producidos en los límites del grano cristalino se definen como "carburos del límite de grano".

A medida que las formas de los carburos del límite de grano se acercan a formas esféricas, es menos propensa que ocurra el SSC (por sus siglas en inglés) de los carburos del límite de grano, y se mejora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Por lo tanto, para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés), es preferible que se hagan esféricos los carburos, incluyendo a los carburos del límite de grano.

40 Los carburos se pueden hacer esféricos en cierta medida aumentando la temperatura de revenido. Sin embargo, la esferificación de los carburos causada por el aumento de la temperatura de revenido tiene un límite. Por lo tanto, es preferible que los carburos se puedan esferificar adicionalmente por un método distinto al método en el que se aumenta la temperatura de revenido.

45 (2) Un contenido de carbono de 0,56 % o superior permite una esferificación adicional de los carburos seleccionando adecuadamente las condiciones de fabricación, tales como las condiciones de revenido. La curva c1 en la Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el contenido de C en el acero de baja aleación y la relación del aspecto de los carburos. La relación del aspecto de los carburos, tal como se usa en la presente invención, es una relación de un eje menor promedio a un eje mayor promedio, como se describe más adelante. A medida que la relación del aspecto se acerca a 1, es más grande la extensión de la esferificación. La Figura 1 se obtuvo por el método descrito a continuación. Se prepararon una pluralidad de materiales de placa con composiciones químicas que están en el intervalo de la presente invención y una pluralidad de materiales de placa con composiciones químicas en las que solo se desvían los contenidos de C del intervalo de la presente invención. Ambos materiales de placa se produjeron mediante el método de fabricación descrito más adelante según la presente invención. Específicamente, se fundieron de 50 a 180 kg de cada uno de los materiales de acero con la composición química descrita anteriormente

para producir un lingote. El lingote se forjó en caliente para producir un bloque. El bloque se laminó en caliente para producir un material de placa con un espesor de 12 a 15 mm. El material de placa se templó por tratamiento de enfriamiento en continuo. En este momento, el período de tiempo durante el cual la temperatura de la superficie del material de placa disminuye desde la temperatura de templado (920°) hasta la temperatura de inicio de la transformación de la martensita (punto Ms) estaba dentro de 600 segundos. Después de enfriarse, el material de placa se atemperó a 700°C. Después del revenido, de cada uno de los materiales de placa, se tomó una muestra de ensayo con un espesor que era el mismo que el espesor del material de placa, un ancho de 20 mm y una longitud de 10 mm. El espécimen de prueba se enterró en una resina en la dirección transversal del material de placa, y se trituró. El espécimen de prueba triturado se observó bajo un microscopio electrónico usando el método de réplica de extracción para determinar la relación del aspecto de los carburos. Específicamente, se observaron cinco campos visuales con un aumento de x10.000, y se midieron los ejes mayores y ejes menores de todos los carburos en los campos visuales. En este momento, se midió una pluralidad de ejes en cada carburo, y el eje máximo se tomó como el "eje mayor", y el eje mínimo como el "eje menor". Se determinó el promedio de los ejes mayores (de aquí en adelante, el "eje mayor promedio") de todos los carburos medidos en los cinco campos visuales. De forma similar, se determinó el promedio de los ejes menores (de aquí en adelante, el "eje menor promedio") de todos los carburos medidos en los cinco campos visuales. En base a la Fórmula (A), se determinó la relación del aspecto del material de placa.

Relación del aspecto = eje menor promedio / eje mayor promedio (A)

Además, se identificaron por EDX (un microanalizador de energía dispersiva de rayos X) el contenido de Cr, el contenido de Mo, y el contenido de Mn en diez carburos seleccionados arbitrariamente en cada campo visual. El promedio de los valores totales del contenido de Cr, del contenido de Mo, y del contenido de Mn identificados en los carburos se definió como una "concentración de los elementos de aleación" (unidad: % en masa). La Figura 1 se preparó usando la relación del aspecto y la concentración de los elementos de aleación (%) determinadas por los métodos descritos anteriormente.

La curva C1 en la Figura 1 representa la relación del aspecto de los carburos con respecto al contenido de C. La curva C2 en la Figura 1 representa la concentración de los elementos de aleación (%) con respecto al contenido de C. Con referencia a la Figura 1, la relación del aspecto de los carburos aumentaba notablemente con el aumento del contenido de C hasta que el contenido de C alcanzaba 0,56 %. Es decir, con el aumento en el contenido de C, se esferificaban los carburos. Por otro lado, cuando el contenido de C excedía del 0,56 %, aunque la relación del aspecto aumentaba con el aumento del contenido de C, el grado de aumento era pequeño en comparación con el caso donde el contenido de C era 0,56 % o menos.

La concentración de los elementos de aleación en los carburos indicada por la curva C2 en la Figura 1 disminuía notablemente con el aumento en el contenido de C hasta que el contenido de C alcanzaba el 0,56 %. Por otro lado, cuando el contenido de C se hizo el 0,56 % o más, el grado de la disminución en la concentración de los elementos de aleación era pequeño en comparación con el caso donde el contenido de C era inferior al 0,56 %.

Los hallazgos anteriores revelaron que, cuando el contenido de C es 0,56 % o más, los carburos se esferificaban notablemente si se seleccionaban adecuadamente las condiciones de fabricación. La razón de esto se presume como se describe a continuación. Los elementos de aleación (Cr, Mo, y Mn) están contenidos en los carburos por la sustitución del Fe en los carburos. Como se muestra por la curva C2 en la Figura 1, cuando aumenta el contenido de C en el acero, disminuye la concentración de los elementos de aleación en los carburos, y aumenta la concentración del Fe en los carburos. Por lo tanto, se presume que los carburos están esferificados.

(3) La relación del ancho del valor mitad del pico de difracción (que tiene una correlación positiva con la densidad de las dislocaciones en el acero) de la superficie [211] y la concentración de hidrógeno en el acero con relación al contenido de C en el acero es como se muestra en la Figura 2. En la presente invención, [211] significa el plano cristalino [211] del  $\alpha$ -Fe. La Figura 2 se obtuvo por el método descrito a continuación. Se preparó una pluralidad de materiales de placa en los que los contenidos de elementos distintos del C estaban en el intervalo de la composición química de la presente invención, y el contenido de C se modificó de diversas maneras. Los materiales de placa preparados se produjeron por el mismo método de fabricación que el usado en el momento en que se obtuvo la Figura 1. De cada uno de los materiales de placa que se habían revenido, se tomó una muestra de un espécimen de prueba con un espesor que era el mismo que el espesor del material de placa, un ancho de 20 mm, y una longitud de 1 mm. Al usar este espécimen de prueba, se determinó el ancho del valor mitad del plano cristalino [211] por difracción de rayos X. Se cree que el ancho del valor mitad refleja la densidad de las dislocaciones en el acero. Además, a partir de cada uno de los materiales de placa, se tomó una muestra de un espécimen de prueba con un espesor de 2 mm, un ancho de 10 mm, y una longitud de 40 mm. El espécimen de prueba muestreado se sumergió en un baño de prueba (temperatura normal, y una disolución acuosa (5 % de NaCl + 0,5 % de CH<sub>3</sub>COOH) saturada de gas de sulfuro de hidrógeno) durante 336 horas. El espécimen de prueba sumergido se sacó del baño de ensayo, y se midió el contenido de hidrógeno ocluido difusible en el acero mediante el método de desorción a temperatura programada, con lo que se obtuvo la Figura 2. La Curva C3 en la Figura 2 representa la relación entre el contenido de C y el ancho del valor mitad. Las abscisas de la Figura 2 representan el contenido de C (%). La curva C4 en la Figura 2 representa la relación entre el contenido de C y la concentración de hidrógeno (ppm) en el acero.

Generalmente, a medida que aumenta el contenido de C, tiende a aumentar el porcentaje de la martensita (la relación del volumen de la martensita al volumen de toda la estructura del acero). Con referencia a la Figura 2, con el aumento en el contenido de C, disminuía notablemente la densidad de las dislocaciones en el acero. Además, también disminuía notablemente la concentración de hidrógeno en el acero con el aumento en el contenido de C.  
 5 Cuando el contenido de C era de 0,56 % o más, no disminuía tanto la concentración de hidrógeno.

Los hallazgos anteriores revelaron que con el aumento en el contenido de C y con el aumento en el porcentaje de la martensita, disminuía la densidad de las dislocaciones después del revenido, y también disminuía notablemente la concentración del hidrógeno en el acero. La disminución en la concentración del hidrógeno converge en la proximidad del 0,56 % de contenido de C, y no disminuye tanto la concentración del hidrógeno cuando el contenido de C es 0,56 % o más.  
 10

Por lo tanto, con el aumento en el porcentaje de la martensita, disminuye la densidad de las dislocaciones después del revenido. La dislocación sirve como un sitio de trampa para el hidrógeno. La disminución de la densidad de las dislocaciones disminuye la concentración del hidrógeno en el acero, y mejora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

(4) La densidad de las dislocaciones es proporcional al ancho del valor mitad del pico de difracción (°) del plano cristalino [211] obtenido por difracción de rayos X. Si la relación de la martensita se considera adecuada cuando el contenido de C es 0,56 % o más, y el ancho del valor mitad (°) del plano cristalino [211] es 0,50 o menos, se puede obtener una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).  
 15

(5) Como se describió anteriormente, si el contenido de C es 0,56 % o más, y el ancho del valor mitad (°) del plano cristalino [211] obtenido por difracción de rayos X es 0,50 o menos, los carburos están esféricados, y también se reduce la densidad de las dislocaciones, de modo que se mejora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Sin embargo, si el contenido de C es 0,56 % o más, se pueden producir grietas por templado causadas por la transformación de la martensita, dependiendo de las condiciones del templado. En el Documento de Patente de Número JP2006-265657A, para evitar las grietas por templado causadas por la transformación de la martensita, se realiza el tratamiento térmico de transformación isotérmica (tratamiento de templado bainítico) de 400 a 600°C después del trabajo en caliente para convertir la estructura del acero a una estructura que consiste principalmente en bainita. Sin embargo, en el caso donde la estructura de acero con un contenido de C de 0,56 % o más se convierte en una estructura que consiste principalmente en bainita, se producen grandes cantidades de carburos en el momento del tratamiento de templado bainítico. Las grandes cantidades de los carburos producidos dificultan la recuperación de la dislocación en el momento del revenido. Por esta razón, aumenta la densidad de las dislocaciones del acero que ha sido revenido. Por lo tanto, la estructura del acero que se ha templado contiene preferiblemente martensita, no es una estructura de bainita única. Esto se debe a que bajo las condiciones del templado en las cuales se produce la martensita, es menos probable que se produzcan grandes cantidades de carburos en el momento del templado.  
 20  
 25  
 30

(6) Es difícil medir cuantitativamente la martensita y la bainita del acero que se ha enfriado. Sin embargo, la dureza del acero que se ha templado (es decir, el material de tipo templado) aumenta al aumentar el porcentaje de la martensita en el acero. Si la dureza del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo que se ha templado y que no se ha revenido satisface la Fórmula (1), se produce la martensita en una cantidad suficiente para disminuir la densidad de las dislocaciones en el acero, y el ancho del valor mitad del plano cristalino [211] del acero que se ha templado se hace 0,50° o menos.  
 35  
 40

$$\text{Dureza Rockwell (HRC)} \geq 50 \times C + 26 \dots(1)$$

en la que en el símbolo del elemento (C) en la Fórmula (1), es el contenido (% en masa) del elemento correspondiente que es sustituido.

(7) Como etapa de templado del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención, se puede adoptar bien un templado C10 realizado por un tratamiento de enfriamiento en continuo, o por un templado C11 que incluye un tratamiento isoterma como el mostrado en la Figura 3. En el templado C10 realizado por un tratamiento de enfriamiento en continuo, la temperatura del acero se reduce continuamente por un enfriamiento con agua o enfriamiento con aceite para templar el acero. El templado C11 que incluye un tratamiento isoterma se realiza como se describe a continuación. El acero se enfría desde la temperatura de templado a una temperatura que superior a 100°C y no superior a 300°C a una velocidad de enfriamiento de 0,7°C/s o más (de aquí en adelante, esta etapa de enfriamiento se denomina etapa de enfriamiento inicial). Después que la temperatura del acero se ha reducido a una temperatura que es superior a 100°C y no superior a 300°C por enfriamiento, se detiene el enfriamiento, y el acero se mantiene a una temperatura que es superior a 100°C y no superior a 300°C durante un cierto período de tiempo (de aquí en adelante, esta etapa se denomina etapa de tratamiento isoterma). Después de eso, el acero se enfría adicionalmente a la temperatura normal (de aquí en adelante, esta etapa de enfriamiento se denomina etapa de enfriamiento final). En resumen, el templado C11 que incluye un tratamiento isoterma incluye la etapa de enfriamiento inicial, la etapa de tratamiento isoterma, y la etapa de enfriamiento final.  
 45  
 50  
 55

La "etapa de templado que incluye un tratamiento isoterma" en la presente invención difiere del templado bainítico descrito en el Documento de Patente de Número JP2006-265657A en el que la temperatura del tratamiento isoterma es menor que el intervalo de temperatura en el que tiene lugar fácilmente la transformación de la bainita.

5 En la "etapa de templado que incluye un tratamiento isoterma" en la presente invención, para el tratamiento isoterma el material de acero se mantiene a una temperatura que es superior a 100°C y no superior a 300°C. El tratamiento isoterma basta si el material de acero se mantiene en el intervalo de temperatura descrito anteriormente, y no está limitado a mantener el material de acero a una temperatura fija.

10 Desde el punto de vista del control de las grietas por templado, el tratamiento isoterma se realiza preferiblemente a una temperatura que es superior al punto Ms y no superior a 300°C. En este caso, se puede aumentar suficientemente la velocidad de enfriamiento del enfriamiento inicial. Aunque el mecanismo detallado no está claro, en este caso, se presume que la bainita que precipita en algunas cantidades en el proceso de tratamiento isoterma evita que se produzcan las grietas por templado en la etapa de enfriamiento final.

15 El "tratamiento isoterma" se puede realizar en un intervalo de temperatura no superior al punto Ms y superior a 100°C. En este caso, se restringe la velocidad de enfriamiento del enfriamiento inicial. Sin embargo, si la velocidad de enfriamiento es demasiado baja, resulta demasiado baja la dureza del acero que se ha templado. Al menos en el enfriamiento inicial, se debe evitar una velocidad de enfriamiento tal como para producir ferrita/perlita o una gran cantidad de bainita. Por lo tanto, en este caso, la velocidad de enfriamiento en el momento del enfriamiento inicial es preferiblemente 0,7°C/s o más.

20 El método de enfriamiento para el enfriamiento final no está sujeto a ninguna restricción especial. Sin embargo, un acero que tenga una forma tal que se produzcan fácilmente grietas por templado, tal como un tubo de acero de pared gruesa, se enfría preferiblemente a una baja velocidad de enfriamiento.

25 En el caso donde se adopta el templado realizado por un tratamiento de enfriamiento en continuo, se cumple la fórmula (1) y si el ancho del valor mitad del plano cristalino [211] del acero que se ha revenido es 0,50° o menos si el período de tiempo durante el cual disminuye la temperatura del acero desde la temperatura de templado (850 a 920°C) al punto Ms (de aquí en adelante, denominado como "tiempo de paso del punto Ms") está dentro de los 600 segundos. Por lo tanto, se puede obtener un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo que tenga una excelente resistencia al SSC. Por otra parte, para restringir las grietas por templado, el tiempo de paso del punto Ms es preferiblemente de 100 segundos o más.

30 En el caso donde se adopta el templado que incluye un tratamiento isoterma, se satisface la fórmula (1) y se restringen las grietas por templado si la temperatura de parada del enfriamiento inicial y la temperatura del tratamiento isoterma superan los 100°C y son 300°C o menos.

35 (8) Se sabe que el templado tiende a causar grietas por templado en un acero de baja aleación que contiene C: 0,30 % o más. En general, se supone que las grietas por templado son causadas por la tensión generada por la transformación de la martensita y, a medida que aumenta la concentración de C, se hace más grande la tensión de la red, lo que lleva a una tensión aumentada.

40 Un tubo de acero tiene restricciones circunferenciales en comparación con una placa de acero. Una tensión en un tubo de acero es más complicada que una tensión en una placa de acero. Por lo tanto, las grietas por templado se generan con mayor frecuencia en un tubo de acero que en una placa de acero. Además, es probable que ocurran grietas por templado si el tubo de acero tiene un gran espesor de pared. Un tubo de acero que contiene C: 0,30 % o más, y con un diámetro exterior de 100 a 400 mm y un espesor de pared de 5 a 100 mm es probable que desarrolle grietas por templado; particularmente, un tubo de acero que contiene C: 0,50 % o más, casi siempre desarrolla grietas por templado. Si se usa el método del punto (7) descrito anteriormente, un tubo de acero de baja aleación que contiene C: 0,56 % o más se puede templar con una cantidad apropiada de martensita sin causar grietas por templado, dando cuenta de ese modo de las condiciones del carburo o de los anchos del valor mitad que se consideran apropiados.

En base a los hallazgos descritos anteriormente, los presentes inventores completaron la presente invención. A continuación, se explica el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la realización de la presente invención.

[Composición química]

50 El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención tiene la composición química que se describe a continuación.

C: de 0,56 a 1,00 %

55 En el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención, el contenido de carbono (C) es mayor que el del acero de baja aleación convencional para productos tubulares para pozos de petróleo. Contener mucho C promueve la esferificación de los carburos en los límites del grano, y mejora la

## ES 2 690 085 T3

5 resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) del acero. Además, contener mucho C promueve la transformación de la martensita en el acero. Como resultado, se promueve la recuperación de la dislocación en el momento del revenido, y disminuye la densidad de las dislocaciones del acero que se ha revenido. Por otro lado, si C está contenido en exceso, se saturan los efectos. Por lo tanto, el contenido de C es de 0,56 a 1,00 %. El límite inferior del contenido de C es preferiblemente 0,58%, más preferiblemente 0,61%. El límite superior del contenido de C es preferiblemente 0,80 %, más preferiblemente 0,70 %.

Si: de 0,05 a 0,50 %

10 El silicio (Si) desoxida el acero. Por otro lado, si el Si está contenido en exceso, se satura el efecto. Por lo tanto, el contenido de Si es de 0,05 a 0,50 %. El límite inferior del contenido de Si es preferiblemente 0,10 %, más preferiblemente 0,13%. El límite superior del contenido de Si es preferiblemente 0,35 %, más preferiblemente 0,30 %.

Mn: de 0,05 a 1,00 %

15 El manganeso (Mn) mejora la templabilidad del acero. Por otro lado, si Mn está contenido en exceso, se segrega en los límites del grano junto con elementos impureza como el fósforo (P) y el azufre (S). Como resultado, se deteriora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) del acero. Por lo tanto, el contenido de Mn es de 0,05 a 1,00 %. El límite inferior del contenido de Mn es preferiblemente 0,10 %, más preferiblemente 0,35 %. El límite superior del contenido de Mn es preferiblemente 0,60 %, más preferiblemente 0,50 %, aún más preferiblemente 0,47%.

P: 0,025 % o menos

20 El fósforo (P) es una impureza y se segrega en los límites del grano, y deteriora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) del acero. Por esta razón, el contenido de P es preferiblemente tan bajo como sea posible. Por lo tanto, el contenido de P es 0,025 % o menos. El contenido de P es preferiblemente 0,018% o menos, más preferiblemente 0,014 % o menos.

S: 0,010 % o menos

25 El azufre (S) es una impureza y se segrega en los límites del grano como el P, y deteriora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) del acero. Por esta razón, el contenido de S es preferiblemente tan bajo como sea posible. Por lo tanto, el contenido de S es 0,010 % o menos. El contenido de S es preferiblemente 0,005 % o menos, más preferiblemente 0,003% o menos, más preferiblemente 0,0015 o menos.

Al: de 0,005 % a 0,100 %

30 El aluminio (Al) desoxida el acero. Por otro lado, si Al está contenido en exceso, se satura el efecto y es probable que cause un aumento en las inclusiones. Por lo tanto, el contenido de Al es de 0,005 % a 0,100 %. El límite inferior del contenido de Al es preferiblemente 0,010 %, más preferiblemente 0,020 %. El límite superior del contenido de Al es preferiblemente 0,060 %, más preferiblemente 0,050 %. El contenido de "Al" en esta descripción significa el contenido de "Al soluble en ácido", es decir, "Al sol."

Mo: de 0,40 a 1,00 %

35 El molibdeno (Mo) forma MC (M: Mo y V), que es un carburo fino, junto con el V que se describe más adelante. Esto aumenta la temperatura de revenido del acero para obtener un límite de fluencia de 862 MPa o más (125 ksi o más). Por esta razón, los carburos en los límites del grano están esferificados, y disminuye la densidad de las dislocaciones. Por otro lado, si Mo está contenido en exceso, se satura el efecto. Por lo tanto, el contenido de Mo es de 0,40 a 1,00 %. El límite inferior del contenido de Mo es preferiblemente 0,65 %, más preferiblemente 0,70 %. El límite superior del contenido de Mo es preferiblemente 0,90 %, más preferiblemente 0,80 %.

V: de 0,07 a 0,30 %

45 El vanadio (V) forma MC (M: Mo y V), que es un carburo fino, junto con el Mo para elevar la temperatura de revenido del acero para obtener un límite de fluencia de 862 MPa o más. Por otro lado, si el V está contenido en exceso, se satura la cantidad de V que se disuelve en el momento del templado, y también se satura el efecto de aumentar la temperatura de revenido. Por lo tanto, el contenido de V es de 0,07 a 0,30 %. El límite inferior del contenido de V es preferiblemente 0,08%. El límite superior del contenido de V es preferiblemente 0,20 %, más preferiblemente 0,15 %.

O: 0,010 % o menos

50 El oxígeno (O) es una impureza. Si el O está contenido en exceso, se producen óxidos gruesos, y se deterioran la tenacidad y la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) del acero. Por esta razón, el contenido de O es preferiblemente tan bajo como sea posible. Por lo tanto, el contenido de O es 0,010 % o menos.

N: 0,0300 % o menos

El nitrógeno (N) se combina con Al, Nb, Ti o Zr para formar nitruros o carbonitruros, por lo que la estructura de acero se hace fina por medio del efecto de la fijación. El límite inferior del contenido de N es preferiblemente 0,0030 %, más preferiblemente 0,0040 %. El límite superior del contenido de N es preferiblemente 0,0200 %, más preferiblemente 0,0150 %.

- 5 El N es una impureza en la fabricación del acero. Si los efectos de los nitruros o carbonitruros no se persiguen como lo descrito anteriormente, la presente invención no excluye la posibilidad de incluir N, una impureza, en menos del 0,0030 %.

10 El resto de la composición química del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo consiste en Fe e impurezas. Las "impurezas" a las que se hace referencia en la presente invención son elementos que entran de forma mixta procedentes del mineral y de los desechos usados como materias primas para el acero, o procedentes de los medios y similares del proceso de producción.

[Elemento opcional de referencia]

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo puede contener además Cr en lugar de algo de Fe.

- 15 Cr: 2,00 % o menos

20 El Cromo (Cr) es un elemento opcional. El Cr mejora la templabilidad del acero. Por otro lado, si el Cr está contenido en exceso, se satura el efecto. Por lo tanto, el contenido del Cr es 2,00 % o menos. Si el contenido de Cr es 0,10 % o más, se puede lograr notablemente el efecto descrito anteriormente. Sin embargo, incluso si el contenido de Cr es menos de 0,10 %, se puede lograr en cierto grado el efecto descrito anteriormente. El límite inferior del contenido de Cr es preferiblemente 0,50 %. El límite superior del contenido de Cr es preferiblemente 1,50 %, más preferiblemente 1,20 %.

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo puede contener, además, en lugar de algo de Fe, uno o más de los tipos seleccionados entre un grupo que consiste en Nb, Ti y Zr.

Nb: 0,100 % o menos

- 25 Ti: 0,100 % o menos

Zr: 0,100 % o menos

30 El niobio (Nb), el titanio (Ti) y el zirconio (Zr) son todos elementos opcionales. Estos elementos se combinan con C o N para formar carburos, nitruros o carbonitruros. Los precipitados (carburos, nitruros y carbonitruros) de estos elementos hacen que la estructura de acero sea fina por medio del efecto de la fijación. Si están contenidos uno o más de los tipos seleccionados de un grupo que consiste en Nb, Ti y Zr, incluso en una pequeña cantidad, se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si Nb, Ti o Zr están contenidos en exceso, se satura el efecto. Por lo tanto, el contenido de Nb es 0,100 % o menos, el contenido de Ti es 0,100 % o menos, y el contenido de Zr es 0,100 % o menos. Si el contenido de Nb es 0,002 % o más, si el contenido de Ti es 0,002 % o más, o si el contenido de Zr es 0,002 % o más, se logra notablemente el efecto descrito anteriormente. El límite inferior del contenido de Nb, del contenido de Ti, o del contenido de Zr es preferiblemente 0,005 %. El límite superior del contenido de Nb, del contenido de Ti, o del contenido de Zr es preferiblemente 0,050 %.

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según esta realización puede contener además Ca en lugar de algo de Fe.

Ca: 0,0100 % o menos

40 El calcio (Ca) es un elemento opcional. El Ca se combina con el S en el acero para formar sulfuros, mejorando las formas de las inclusiones y, por lo tanto, mejora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Si el Ca está contenido incluso en una cantidad pequeña, se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si el Ca está contenido en exceso, se saturan los efectos. Por lo tanto, el contenido de Ca es 0,0100 % o menos. El límite inferior del contenido de Ca es preferiblemente 0,0003%, más preferiblemente 0,0005 %. El límite superior del contenido de Ca es preferiblemente 0,0030 %, más preferiblemente 0,0020 %.

El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según esta realización puede contener adicionalmente B en lugar de algo de Fe.

B: 0,0030 % o menos

50 El boro (B) es un elemento opcional. El B mejora la templabilidad del acero. Por otro lado, si el B está contenido en exceso, se satura el efecto. Por lo tanto, el contenido de B es 0,0030 % o menos. El límite inferior del contenido de B es preferiblemente 0,0003%, más preferiblemente 0,0005 %. El límite superior del contenido de B es preferiblemente 0,0015 %, más preferiblemente 0,0012 %.

## [Microestructura y densidad de dislocaciones]

La microestructura del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según esta realización consiste en una estructura mixta de martensita revenida y bainita revenida. Más específicamente, la microestructura del acero de baja aleación para productos tubulares de pozos de petróleo consiste principalmente en martensita revenida y bainita revenida, y puede además contener precipitados tales como carburos, nitruros y carbonitruros, inclusiones, y austenita retenida. Sin embargo, el porcentaje de austenita retenida (la relación del volumen de la austenita retenida al volumen de toda la estructura: unidades de %) es el 5 % o menos. Esto se debe a que la austenita retenida produce variaciones en la resistencia. La microestructura del acero de baja aleación para productos tubulares de pozos de petróleo puede ser la fase única de martensita revenida, en el caso de que el espesor de la pared de los productos tubulares sea relativamente delgado, y la probabilidad de que se produzca un agrietamiento por templado es muy baja. El porcentaje de la austenita retenida se mide por el método de difracción de rayos X como se describe a continuación. Específicamente, se toma una muestra de un espécimen que incluye la porción central del espesor de la placa de acero producida o del tubo de acero. La superficie del espécimen muestreado se pule químicamente. Sobre la superficie químicamente pulida se realiza la difracción de rayos X por el uso de radiación de  $\text{CoK}\alpha$  como rayos X incidentes. A partir de la intensidad integrada de las superficies de la superficie (211), de la superficie (200), y de la superficie (110) de la ferrita, y de la superficie (220), de la superficie (200), y de la superficie (111) de la austenita, se determina el porcentaje de la austenita retenida.

Además, en el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según esta realización, el ancho del valor mitad del pico de difracción del plano cristalino [211] obtenido por el método de difracción de rayos X es  $0,50^\circ$  o más pequeño.

El ancho del valor mitad se puede determinar de la siguiente manera. La difracción de rayos X se realiza sobre la superficie pulida de un espécimen de prueba. La difracción de rayos X se realiza usando radiación de  $\text{CoK}\alpha$  (longitud de onda:  $1,7889 \text{ \AA}$ ) a 30 kV y 100 mA. Las componentes  $\text{K}\alpha_1$  y  $\text{K}\alpha_2$  en la radiación de  $\text{CoK}\alpha$  se separan la una de la otra mediante ajuste para extraer solamente la componente  $\text{K}\alpha_1$ , y se determina el ancho del valor mitad ( $^\circ$ ) en la difracción de los rayos  $\text{K}\alpha_1$  sobre la superficie de  $\alpha\text{Fe}$  [221] del espécimen de prueba. Usando un método de máximo de pico, se mide el valor mitad de una altura de pico como un ancho del valor mitad. Además, el ancho del valor mitad derivado del equipo de difracción de rayos X se mide usando un monocristal (cristal único ideal que no tiene ancho del valor mitad) de  $\text{LaB}_6$  (hexaboruro de lantano). El ancho del valor mitad medido asociado con el equipo se resta del ancho del valor mitad medido para la corrección. El valor corregido constituye el ancho del valor mitad de un pico de difracción para el plano cristalino [211].

Si el ancho del valor mitad es  $0,50^\circ$  o menos, el hidrógeno es menos propenso a acumularse en el acero debido a que es baja la densidad de las dislocaciones, y se mejora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Por otro lado, si el ancho del valor mitad excede de  $0,50^\circ$ , la densidad de las dislocaciones es alta, de modo que se deteriora la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

## [Método de fabricación]

Se explica un ejemplo del método de fabricación para el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según esta realización. En este ejemplo, se explica el método de fabricación para un tubo de acero sin soldadura.

Se funde el acero con la composición química descrita anteriormente, y se refina por el método bien conocido. Sucesivamente, el acero fundido se vierte en un material de colada continua por el proceso de colada continua. El material de colada continua es, por ejemplo, una losa, un palancón, o una palanquilla. Además, el acero fundido se puede colar en un lingote por el método de fabricación de lingotes.

La losa, el palancón, o el lingote se trabaja en caliente hasta un material de acero. El material de acero es una palanquilla, por ejemplo. La palanquilla se puede conformar por laminado en caliente o por forja en caliente.

El material de acero producido por colada continua o por trabajo en caliente se trabaja en caliente en una carcasa hueca. Por ejemplo, se lleva a cabo el proceso de Mannesmann trabajando en caliente para formar la carcasa hueca. La carcasa hueca se puede producir por cualquier otro método de trabajo en caliente.

Se temple el material de acero trabajado en caliente (carcasa hueca). Como se describió anteriormente, en esta descripción, tanto el templado C10 realizado por tratamiento de enfriamiento en continuo como el templado C11 que incluye un tratamiento isoterma mostrado en la Figura 3 se definen como "templado".

En ambas operaciones de templado (templado realizado por tratamiento de enfriamiento en continuo y templado que incluye un tratamiento isoterma), la temperatura de templado del material de acero (temperatura de la superficie en el momento del templado del material de acero) es preferiblemente de  $850$  a  $920^\circ\text{C}$ .

En el caso del templado realizado por un tratamiento de enfriamiento en continuo, como se muestra por la curva C10 en la Figura 3, la temperatura de la superficie del material de acero disminuye continuamente desde la temperatura de templado. Como un método de tratamiento de enfriamiento en continuo, por ejemplo, está disponible un método

en el que el material de acero se sumerge en un tanque de agua o en un tanque de aceite, o un método en el que el material de acero se enfría por enfriamiento con agua de ducha. En el tratamiento de enfriamiento en continuo, el período de tiempo durante el cual la temperatura de la superficie del material de acero disminuye desde la temperatura de templado al punto Ms (referido como tiempo de paso del punto Ms) está dentro del intervalo de 100 segundos a 600 segundos. Si el tiempo de paso del punto Ms excede de los 600 segundos, no se obtiene una dureza que satisfaga la Fórmula (1), y es demasiado bajo el porcentaje de la martensita en la estructura de acero. Por lo tanto, no se puede obtener una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Por otro lado, si el tiempo de paso del punto Ms es más corto de 100 segundos, aumenta la posibilidad de producción de grietas por templado.

En el caso del templado que incluye un tratamiento isoterma, como se muestra mediante la curva C11 en la Figura 3, después de ser enfriado por el enfriamiento inicial, el material de acero se mantiene a una temperatura que es superior a 100°C y no superior a 300°C durante un cierto período de tiempo (tratamiento isoterma). En el caso del templado que incluye un tratamiento isoterma, son menos propensas a producirse las grietas por templado. La temperatura de parada del enfriamiento inicial es superior a 100°C y no superior a 300°C. Si la temperatura de parada de refrigeración supera los 300°C, aumenta excesivamente el porcentaje de la bainita en la estructura del acero, y se producen grandes cantidades de carburos. Por esta razón, en el tratamiento de revenido, es menos probable que se recupere la dislocación, y es menos propensa a disminuir la densidad de las dislocaciones. Por lo tanto, la dureza del acero que se ha enfriado no satisface la Fórmula (1), y no se puede obtener una excelente resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). El tiempo de mantenimiento en el tratamiento isoterma es preferiblemente de 5 a 60 minutos. Después del tratamiento isoterma, el material de acero se somete a enfriamiento final. El enfriamiento final puede ser enfriamiento por agua o enfriamiento por aire. En otras palabras, la velocidad del enfriamiento en el momento del enfriamiento final no está sujeta a ninguna restricción especial.

Si el material de acero es una carcasa hueca (tubo de acero) y el templado se realiza por un tratamiento de enfriamiento en continuo como se describe anteriormente, la velocidad de enfriamiento en el período de tiempo en donde la temperatura de la superficie exterior del tubo de acero cae de 800°C a 500°C se puede representar por  $CR_{8-5}$  (°C/s). Si la carcasa hueca tiene un contenido de C de aproximadamente 0,6 %, la velocidad de enfriamiento  $CR_{8-5}$  preferiblemente satisface la siguiente fórmula (2):

$$CR_{8-5} \leq 2,837 t^{-2,2} \dots(2)$$

donde t es el espesor de pared del tubo de acero (en mm).

Si la velocidad de enfriamiento  $CR_{8-5}$  satisface la fórmula (2), se pueden reducir las grietas por templado. Durante el templado, se produce un retraso en la transformación de la martensita entre los lados exterior e interior de la carcasa hueca (tubo de acero). Por lo tanto, se considera que se genera una tensión residual en el tubo de acero, que puede causar las grietas por templado. La tensión residual durante el templado se puede obtener mediante el análisis de la distribución tensión-deformación usando el método de elementos finitos (FEM, por sus siglas en inglés). Se descubrió que se pueden reducir las grietas por templado en el tubo de acero de la presente invención si la tensión de tracción residual es de 200 MPa o menos después de comparar el valor de la tensión residual de un análisis FEM (por sus siglas en inglés) con un comportamiento de templado real del tubo de acero.

A medida que aumenta el espesor de la pared t (mm) del tubo de acero, se produce un retraso en la transformación de la martensita entre las superficies interior y exterior del tubo de acero, lo que aumenta la tensión de tracción residual. Si la velocidad de enfriamiento es relativamente pequeña, es relativamente pequeño el retraso en el tiempo en la transformación de la martensita tal como se describió anteriormente, lo que conduce a una tensión de tracción residual menor, reduciéndose de este modo las grietas por templado.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la relación entre el espesor de pared de un tubo de acero t (mm) y la velocidad de enfriamiento crítica (°C/s), que no causa grietas por templado, y se mide como la temperatura de la superficie exterior del tubo de acero que cae de 800°C a 500°C, según el primer método de fabricación de la presente invención. La curva C5 en la Figura 4 representa el lado derecho de la Fórmula (2) ( $= 2837 t^{-2,2}$ ). La curva C5 indica la relación entre la velocidad de enfriamiento  $CR_{8-5}$  (°C/s) y el espesor de pared de un tubo de acero t (mm) de modo que las grietas se reducen en la región situada por debajo de la curva C5. Las grietas por templado a menudo se generan en la región situada por encima de la curva C5. Por lo tanto, es preferible que el tubo de acero se enfríe de manera que la velocidad de enfriamiento  $CR_{8-5}$  satisfaga la Fórmula (2) durante el enfriamiento. En este caso, según el primer método de fabricación de la presente invención, se puede fabricar con éxito un tubo de acero sin soldadura que tenga un ancho del valor mitad de un plano cristalino [211] de 0,50° o menos sin grietas por templado, o con grietas reducidas por templado, particularmente si el tubo de acero sin soldadura tiene un diámetro exterior de 100 a 400 mm y un espesor de pared de 5 a 45 mm.

Después de que se haya realizado el templado por un tratamiento de enfriamiento en continuo o el templado que incluye un tratamiento isoterma, se realiza el revenido. La temperatura de revenido se controla para que sea apropiada según la composición química del material de acero, y según el límite de fluencia que se debe obtener. La temperatura de revenido es, por ejemplo, de 650 a 735°C. Mediante el tratamiento de revenido, se controla el límite de fluencia del material de acero de modo que sea 862 MPa o más. En esta realización, el "límite de fluencia"

## ES 2 690 085 T3

significa una tensión de prueba del 0,2 %.

5 En el método de producción descrito anteriormente, el templado se realiza después del trabajo en caliente. Sin embargo, el tratamiento de normalización se puede realizar entre el trabajo en caliente y el templado. Específicamente, el material de acero (carcasa hueca) que se ha trabajado en caliente se mantiene a una temperatura mayor que el punto A3 (por ejemplo, de 850 a 950°C) durante un cierto período de tiempo, y después se deja enfriar. El tiempo de retención es, por ejemplo, de 5 a 60 minutos.

10 En el tratamiento de normalización, por lo general, después del trabajo en caliente, el material de acero se enfría a temperatura normal, y después de esto se calienta a una temperatura no menor al punto  $A_{c3}$ . Sin embargo, el tratamiento de normalización en esta realización se puede realizar manteniendo el material de acero a una temperatura no menor al punto  $A_{r3}$  tal como está después del trabajo en caliente.

15 Si se realiza el tratamiento de normalización, se hacen finos los granos cristalinos del acero. Específicamente, después del templado realizado después del tratamiento de normalización (es decir, en el material del tipo templado), el número del tamaño de grano del límite de grano de la austenita previa se hace 10 o más, según lo especificado en la norma ASTM E112. El refinado de los granos cristalinos mejora aún más la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). En particular, el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con un límite de fluencia de 925 MPa o más está provisto de una excelente resistencia al SSC por la realización de un tratamiento de normalización.

20 El ancho del valor mitad del plano cristalino [221] del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo (tubo de acero sin soldadura) producido por las etapas descritas anteriormente, que se obtiene por difracción de rayos X, es  $0,50^\circ$  o menos. Por lo tanto, el acero es excelente en resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

En el método de fabricación anterior, se ha ilustrado un método de fabricación de un tubo de acero sin soldadura cuando el material de acero es una carcasa hueca o tubo de acero. Sin embargo, la forma del material de acero no se limita a esto. El material de acero puede ser una placa de acero, una varilla de acero o un alambre de acero.

25 [Ejemplo 1]

Se produjeron lingotes de aceros de A a Z, y aceros de AA a AC con las composiciones químicas dadas en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

Clasificación	Tipo Acero	Composición química (unidades: % en masa, siendo el resto Fe e impurezas)															
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	B	Al sol.	N	V	O	Ca	Zr
Ejemplo de la Realización de la presente invención	A	0,59	0,21	0,49	0,009	0,001	1,28	0,75	0,033	—	—	0,041	0,0110	0,10	0,002	—	—
	B	0,63	0,20	0,45	0,008	0,001	1,25	0,75	0,025	—	—	0,028	0,0100	0,10	0,001	—	—
	C	0,60	0,20	0,45	0,008	0,001	0,48	0,75	0,025	—	—	0,030	0,0095	0,10	0,001	—	—
	D	0,61	0,22	0,46	0,014	0,001	0,97	0,70	0,034	0,009	—	0,037	0,0040	0,10	0,001	—	—
	E	0,61	0,20	0,45	0,012	0,001	0,97	0,70	0,030	0,008	—	0,037	0,0047	0,10	0,001	—	—
	F	0,60	0,21	0,45	0,010	0,001	1,02	0,71	0,031	—	—	0,036	0,0047	0,10	0,001	—	—
	G	0,62	0,20	0,45	0,011	0,001	0,50	0,70	0,031	—	—	0,039	0,0040	0,10	0,001	—	—
	H	0,62	0,19	0,45	0,014	0,001	1,03	0,71	0,030	0,008	—	0,036	0,0039	0,10	0,001	—	—
	I	0,56	0,20	0,45	0,010	0,001	1,02	0,70	0,030	0,008	—	0,035	0,0040	0,10	0,001	—	—
	J	0,82	0,20	0,45	0,010	0,001	1,24	0,72	0,016	—	—	0,034	0,0140	0,10	0,002	—	—
	K	0,70	0,19	0,44	0,010	0,001	—	0,70	0,030	—	—	0,036	0,0045	0,10	0,001	—	—
	L	0,60	0,20	0,45	0,012	0,001	1,00	0,50	0,015	0,008	—	0,030	0,0040	0,10	0,001	0,0020	—
	M	0,60	0,20	0,45	0,012	0,001	1,00	0,70	0,015	0,008	—	0,030	0,0040	0,20	0,001	0,0020	—
	N	0,61	0,19	0,45	0,009	0,001	0,49	0,71	—	—	0,0010	0,030	0,0050	0,10	0,001	—	—
	O	0,61	0,21	0,45	0,010	0,001	1,01	0,70	0,030	0,008	—	0,030	0,0040	0,10	0,001	—	0,030
	AB	0,61	0,20	0,44	0,008	0,001	—	0,98	—	—	—	0,032	0,0035	0,11	0,001	—	—
	AC	0,61	0,21	0,45	0,009	0,001	1,25	0,72	—	—	—	0,029	0,0044	0,09	0,001	—	—
	P	0,38*	0,21	0,47	0,008	0,001	1,25	0,72	0,033	—	—	0,021	0,0100	0,10	0,001	—	—
	Q	0,48*	0,20	0,44	0,007	0,001	1,01	0,68	0,034	—	—	0,034	0,0110	0,09	0,001	—	—
	R	0,52*	0,20	0,45	0,011	0,001	0,97	0,70	0,031	0,008	—	0,037	0,0052	0,10	0,001	—	—
S	0,50*	0,19	0,46	0,013	0,001	1,00	0,71	0,034	0,008	—	0,037	0,0048	0,10	0,001	—	—	
T	0,49*	0,20	0,45	0,012	0,001	1,02	0,73	0,033	—	—	0,037	0,0049	0,10	0,001	—	—	
U	0,50*	0,19	0,43	0,014	0,001	1,03	0,70	0,030	0,008	—	0,036	0,0041	0,10	0,001	—	—	
V	0,60	0,20	1,20*	0,012	0,001	1,02	0,72	0,031	—	—	0,036	0,0040	0,10	0,001	—	—	
W	0,60	0,20	0,45	0,030*	0,001	1,02	0,72	0,031	—	—	0,036	0,0040	0,10	0,001	—	—	
X	0,61	0,21	0,45	0,010	0,011*	1,01	0,73	0,033	—	—	0,036	0,0041	0,10	0,001	—	—	
Y	0,60	0,20	0,45	0,010	0,001	1,02	0,30*	0,030	—	—	0,034	0,0040	0,10	0,001	—	—	
Z	0,60	0,19	0,46	0,014	0,001	1,05	0,71	—	0,008	—	0,039	0,0045	—*	0,001	—	—	
AA	0,60	0,20	0,45	0,010	0,001	1,02	0,70	0,030	0,010	—	0,030	0,0040	0,10	0,011*	—	—	

Nota: la marca \* indica que el valor está fuera del intervalo definido en la presente invención.

5 Cualquiera de las composiciones químicas de los aceros A a O, y de los aceros AB y AC estaba dentro del intervalo de la composición química de la presente invención. Por otro lado, el contenido de C de cada uno de los aceros P a U era menor que el límite inferior del contenido de C de la presente invención. El contenido de Mn del acero V excedió el límite superior del contenido de Mn de la presente invención. El contenido de P del acero W excedió el límite superior del contenido de P de la presente invención. El contenido de S del acero X excedió el límite superior del contenido de S de la presente invención. El contenido de Mo del acero Y era menor que el límite inferior del contenido de Mo de la presente invención. El acero Z no contenía V. El contenido de O (oxígeno) del acero AA excedió el límite superior del contenido de O de la presente invención.

10 El peso de cada uno de los lingotes era de 30 a 150 kg. De cada uno de los lingotes, se tomó una muestra de un bloque. El bloque se calentó a 1.250°C. El bloque caliente se trabajó en caliente, y se laminó en caliente para producir un material de placa con un espesor de 15 a 25 mm.

El material de placa producido se sometió a un tratamiento de templado y revenido, o se sometió a tratamiento de templado y revenido después de ser sometido a un tratamiento de normalización para controlar el límite de fluencia del material de placa de clase 125 ksi (862 MPa a 965 MPa) y de clase 140 ksi (965 MPa a 1.068 MPa).

15 En el tratamiento de normalización, se introdujo el material de placa a una temperatura no inferior al punto  $A_{C3}$  (920°C) durante 10 minutos, y después se dejó enfriar por el método bien conocido. Por otro lado, el tratamiento de templado y revenido se realizó como se describe a continuación.

[Templado]

La temperatura de templado en el momento del templado se controló en el intervalo de 850 a 920°C.

20 [Templado realizado por tratamiento de enfriamiento en continuo]

En el caso donde se realizó el templado por tratamiento de enfriamiento en continuo, después de calentar el material de placa hasta la temperatura de templado, el período de tiempo durante el cual la temperatura de la superficie del material de placa disminuía desde la temperatura de templado hasta la temperatura de inicio de la transformación de la martensita (punto  $M_s$ ) (tiempo de paso del punto  $M_s$ ) se controló mediante enfriamiento por ducha, enfriamiento por niebla, o enfriamiento por aire.

25

[Templado que incluye un tratamiento isoterma]

En el caso donde se realizó el templado que incluía un tratamiento isoterma, se realizó el enfriamiento inicial a una velocidad de enfriamiento de 5°C/s o más por enfriamiento con un baño de sales o por enfriamiento con agua. En un punto intermedio del enfriamiento, se saca el material de placa, por lo que se cambió la temperatura de parada del enfriamiento inicial. Después de mantenerlo a la temperatura de parada durante 25 a 40 minutos (tratamiento isoterma), el material de placa se enfrió con agua hasta la temperatura normal (enfriamiento final).

30

[Prueba del material de tipo templado]

Sobre el material de placa que se ha templado (de aquí en adelante, referido como el "material de tipo templado"), se realizaron las siguientes pruebas.

35 [Prueba de dureza del material de tipo templado]

La dureza del material de tipo templado se midió por el método descrito a continuación. El material de tipo templado se cortó en la dirección del espesor de la placa. Se determinó la dureza Rockwell HRC en la porción central del espesor de la placa de la superficie de corte en base a norma JIS G0202. Específicamente, se determinó la dureza Rockwell HRC en tres puntos arbitrarios en la porción central del espesor de la placa de la superficie de corte. El promedio de la dureza Rockwell HRC determinada en tres puntos se definió como la dureza del número de prueba correspondiente.

40

[Prueba del tamaño del grano cristalino de la austenita previa]

Además, se realizó una prueba del tamaño de grano cristalino de la austenita previa usando el material de tipo templado. Específicamente, el material tipo de templado se cortó en la dirección del espesor de la placa. Se introdujo el material de placa cortado en una resina, y se decapó la superficie cortada con ácido pícrico. Se observó la superficie decapada, y se determinó el número del tamaño de grano del grano cristalino de la austenita previa de conformidad con la norma ASTM E112.

45

[Revenido]

El material de placa que ha sido templado se sometió a un tratamiento de revenido, y se controló el límite de fluencia del material de placa de grado 125 ksi (862 MPa a 965 MPa) y de grado 140 ksi (965 MPa a 1.068 MPa). La temperatura de revenido fue de 650 a 735°C.

50

[Prueba sobre el material de placa que se ha revenido]

Se llevaron a cabo las siguientes pruebas de evaluación usando el material de placa que se había sometido a templado y revenido,

[Prueba de la medición del ancho del valor mitad y la prueba del porcentaje de la austenita retenida]

5 A partir del material de placa que se había templado, se tomó una muestra de un espécimen de prueba. La superficie del espécimen de prueba se pulió con un papel de lija. Con el progreso del pulido, se usó un papel de lija con un tamaño de grano más fino. Después de haber pulido la superficie del espécimen de prueba con un papel de lija nº 1200, se sumergió el espécimen de prueba en agua de peróxido de hidrógeno a temperatura normal que contenía una cantidad mínima de ácido fluorhídrico, y se formó una capa endurecida en la superficie del espécimen de prueba que se eliminó por pulido. En el espécimen de prueba del cual se había eliminado la capa endurecida por trabajo, se realizó la difracción de rayos X. La difracción de rayos X se realizó usando radiación de  $\text{CoK}\alpha$  (longitud de onda: 1,7889 Å) a 30 kV y 100 mA. Se separan las componentes  $\text{K}\alpha_1$  y  $\text{K}\alpha_2$  de la radiación de  $\text{CoK}\alpha$  la una de la otra mediante ajuste para extraer solamente la componente  $\text{K}\alpha_1$ , y se determinó el ancho del valor mitad ( $^\circ$ ) en la difracción de rayos  $\text{K}\alpha_1$  sobre la superficie de  $\alpha\text{Fe}$  [221] del espécimen de prueba. El valor mitad de una altura de pico se midió como un ancho del valor mitad (método pico-superior). Además, el ancho del valor mitad derivado del equipo se midió usando un monocristal (cristal único ideal que no tiene ancho del valor mitad) de  $\text{LaB}_6$  (hexaboruro de lantano), y el ancho del valor mitad medido asociado con el equipo se restó del valor medido realmente para su corrección. El valor corregido constituía el ancho del valor mitad de cada espécimen de prueba.

20 Además, por el método de difracción de rayos X anteriormente descrito, se midió el porcentaje de austenita retenida (la relación del volumen de la austenita retenida al volumen de toda la estructura (%)). Específicamente, se tomó una muestra de un espécimen que incluía una parte central en la dirección del espesor del material de acero. La superficie del espécimen muestreado se pulió químicamente. Sobre la superficie químicamente pulida, se llevó a cabo la difracción de rayos X mediante el uso de radiación de  $\text{CoK}\alpha$  (longitud de onda: 1,7889 Å) como rayos X incidentes. A partir de la intensidad integrada de la superficie (211), de la superficie (200), y de la (110) superficie de la ferrita, y de la superficie (220), de la superficie (200), y de superficie (111) de la austenita, se determinó el porcentaje de la austenita retenida.

[Prueba del límite de fluencia]

30 De cada uno de los materiales de placa que se habían templado, se tomó un espécimen de prueba de tracción en barra redonda que tenía una parte paralela de 6 mm en el diámetro exterior y 40 mm de longitud. Usando el espécimen de prueba para la tracción en barra redonda muestreado, se llevó a cabo una prueba de tracción a temperatura normal (25°C) para determinar el límite de fluencia (tensión de prueba del 0,2 %).

[Prueba de resistencia al SSC]

En la prueba de resistencia al SSC, se usaron desde un baño a a un baño c. Usando el baño a y el baño b, se llevaba a cabo una prueba de tracción a carga constante. Usando el baño c, se llevaba a cabo una prueba en autoclave.

35 [Prueba de tracción a carga constante]

40 De cada uno de los materiales de placa, se tomó un espécimen de prueba de tracción en barra redonda que tenía una parte paralela que se extendía en la dirección del laminado. El diámetro exterior de la parte paralela era de 6,35 mm, y la longitud de la misma era de 25,4 mm. En base al Método A de la norma NACE TM0177, se llevó a cabo una prueba de tracción a carga constante en un baño de prueba a temperatura normal (25°C). Como baño de prueba, se prepararon un baño a y un baño b. El baño a era una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$  al 5 % +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al 0,5 % a temperatura normal saturada de gas de sulfuro de hidrógeno de 1 atm. El baño b era una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$  al 5 % +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al 0,5 % saturada de gas de sulfuro de hidrógeno de 0,1 atm (siendo el resto gas de dióxido de carbono).

45 Sobre el material de placa con un límite de fluencia cercano a 125 ksi (862 MPa), se llevó a cabo la prueba de resistencia al SSC usando el baño a. Específicamente, el espécimen de prueba se sumergió en el baño a. Luego, al espécimen de prueba en el baño a, se aplicó una carga constante de 125 ksi (862 MPa). Después de 720 horas, se observó si se había producido o no una ruptura en el espécimen de prueba. Se evaluó que el material de placa en el que no se había producido grieta alguna era excelente en resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

50 Sobre el material de placa con un límite de fluencia cercano a 140 ksi, se llevó a cabo la prueba de resistencia al SSC usando el baño b. Específicamente, el espécimen de prueba se sumergió en el baño b. Luego, al espécimen de prueba en el baño b, se aplicó una carga constante del 90 % del límite de fluencia real (límite de fluencia de cada número de prueba). Después de 720 horas, se observó visualmente si se había producido o no una grieta en el espécimen de prueba. Se evaluó que el material de placa en el que no se había producido grieta alguna era excelente en resistencia al SSC (por sus siglas en inglés).

55 [Prueba en autoclave]

Para evaluar la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) se llevó a cabo una prueba en autoclave usando el baño c. El baño c era una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$  al 5 % a temperatura normal saturada de sulfuro de hidrógeno a 10

atm.

De cada uno de los materiales de placa, se tomó un espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos de 2 mm x 10 mm x 75 mm. Mediante el uso de una plantilla de flexión de cuatro puntos, se aplicó una tensión del 90 % del límite de fluencia real (límite de fluencia de cada número de prueba) al espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos muestreada de conformidad con la norma ASTM G39. El espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos al que se había aplicado la tensión se colocó en un autoclave. Después de colocar el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos, se vertió la disolución acuosa de NaCl al 5 % desaireada en el autoclave. A continuación, se encapsuló el sulfuro de hidrógeno de 10 atm. Mediante las etapas descritas anteriormente, se preparó el baño c en el autoclave, y se sumergió el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos en el baño c. Después de que hubieron transcurrido 720 horas desde el encapsulamiento del sulfuro de hidrógeno de 10 atm, se observó visualmente si se había producido o no una grieta en el espécimen de prueba. Si no se había producido ninguna grieta, se evaluó que el material de placa era excelente en resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). La presión en el autoclave durante la prueba se controló para que siempre fuera de 10 atm.

[Resultados de la prueba]

15 La Tabla 2 proporciona los resultados de la prueba.

[Tabla 2]

Tabla 2

Clasificación	Nº Prueba	Tipo Acero	C (% masa)	Normalización	Método enfriamiento	Tiempo paso punto Ms (s)	Temperatura parada (°C)	Dureza (HRC)	Nº tamaño grano Pre-Y	50C (%) +26	Temp revenido (°C)	Tiempo revenido (min)	Anchura valor medio (°)	Conc. Elemento aleación en carburos (%)	Relación aspecto Carburos (%)	YS (MPa)	Prueba de SSC		
																	Bañó a	Bañó b	Bañó c
Realización de Templo de la presente invención	1	A	0,59	—	Continuo	100	—	62,5	9,5	55,5	730	30	0,25	19,5	0,62	928	No agrietado	—	Agrietado
	2	A	0,59	—	Continuo	100	—	62,5	9,5	55,5	735	30	0,22	19,0	0,70	885	No agrietado	—	No agrietado
	3	A	0,59	Realizado	Continuo	100	—	61,5	11,0	55,5	730	30	0,32	19,5	0,65	930	No agrietado	—	No agrietado
	4	B	0,63	—	Continuo	300	—	64,5	9,5	57,5	710	30	0,30	18,5	0,45	910	No agrietado	—	No agrietado
	5	C	0,60	—	Continuo	300	—	62,5	9,5	56,0	710	30	0,25	12,5	6,66	905	No agrietado	—	No agrietado
	6	D	0,61	—	Isotermo	—	160	59,3	9,6	56,5	715	30	0,35	19,0	0,47	904	No agrietado	—	No agrietado
	7	D	0,61	—	Isotermo	—	185	60,7	9,2	56,5	730	30	0,33	18,8	0,55	915	No agrietado	—	No agrietado
	8	D	0,61	—	Isotermo	—	245	59,1	9,4	56,5	715	30	0,35	19,0	0,50	941	No agrietado	—	Agrietado
	9	D	0,61	—	Isotermo	—	194	62,4	9,6	56,5	730	30	0,28	19,2	0,65	901	No agrietado	—	No agrietado
	10	D	0,61	—	Isotermo	—	282	60,3	9,8	56,5	725	30	0,35	19,0	0,64	874	No agrietado	—	No agrietado
	11	E	0,61	—	Continuo	600	—	61,1	9,6	56,5	715	30	0,30	18,8	0,51	908	No agrietado	—	No agrietado
	12	E	0,61	—	Continuo	300	—	61,7	9,3	56,5	715	30	0,35	18,8	0,45	885	No agrietado	—	No agrietado
	13	E	0,61	—	Continuo	300	—	61,0	9,5	56,5	715	30	0,34	19,0	0,48	873	No agrietado	—	No agrietado
	14	E	0,61	Realizado	Continuo	300	—	62,0	13,8	56,5	715	30	0,36	18,9	0,50	910	No agrietado	—	No agrietado
	15	E	0,61	Realizado	Continuo	300	—	61,0	13,3	56,5	715	30	0,32	18,5	0,47	877	No agrietado	—	No agrietado
	16	E	0,61	Realizado	Continuo	300	—	62,7	11,2	56,5	725	30	0,40	19,0	0,52	900	No agrietado	—	No agrietado
	17	E	0,61	Realizado	Continuo	300	—	60,3	11,2	56,5	715	30	0,41	19,0	0,48	908	No agrietado	—	No agrietado
	18	E	0,61	Realizado	Continuo	600	—	59,9	13,5	56,5	715	30	0,38	19,1	0,51	897	No agrietado	—	No agrietado
	19	E	0,61	Realizado	Continuo	600	—	60,7	11,7	56,5	715	30	0,35	18,2	0,46	905	No agrietado	—	No agrietado
	20	F	0,60	—	Isotermo	—	217	62,5	9,7	56,0	715	30	0,30	19,0	0,48	909	No agrietado	—	No agrietado
	21	F	0,60	—	Isotermo	—	216	62,7	9,8	56,0	725	30	0,33	19,1	0,51	881	No agrietado	—	No agrietado

22	F	0.60	Realizado	Continuo	600	—	61.0	10.5	56.0	710	30	0.33	19.2	0.45	929	No agrietado	—	No agrietado
23	G	0.62	—	Continuo	600	—	64.5	9.5	57.0	715	30	0.28	10.5	0.59	904	No agrietado	—	No agrietado
24	G	0.62	—	Continuo	600	—	64.5	9.5	57.0	720	30	0.30	9.6	0.70	892	No agrietado	—	No agrietado
25	G	0.62	Realizado	Continuo	600	—	64.5	10.7	57.0	705	30	0.29	12.6	0.67	928	No agrietado	—	No agrietado
26	G	0.62	Realizado	Continuo	600	—	64.5	10.7	57.0	710	30	0.26	12.7	0.65	902	No agrietado	—	No agrietado
27	G	0.62	Realizado	Continuo	600	—	64.5	10.7	57.0	715	30	0.28	11.8	0.69	914	No agrietado	—	No agrietado
28	G	0.62	Realizado	Continuo	600	—	64.5	10.7	57.0	720	30	0.30	12.8	0.65	883	No agrietado	—	No agrietado
29	H	0.62	—	Isotermo	—	250	57.6	9.6	57.0	720	30	0.33	17.8	0.51	872	No agrietado	—	No agrietado
30	H	0.62	Realizado	Isotermo	—	250	57.3	10.9	57.0	720	30	0.32	18.7	0.50	881	No agrietado	—	No agrietado
31	H	0.62	—	Continuo	600	—	64.3	9.8	57.0	715	30	0.42	19.0	0.46	1016	No agrietado	No agrietado	—
32	H	0.62	—	Continuo	600	—	64.3	9.8	57.0	725	30	0.35	18.8	0.53	895	No agrietado	—	No agrietado
33	H	0.62	Realizado	Continuo	600	—	60.2	11.0	57.0	715	30	0.42	18.5	0.47	1050	—	No agrietado	—
34	H	0.62	Realizado	Continuo	600	—	60.2	11.0	57.0	725	30	0.35	19.1	0.50	915	No agrietado	—	No agrietado
35	I	0.56	—	Continuo	600	—	60.5	9.6	54.0	705	30	0.33	19.5	0.45	895	No agrietado	—	No agrietado
36	J	0.82	—	Continuo	600	—	67.5	9.8	67.0	720	60	0.40	17.5	0.60	1040	—	No agrietado	—
37	K	0.70	—	Continuo	600	—	63.0	9.8	61.0	720	60	0.45	8.4	0.71	905	No agrietado	—	No agrietado
38	L	0.60	—	Continuo	600	—	58.5	9.3	56.0	710	60	0.45	14.5	0.62	905	No agrietado	—	No agrietado
39	M	0.60	—	Continuo	600	—	61.0	9.3	56.0	710	60	0.40	19.0	0.48	915	No agrietado	—	No agrietado
40	N	0.61	—	Continuo	600	—	59.5	9.2	56.5	715	30	0.48	12.5	0.69	908	No agrietado	—	No agrietado
41	O	0.61	—	Continuo	600	—	63.0	9.4	56.5	710	30	0.45	18.9	0.49	910	No agrietado	—	No agrietado
42	AB	0.61	—	Continuo	600	—	60.2	9.5	56.5	715	30	0.41	6.3	0.71	914	No agrietado	—	No agrietado
43	AC	0.61	—	Continuo	600	—	60.3	9.6	56.5	715	30	0.38	19.0	0.46	915	No agrietado	—	No agrietado
44	D	0.61	—	Isotermo	—	370	44.5	9.9	56.5	725	30	0.62*	19.2	0.47	886	Agrietado	—	Agrietado
45	D	0.61	—	Isotermo	—	382	48.5	10.0	56.5	730	30	0.60*	19.3	0.50	812	Agrietado	—	Agrietado
46	D	0.65	—	Isotermo	—	398	50.6	10.3	56.5	730	30	0.58*	19.2	0.49	831	Agrietado	—	Agrietado
47	D	0.61	—	Continuo	3.000	—	42.2	9.2	56.5	720	30	0.68*	18.9	0.47	831	Agrietado	—	Agrietado
48	D	0.61	—	Continuo	1.000	—	49.4	9.2	56.5	715	30	0.55*	19.0	0.48	831	Agrietado	—	Agrietado
49	F	0.60	—	Isotermo	—	324	49.5	9.3	56.0	715	30	0.53*	19.1	0.45	844	Agrietado	—	Agrietado
50	F	0.60	—	Isotermo	—	370	51.2	9.5	56.0	725	30	0.52*	18.5	0.51	829	Agrietado	—	Agrietado
51	F	0.60	—	Isotermo	—	470	39.9	9.2	56.0	680	30	0.65*	19.1	0.40	874	Agrietado	—	Agrietado

Emploio Comparativo

52	F	0.60	Realizado	Isotermo	—	401	41.5	10.5	56.0	680	30	0.63*	19.0	0.37	847	Agrietado	—	Agrietado
53	F	0.60	Realizado	Isotermo	—	333	50.1	10.5	56.0	710	30	0.56*	19.1	0.47	856	Agrietado	—	Agrietado
54	F	0.60	Realizado	Isotermo	—	386	51.9	10.5	56.0	720	30	0.52*	18.0	0.51	882	Agrietado	—	Agrietado
55	H	0.62	—	Isotermo	—	360	51.9	9.4	57.0	715	30	0.55*	19.3	0.49	844	Agrietado	—	Agrietado
56	H	0.62	—	Isotermo	—	400	49.2	9.1	57.0	720	30	0.56*	19.0	0.50	829	Agrietado	—	Agrietado
57	H	0.62	Realizado	Isotermo	—	380	52.0	10.6	57.0	715	30	0.58*	18.2	0.47	858	Agrietado	—	Agrietado
58	H	0.62	Realizado	Isotermo	—	400	48.7	10.9	57.0	720	30	0.60*	18.1	0.48	851	Agrietado	—	Agrietado
59	P	0.38	—	Continuo	100	—	46.2	9.5	45.0	715	30	—	23.0	0.40	901	Agrietado	—	Agrietado
60	O	0.48	—	Continuo	100	—	53.5	9.4	50.0	735	30	—	21.8	0.43	906	Agrietado	—	Agrietado
61	R	0.52	—	Continuo	100	—	60.5	9.0	52.0	715	30	—	20.5	0.41	909	Agrietado	—	Agrietado
62	S	0.50	—	Continuo	100	—	56.3	9.5	51.0	715	30	—	21.5	0.41	904	Agrietado	—	Agrietado
63	T	0.49	—	Continuo	100	—	47.4	9.3	50.5	700	30	—	21.0	0.38	903	Agrietado	—	Agrietado
64	U	0.50	—	Continuo	100	—	60.2	9.7	51.0	705	30	—	20.8	0.40	998	Agrietado	—	—
65	U	0.50	—	Continuo	100	—	60.2	9.1	51.0	715	30	—	20.7	0.41	1031	Agrietado	—	—
66	U	0.50	—	Continuo	100	—	60.2	9.1	51.0	705	30	—	21.5	0.38	994	Agrietado	—	—
67	V	0.60	—	Continuo	100	—	61.5	9.2	56.0	710	30	—	19.0	0.46	883	Agrietado	—	Agrietado
68	W	0.60	—	Continuo	100	—	61.0	9.2	56.0	710	30	—	18.4	0.46	877	Agrietado	—	Agrietado
69	X	0.61	—	Continuo	100	—	62.5	9.0	56.5	710	30	—	19.1	0.47	876	Agrietado	—	Agrietado
70	Y	0.60	—	Continuo	100	—	62.0	9.3	56.0	650	30	—	12.8	0.30	879	Agrietado	—	Agrietado
71	Z	0.60	—	Continuo	100	—	60.5	9.4	56.0	710	30	—	19.0	0.47	859	Agrietado	—	Agrietado
72	AA	0.60	—	Continuo	100	—	58.5	9.4	56.0	710	30	—	18.5	0.46	886	Agrietado	—	Agrietado

- El término "Realizado" en la columna "Normalización" en la Tabla 2 indica que el acero del número de prueba correspondiente se sometió a un tratamiento de normalización. El término "Continuo" en la columna "Método de enfriamiento" indica que el acero del número de prueba correspondiente se sometió a templado realizado por un tratamiento de enfriamiento en continuo. El término "isotermo" indica que el acero del número de prueba correspondiente se sometió a templado, que incluía un tratamiento isotermo. En la columna "tiempo de paso del punto Ms", se muestran los tiempos de paso del punto Ms en el tratamiento de enfriamiento en continuo. En la columna "Temperatura de parada", se muestra la temperatura de parada del enfriamiento inicial (°C) en el tratamiento de templado, que incluía un tratamiento isotermo. En la columna "Dureza (HRC)", se muestra la dureza Rockwell (HRC) del número de prueba correspondiente. En la columna "Número de tamaño de grano pre- $\gamma$ ", se muestra el número de tamaño de grano de la austenita previa del número de prueba correspondiente. En la columna "50C(%) + 26", se muestra el valor del lado derecho de la Fórmula (1),  $F1 = 50C + 26$ . En la columna "Temperatura de revenido" y "Tiempo de revenido", se muestran la temperatura de revenido (°C) y el tiempo de revenido (min). En la columna "Ancho del valor mitad", se muestra el ancho del valor mitad (°) del número de prueba correspondiente. En la "Concentración de los elementos de aleación en los carburos", se muestra la concentración de los elementos de aleación en los carburos. En la "relación del aspecto de carburos", se muestra la relación del aspecto de los carburos. En la columna "YS", se muestra el límite de fluencia (MPa) del número de prueba correspondiente. En la columna "Prueba al SSC", se muestran los resultados de la prueba en el baño a al baño c. El término "No agrietado" indica que no se produjo una grieta. El término "Agrietado" indica que se produjo una grieta. Los porcentajes de la austenita retenida de todos los números de prueba del 1 al 72 fueron 0 %.
- Con referencia a la Tabla 2, las composiciones químicas de los números de prueba del 1 al 43 estaban dentro del intervalo de composición química del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. Además, los límites de fluencia de los números de prueba del 1 al 43 fueron 862 MPa o más, es decir, 125 ksi o más.
- Además, en los números de prueba del 1 al 43, en los números de prueba del 1 al 5, del 11 al 19, del 22 al 28, y del 31 al 43, en los que el acero se sometió a templado por un tratamiento de enfriamiento en continuo, el tiempo de paso del punto Ms estaba dentro de 600 segundos. En los números de prueba del 1 al 43, en los números de prueba del 6 al 10, 20, 21, 29 y 30 en los que el acero se sometió a templado, que incluía un tratamiento isotermo, la temperatura de parada era superior a 100°C y no superior a 300°C. Por esta razón, todos los números de prueba del 1 al 43 satisfacían la Fórmula (1), y tenían un ancho del valor mitad de 0,50° o menos. Además, la concentración de los elementos de aleación en los carburos de los números de prueba del 1 al 43 es 20,0 % o menos, y la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más. La temperatura de revenido para cada uno de estos números de prueba es 700°C o más.
- En los números de prueba del 1 al 43, no se confirmó una grieta en el ensayo de resistencia al SSC que usaba el baño a o el baño b. Además, para los especímenes de prueba con un límite de fluencia de 862 MPa a 925 MPa, independientemente del rendimiento del tratamiento de normalización, no se confirmó una grieta incluso en la prueba de resistencia al SSC usando el baño c. Es decir, el material de placa con un límite de fluencia de 862 MPa a 925 MPa mostró una excelente resistencia al SSC incluso en el medio que contenía sulfuro de hidrógeno de 1 atm o más.
- Para esferificar a los carburos, fue eficaz reducir la concentración de los elementos de aleación en los carburos, así como aumentar la temperatura de revenido después del templado. Para esferificar los carburos, se descubrió que es preferible una temperatura de revenido de 700°C o más.
- En los números de prueba 3, del 14 al 19, 22, del 25 al 28, 30, 33 y 34, se realizó el tratamiento de normalización. Por esta razón, el número de granos cristalinos de austenita previa era de 10 o más. Por lo tanto, en los números de prueba 3, 22 y 25 con un límite de fluencia que excedía de 925 MPa, no se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC usando el baño c. Por otro lado, en el número de prueba 1 con un límite de fluencia superior a 925 MPa, se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC usando el baño c porque no se realizó el tratamiento de normalización.
- Las composiciones químicas de los números de prueba del 44 al 46 y del 49 al 58 en las que el acero se sometió a templado, que incluía un tratamiento isotermo, se encontraban dentro del intervalo de composición química del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. Sin embargo, la temperatura de parada del enfriamiento inicial en el templado que incluía un tratamiento isotermo excedió los 300°C. Por esta razón, las durezas Rockwell (HRC) de los materiales tipo templado de los números de prueba del 44 al 46 y del 49 al 58 no cumplieron la Fórmula (1), y los anchos del valor mitad de todos los números de prueba del 44 al 46 y del 49 al 58 excedían de 0,50°. Por lo tanto, en las muestras de prueba de los números de prueba del 44 al 46 y del 49 al 58, se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC usando el baño a y el baño c.
- Las composiciones químicas de los números de prueba 47 y 48 en las que el acero se sometió a un tratamiento de enfriamiento en continuo se encontraban dentro del intervalo de composición química del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. Sin embargo, el tiempo de paso del punto Ms excedió de los 600 segundos. Por este motivo, las durezas Rockwell (HRC) de los números de prueba 47 y 48 no satisfacían la Fórmula (1), y el ancho del valor mitad de las mismas excedía de 0,50°. Por lo tanto, en las muestras de prueba de los números de prueba 47 y 48, se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC

## ES 2 690 085 T3

usando el baño a y el baño c.

5 El contenido de C de los números de prueba del 59 al 66 era inferior al límite inferior del contenido de C del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. Por lo tanto, en las muestras de prueba de los números de prueba del 59 al 66, se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC usando del baño a al baño c, o en la prueba de resistencia al SSC usando el baño b.

10 El contenido de Mn del número de prueba 67 excedió el límite superior del contenido de Mn del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. El contenido de P del número de prueba 68 excedió el límite superior del contenido de P del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. El contenido de S del número de prueba 69 excedió el límite superior del contenido de S del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. El contenido de Mo del número de prueba 70 excedió el límite superior del contenido de Mo del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la presente invención. La composición química del número de prueba 71 no contenía V. El contenido de O del número de prueba 72 excedió el límite superior del contenido de O del acero de baja aleación para productos tubulares de pozos de petróleo según la presente invención. Por lo tanto, en los especímenes de prueba de números de prueba del 67 al 72, se confirmó una grieta en la prueba de resistencia al SSC usando el baño a y el baño c.

[Ejemplo 2]

20 Los aceros fundidos AD y AE (190 toneladas) con las composiciones que se muestran en la Tabla 3 se usaron para producir palanquillas redondas con un diámetro de 310 mm usando colada continua. Las palanquillas redondas se perforaron y laminaron usando un método del mandril de Mannesmann típico, y se enfriaron por aire para producir carcassas huecas (tubos de acero sin soldadura) de un diámetro exterior de 114,0 a 244,5 mm y un espesor de pared de 13,8 a 60,0 mm. Las carcassas huecas se enfriaron por aire. Después del enfriamiento por aire, las carcassas huecas se sometieron a un tratamiento térmico que incluía una etapa de templado por enfriamiento en continuo o una etapa de templado que incluía un tratamiento isoterma como se muestra en la Tabla 4 para producir tubos de acero sin soldadura. Los números de prueba 80-83, con espesores de pared de 50 mm o más, se sometieron a una etapa de templado que incluía un tratamiento isoterma, y no se sometieron a templado por enfriamiento en continuo. La temperatura de templado estaba en el intervalo de 850 a 920°C. Además, en caso de llevar a cabo el templado, que incluía el tratamiento isoterma, cada tubo de acero se calentó a la temperatura de templado; posteriormente se enfrió por enfriamiento con agua a una velocidad de enfriamiento de 5°C o más como enfriamiento inicial, enfriando así la temperatura del tubo de acero a la temperatura de parada del enfriamiento; y se sometió a un tratamiento térmico isoterma. De ser necesario, se aplicaba un enfriamiento intermitente entre el enfriamiento por agua y el tratamiento térmico isoterma para estabilizar la temperatura del tubo de acero alrededor de la temperatura del tratamiento isoterma.

[Tabla 3]

Tabla 3

Clasificación	Tipo Acero	Composición química (unidades: % en masa, siendo el resto Fe e impurezas)															
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	B	Al sol.	N	V	O	Ca	Zr
Realización de la presente invención	AD	0,61	0,20	0,45	0,014	0,001	1,01	0,69	0,028	0,010	—	0,032	0,0037	0,10	0,002	—	—
	AE	0,65	0,18	0,45	0,010	0,001	1,01	0,73	0,016	0,010	—	0,035	0,0048	0,10	0,002	0,0019	—

## ES 2 690 085 T3

5 Los tubos de acero se evaluaron de una manera que es básicamente la misma que en el Ejemplo 1. Sin embargo, para los especímenes de la prueba de tracción, se extrajeron especímenes de tracción de tipo arco de los tubos de acero. La sección transversal de los especímenes de la prueba de tracción de tipo arco se conformaron como un arco, y la dirección longitudinal de los especímenes de la prueba de tracción de tipo arco era paralela a la dirección longitudinal de los tubos de acero.

En el espécimen de prueba de tracción en barra redonda para la evaluación de la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés), la dirección longitudinal era paralela a la dirección longitudinal de los tubos de acero y su tamaño era el mismo que en el Ejemplo 1.

El resultado de las pruebas de la evaluación se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4

Clasificación	Nº Prueba	Tipo Acero	C (% masa)	Normalización	Método enfriamiento	CR <sub>85</sub> (°C/s)	2837t <sup>-2</sup>	Tiempo paso punto Ms (s)	Temperatura . parada (°C)	Dureza (HRC)	Nº tamaño grano pre- Y	50C(%) + 26	Temperatura revenido (°C)	Tiempo revenido (min)	Ancho valor mitad (°)	Concentración elementos aleación en carburos (%)	Relación aspecto carburos	YS (MPa)	Prueba del SSC			Tamaño del tubo de acero		Grieta por templado
																			Baño a	Baño b	Baño c	Diámetro exterior (mm)	Espesor (mm)	
Ejemplos de la invención	73	AD	0,61	—	Continuo	60	7,34	10*	—	62,0	9,6	56,5	730	30	0,23	19,1	0,61	912	No agrietado	—	Agrietado	114,0	15,0	Agrietado
	74	AD	0,61	—	Continuo	4	7,34	150	—	61,5	9,5	56,5	730	30	0,22	18,6	0,62	901	No agrietado	—	Agrietado	114,0	15,0	No agrietado
	75	AD	0,61	—	Isotermo	—	—	—	250	60,5	9,6	56,5	725	30	0,25	19,2	0,65	905	No agrietado	—	Agrietado	114,0	15,0	No agrietado
	76	AD	0,61	Realizado	Continuo	4	7,34	150	—	61,5	11,5	56,5	730	30	0,26	19,0	0,62	910	No agrietado	—	No agrietado	114,0	15,0	No agrietado
	77	AD	0,61	Realizado	Isotermo	—	—	—	250	61,0	11,6	56,5	725	30	0,24	19,1	0,61	908	No agrietado	—	No agrietado	114,0	15,0	No agrietado
	78	AE	0,65	—	Continuo	4	8,76	150	—	62,0	9,6	58,5	730	30	0,25	19,0	0,65	910	No agrietado	—	Agrietado	244,5	13,8	No agrietado
	79	AE	0,65	Realizado	Continuo	4	8,81	150	—	61,5	11,3	58,5	730	30	0,24	18,6	0,61	912	No agrietado	—	No agrietado	244,5	13,8	No agrietado
	80	AE	0,65	—	Isotermo	—	—	—	250	61,0	9,5	58,5	715	30	0,30	18,9	0,58	905	No agrietado	—	Agrietado	216,7	50,0	No agrietado
	81	AE	0,65	Realizado	Isotermo	—	—	—	250	60,5	11,3	58,5	715	30	0,28	18,5	0,58	900	No agrietado	—	No agrietado	216,7	50,0	No agrietado
	82	AE	0,65	—	Isotermo	—	—	—	250	59,8	9,7	58,5	795	30	0,36	19,2	0,55	904	No agrietado	—	Agrietado	216,7	60,0	No agrietado
	83	AE	0,65	Realizado	Isotermo	—	—	—	250	59,9	11,5	58,5	705	30	0,35	19,1	0,54	908	No agrietado	—	No agrietado	216,7	60,0	No agrietado

En caso de llevar a cabo la etapa de templado por enfriamiento en continuo, la columna "CR<sub>8-5</sub>" en la Tabla 4 contiene las velocidades de enfriamiento CR<sub>8-5</sub> (°C/s). La columna "2837 t<sup>2,2</sup>" contiene valores del lado derecho de la Fórmula (2). "Agrietado" en la columna "Grieta por templado" indica que había una grieta por templado después del templado. "No agrietado" indica que no se encontró grieta por templado después del templado.

5 Para el número de prueba 73 en la Tabla 4, la carcasa hueca se sometió a enfriamiento por inmersión en agua y el tiempo de paso por el punto Ms es de 10 segundos. Por lo tanto, el tubo de acero sin soldadura para el número de prueba 73 exhibió grietas por templado extendidas a ambos extremos de la carcasa hueca. Para el número de prueba 73, se sometía revenido, y se evaluó el tubo de acero sin soldadura con las grietas por templado.

10 Los números de prueba del 74 al 83 satisfacían las composiciones químicas y las condiciones de fabricación estipuladas en el primer método de fabricación o en el segundo método de fabricación de la presente invención, y en caso de llevar a cabo el primer método de fabricación, cada una de las velocidades de enfriamiento CR<sub>8-5</sub> satisfacía la Fórmula (2). Por lo tanto, los tubos de acero sin soldadura después del templado no mostraron grietas por templado, y una buena resistencia al SSC (por sus siglas en inglés). Particularmente, los especímenes para los números de prueba 76, 77, 79, 81 y 83 que se normalizaron para ser refinados en su grano, no exhibieron SSC (por sus siglas en inglés) incluso en un baño  $\underline{c}$  más severo. El tubo de acero para el número de prueba 73 también exhibió una buena resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) aunque desarrolló una grieta por templado.

15 En la Tabla 4, los números de prueba del 73 a 83 exhibieron cada uno una concentración de los elemento de aleación en los carburos del 20,0 % o menos. Ventajosamente, se puede aumentar el contenido de C, y se pueden reducir los elementos de aleación tales como Cr y Mo, para reducir la concentración de los elementos de aleación en los carburos. Por otro lado, para lograr una temperatura de revenido alta, no es deseable reducir el Mo, lo que aumenta la temperatura de revenido. Por lo tanto, la reducción del Cr puede ser ventajosa para reducir la concentración de los elementos de aleación en los carburos.

20 Los tubos de acero para los números de prueba del 73 al 83 tenían una relación del aspecto de los carburos de 0,45 o más, y se logró la esferificación de los carburos. Ventajosamente, para la esferificación de los carburos, se puede reducir la concentración de los elementos de aleación en los carburos, como se describió anteriormente y, además, se puede aumentar la temperatura de revenido después del templado. Se descubrió que es preferible una temperatura de revenido de 700°C o superior para lograr una esferificación suficiente de los carburos.

25 Lo anterior es la descripción de la realización de la presente invención. La realización descrita anteriormente es solo un ejemplo típico para llevar a cabo la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limita a la realización descrita anteriormente, y la realización descrita anteriormente se puede cambiar o modificar según sea apropiado sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

30

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo con una composición química que consiste en, porcentaje en masa,
- C: de 0,56 a 1,00 %,
   
5 Si: de 0,05 a 0,50 %,
   
Mn: de 0,05 a 1,00 %,
   
P: como máximo 0,025 %,
   
S: como máximo 0,010 %,
   
Al: de 0,005 % a 0,100 %,
   
10 Mo: de 0,40 a 1,00 %,
   
V: de 0,07 a 0,30 %,
   
O: como máximo 0,010 %,
   
N: como máximo 0,0300 %, y
- 15 Opcionalmente uno o más seleccionado del grupo que consisten en Cr: como máximo 2,00 %, Nb: como máximo 0,100 %, Ti: como máximo 0,100 %, Zr: como máximo 0,100 %, Ca: como máximo 0,0100 %, y B: como máximo 0,0030 %,
   
siendo el resto Fe e impurezas,
   
en donde el límite de fluencia del mismo es al menos 862 MPa;
   
20 el ancho del valor mitad de un plano cristalino [211] obtenido por difracción de rayos X es como máximo 0,50°; y la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más.
- 2.- El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la reivindicación 1, en donde la composición química contiene Cr: 0,5 a 2,00 %.
- 3.- El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición química contiene:
- 25 uno o más seleccionados de un grupo que consiste en
   
Nb: 0,002 o más y 0,100 % o menos,
   
Ti: 0,002 o más y 0,100 % o menos, y
   
Zr: 0,002 o más y 0,100 % o menos.
- 30 4.- El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición química contiene Ca: de 0,0003 a 0,0100 %.
- 5.- El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición química contiene B: de 0,0003 a 0,0300 %.
- 35 6.- El acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo tiene un porcentaje de austenita retenida de menos del 5 %.
- 7.- Un producto tubular para pozos de petróleo producido a partir del acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene un diámetro exterior de 100 a 450 mm y un espesor de pared de 5 a 100 mm.
- 40 8.- Un método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo, que comprende las etapas de:
- trabajar en caliente una palanquilla para producir un material de acero, teniendo la palanquilla una composición química que consiste en, porcentaje en masa, C: de 0,56 a 1,00 %, Si: de 0,05 a 0,50 %, Mn: de 0,05 a 1,00 %, P: como máximo 0,025 %, S: como máximo 0,010 %, Al: de 0,005 % a 0,100 %, Mo: de 0,40 a 1,00 %, V: de 0,07 a 0,30 %, O: como máximo 0,010 % y N: como máximo 0,0300 %, y opcionalmente uno o más seleccionado del grupo
   
45 que consiste en Cr: como máximo 2,00 %, Nb: como máximo 0,100 %, Ti: como máximo 0,100 %, Zr: como máximo

## ES 2 690 085 T3

0,100 %, Ca: como máximo 0,0100 %, y B: como máximo 0,0030 %, siendo el resto Fe e impurezas; y

una de las siguientes etapas a) o b):

5 a) Templar el material de acero por un tratamiento de refrigeración en continuo a una velocidad de enfriamiento tal que el período de tiempo durante el cual la temperatura del material disminuye desde la temperatura de templado hasta la temperatura de inicio de la transformación de la martensita es de 100 a 600 segundos; y

revenir, a una temperatura de 650 a 735°C, el material de acero que se había templado de tal modo que la relación del aspecto de los carburos es 0,45 o más.

10 b) Someter el material de acero a un tratamiento de templado que incluye un tratamiento isoterma; y revenir, a una temperatura de 650 a 735°C, el material de acero que se había templado de tal modo que la relación del aspecto de los carburos es de 0,45 o más, en donde

la etapa de someter el material de acero a un tratamiento de templado que incluye un tratamiento isoterma comprende:

una etapa de enfriamiento inicial del material de acero desde la temperatura de templado a una temperatura que excede de 100°C y no es mayor de 300°C a una velocidad de enfriamiento de 0,7 °C/s o más;

15 una etapa de tratamiento isoterma de mantener el material de acero que ha sido sometido a la etapa de calentamiento inicial en el intervalo de temperatura de que excede de 100°C y no es superior a 300°C; y

una etapa de enfriamiento final de enfriar el material de acero que ha sido sometido a la etapa de tratamiento isoterma.

20 9.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la reivindicación 8, que además comprende la etapa de someter el material de acero a un tratamiento de normalización después del trabajo en caliente y antes del templado.

10.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según la reivindicación 8 o 9, en donde

la composición química contiene Cr: de 0,50 a 2,00 %.

25 11.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en donde

la composición química contiene uno o más seleccionado de un grupo que consiste en Nb: de 0,002 a 0,100 %, Ti: de 0,002 a 0,100 %, y Zr: de 0,002 a 0,100 %.

30 12.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde

la composición química contiene Ca: de 0,0003 a 0,0100 %.

13.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde

la composición química contiene B: de 0,0003 a 0,0030 %.

35 14.- El método para producir un acero de baja aleación para productos tubulares para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en donde

el material de acero es una carcasa hueca, y

el método produce un tubo de acero sin soldadura con un diámetro exterior de 100 a 450 mm y un espesor de pared de 5 a 100 mm.

40

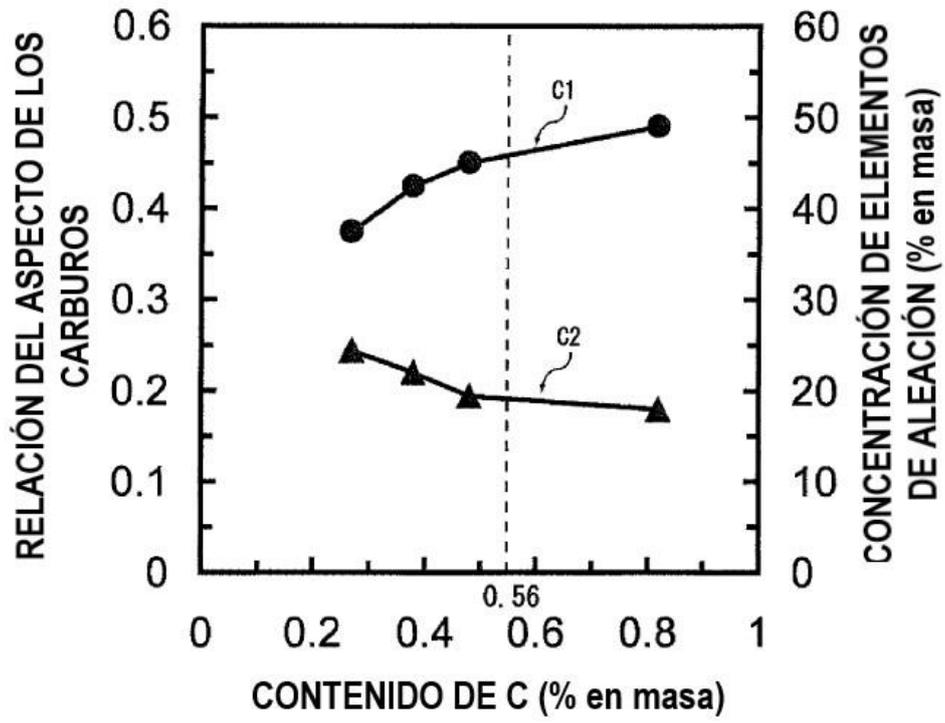


Figura 1

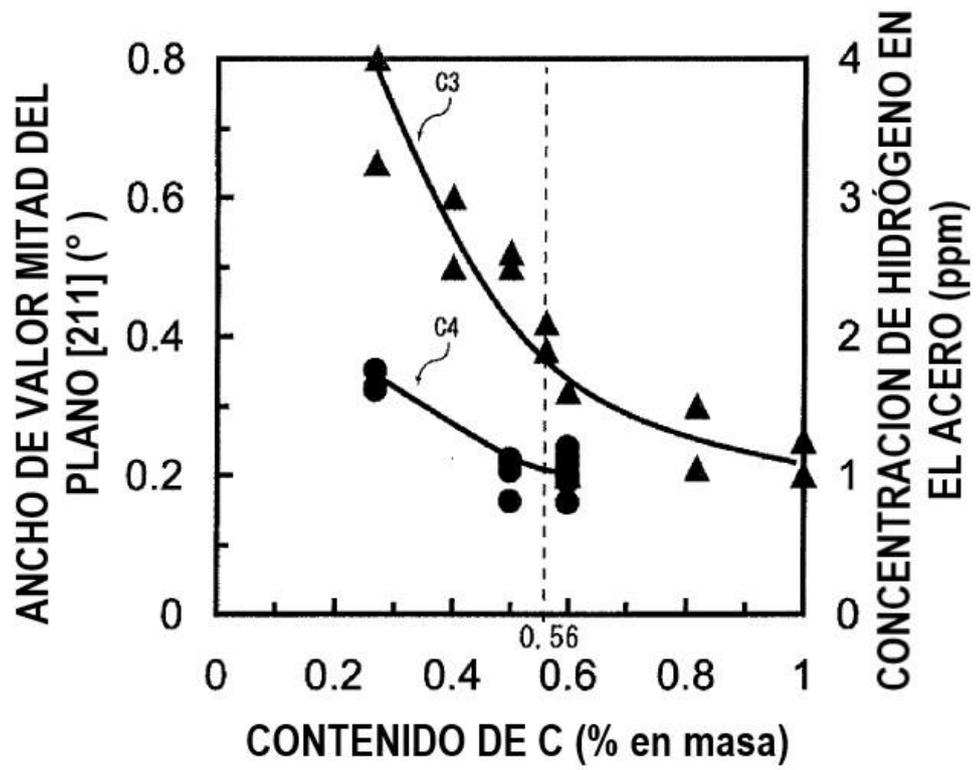


Figura 2

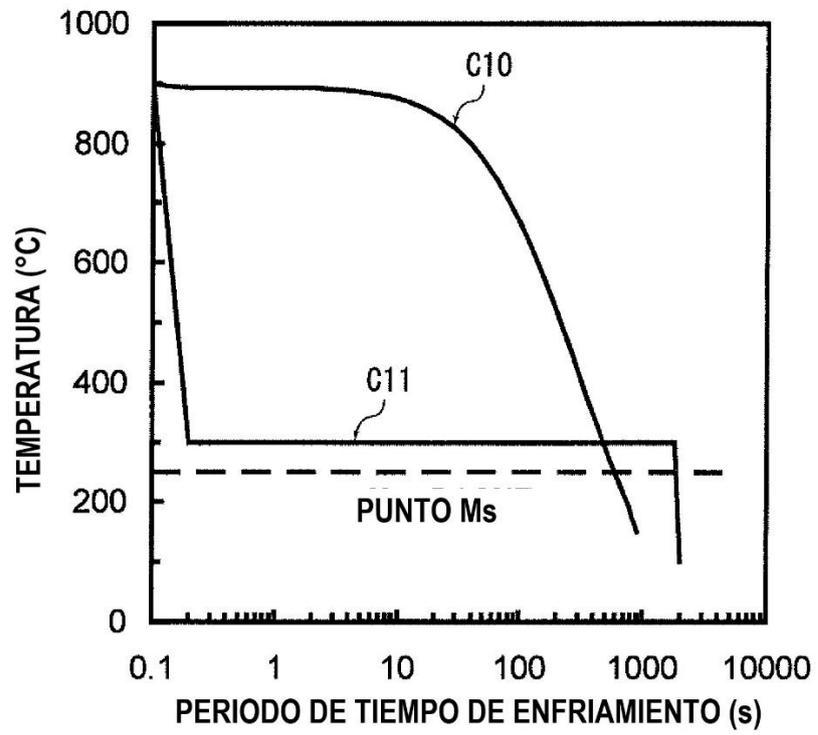


Figura 3

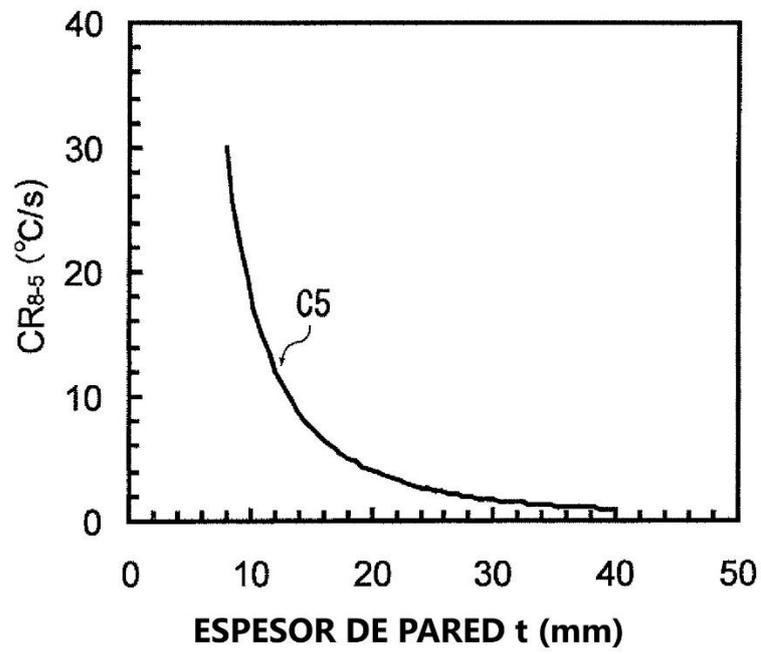


Figura 4