

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 690 121**

⑮ Int. Cl.:

C21D 8/10	(2006.01)	C22C 38/22	(2006.01)
C21D 9/08	(2006.01)	C22C 38/24	(2006.01)
C21D 1/20	(2006.01)	C22C 38/26	(2006.01)
C21D 1/25	(2006.01)	C22C 38/28	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/12	(2006.01)		
C22C 38/14	(2006.01)		

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2013 PCT/JP2013/066585**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13191131**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2013 E 13806344 (1)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2865775**

⑮ Título: **Acero para tubo de pozo de petróleo, tubo de pozo de petróleo, y método para producir el mismo**

⑩ Prioridad:

20.06.2012 JP 2012138650

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2018

⑮ Titular/es:

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

⑮ Inventor/es:

**OMURA TOMOHIKO;
ARAI YUJI;
KAWANO KAORI;
SAKAMOTO AKIHIRO;
OKAMURA KAZUO;
YAMAMOTO KENJI;
KONDO KEIICHI;
NAGAHASHI KOJI y
SEO MASANAO**

⑮ Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 121 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 para tubo de pozo de petróleo, tubo de pozo de petróleo, y método para producir el mismo

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a un acero para artículos tubulares para campos petrolíferos (OCTG, por sus siglas en inglés), y a un método para producirlo. En particular, la presente invención se refiere a un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, que se usa para artículos tubulares para campos petrolíferos tales como tubos de entubación, de producción, y similares para un pozo de petróleo y un pozo de gas, y a un método de producción del mismo.

Antecedentes de la técnica

10 A los artículos tubulares para campos petrolíferos, se les exige cada vez mayor resistencia debido a la profundización cada vez mayor de los pozos, tales como los pozos de petróleo y los pozos de gas (en lo sucesivo, referidos colectivamente simplemente como un "pozo de petróleo"). Convencionalmente, se han usado ampliamente artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 80 ksi (límite de fluencia de 80 a 95 ksi, es decir, de 551 a 654 MPa) o de grado 95 ksi (límite de fluencia de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa). Sin embargo, en los últimos años, se 15 está comenzando a usar artículos tubulares para campos petrolíferos de 110 ksi (límite de fluencia de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa).

Además, la mayoría de los pozos profundos, que se desarrollan en los últimos años, contienen sulfuro de hidrógeno que es corrosivo. Por lo tanto, es necesario que los artículos tubulares para campos petrolíferos tengan no sólo alta resistencia sino también resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro (en lo sucesivo, denominada resistencia 20 al SSC, por sus siglas en inglés).

25 Los métodos en los que se purifica el acero o se refina una estructura de acero se conocen como plan de mejora para la resistencia al SSC (por sus siglas en inglés) de los productos tubulares convencionales para pozos de petróleo de grado 95 ksi a grado 110 ksi. Por ejemplo, el Documento de Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación S62-253720 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC reduciendo elementos de impurezas tales como Mn, P, y similares. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación S59-232220 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC llevando a cabo dos veces un tratamiento de temple para refinar los granos cristalinos.

30 En respuesta a la demanda de una alta resistencia de los artículos tubulares para campos petrolíferos, en los últimos años se ha sugerido acero para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 125 ksi (límite de fluencia de 862 a 965 MPa). Sin embargo, tiende a ocurrir agrietamiento bajo tensión por sulfuro (SSC, por sus siglas en inglés) al aumentar la resistencia. Por lo tanto, con respecto al acero para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 125 ksi o superior, se requiere una mejora adicional en la resistencia al SSC en comparación con el acero convencional para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 95 ksi o de grado 110 ksi.

35 La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H6-322478, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H8-311551, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H11-335731, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-178682, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-256783, Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-297344, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-119798, la Solicitud 40 de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2005-350754, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2006-265657, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-313919, y la Publicación Internacional PCT de Número 2007/007678 sugieren planes de mejora para la resistencia al SSC del acero de alta resistencia para artículos tubulares para campos petrolíferos.

45 La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H6-322478 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) de materiales de acero de grado 125 ksi refinando la estructura de acero a través de un tratamiento térmico de calentamiento por inducción. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H8-311551 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) de tubos de acero de grado 110 ksi a grado 140 ksi en un caso de aumentar la templabilidad usando un método de templado directo y aumentando la temperatura de revenido. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H11-335731 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero de baja aleación de grado 110 ksi a grado 140 ksi a través de un ajuste a un componente de aleación óptimo. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-178682, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-256783, y la 50 Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-297344, sugieren un método para mejorar la resistencia al SSC de un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 110 ksi a grado 140 ksi controlando la morfología de los carburos. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-119798 sugiere un método para retardar un tiempo de aparición del 55

SSC (por sus siglas del inglés) de materiales de acero de grado 110 ksi a grado 125 ksi permitiendo que precipiten de manera suficiente carburos de V finos. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2005-350754 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) de artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 125 ksi o superior controlando la densidad de las dislocaciones y un coeficiente de difusión de hidrógeno a los valores deseados. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2006-265657 sugiere un método para mejorar la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 125 ksi o superior permitiendo que se contenga una gran cantidad de C, deteniendo la refrigeración por agua de 400 a 600°C durante el enfriamiento con agua, y llevando a cabo un tratamiento térmico de transformación isotérmica (tratamiento de templado austenítico en salmuera) de 400 a 600°C para formar una estructura de fase única de bainita. La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000-313919 y la Publicación Internacional PCT de Número 2007/007678 describe un método para mejorar la resistencia al SSC de tubos de acero aumentando el contenido de Mo en comparación con artículos tubulares para campos petrolíferos convencionales.

La Solicitud de Patente Europea EP 2824198 A1 describe un método de producción de material de acero de alta resistencia con buena resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos US 2009/285713 A1 describe un método de producción de un acero de baja aleación para ambientes de gas hidrógeno a alta presión. La Publicación Internacional PCT de Número 2011/111872 describe un método de producción para un material de acero de alta resistencia que se usa por ejemplo para alambrones, barras de acero PC.

20 Documentos de la técnica relacionada

Documentos de patente

[Documento de patente 1] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación S62-253720

[Documento de patente 2] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación S59-232220

[Documento de patente 3] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H6- 322478

25 [Documento de patente 4] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H8-311551

[Documento de patente 5] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación H11-335731

[Documento de patente 6] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000 - 178682

30 [Documento de patente 7] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000- 256783

[Documento de patente 8] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000- 297344

[Documento de patente 9] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000- 119798

35 [Documento de patente 10] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2005- 350754

[Documento de patente 11] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2006- 265657

40 [Documento de patente 12] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2000- 313919

[Documento de Patente 13] Publicación Internacional PCT de Número 2007/007678

[Documento de Patente 14] Solicitud de Patente Europea EP 2824198 A1

[Documento de Patente 15] Solicitud de Patente de los Estados Unidos US 2009/285713 A1

[Documento de Patente 16] Publicación Internacional PCT de Número 2011/111872

45 Descripción de la invención

Problemas técnicos planteados

Como se describió anteriormente, en los últimos años, se ha requerido una mejora adicional en la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) de un acero para artículos tubulares para campos petrolíferos de grado 110 ksi (límite de

fluencia 758 MPa o más) o de grado 125 ksi o superior (límite de fluencia 862 MPa o más). Esto se debe a que los pozos de petróleo y los pozos de gas actualmente en uso contienen una gran cantidad de sulfuro de hidrógeno. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2005-350754 y la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2006-265657 describen un acero para artículos tubulares para campos petrolíferos que tiene un límite de fluencia de grado 125 ksi y que es excelente en resistencia al SSC. Sin embargo, todos los baños de prueba usados para una prueba de evaluación de la resistencia al SSC son baños de prueba en los que se satura con sulfuro de hidrógeno a 0,1 atm. Por lo tanto, en un acero de alta resistencia para artículos tubulares para campos petrolíferos se requiere la excelente resistencia al SSC incluso en un baño de prueba en el que se satura con sulfuro de hidrógeno a alta presión adicional.

5 Además, los artículos tubulares para campos petrolíferos convencionales que tienen un límite de fluencia de grado 110 ksi o superior no son adecuados para su uso en tubos de producción. Los artículos tubulares para campos petrolíferos con un límite de fluencia de grado 95 ksi o inferior se usan en tubos de entubación y en tubos de producción. Sin embargo, en los artículos tubulares para campos petrolíferos con un límite de fluencia de 110 ksi o superior, se reduce la resistencia al SSC en un caso donde se aplica una muesca (valor del factor de intensidad de 10 tensión, K_{ISSC} , en un ambiente de sulfuro de hidrógeno). Por lo tanto, en un caso donde se usan artículos tubulares 15 para campos petrolíferos convencionales de grado 110 ksi o superior como los tubos de producción que están 20 directamente expuestos a un fluido de producción, el SSC puede ocurrir a partir de un defecto latente o a partir de la corrosión por picadura latente como punto de partida. Por consiguiente, con respecto al acero para los artículos tubulares para campos petrolíferos con una resistencia de grado 110 ksi o superior, es preferible que el valor de K_{ISSC} sea alto para ser aplicable a los tubos de producción.

25 La presente invención es proporcionar acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos excelentes en resistencia al SSC. Específicamente, la presente invención es proporcionar el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, que tiene el límite de fluencia (tensión de prueba del 0,2 %) de grado 110 ksi o superior (758 MPa o más) o de grado 125 ksi o superior (862 MPa o más), y que es excelente en la resistencia al SSC al contener la resistencia al SSC en el ambiente de sulfuro de hidrógeno a alta presión, la resistencia al SSC en el caso donde se aplica la muesca, y similares.

Solución a los problemas

Un aspecto de la presente descripción emplea lo siguiente.

30 (1) Un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según un aspecto de la invención incluye, como una composición química, en % en masa, C: más del 0,35 % al 1,00 %, Si: del 0,05 % al 0,5 %, Mn: del 0,05 % al 1,0 %, Al: del 0,005 % al 0,10 %, Mo: más del 1,0 % al 10 %, P: el 0,025 % o menos, S: el 0,010 % o menos, 35 O: el 0,01 % o menos, N: el 0,03 % o menos, Cr: del 0 % al 2,0 %, V: del 0 % al 0,30 %, Nb: del 0 % al 0,1 %, Ti: del 0 % al 0,1 %, Zr: del 0 % al 0,1 %, Ca: del 0 % al 0,01 %, B: del 0 % al 0,003 %, y un resto que consiste en Fe e 40 impurezas, en donde, cuando un ancho total a la mitad del máximo de un plano cristalino correspondiente a un plano cristalino (211) de una fase α , que se obtiene por difracción de rayos X, es un HW en unidad de $^{\circ}$, el ancho total al HW de mitad del máximo y un contenido de carbono expresado en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 1, el contenido de carbono y un contenido de molibdeno expresado en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 2, un número de carburos M_2C con una estructura cristalina hexagonal y con un diámetro de círculo equivalente de 1 nm o más es 5 unidades o más por una micra cuadrada, y 45 un límite de fluencia es 758 MPa o más.

$$HW \times C^{1/2} 0,38 \quad (\text{Expresión 1})$$

$$C \times Mo 0,6 \quad (\text{Expresión 2})$$

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según el aspecto de la descripción tiene una excelente resistencia al SSC.

45 (2) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según (1), el acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, Cr: del 0,1 % al 2,0 %.

(3) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según (1) o (2), el acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, V: del 0,05 % al 0,30 %.

50 (4) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según uno cualquiera de (1) a (3), el acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, al menos uno de Nb: del 0,002 % al 0,1 %, Ti: del 0,002 % al 0,1 %, y Zr: del 0,002 % al 0,1 %.

(5) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según uno cualquiera de (1) a (4), el acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, Ca: del 0,0003 % al 0,01 %.

55 (6) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según uno cualquiera de (1) a (5), el acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, B: del 0,0003 % al 0,003 %.

(7) Un método de producción de un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según un aspecto de la descripción incluye: un proceso de trabajo en caliente de trabajo en caliente de una pieza de acero, que incluye como una composición química en % en masa C: de más del 0,35 % al 1,00 %, Si: del 0,05 % al 0,5 %, Mn: del 0,05 % al 1,0 %, Al: del 0,005 % al 0,10 %, Mo: de más del 1,0 % al 10 %, P: el 0,025 % o menos, S: el 0,010 % o menos, O: el 0,01 % o menos, N: el 0,03 % o menos, Cr: del 0 % al 2,0 %, V: del 0 % al 0,30 %, Nb: del 0 % al 0,1 %, Ti: del 0 % al 0,1 %, Zr: del 0 % al 0,1 %, Ca: del 0 % al 0,01 %, B: del 0 % al 0,003 %, y un resto que consiste en Fe e impurezas y en el que un contenido de carbono y un contenido de molibdeno expresados en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 2, para obtener un material de acero; un proceso de templado para templar el material de acero después del proceso de trabajo en caliente; y un proceso de revenido para revenir el material de acero después del proceso de templado en un intervalo de temperatura de 680°C a un punto A_{C1} .

$$C \times Mo \geq 0,6 \quad (\text{Expresión 2})$$

(8) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según (7), en el proceso de templado, el material de acero después del proceso de trabajo en caliente puede ser templado por un enfriamiento en continuo bajo una condición donde un tiempo tomado desde una temperatura de inicio del templado hasta una temperatura de inicio de la transformación de la martensita es de 100 segundos a 600 segundos.

(9) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según (7), en el proceso de templado, como un primer tratamiento de enfriamiento, el material de acero después del proceso de trabajo en caliente se puede enfriar bajo una condición donde una velocidad de enfriamiento desde una temperatura de inicio del templado a un intervalo de temperatura de más de un punto Ms a 300°C es 0,7 °C/s o más, como un tratamiento isotérmico, el material de acero después del primer tratamiento de enfriamiento se puede mantener bajo una condición en el intervalo de temperatura de más del punto Ms a 300°C, y como un segundo tratamiento de enfriamiento, el material de acero se puede enfriar después del tratamiento isotérmico.

(10) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (9), en el proceso de templado, cuando una dureza Rockwell en la escala C a una porción central del espesor del material de acero después del proceso de templado y antes del proceso de revenido es un HRC, el material de acero se puede templar bajo una condición donde la dureza Rockwell HRC satisface la siguiente Expresión 3.

$$HRC \geq 50 \times C + 26 \quad (\text{Expresión 3})$$

(11) El método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (10) puede incluir además un proceso de normalización para normalizar el material de acero después del proceso de trabajo en caliente y antes del proceso de templado.

(12) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (11), la pieza de acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, Cr: del 0,1 % al 2,0 %.

(13) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (12), la pieza de acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, V: del 0,05 % al 0,30 %.

(14) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (13), la pieza de acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, al menos uno de Nb: del 0,002 % al 0,1 %, Ti: del 0,002 % al 0,1 %, y Zr: del 0,002 % al 0,1 %.

(15) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (14), la pieza de acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, Ca: del 0,0003 % al 0,01 %.

(16) En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una cualquiera de (7) a (15), la pieza de acero puede incluir, como la composición química, en % en masa, B: del 0,0003 % al 0,003 %.

Efectos ventajosos de la descripción

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según el aspecto de la descripción tiene una excelente resistencia al SSC.

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos producidos por el aspecto de la descripción tiene una excelente resistencia al SSC.

Especificamente, es posible proporcionar el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, que tiene el límite de fluencia (tensión de prueba del 0,2 %) de grado 110 ksi o superior (758 MPa o más) o de grado 125 ksi o superior (862 MPa o más), y que es excelente en la resistencia al SSC que contiene la resistencia al SSC

en el ambiente de sulfuro de hidrógeno a alta presión, la resistencia al SSC en el caso donde se aplica la muesca, y similares.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A es una micrografía de un microscopio electrónico de transmisión de carburos M₂C hexagonales que están contenidos en un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una realización de la presente descripción.

La Figura 1B es un patrón de difracción de electrones y una vista que ilustra un resultado de identificación de los carburos M₂C hexagonales que están contenidos en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización.

La Figura 2 es un patrón de difracción de rayos X de carburos que son residuos de una extracción electrolítica del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización.

La Figura 3 es una vista que explica un proceso de templado en un método de producción de un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una realización de la presente descripción y una vista que ilustra un proceso de templado que incluye un tratamiento de enfriamiento en continuo y un proceso de templado que incluye un tratamiento isotérmico.

La Figura 4 es una vista que ilustra una relación entre un espesor *t* (mm) de un tubo de acero y una velocidad de enfriamiento CR₈₋₅ (°C/s) con el fin de suprimir la grieta por templado durante el templado en el tratamiento de enfriamiento en continuo.

Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo, se describirá con detalle una realización preferible de la invención con referencia a los dibujos. En los dibujos, se dará el mismo signo de referencia a las partes iguales o correspondientes en los dibujos, y en la presente invención se omitirá su descripción. El % relacionado con un elemento de una composición química representa el % en masa.

Los presentes inventores han hecho un examen e investigación con respecto a la resistencia frente al SSC (por sus siglas del inglés) de un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, y han obtenido los siguientes hallazgos.

(A) Cuando se forman carburos M₂C hexagonales en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, aumenta la resistencia al SSC. En la presente invención, los carburos M₂C hexagonales representan carburos M₂C con una estructura cristalina hexagonal. El "M" de M₂C representa Mo, o Mo y V.

El Mo y el C promueven la formación de los carburos M₂C hexagonales que son carburos finos. La Figura 1A muestra una micrografía de microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización de la invención. Los carburos M₂C hexagonales son los carburos finos con forma de placa, y su tamaño de grano es aproximadamente de 1 nm a 50 nm en un diámetro de círculo equivalente. Los carburos M₂C hexagonales son diferentes de los carburos M₂C con una estructura cristalina cúbica. Los carburos M₂C hexagonales tienen forma de placa, y en consecuencia tienden a atrapar hidrógeno difusivo. Parece que los carburos M₂C hexagonales atrapan fuertemente el hidrógeno y el hidrógeno atrapado se vuelve inactivo, por lo que se suprime la aparición de la SSC. Además, los carburos M₂C hexagonales son finos y, por consiguiente, apenas actúan como punto de partida de la SSC. Por consiguiente, los carburos M₂C hexagonales contribuyen a una mejora de la resistencia al SSC. Los carburos M₂C hexagonales se pueden identificar por observación con microscopio electrónico y difracción de haz de electrones, tal como se describe más adelante. Además, con respecto a la presencia de los carburos M₂C hexagonales, la presencia en sí misma también se puede confirmar por difracción de rayos X de un residuo electrolítico extraído como se describe más adelante.

Cuando están presentes cinco unidades o más de los carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano (diámetro de círculo equivalente) de 1 nm o más en una micra cuadrada (μm²), aumenta la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos. Además, existe una posibilidad de que puedan estar presentes los carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano de menos de 1 nm. Sin embargo, la identificación de los carburos M₂C hexagonales de menos de 1 nm por el microscopio electrónico y la difracción de haz de electrones es técnicamente difícil. Por lo tanto, en la invención, se proporciona el número de carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más por unidad de área.

(B) El contenido de Mo debe ser más del 1 % y 10 % o menos. En el caso, no solo se promueve la formación de los carburos M₂C hexagonales descritos anteriormente, sino que también se suprime la penetración del hidrógeno en el acero bajo un ambiente de sulfuro de hidrógeno. Específicamente, el sulfuro de Fe que es un producto de corrosión se forma sobre una superficie del acero bajo el ambiente de sulfuro de hidrógeno. El Mo se concentra en el sulfuro de Fe, y aumenta un comportamiento protector del sulfuro de Fe de la superficie del acero. Por consiguiente, se suprime la penetración del hidrógeno en el acero bajo el ambiente de sulfuro de hidrógeno, y en consecuencia aumenta la

resistencia al SSC.

(C) En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, se forman adicionalmente diversos carburos, además de los carburos M_2C hexagonales durante el templado y el revenido. Entre los carburos, los carburos M_3C y los carburos $M_{23}C_6$ que se forman principalmente en los límites de grano o las interfaces de malla de la estructura de martensita en la invención se definen como "carburos del límite de grano". En la presente invención, el "M" de los carburos M_3C y de los carburos $M_{23}C_6$ representan Fe, Cr, o Mo.

5 Los carburos del límite de grano son mucho más grandes que los carburos M_2C hexagonales y tienen un tamaño de varios 100 nm. Dado que los carburos del límite de grano son grandes, cuando la forma de los carburos del límite de grano es plana, tiende a ocurrir el agrietamiento bajo tensión por sulfuro (SSC, por sus siglas en inglés) en los carburos del límite de grano como punto de partida. Por otro lado, cuando la forma de los carburos del límite de grano tiende a ser esférica, es difícil que ocurra el SSC en los carburos del límite de grano, y en consecuencia se mejora la resistencia al SSC. Por consiguiente, para mejorar la resistencia al SSC, es preferible esferificar los carburos del límite de grano.

10 15 Los carburos del límite de grano se pueden esferificar en cierta medida por un aumento en una temperatura de revenido. Sin embargo, la esferificación de los carburos del límite de grano por el aumento en la temperatura de revenido tiene un límite. Por lo tanto, es preferible esferificar adicionalmente los carburos del límite de grano por un método diferente al aumento en la temperatura de revenido.

20 25 Cuando se incrementa la cantidad de C, específicamente, cuando la cantidad de C se incrementa para que sea más del 0,35 %, se pueden esferificar adicionalmente los carburos del límite de grano en el acero. Por consiguiente, la resistencia al SSC aumenta aún más. La razón por la que los carburos del límite de grano se esferifican cuando se aumenta la cantidad de C se supone que es la siguiente. Cuando aumenta la cantidad de C, aumenta el total de los carburos del límite de grano. Por consiguiente, disminuye la concentración de Cr y Mo en cada uno de los carburos del límite de grano, y en consecuencia se esferifican los carburos del límite de grano.

30 35 (D) Cuando la densidad de las dislocaciones en el acero es alta, disminuye la resistencia al SSC. Esto se debe a que la dislocación actúa como un sitio trampa para el hidrógeno. Parece que la dislocación atrapa débilmente al hidrógeno por el efecto Cottrel y el hidrógeno atrapado es capaz de difundirse una vez más, de modo que ocurre la fragilidad por hidrógeno al difundirse hacia la punta de una grieta por el agrietamiento bajo tensión por sulfuro (SSC, por sus siglas en inglés). En otras palabras, cuando están contenidos los carburos M_2C hexagonales y la densidad de las dislocaciones es baja, el hidrógeno en el acero se atrapa de forma preferencial y fuerte en los carburos M_2C hexagonales. Como resultado, se mejora la resistencia al SSC. Por consiguiente, es preferible que la densidad de las dislocaciones sea baja.

40 45 Un ancho total a la mitad del máximo de un plano cristalino en la difracción de rayos X se ve afectado por la densidad de las dislocaciones. Específicamente, el ancho total a la mitad del máximo se amplía con un aumento en la densidad de las dislocaciones. Por consiguiente, en la descripción, el ancho total a la mitad del máximo HW^(°) de un pico de difracción del plano cristalino (211), que se obtiene por difracción de rayos X, se considera como un parámetro que indica la tensión de la red. La tensión de la red aumenta con el aumento de la densidad de las dislocaciones. En un caso donde la cantidad de C es más del 0,35 % y la cantidad de Mo es más del 1 %, cuando el ancho total a la mitad del máximo HW satisface una Expresión 1, la densidad de las dislocaciones en el acero es suficientemente baja, y se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

$$HW \times C^{1/2} \leq 0,38 \quad (\text{Expresión 1})$$

50 55 40 En la presente invención, la cantidad de carbono (% en masa) se sustituye por C en la Expresión 1.

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye principalmente, como una estructura metalográfica, martensita revenida y bainita revenida. Sin embargo, dado que la martensita, la bainita, y la ferrita se corresponden con una estructura cristalina del tipo BCC (por sus siglas en inglés) (Cúbica Centrada en Cuerpo) o con una estructura que la incluye, es difícil distinguir la martensita, la bainita, y la ferrita por el método de difracción de rayos X. En la descripción, la martensita, la bainita, y la ferrita se consideran como fase α . Por consiguiente, el ancho total a la mitad del máximo HW del pico de difracción del plano cristalino (211) representa un ancho total a la mitad del máximo de un plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211) de la fase α .

Como se describió anteriormente, en un intervalo de composición química que se especifica en la realización, cuando cinco unidades o más de los carburos M_2C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más precipitan en una micra cuadrada (μm^2), y el ancho total a la mitad del máximo HW satisface la Expresión 1, se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

Los presentes inventores han llevado a cabo la invención basándose en los hallazgos descritos anteriormente. En lo sucesivo, se describirá el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización.

[Composición química]

55 55 55 El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización tiene la siguiente

5 composición química. En lo sucesivo, "%" de la cantidad de elementos respectivos como se describe a continuación expresa "% en masa". Además, el intervalo de limitación de los elementos respectivos como se describe a continuación incluye un límite inferior y un límite superior del mismo. Sin embargo, el intervalo de limitación en el que el límite inferior se muestra como "más de" no incluye el límite inferior, y el intervalo de limitación en el que el límite superior se muestra como "menos de" no incluye el límite superior.

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye, como elementos de base, C, Si, Mn, Al, y Mo.

C: de más del 0,35 % al 1,00 %

10 En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, la cantidad de carbono (C) es más que la del acero de baja aleación convencional para artículos tubulares para campos petrolíferos. Cuando se contiene una gran cantidad de C, se promueve la esferificación de los carburos del límite del grano y, Por consiguiente, se mejora la resistencia al SSC del acero. Por otro lado, cuando el C está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, la cantidad de C debe ser más del 0,35 %, y del 1,00 % o menos. El límite inferior de la cantidad de C es preferiblemente el 0,45 %, más preferiblemente el 0,51 %, y aún más preferiblemente el 0,56 %. El límite superior de la cantidad de C es menos del 1,00 %, más preferiblemente 0,80 %, y aún más preferiblemente 0,70 %.

15 Si: del 0,05 % al 0,5 %

20 El silicio (Si) desoxida el acero. Por otro lado, cuando el Si está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, la cantidad de Si es del 0,05 % al 0,5 %. El límite inferior de la cantidad de Si es preferiblemente más del 0,05 %, más preferiblemente 0,1 %, y aún más preferiblemente 0,13 %. El límite superior de la cantidad de Si es preferiblemente menos del 0,5 %, más preferiblemente 0,40 %, y aún más preferiblemente 0,30 %.

Mn: del 0,05 % al 1,0 %

25 El manganeso (Mn) aumenta la templabilidad del acero. Por otro lado, cuando el Mn está contenido en exceso, el manganeso se segregá en los límites del grano junto con elementos impureza tales como fósforo (P), azufre (S), y similares. Como resultado, disminuye la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero. Por consiguiente, la cantidad de Mn debe ser del 0,05 % al 1,0 %. El límite inferior de la cantidad de Mn es preferiblemente más del 0,05 %, más preferiblemente 0,10 %, y aún más preferiblemente 0,35 %. El límite superior de la cantidad de Mn es preferiblemente menor del 1,0 %, más preferiblemente 0,70 %, más preferiblemente 0,65 %, y aún más preferiblemente 0,50 %.

30 Al: del 0,005 % al 0,10 %

35 El aluminio (Al) desoxida el acero. Por otro lado, cuando Al está contenido en exceso, se satura el efecto y aumentan las inclusiones. Por consiguiente, la cantidad de Al debe ser del 0,005 % al 0,10 %. El límite inferior de la cantidad de Al es preferiblemente más del 0,005 %, más preferiblemente 0,010 %, y aún más preferiblemente 0,020 %. El límite superior de la cantidad de Al es preferiblemente menos del 0,10 %, más preferiblemente 0,06 %, y aún más preferiblemente 0,05 %. En la realización, la cantidad de "Al" representa "Al soluble en ácido", es decir, la cantidad de "Al sol".

Mo: de más del 1,0 % al 10 %

40 El molibdeno (Mo) aumenta la templabilidad, y aumenta una fracción de martensita en una estructura. Por consiguiente, el Mo aumenta la resistencia del acero. Además, el Mo se concentra en el sulfuro de Fe (producto de corrosión) que se forma en la superficie del acero bajo el ambiente de sulfuro de hidrógeno, y aumenta el comportamiento protector del sulfuro de Fe de la superficie del acero. Por consiguiente, se suprime la penetración del hidrógeno en el acero, y en consecuencia aumenta la resistencia al SSC del acero. Además, el Mo forma los carburos Mo₂C hexagonales que son los carburos finos. Los carburos Mo₂C hexagonales fijan (atrapan) fuertemente el hidrógeno difusivo, y en consecuencia se suprime la aparición del SSC (por sus siglas del inglés) debido al hidrógeno. 45 Por otro lado, cuando el Mo está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, la cantidad de Mo debe ser más del 1,0 %, y del 10 % o menos. El límite inferior de la cantidad de Mo es preferiblemente el 1,20 %, más preferiblemente 1,30 %, y aún más preferiblemente 1,55 %. El límite superior de la cantidad de Mo es preferiblemente menos del 10 %, más preferiblemente 4,0 %, y aún más preferiblemente 3,0 %.

50 El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye impurezas. En la presente invención, las "impurezas" representan elementos que se contaminan durante la producción industrial del acero a partir de los minerales y de los desechos que se usan como materia prima del acero, o a partir del medio de un proceso de producción. Entre las impurezas, es preferible que P, S, O, y N estén limitados a lo siguiente con el fin de obtener de una forma suficiente los efectos mencionados anteriormente. Además, dado que es preferible que la cantidad de impurezas respectivas sea baja, no es necesario limitar un límite inferior, y el límite inferior de las impurezas respectivas puede ser el 0 %.

P: el 0,025 % o menos

El fósforo (P) es una impureza. El P se segregó en los límites de grano y disminuye la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de P sea pequeña. Por consiguiente, la cantidad de P debe ser del 0,025 % o menos. La cantidad de P es preferiblemente menor del 0,025 %, más preferiblemente 0,020 % o menos, y aún más preferiblemente 0,015 % o menos.

S: el 0,010 % o menos

El azufre (S) es una impureza común con el P. El S se segregó en los límites de grano, y disminuye la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de S sea pequeña. Por consiguiente, la cantidad de S debe ser del 0,010 % o menos. La cantidad de S es preferiblemente menor del 0,010 %, más preferiblemente 0,005 % o menos, y aún más preferiblemente 0,003 % o menos.

O: el 0,01 % o menos

El oxígeno (O) es una impureza. Cuando el O está contenido en exceso, se forman óxidos gruesos, y de este modo disminuyen la tenacidad y la resistencia al SSC (por sus siglas del inglés) del acero. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de O sea pequeña. Por consiguiente, la cantidad de O debe ser del 0,01 % o menos, y más preferiblemente 0,005 % o menos.

N: el 0,03 % o menos

El nitrógeno (N) es una impureza. Cuando el N está contenido en exceso, se forman nitruros gruesos. Los nitruros gruesos actúan como el punto de inicio de la corrosión por picadura y, por consiguiente, puede disminuir la resistencia al SSC. Por consiguiente, la cantidad de N debe ser del 0,03 % o menos. El límite superior de la cantidad de N es preferiblemente menor del 0,03 %, más preferiblemente 0,025 %, y aún más preferiblemente 0,02 %. Por otro lado, una pequeña cantidad de Nitrógeno (N) se une a Nb, Ti y Zr para formar nitruros o carbonitruros, lo que da como resultado un refinamiento de la estructura del acero por un efecto de fijación. Por consiguiente, la pequeña cantidad de N se puede incluir conscientemente en el acero. Un límite inferior de N para obtener el efecto es preferiblemente el 0,003 %, y más preferiblemente 0,004%.

Además, el N es una impureza para la producción del acero. En un caso donde no son necesarios los efectos descritos anteriormente de los nitruros o carbonitruros, el N, como impureza, puede ser menor del 0,003 %.

La composición química del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye los elementos base mencionados anteriormente, y los elementos opcionales como se describe a continuación, y el resto consiste en Fe y las impurezas mencionadas anteriormente. Como se describió anteriormente, las impurezas mencionadas representan los elementos que se contaminan a partir de los minerales y de los desechos que se usan como materia prima del acero, o a partir del medio del proceso de producción.

[Elementos opcionales]

La composición química del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización puede incluir además al menos un elemento opcional de Cr, V, Nb, Ti, Zr, Ca, y B en sustitución de una parte de Fe. Los elementos opcionales se pueden incluir según sea necesario. Por consiguiente, no es necesario limitar el límite inferior de los elementos opcionales respectivos, y el límite inferior puede ser el 0 %. Además, incluso si los elementos opcionales pueden estar incluidos como impurezas, no se verán afectados los efectos mencionados anteriormente.

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos puede incluir además Cr en sustitución de una parte de Fe.

Cr: del 0 % al 2 %

El cromo (Cr) es un elemento opcional. El Cr aumenta la templabilidad del acero. Incluso cuando se contiene una pequeña cantidad de Cr, se puede obtener el efecto. Por otro lado, cuando el Cr está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, según sea necesario, la cantidad de Cr debe ser del 0 % al 2 %. El límite inferior de la cantidad de Cr es preferiblemente 0,1 %, más preferiblemente 0,2 %, y aún más preferiblemente 0,5 %. El límite superior de la cantidad de Cr es preferiblemente menor del 2 %, más preferiblemente 1,5 %, más preferiblemente 1,0 %, más preferiblemente menor del 0,8%, y aún más preferiblemente 0,7%.

El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos puede incluir además V en sustitución de una parte de Fe.

V: del 0 % al 0,30 %

El vanadio (V) forma los carburos M_2C hexagonales, que son los carburos finos, en combinación con el Mo, y en consecuencia aumenta la resistencia al SSC. En la presente invención, "M" de los carburos M_2C hexagonales

- representa Mo y V. Además, el V forma carburos MC con una estructura cristalina cúbica (M representa Mo y V), y en consecuencia aumenta la temperatura de revenido del acero para obtener un alto límite de fluencia. Los carburos MC cúbicos son finos en contraste con los carburos del límite de grano, y en consecuencia apenas actúan como un punto de partida del SSC. Incluso cuando se contiene una pequeña cantidad de V, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si el V está contenido en exceso, se satura la cantidad del V disuelto en estado sólido en el templado y, por consiguiente, también se satura el efecto del aumento en la temperatura de revenido. Por consiguiente, según sea necesario, la cantidad de V debe ser del 0 % al 0,30 %. El límite inferior de V es preferiblemente 0,05 %, más preferiblemente 0,07%, y aún más preferiblemente 0,1 %. El límite superior de la cantidad de V es preferiblemente menos del 0,30 %, más preferiblemente 0,25 %, y aún más preferiblemente 0,20 %.
- 5 10 El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos puede incluir además al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en Nb, Ti, y Zr en sustitución de una parte de Fe.
- Nb: del 0 % al 0,1 %
- Ti: del 0 % al 0,1 %
- Zr: del 0 % al 0,1 %
- 15 20 25 30 35 40 45 50 El niobio (Nb), titanio (Ti) y circonio (Zr) son elementos opcionales. Los elementos se unen al C o al N para formar carburos, nitruros o carbonitruros. Los precipitados (los carburos, los nitruros y los carbonitruros) refinan la estructura del acero por el efecto de fijación. Incluso cuando está contenido en una pequeña cantidad al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ti y Zr, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando Nb, Ti y Zr están contenidos en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, según sea necesario, la cantidad de Nb debe ser del 0 % al 0,1 %, la cantidad de Ti debe ser del 0 % al 0,1 %, y la cantidad de Zr debe ser del 0 % al 0,1 %. Cuando la cantidad de Nb es 0,002 % o más, la cantidad de Ti es 0,002 % o más, o la cantidad de Zr es 0,002 % o más, se puede obtener significativamente el efecto descrito anteriormente. Los límites inferiores de la cantidad de Nb, la cantidad de Ti, y la cantidad de Zr son más preferiblemente el 0,005 %. Los límites superiores de la cantidad de Nb, la cantidad de Ti, y la cantidad de Zr son preferiblemente el 0,05 %.
- El acero de baja aleación de artículos tubulares para campos petrolíferos puede incluir además Ca en sustitución de una parte de Fe.
- Ca: del 0 % al 0,01 %
- El calcio (Ca) es un elemento opcional. El Ca se une al S en el acero para formar sulfuros, y mejora la forma de las inclusiones, con lo que aumenta la resistencia al SSC. Incluso cuando se contiene una pequeña cantidad de Ca, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando el Ca está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, según sea necesario, la cantidad de Ca debe ser del 0 % al 0,01 %. El límite inferior de la cantidad de Ca es preferiblemente el 0,0003 %, y más preferiblemente el 0,0005 %. El límite superior de la cantidad de Ca es preferiblemente el 0,0030 %, y más preferiblemente el 0,002 %.
- El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos puede incluir además B en sustitución de una parte de Fe.
- B: del 0 % al 0,003 %
- El boro (B) es un elemento opcional. El B aumenta la templabilidad del acero. Incluso cuando se contiene una pequeña cantidad de B, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando el B está contenido en exceso, se satura el efecto. Por consiguiente, según sea necesario, la cantidad de B debe ser del 0 % al 0,003 %. El límite inferior de la cantidad de B es preferiblemente 0,0003 %, y más preferiblemente 0,0005 %. El límite superior de la cantidad de B es preferiblemente 0,0015 %, y más preferiblemente el 0,0012 %.
- La estructura metalográfica del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye principalmente la martensita revenida y bainita revenida, y además incluye los precipitados tales como los carburos M₂C con la estructura cristalina hexagonal.
- [Carburos M₂C hexagonales]
- El acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos contiene cinco unidades o más de los carburos M₂C hexagonales por una micra cuadrada (es decir, 5 unidades/μm² o más). En la presente invención, los carburos M₂C hexagonales son los carburos con la estructura cristalina hexagonal, y son diferentes de los carburos M₂C con la estructura cristalina cúbica. La "M" de los carburos M₂C hexagonales es Mo, o Mo y V.
- El número de los carburos M₂C hexagonales se mide por el método siguiente. Las muestras para TEM (por sus siglas en inglés) (microscopio electrónico de transmisión) se toman a partir de una parte arbitraria del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, por ejemplo, a partir de una parte que incluye una porción central del espesor de la placa de acero o del tubo de acero. Como método de toma de muestra, se usan métodos tales como un método de película delgada y un método de extracción de réplicas. Se observan 10 campos visuales en la muestra

recogida por TEM (por sus siglas en inglés) para obtener micrografías TEM de los respectivos campos visuales. El área de cada uno de los campos visuales debe ser de $1 \mu\text{m}^2$. Se confirma un patrón de difracción de haz de electrones de los carburos en cada campo visual para identificar un tipo de carburos. La Figura 1B muestra un patrón típico del patrón de difracción de los carburos M_2C hexagonales por observación con microscopio electrónico. Además, los carburos M_2C hexagonales también se pueden distinguir claramente de otros carburos, incluyendo a los carburos M_2C cúbicos, por difracción de rayos X. Por consiguiente, la confirmación sobre si los carburos M_2C hexagonales precipitan o no, también se puede llevar a cabo por difracción de rayos X del residuo extraído después de extraer electrolíticamente los carburos en un material de acero. La Figura 2 muestra un patrón de difracción de la difracción de rayos X. En la Figura 2, el eje horizontal representa 2θ ($^\circ$) de los rayos X (siempre que, θ sea un ángulo de incidencia), y el eje vertical representa la intensidad de la difracción. "Mo₂C" y "MC" en la Figura 2 representan el tipo de carburos. El "Mo₂C" representa los carburos M_2C hexagonales. El "MC" representa los carburos MC cúbicos (M representa Mo y V) o los carburos M_2C cúbicos. En la Figura 2, "(021)", "(112)", y similares representan planos cristalinos (índices de Miller). Como se muestra en la Figura 2, los carburos M_2C hexagonales se pueden distinguir claramente de otros carburos que incluyen los carburos MC cúbicos o los carburos M_2C cúbicos por la difracción de rayos X.

El número de los carburos M_2C hexagonales, que se identifican en cada campo visual de la observación de microscopio electrónico y que tienen el tamaño de grano de 1 nm o más, se cuenta para calcular un número promedio por $1 \mu\text{m}^2$. El número promedio calculado se define como el número de carburos M_2C hexagonales por $1 \mu\text{m}^2$ (unidades/ μm^2). Cuando el número de carburos M_2C hexagonales es de 5 unidades/ μm^2 o más, se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

El tamaño de grano de los carburos M_2C hexagonales es aproximadamente de 1 nm a 50 nm. En la presente invención, el tamaño de grano de los carburos M_2C hexagonales se mide por el siguiente método. Se obtiene un área de cada uno de los carburos M_2C hexagonales por análisis de imágenes. El diámetro del círculo equivalente del área obtenida se define como el tamaño de grano de los carburos M_2C hexagonales. Como se describió anteriormente, en la realización, se cuenta el número de carburos M_2C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más.

Los límites superiores del número y tamaño de grano de los carburos M_2C hexagonales no están particularmente limitados. Sin embargo, apenas se observan los carburos M_2C hexagonales con un tamaño de grano de más de 50 nm, los límites superiores del tamaño de grano de los carburos M_2C hexagonales pueden ser de 50 nm.

Por otra parte, como se ha descrito anteriormente, en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, es preferible que la forma de los carburos del límite de grano sea esférica. Específicamente, entre los carburos, el promedio de la relación del aspecto de los carburos del límite de grano tales como los carburos M_3C y los carburos $M_{23}C_6$ que se forman principalmente en los límites de grano o en las interfaces de la red de la estructura de la martensita es preferiblemente 3 o menos, y más preferiblemente 2 o menos. En la presente invención, un valor, que divide el eje mayor por el eje menor de los carburos del límite de grano en una sección observada, se define como la relación del aspecto. La relación del aspecto se mide por el siguiente método. Se toman muestras de una parte arbitraria del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, por ejemplo, de una parte, que incluye la porción central del espesor de la placa de acero o del tubo de acero. Se observan 10 campos visuales en la muestra recogida con un microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido, o microscopio electrónico de transmisión. Se mide la relación del aspecto de los carburos del límite de grano en cada campo visual, y se calcula el promedio de los mismos.

Por otra parte, como se ha descrito anteriormente, en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, es preferible que la densidad de las dislocaciones sea baja, mientras estén contenidos los carburos M_2C hexagonales.

[Ancho total a la mitad del máximo HW]

En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, el ancho total a la mitad del máximo ($^\circ$) del pico de difracción del plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211) de la fase α , que se obtiene por el método de difracción de rayos X, satisface la Expresión 1.

$$HW \times C^{1/2} \leq 0,38 \quad (\text{Expresión 1})$$

En la presente invención, el cantidad de C (% en masa) se sustituye por el símbolo del elemento C.

El ancho total a la mitad del máximo HW se mide por el método de difracción de rayos X de la siguiente manera. Específicamente, se toman muestras de una parte arbitraria del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, por ejemplo, de una parte, que incluye la porción central del espesor de la placa de acero o del tubo de acero. Se pule químicamente una superficie de la muestra recogida. Se lleva a cabo en la superficie pulida químicamente la difracción de rayos X usando radiación CoK α (K α 1) como un rayo X incidente. El ancho total a la mitad del máximo del plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211) de la fase α se mide en unidades de $^\circ$.

Específicamente, se separan K α 1 y K α 2 en la radiación CoK α por ajuste para extraer únicamente K α 1, y se mide el ancho total a la mitad del máximo ($^\circ$) difractado por la radiación K α 1 del plano cristalino (211) de la muestra. Además,

el ancho total a la mitad del máximo se mide a una altura que es una media altura de la altura del pico (método de pico máximo). Además, con respecto a un ancho total a la mitad del máximo derivado de un dispositivo, el ancho total a la mitad del máximo derivado del dispositivo se mide usando un cristal único (cristal único ideal que no tiene un ancho total a la mitad del máximo) de LaB₆ (hexaboruro de lantano), y se puede llevar a cabo la corrección restando el ancho total a la mitad del máximo derivado del dispositivo del valor realmente medido.

La dislocación actúa como el sitio de trampa débil del hidrógeno, el hidrógeno atrapado es capaz de difundirse una vez más, de modo que disminuye la resistencia al SSC. Por consiguiente, es preferible que la densidad de las dislocaciones sea baja. Cuando el ancho total a la mitad del máximo satisface la Expresión 1, se considera que se suprime la densidad de las dislocaciones y, por consiguiente, es difícil que se acumule el hidrógeno difusible en el acero. Por consiguiente, se puede obtener la excelente resistencia al SSC. Por otro lado, cuando el ancho total a la mitad del máximo no satisface la Expresión 1, se considera que es insuficiente la supresión de la densidad de las dislocaciones y, por consiguiente, es insuficiente la resistencia al SSC.

Un límite inferior de $HW \times C^{1/2}$ no está particularmente limitado. Con el fin de mejorar preferiblemente la resistencia al SSC, se prefieren valores bajos de $HW \times C^{1/2}$.

15 Además, en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, es preferible que el contenido de carbono y el contenido de molibdeno expresados en % en masa en la composición química satisfagan una relación predeterminada con el fin de obtener preferiblemente el efecto del aspecto de la presente invención.

[Relación entre la cantidad de C y la cantidad de Mo]

20 Preferiblemente, la composición química del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos satisface además una Expresión 2.

$C \times Mo \geq 0,6$ (Expresión 2)

En la presente invención, en la Expresión 2, la cantidad de C (% en masa) se sustituye por el símbolo del elemento C, y la cantidad de Mo (% en masa) se sustituye por el símbolo del elemento Mo.

25 Cuando la cantidad de C y la cantidad de Mo satisfacen la Expresión 2 y la producción se lleva a cabo bajo condiciones de producción que se describen más adelante, se forman los carburos M₂C hexagonales, y su número debe ser de 5 unidades/ μm^2 o más. Por consiguiente, se puede obtener la excelente resistencia al SSC. Más específicamente, la suficiente resistencia al SSC se puede obtener para el grado de 125 ksi o superior, y se puede obtener el valor alto de K_{SSC} para el grado 110 ksi o superior.

30 Con el fin de mejorar aún más la resistencia al SSC, la relación entre el contenido de C y el contenido de Mo es preferiblemente $C \times Mo \geq 0,65$, y más preferiblemente $C \times Mo \geq 0,7$.

[Estructura]

Como se mencionó anteriormente, la estructura del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye una estructura mixta de la martensita revenida y la bainita revenida. Más específicamente, la estructura del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos incluye principalmente la martensita revenida y la bainita revenida, y puede incluir los precipitados tales como carburos, nitruros, carbonitruros, y similares, inclusiones, o austenita residual. Sin embargo, una fracción de la austenita residual (una fracción del volumen de la austenita residual al volumen toda la estructura, en unidades de %) puede ser del 5 % o menos. Esto se debe a que la austenita residual causa desigualdades de resistencia.

40 La fracción de la austenita residual se mide por el método de difracción de rayos X de la siguiente manera. Específicamente, se recogen muestras, que incluyen la porción central del espesor de la placa de acero producida o del tubo de acero producida. Se pulen químicamente una superficie de la muestra recogida. La difracción de rayos X se lleva a cabo en la superficie pulida químicamente usando radiación CoK α (K α 1) como rayo X incidente. La fracción de la austenita residual se analiza cuantitativamente a partir de la intensidad de difracción integrada del plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211), plano cristalino (200), y plano cristalino (110) de la fase α y de la intensidad de la difracción integrada del plano cristalino (220), plano cristalino (200), y plano cristalino (111) de la austenita.

Además, cuando la cantidad de C es alta como en el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, tiene a ocurrir la grieta por templado debido a la transformación de la martensita. Como un método para suprimir la grieta por templado, existe un método en el cual se detiene temporalmente el templado con agua durante el enfriamiento para que la estructura del acero para artículos tubulares para campos petrolíferos tenga una estructura compuesta principalmente de bainita. Sin embargo, en un caso en el que la estructura esté compuesta principalmente de bainita, se forma una cantidad considerable de carburos durante el templado. Los carburos retardan la recuperación de la dislocación durante el revenido. Por consiguiente, en el caso de la estructura compuesta principalmente de la bainita, se aumenta la densidad de las dislocaciones, y en consecuencia no se satisface la Expresión 1.

- Cuando es alta la fracción de la martensita en la estructura después del templado, disminuye la densidad de las dislocaciones por el revenido. En la actualidad, es difícil medir cuantitativamente la fracción del volumen de la martensita y la fracción del volumen de la bainita en el acero después del templado. Sin embargo, la dureza del acero después del templado (es decir, un material templado) aumenta con un aumento en la fracción de la martensita en el acero. Por consiguiente, cuando la dureza Rockwell (HRC) en la escala C en la porción central del espesor (porción central del espesor de la placa de acero o del tubo de acero) del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos después del templado y antes del revenido (es decir, el material templado) preferiblemente satisface la siguiente Expresión 3, se forma una fracción suficiente de la martensita en el acero para disminuir la densidad de las dislocaciones por el revenido.
- 5 10 Dureza Rockwell (HRC) $\geq 50 \times C + 26$ (Expresión 3)
- Por ejemplo, en el acero en el que la cantidad de C es del 0,6 %, cuando la dureza Rockwell (HRC) es 56 o más, la dislocación se recupera suficientemente después del revenido (es decir, se cumple la Expresión 1), y aumenta la resistencia al SSC.
- 15 20 En el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, satisfaciendo simultáneamente la composición química mencionada anteriormente y la estructura metalográfica mencionada anteriormente, es posible obtener el efecto prominente de modo que sean simultáneamente excelentes el límite de fluencia y la resistencia al SSC. Específicamente, el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, que satisface simultáneamente la composición química anteriormente mencionada y la estructura metalográfica anteriormente mencionada, tiene un límite de fluencia de 758 MPa o más, y es excelente en la resistencia al SSC que contiene la resistencia al SSC en el ambiente de sulfuro de hidrógeno a alta presión, la resistencia al SSC en el caso donde se aplica la muesca, y similares.
- A continuación, se describirá un método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según una realización de la invención. El método de producción según la realización es para el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos mencionado anteriormente.
- 25 [Método de producción]
- En el método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización, típicamente, se describirá un método para producir tubos de acero sin soldadura (artículos tubulares para campos petrolíferos de baja aleación).
- 30 35 El método de producción del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos según la realización incluye un proceso de fabricación de acero, un proceso de colada, un proceso de desbastado, un proceso de trabajo en caliente, un proceso de templado, y un proceso de revenido.
- Como proceso de fabricación del acero, se funde el acero con la composición química descrita anteriormente, y se refina por un método convencional. Posteriormente, como proceso de colada, se conforma el acero fundido en un material de colada continua (pieza colada) por un método de colada continua. El material de colada continua es, por ejemplo, una plancha o un tocho. De otra manera, el acero fundido se puede conformar en una palanquilla redonda por el método de colada continua. Además, el acero fundido se puede conformar en un lingote por un método de producción de lingotes.
- 40 45 Según sea necesario, como proceso de desbastado, la plancha, el tocho, o el lingote se desbasta en caliente para formar una palanquilla (palanquilla para la fabricación de un tubo de acero sin soldadura). La palanquilla se puede conformar por laminado en caliente o forjado en caliente.
- Como proceso de trabajo en caliente, la palanquilla obtenida por colada continua o por desbastado en caliente se trabaja en caliente para producir un material de acero. En la realización, una forma del material de acero es un tubo de material. Por ejemplo, en el proceso de trabajo en caliente, se lleva a cabo un proceso de Mannesmann como el trabajo en caliente para producir el tubo de material. El tubo de material se puede producir por otros métodos de trabajo en caliente.
- 50 55 Como proceso de templado, se lleva a cabo el templado para el material de acero trabajado en caliente (tubo de material). Como templado en el proceso de templado, se pueden adoptar, por ejemplo, ya sea el templado C10 por un tratamiento de enfriamiento en continuo, o bien el templado C11 que incluye un tratamiento isotérmico como se muestra en la Figura 3. En la invención, tanto el templado C10 por el tratamiento de enfriamiento en continuo como el templado C11 que incluye el tratamiento isotérmico se definen como "templado". En el acero según la realización en el que el contenido de C es alto, cuando el espesor del tubo es aproximadamente 10 mm o más y se aplica un método de templado general, en el templado tiende a ocurrir la grieta por templado. Por consiguiente, se adopta el método de templado como el mostrado en la Figura 3. Además, el "punto Ms" en la Figura 3 representa una temperatura de inicio de la transformación de la martensita.
- Incluso en cualquier templado (el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo, o el templado que incluye el tratamiento isotérmico), es preferible que una temperatura de inicio del templado del material de acero (una

temperatura de la superficie del material de acero al inicio del templado) sea de 850°C a 920°C.

Además, la temperatura de inicio de la transformación de la martensita (punto Ms) varía dependiendo de la composición química del acero. El punto Ms de cada composición química se puede estimar sin un gran margen de error mediante una fórmula estimada típica tal como la siguiente Expresión 4, por ejemplo. Con respecto a la siguiente

5 fórmula estimada, el cero se puede sustituir los elementos que no están incluidos en la composición química.

$$Ms\ (^{\circ}C) = 521 - 353 \times C - 22 \times Si - 24,3 \times Mn - 7,7 \times Cu - 17,3 \times Ni - 17,7 \times Cr - 25,8 \times Mo \quad (\text{Expresión 4})$$

En lo sucesivo, se describirá en detalle el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo y el templado que incluye el tratamiento isotérmico.

[Templado por tratamiento de enfriamiento en continuo en un proceso de templado]

10 En el caso del templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo, como se muestra en la curva C10 de la Figura 3, el material de acero se enfriá continuamente desde la temperatura de inicio del templado, y la temperatura de la superficie del material de acero disminuye continuamente. Como el tratamiento de enfriamiento en continuo, por ejemplo, se puede aplicar un método de enfriamiento del material de acero sumergiéndolo en un baño de agua o en un baño de aceite, o un método de enfriamiento del material de acero por enfriamiento con agua por ducha, enfriamiento por niebla, o enfriamiento por aire.

15 En el tratamiento de enfriamiento en continuo, un tiempo (tiempo de paso por el punto Ms), para el cual la temperatura de la superficie del material de acero alcanza una temperatura de inicio de la transformación de la martensita (punto Ms) desde la temperatura de inicio del templado, es preferiblemente de 100 segundos a 600 segundos. Cuando el tiempo de paso por el punto Ms es más de 600 segundos, es difícil obtener la dureza que satisface la Expresión 3, y en consecuencia disminuye la fracción de la martensita en la estructura de acero después del templado. Por lo tanto, no se satisface la Expresión 1 y, en consecuencia, es posible que no se obtenga la excelente resistencia al SSC.

20 Además, cuando el tiempo de paso por el punto Ms es más de 600 segundos, se forman los carburos del límite de grano durante el enfriamiento. En un caso donde se forman los carburos del límite de grano, los carburos actúan como núcleos y crecen durante el revenido, y se consumen C, Mo, y similares en el acero. Por consiguiente, es difícil formar preferiblemente los carburos M₂C hexagonales. Como resultado, no se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

25 Por otro lado, cuando el tiempo de paso por el punto Ms es menor de 100 segundos, tiende a ocurrir la grieta por templado durante el templado. Por consiguiente, es preferible que el tiempo de paso por el punto Ms sea de 100 segundos o más.

30 En un caso donde el material de acero es el tubo de material (tubo de acero) y se lleva a cabo el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo, se define una velocidad de enfriamiento en un intervalo donde la temperatura de una superficie exterior del tubo de acero alcanza 500°C desde 800°C como CR₈₋₅ (°C/s). En un caso donde la cantidad de C del tubo de material es aproximadamente 0,6 %, la velocidad de enfriamiento CR₈₋₅ satisface preferiblemente la siguiente Expresión 5.

$$CR_{8-5} \leq 2837 \times t^{2.2} \quad (\text{Expresión 5})$$

35 En la presente invención, t representa el espesor (en unidades de mm) del tubo de acero.

40 Cuando la velocidad de enfriamiento CR₈₋₅ satisface la Expresión 5, se suprime preferiblemente la aparición de la grieta por templado en el tubo de acero al que se ha llevado a cabo el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo. Durante el templado, hay una diferencia de tiempo en la aparición de la transformación de la martensita entre

45 un lado de la superficie exterior y un lado de la superficie interior del tubo de acero. Por lo tanto, se considera que la tensión residual que causa la grieta por templado se genera en el tubo de acero. La tensión residual derivada del templado se puede obtener mediante el análisis de la distribución del esfuerzo-deformación de un método de elementos finitos (FEM, por sus siglas en inglés: Método de elementos finitos). Por comparación entre el valor de la tensión residual obtenido a partir del resultado del análisis FEM (por sus siglas en inglés) y el comportamiento de la grieta por templado del tubo de acero real, cuando una tensión residual a la tracción es de 200 MPa o menos, se podría confirmar que se suprime la grieta por templado del tubo de acero de la realización.

50 Con un aumento en el espesor t (mm) del tubo de acero, aumenta la diferencia de tiempo en la aparición de la transformación de la martensita entre la superficie interior y la superficie exterior de tubo de acero, y en consecuencia aumenta la tensión residual de tracción. Con una disminución en la velocidad de enfriamiento, disminuye la diferencia de tiempo en la transformación de la martensita descrita anteriormente. Por consiguiente, disminuye la tensión residual a la tracción, y en consecuencia también se suprime la aparición de la grieta por templado.

La Figura 4 es una vista que ilustra una relación entre el espesor t (mm) del tubo de acero y la velocidad de enfriamiento CR₈₋₅ (°C/s) con el fin de suprimir la grieta por templado durante el templado en el tratamiento de enfriamiento en continuo. Una curva C4 en la Figura 4 representa el lado derecho (= 2837 x t^{2.2}) de la Expresión 5. La curva C4 representa una relación entre la velocidad de enfriamiento CR₈₋₅ (°C/s) y el espesor t (mm) del tubo de acero en el

cual la tensión residual por tracción llega a ser de 200 MPa.

Con referencia a la Figura 4, se suprime la grieta por templado en el lado inferior de la curva C4. Por otro lado, la grieta por templado tiende a ocurrir en el lado superior de la curva C4. Por consiguiente, el tubo de acero se enfriá preferiblemente durante el enfriamiento de modo que la velocidad de enfriamiento $CR_{8.5}$ satisface la Expresión 5. En

5 el caso, en particular, es posible producir el tubo de acero sin soldadura, que no tiene el defecto de la grieta por templado o en el que se suprime la aparición de la grieta por templado, en el tubo de acero sin soldadura con un diámetro exterior de 100 a 400 mm y un espesor de 5 a 100 mm. Además, el valor del lado derecho ($= 2837 \times t^{2.2}$) de la Expresión 5 corresponde a un caso en el que la cantidad de C en el acero es de aproximadamente 0,6 %. Con un aumento en la cantidad de C, el límite superior de la velocidad de enfriamiento para suprimir la grieta por templado se desplaza a una velocidad de enfriamiento que es menor que la calculada por el lado derecho de la Expresión 5. Con una disminución en la cantidad de C, el límite superior de la velocidad de enfriamiento para suprimir la grieta por templado se desplaza a una velocidad de enfriamiento que es mayor que la calculada por el lado derecho de la Expresión 5.

10 Específicamente, en el caso donde el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo se lleva a cabo en el proceso de templado, es posible mejorar la resistencia al SSC del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos controlando el tiempo de paso por el punto Ms , y es posible preferiblemente suprimir la grieta por templado durante la producción estimando las condiciones de producción preferibles con la relación a $CR_{8.5} \leq 2837 \times t^{2.2}$.

[Templado que incluye el tratamiento isotérmico en el proceso de templado]

15 20 El templado (curva C11) con el tratamiento isotérmico en la Figura 3 incluye un primer tratamiento de enfriamiento (un enfriamiento inicial), un tratamiento isotérmico, y un segundo tratamiento de enfriamiento (un enfriamiento final).

25 En el enfriamiento inicial, el material de acero (tubo de material) se enfriá después del trabajo en caliente desde la temperatura de inicio del templado hasta un intervalo de temperatura de más del punto Ms a 300°C, y el enfriamiento se detiene en el intervalo de temperatura de más del punto Ms a 300°C. Cuando la temperatura de parada del enfriamiento es mayor de 300°C, aumenta excesivamente una fracción de la bainita en la estructura de acero, y en consecuencia se forma una gran cantidad de carburos. Por lo tanto, es difícil de recuperar la dislocación durante el tratamiento de revenido, y es difícil disminuir la densidad de las dislocaciones. Como resultado, la dureza del acero después del enfriamiento no satisface la Expresión 3, y en consecuencia no se satisface la Expresión 1. Por lo tanto, no se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

30 35 Además, cuando la temperatura de parada del enfriamiento es mayor de 300°C, se forman los carburos del límite de grano. En un caso donde se forman los carburos del límite de grano, los carburos actúan como núcleos y crecen durante el revenido, y se consumen C, Mo, y similares en el acero. En consecuencia, es difícil formar preferiblemente los carburos M_2C hexagonales. Como resultado, no se puede obtener la excelente resistencia al SSC.

40 Por otra parte, cuando la temperatura de parada del enfriamiento es el punto Ms o menos, tiende a ocurrir la grieta por templado cuando es rápida la velocidad de enfriamiento. Además, cuando la temperatura de parada del enfriamiento es el Ms punto o menos, el templado se corresponde sustancialmente con el tratamiento de enfriamiento en continuo.

45 En el tratamiento isotérmico, el material de acero después del enfriamiento inicial se mantiene durante un tiempo predeterminado en el intervalo de temperatura de más del punto Ms a 300°C. Es suficiente que el material de acero se mantenga dentro del intervalo de temperatura descrito anteriormente en el tratamiento isotérmico, y no está limitado para el material de acero que se mantenga a una temperatura constante. Un tiempo de mantenimiento preferible en el tratamiento isotérmico es de 5 minutos a 60 minutos.

50 55 En el enfriamiento final, el material de acero se enfriá después del tratamiento isotérmico. El enfriamiento final puede ser enfriamiento por agua o enfriamiento por aire. En otras palabras, la velocidad de enfriamiento durante el enfriamiento final no está particularmente limitada.

60 En el proceso de templado que incluye el tratamiento isotérmico, la temperatura (mayor del punto Ms a 300°C) del tratamiento isotérmico es menor que un intervalo de temperatura donde tiende a ocurrir la transformación de la bainita. Por lo tanto, el proceso de templado que incluye el tratamiento isotérmico es diferente del templado en salmuera descrito en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación 2006-265657.

65 70 Desde el punto de vista del control de la grieta por templado, el tratamiento isotérmico se lleva a cabo a una temperatura de más del punto Ms y 300°C o menos. En el caso, se puede controlar la velocidad de enfriamiento del enfriamiento inicial para que sea lo suficientemente grande. Aunque no está claro un mecanismo detallado, en el caso, se supone que una pequeña cantidad de la bainita que precipita durante el tratamiento isotérmico suprime la aparición de la grieta por templado durante el enfriamiento final.

75 80 En un caso donde se lleva a cabo el templado con el tratamiento isotérmico, es preferible que la velocidad de enfriamiento en el enfriamiento inicial sea de 0,7 °C/s o más. Cuando la velocidad de enfriamiento es menor de 0,7 °C/s, se pueden formar la ferrita y perlita, o una gran cantidad de bainita. Además, siempre que el tratamiento

isotérmico sea apropiado en el caso donde se lleva a cabo el templado con el tratamiento isotérmico, un límite superior de la velocidad de enfriamiento en el enfriamiento inicial no está particularmente limitado.

Además, en el proceso de templado que incluye el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo y el templado con el tratamiento isotérmico, cuando la dureza Rockwell en la escala C en la porción central del espesor del material de acero después del proceso de templado y antes del proceso de templado es HRC, es preferible que el material de acero se temple bajo la condición donde la dureza Rockwell HRC satisface la siguiente Expresión 3. Cuando la dureza Rockwell HRC satisface la siguiente Expresión 3, se forma una fracción suficiente de la martensita en el acero para disminuir la densidad de las dislocaciones por el revenido.

$$HRC \geq 50 \times C + 26 \text{ (Expresión 3)}$$

10 [Proceso de revenido]

Después de llevar a cabo el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo o el templado que incluye el tratamiento isotérmico, se lleva a cabo el revenido para el material de acero. Se controla adecuadamente una temperatura de revenido según la composición química de la materia del acero y el límite de fluencia deseado. En otras palabras, el límite de fluencia se puede controlar a 758 MPa o más, y más preferiblemente a 862 MPa o más ajustando la temperatura de revenido.

La temperatura de templado es preferiblemente de 680°C al punto A_{C1} . El límite inferior de la temperatura de revenido es más preferiblemente 690°C, más preferiblemente mayor de 700°C, y aún más preferiblemente 710°C. Siempre que la temperatura de revenido sea el punto A_{C1} o menos, los carburos M_2C hexagonales se forman preferiblemente con un aumento en la temperatura de revenido. Un tiempo de revenido preferible es de 10 minutos a 90 minutos en inmersión.

Además, el punto A_{C1} es una temperatura a la que comienza la transformación de la austenita durante el calentamiento. El punto A_{C1} de cada composición química se puede estimar sin un gran margen de error mediante una fórmula estimada típica tal como la siguiente Expresión 6, por ejemplo. Con respecto a la siguiente fórmula estimada, el cero puede sustituir los elementos que no estén incluidos en la composición química.

$$25 A_{C1} ({}^\circ C) = 750,8 - 26,6 \times C + 17,6 \times Si - 11,6 \times Mn - 22,9 \times Cu - 23 \times Ni - 24,1 \times Cr + 22,5 \times Mo - 39,7 \times V - 5,7 \times Ti + 232,4 \times Nb - 169,4 \times Al - 894,7 \times B \text{ (Expresión 6)}$$

En un caso donde la composición química del material de acero satisface la Expresión 2 mencionada anteriormente y el revenido se lleva a cabo a la temperatura de revenido preferida anteriormente descrita, precipitan en el acero 5 unidades/ μm^2 o más de carburos M_2C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más, y en consecuencia aumenta la resistencia al SSC.

A partir de los procesos descritos anteriormente, se produce el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos (tubos de acero sin soldadura) que es simultáneamente excelente en el límite de fluencia y la resistencia al SSC. Especialmente, controlando integralmente el proceso de templado y el proceso de revenido, es posible controlar simultáneamente la formación de los carburos M_2C hexagonales y el control de la densidad de las dislocaciones.

En el método de producción descrito anteriormente según la realización, el proceso de templado se lleva a cabo después del proceso de trabajo en caliente. Sin embargo, se puede llevar a cabo un proceso de normalización del material de acero entre el proceso de trabajo en caliente y el proceso de templado. Específicamente, el material de acero (tubo de material) después del proceso de trabajo en caliente se mantiene durante un tiempo predeterminado a una temperatura mayor del punto A_{r3} o superior, y después de eso, se enfria el material de acero. La temperatura de mantenimiento es preferiblemente de 900°C a 920°C. Un tiempo de mantenimiento es, por ejemplo, de 5 minutos a 60 minutos. Además, el punto $Ac3$ es una temperatura a la que termina la transformación de la austenita durante el calentamiento.

45 Comúnmente, en el proceso de normalización, el material de acero después del proceso de trabajo en caliente se enfria a temperatura ambiente, y después de eso, el material de acero se calienta al punto A_{c3} o más. Sin embargo, el proceso de normalización se puede llevar a cabo manteniendo directamente el material de acero después del proceso de trabajo en caliente a la temperatura del punto A_{r3} o superior. Además, el punto A_{r3} es una temperatura a la que comienza la transformación de ferrita durante el enfriamiento.

50 Cuando se lleva a cabo el proceso de normalización, se refina el grano cristalino del acero. Específicamente, después del templado en el que se lleva a cabo el proceso de normalización (es decir, en el material de tipo templado), un número de tamaño de grano del grano de la austenita previa se hace 10 o más tal como se define en la norma ASTM E112. A través del refinamiento del grano cristalino, se mejora aún más la resistencia al SSC.

55 En el método de producción anterior, se explica el método de producción del tubo de acero sin soldadura con respecto al material de acero como el tubo de material o el tubo de acero. Sin embargo, la forma del material de acero no está particularmente limitada. El material de acero puede ser un material de placa, una barra de acero o un alambrón.

Además, en el método de producción descrito anteriormente, se usa el material de acero con la composición química que satisface la Expresión 2 y se especifica la temperatura de revenido con el fin de formar 5 unidades/ μm^2 o más de los carburos M_2C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más en el acero. Sin embargo, en el acero pueden precipitarse 5 unidades/ μm^2 o más de M_2C hexagonal con un tamaño de grano de 1 nm o más mediante diferentes condiciones de producción.

5 Ejemplo 1

10 Se produjeron lingotes del acero A al acero Z y del acero AA al acero AG con las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 y en la Tabla 2. En la Tabla 2, se muestran los puntos Ms calculados a partir de la Expresión 4 y los puntos $\text{A}_{\text{C}1}$ calculados a partir de la Expresión 6. Además, en las Tablas, los valores subrayados indican los valores que están fuera del intervalo de la presente descripción, y los espacios en blanco indican que no se añadió intencionadamente el elemento de aleación.

[Tabla 1]

Tabla 1

TIPO DE ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA								
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	O	N
A	0,50	0,20	0,44	0009	0,001	0,034	1,47	0,001	0,0036
B	0,49	0,20	0,44	0,008	0,001	0,033	1,97	0,002	0,0036
C	0,50	0,20	0,45	0,009	0,001	0,031	2,48	0,001	0,0031
D	0,49	0,20	0,45	0,009	0,001	0,032	2,95	0,001	0,0033
E	0,50	0,20	0,44	0,008	0,001	0,032	3,44	0,001	0,0033
F	0,51	0,20	0,45	0,009	0,001	0,034	3,97	0,001	0,0033
G	0,61	0,21	0,46	0,008	0,001	0,037	2,51	0,001	0,0140
H	0,40	0,19	0,44	0,009	0,001	0,031	1,57	0,001	0,0040
I	0,39	0,20	0,44	0,009	0,001	0,033	2,02	0,001	0,0035
J	0,39	0,20	0,44	0,008	0,001	0,031	2,43	0,001	0,0040
K	0,50	0,20	0,44	0,008	0,001	0,034	1,50	0,001	0,0038
L	0,50	0,20	0,43	0,008	0,001	0,033	1,51	0,001	0,0035
M	0,60	0,15	0,60	0,010	0,001	0,029	1,15	0,001	0,0030
N	0,61	0,21	0,38	0,008	0,001	0,030	2,01	0,001	0,0041
O	0,60	0,20	0,45	0,009	0,001	0,034	2,09	0,001	0,0045
P	0,59	0,20	0,44	0,009	0,001	0,030	1,51	0,001	0,0040
Q	0,62	0,39	0,50	0,008	0,001	0,029	2,51	0,002	0,0034

TIPO DE ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA								
	(% en masa, consistiendo el resto en Fe e impurezas)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	O	N
R	0,56	0,21	0,40	0,009	0,001	0,030	1,10	0,001	0,0030
S	0,71	0,45	0,45	0,008	0,001	0,029	2,48	0,001	0,0041
T	0,36	0,19	0,85	0,009	0,001	0,034	1,90	0,001	0,0039
U	050	0,21	0,45	0,009	0,001	0,029	1,30	0,001	0,0040
V	<u>0,27</u>	0,20	0,45	0,013	0,003	0,028	2,47	0,001	0,0043
W	059	0,19	<u>1,20</u>	0,009	0,001	0,031	2,51	0,001	00044
X	0,60	0,40	0,55	<u>0,030</u>	0,001	0,029	2,09	0,001	0,0040
Y	0,59	0,45	0,74	0,010	<u>0,011</u>	0,030	2,10	0,001	0,0040
Z	0,49	0,20	0,44	0,008	0,001	0,033	<u>0,70</u>	0,001	0,0034
AA	0,50	0 20	0,45	0,008	0,001	0,033	1,02	0,001	0,0032
AB	0,39	0,20	0,43	0,008	0,001	0,031	<u>0,69</u>	0,001	0,0045
AC	0,40	0,20	0,44	0,008	0,001	0,032	<u>0,99</u>	0,001	0,0039
AD	<u>0,27</u>	0,20	0,45	0,011	0,002	0,036	1,92	0,001	0,0038
AE	0,58	0,19	0,44	0,012	0002		2,51	<u>0,011</u>	0,0045
AF	0,50	036	0,61	0,007	0,002	0,030	1,13	0,001	0,0032
AG	0,49	0,21	0,46	0,010	0,001	0,033	1,10	0,001	0,0041

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención.

* En la Tabla, un espacio en blanco indica que no se añadió intencionadamente el elemento de aleación.

[Tabla 2]

Tabla 2

TIPO DE ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA							F2	PUNTO Ms calculado (°C)	PUNTO Ac1 calculado (°C)
	Cr	V	Nb	Ti	Zr	Ca	B			
A		0,10	0,029	0,010				0,74	291	766
B		0,10	0029	0,010				0,97	282	778

ES 2 690 121 T3

TIPO DE ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% en masa, consistiendo el resto en Fe e impurezas)							F2	PUNTO Ms calculado (°C)	PUNTO Ac1 calculado (°C)
	Cr	V	Nb	Ti	Zr	Ca	B			
C		0,10	0,028	0,008				1,24	265	789
D		0,10	0,027	0,010				1,45	257	799
E		0,10	0,027	0,010				1,72	241	810
F		0,10	0,029	0,010				2,02	223	822
G		0,10	0,017	0,016				1,53	225	783
H		0,10	0,026	0,015				0,63	324	770
I		0,10	0,027	0,015				0,79	316	781
J		0,10	0,026	0,015				0,95	306	790
K	020	0,10	0,028	0,016				0,75	287	771
L	0,50	0,10	0,027	0,017				0,76	282	779
M								0,69	262	751
N	020							1,23	236	779
O		005						1,25	240	772
P			0,029		0,030			0,89	259	769
Q						0,0022		1,56	217	787
R							0,0011	0,62	281	754
S			0,030	0,015				1,76	186	792
T		0,25	0,035	0,010				0,68	320	770
U		0,20	0,030	0,011				0,65	295	759
V		0,10	0,031	0,021			0,0010	0,67	347	795
W			0,033	0,010				1,48	215	783

(continuación)

TIPO DE ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% en masa, consistiendo el resto en Fe e impurezas)							F2	PUNTO Ms calculado (°C)	PUNTO A_{C1} calculado (°C)
	Cr	V	Nb	Ti	Zr	Ca	B			
X			0,031	0,011				1,25	233	785
Y			0,029	0,010				1,24	231	783
Z		0,10	0,030	0,010				<u>0,34</u>	315	749
AA		0,10	0,031	0,011				<u>0,51</u>	303	756
AB		0,10	0,026	0,015				<u>0,27</u>	351	751
AC		0,10	0,028	0,016				<u>0,40</u>	339	758
AD		0,10	0,028	0,014			0,0010	<u>0,52</u>	361	781
AE			0,025	0,010				1,46	237	796
AF		0,10	0,015	0,011				<u>0,51</u>	293	757
AG								<u>0,54</u>	304	755

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención.
* En la Tabla, un espacio en blanco indica que no se añadió intencionadamente el elemento de aleación.

En la columna "F2" de la Tabla 2 se muestra un valor que se obtiene mediante la siguiente Expresión 7.

$$F2 = C \times Mo \text{ (Expresión 7)}$$

5 En resumen, F2 es el lado izquierdo de la Expresión 2.

Todas las composiciones químicas del acero A al acero U estaban dentro del intervalo de la invención, y la F2 satisfacía la Expresión 2. Por otro lado, del acero V al acero Z y del acero AB al acero AE, al menos una de las cantidades de los elementos estaba fuera del intervalo de la invención. Las composiciones químicas del acero AA, del acero AF, y del acero AG estaban dentro del intervalo de la invención, pero no satisfacían la Expresión 2.

10 El peso de los lingotes respectivos era de 30 kg a 150 kg. Se tomaron bloques de los lingotes respectivos. Los bloques se calentaron a 1.250°C. Los bloques calentados se forjaron en caliente y se laminaron en caliente para producir materiales de acero (materiales de placa) con un espesor de 15 mm a 25 mm.

15 Los tratamientos de templado y revenido, o los tratamientos de templado y revenido después del tratamiento de normalización se llevaron a cabo usando los materiales de placa producidos, y se controló el límite de fluencia de los materiales de placa al grado 110 ksi (758 MPa o más) y al grado 125 ksi (862 MPa o más).

En el tratamiento de normalización, se llevó a cabo la inmersión durante 10 minutos a una temperatura (920°C) del punto A_{C3} o superior, y luego se llevó a cabo el enfriamiento en aire. Además, se llevaron a cabo el templado y el revenido de la siguiente manera.

[Templado]

20 La temperatura de inicio del templado durante el templado se controló a un intervalo de 850°C a 920°C.

[Templado por tratamiento de enfriamiento en continuo]

En un caso de llevar a cabo el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo, después de que cada uno de los materiales de placa se calentase hasta la temperatura de inicio del templado, se controló el tiempo de paso por el punto M_s (tiempo tomado desde la temperatura de inicio del templado hasta la temperatura de inicio de la transformación de la martensita (Punto M_s)) T_{CC} (segundos) mediante enfriamiento por ducha, enfriamiento por niebla, o enfriamiento por aire.

[Templado que incluye tratamiento isotérmico]

En un caso de llevar a cabo el templado que incluye el tratamiento isotérmico, el primer tratamiento de enfriamiento (enfriamiento inicial) se llevó a cabo a una velocidad de enfriamiento de $0,7^{\circ}\text{C/s}$ o más mediante enfriamiento en baño salino o enfriamiento por agua. Se cambió la temperatura de parada del enfriamiento AT_{IC} ($^{\circ}\text{C}$) del enfriamiento inicial tirando del material de placa en la mitad del enfriamiento. El mantenimiento (tratamiento isotérmico) se llevó a cabo a la temperatura de parada del enfriamiento AT_{IC} durante de 25 minutos a 40 minutos, y luego se llevó a cabo el enfriamiento con agua (segundo tratamiento de enfriamiento (enfriamiento final)) a una temperatura ordinaria.

[Prueba para el material templado]

Se llevaron a cabo las siguientes pruebas para el material de placa después del templado (en lo sucesivo, denominado material templado).

[Prueba de dureza del material templado]

La dureza del material templado se midió por el siguiente método. El material templado se cortó a lo largo de una dirección del espesor. Luego, se obtuvo la dureza Rockwell (HRC) en la escala C en la porción central del espesor en la sección transversal en base a la norma JIS (Norma Industrial Japonesa) G 0202. Específicamente, se obtuvo la dureza Rockwell HRC en tres puntos arbitrarios en la porción central del espesor de la sección transversal. Un promedio de la dureza Rockwell (HRC) obtenida en los tres puntos se definió como la dureza de una marca correspondiente.

[Prueba del tamaño de grano de la austenita previa]

Además, se llevó a cabo una prueba del tamaño de grano de la austenita previa usando el material templado. Específicamente, se cortó el material templado a lo largo de la dirección del espesor. Además, el material de placa cortado se embebió en resina y se pulió, y luego la sección transversal se atacó con ácido pírico. Se observó la sección transversal decapada, y se determinó el número de tamaño de grano del grano de la austenita previa en base a la norma ASTM E112.

[Revenido]

El revenido se llevó a cabo para los materiales de placa después del templado. Se controló el límite de fluencia de los respectivos materiales de placa a un grado de 110 ksi (758 MPa o más) y a un grado de 125 ksi (862 MPa o más) controlando una temperatura de revenido ($^{\circ}\text{C}$) y un tiempo de revenido (minutos).

[Prueba de evaluación para el material de placa después del revenido]

Se llevaron a cabo las siguientes pruebas de evaluación usando los materiales de placa que se sometieron a templado y revenido.

[Prueba de la medida del ancho total a la mitad del máximo y prueba de la medida de la fracción de la austenita residual]

Se tomaron especímenes de prueba de los materiales de placa después del revenido. La superficie de cada uno de los especímenes de prueba se pulió con papel de lija. Se usó el tamaño más fino del papel de lija con el proceso de pulido. Después se pulió la superficie del espécimen de prueba con papel de lija de No. 1200, se eliminó una capa endurecida por trabajo mediante el pulido que se formó sobre la superficie del espécimen de prueba mediante inmersión del espécimen de prueba en peróxido de hidrógeno que contenía una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico y se mantuvo a una temperatura normal. Se llevó a cabo una prueba de difracción de rayos X para el espécimen de prueba del que se eliminó la capa endurecida por el trabajo en condiciones de 30 kV y 100 mA usando radiación CoKa ($K\alpha_1$ con una longitud de onda de 1,7889 Å) para obtener el ancho total a la mitad del máximo ($^{\circ}$) de un pico de difracción del plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211) de la fase α del espécimen de prueba.

Específicamente, se separaron $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ en la radiación CoKa mediante ajuste para extraer únicamente $K\alpha_1$, y se obtuvo la anchura total a la mitad del máximo ($^{\circ}$) difractado por radiación $K\alpha_1$ del plano cristalino (211) del α -Fe de los especímenes de prueba. Además, se midió el ancho total a la mitad del máximo a una altura que era una altura mitad de la altura del pico (método de pico máximo). Además, con respecto al ancho total a la mitad del máximo derivado de un dispositivo, se midió el ancho total a la mitad del máximo derivado del dispositivo usando un cristal único (cristal único ideal que no tiene un ancho total a la mitad del máximo) de LaB_6 (hexaboruro de lantano), y se llevó a cabo la

corrección restando el ancho total a la mitad del máximo derivado del dispositivo del valor medido realmente.

Además, la fracción de la austenita residual (fracción del volumen (%) de la austenita residual al volumen de la totalidad) se midió mediante el método de rayos X descrito anteriormente. Específicamente, se tomó un espécimen de prueba, que incluye la porción central del espesor del material de acero. Se pulió químicamente una superficie de la muestra de prueba tomada. Se llevó a cabo la difracción de rayos X en la superficie pulida químicamente usando radiación CoK α (K α 1 con una longitud de onda de 1,7889 Å) como radiación incidente. La fracción de la austenita residual se analizó cuantitativamente a partir de la intensidad de la difracción integrada del plano cristalino correspondiente al plano cristalino (211), al plano cristalino (200), y al plano cristalino (110) de la fase α , y a partir de la intensidad de la difracción integrada del plano cristalino (220), del plano cristalino (200), y plano cristalino (111) de la austenita.

[Prueba del límite de fluencia]

A partir de los materiales de placa respectivos después del revenido, se tomaron especímenes de prueba de tracción de barra redonda con una porción paralela con un diámetro exterior de 6 mm y una longitud de 40 mm, de modo que una dirección de tracción debe ser una dirección longitudinal o una dirección de laminación del material de placa. Se llevó a cabo una prueba de tracción usando los especímenes de prueba de tracción de barra redonda tomadas a una temperatura ordinaria (25°C) para obtener el límite de fluencia (tensión de prueba del 0,2 %, en unidades de MPa).

[Prueba de resistencia al SSC]

En la prueba de resistencia al SSC, se llevaron a cabo una prueba de tracción a carga constante y una prueba en autoclave usando el material de placa con un límite de fluencia de 125 ksi (862 MPa) o más.

[Prueba de tracción a carga constante]

A partir de los materiales de placa respectivos, se tomaron especímenes de prueba de tracción de barra redonda con una porción paralela en la que la dirección de tracción debe ser la dirección longitudinal o la dirección de laminación del material de placa. El diámetro exterior de la porción paralela era de 6,35 mm, y la longitud de la misma era de 25,4 mm. La prueba de tracción a carga constante se llevó a cabo en un baño de prueba a la temperatura normal (25°C) en base al método A del NACE TM0177. Como baño de prueba, se usó el baño A. El baño A era una disolución acuosa de NaCl al 5 % y CH₃COOH al 0,5 %, que se mantuvo a la temperatura normal y en el que se saturó sulfuro de hidrógeno gas de 1 atm.

Se sumergió cada uno de los especímenes de prueba en el baño A. Se aplicó una carga constante que era el 90 % de un límite de fluencia real (límite de fluencia de las marcas respectivas) al espécimen de muestra en el baño A. En el espécimen de prueba se confirmó la aparición del agrietamiento después de 720 horas. Los materiales de placa en los que no se produjo el agrietamiento se consideraron como el material de placa con una excelente resistencia al SSC.

[Prueba en autoclave]

Suponiendo que el material de acero se usaría bajo un ambiente de pozo donde la presión del sulfuro de hidrógeno sería de 1 atm o superior, que se requeriría recientemente, se llevó a cabo la prueba en autoclave usando un baño B. El baño B era una disolución acuosa de NaCl al 5% en el que se saturó sulfuro de hidrógeno de 10 atm. Un método de prueba específico fue el siguiente.

Se tomaron especímenes de prueba de flexión de cuatro puntos con 2 mm x 10 mm x 75 mm a partir de los respectivos materiales de placa. Se aplicó una tensión del 90 % del límite de fluencia real (límite de fluencia de las marcas respectivas) a los especímenes de prueba de flexión de cuatro puntos tomados usando una plantilla de flexión de cuatro puntos basada en la norma ASTM G39. El espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos al que se aplicó la tensión se colocó en un autoclave. Después de que se colocó el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos, se introdujo la disolución acuosa desgasificada de NaCl al 5 % en el autoclave. A continuación, se llenó con sulfuro de hidrógeno de 10 atm. Mediante el procedimiento descrito anteriormente, se preparó el baño B en el autoclave, y se sumergió el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos en el baño B. La aparición del agrietamiento se confirmó visualmente en el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos después de 720 horas desde el llenado del sulfuro de hidrógeno de 10 atm. Los materiales de placa en los que no se produjo el agrietamiento se consideraron como el material de placa con excelente resistencia al SSC. Además, se controló constantemente una presión dentro del autoclave durante la prueba para que fuera de 10 atm.

[Prueba de DCB]

Se tomaron especímenes de prueba de DCB (por sus siglas en inglés, viga con doble voladizo) con un espesor de 10 mm, un ancho de 25 mm, y una longitud de 100 mm de los materiales de placa con el límite de fluencia de 110 ksi (758 MPa) o más. La prueba de DCB (por sus siglas en inglés) se llevó a cabo usando los especímenes de prueba de DCB (por sus siglas en inglés) tomadas basadas en el Método D de la norma NACE TM0177. Como baño de prueba, se usó el baño B. Cada uno de los especímenes de prueba de DCB se sumergió en el baño B durante 336 horas.

Después de 336 horas, se midió una longitud de la propagación de la grieta en el espécimen de prueba de DCB. Se obtuvo un factor de intensidad de la tensión K_{ISSC} (ksi $\sqrt{\text{in}}$) basado en la longitud medida de la propagación de la grieta. Los materiales de placa en los que el factor de intensidad de la tensión K_{ISSC} (ksi $\sqrt{\text{in}}$) era de 25 K_{ISSC} (ksi $\sqrt{\text{in}}$) o más se consideraron como el material de placa con excelente resistencia al SSC.

5 [Resultado de la Prueba de Resistencia al SSC]

Las condiciones de producción y los resultados de la prueba de resistencia al SSC se muestran de la Tabla 3 a la Tabla 6.

[Tabla 3]

Tabla 3

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO DE ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA HRC	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
1	A	0,50		CC	100		59,9	51,0	9,5
2	A	0,50		CC	100		59,6	51,0	9,2
3	A	0,50		CC	100		60,3	51,0	11,0
4	A	0,50	Realizada	CC	100		60,2	51,0	11,0
5	B	0,49		CC	100		59,8	50,5	9,5
6	B	0,49		CC	100		59,5	50,5	9,3
7	B	0,49	Realizada	CC	100		60,0	50,5	11,1
8	B	0,49	Realizada	CC	100		59,8	50,5	10,8
9	C	0,50		CC	100		58,7	51,0	9,6
10	C	0,50		CC	100		59,1	51,0	9,4
11	C	0,50	Realizada	CC	100		59,2	51,0	10,8
12	C	0,50	Realizada	CC	100		59,1	51,0	11,0
13	D	0,49		CC	100		58,3	50,5	9,3
14	D	0,49		CC	100		57,6	50,5	9,6
15	D	0,49	Realizada	CC	100		57,9	50,5	11,2
16	D	0,49	Realizada	CC	100		58,0	50,5	10,5
17	E	0,50		CC	100		57,9	51,0	9,8
18	E	0,50		CC	100		58,2	51,0	9,6
19	E	0,50	Realizada	CC	100		57,7	51,0	11,0
20	E	0,50	Realizada	CC	100		57,6	51,0	11,2

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO DE ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA HRC	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
21	F	0,51		CC	300		57,0	51,5	9,5
22	F	0,51		CC	300		57,3	51,5	9,8
23	F	0,51	Realizada		300		57,2	51,5	10,9
24	F	0,51	Realizada	CC	300		57,2	51,5	10,8
25	G	0,61		CC	600		61,0	56,5	9,3
26	G	0,61	Realizada	CC	600		62,5	56,5	10,9
27	G	0,61	Realizada	CC	600		60,5	56,5	11,0
28	G	0,61	Realizada	CC	600		62,0	56,5	11,0
29	G	0,61		IC		250	60,5	56,5	9,5
30	G	0,61		IC		250	61,0	56,5	9,5
31	H	0,40		CC	100		54,9	46,0	9,5
32	H	0,40	Realizada	CC	100		55,1	46,0	10,6
33	H	0,40	Realizada	CC	100		55,6	46,0	10,7
34	I	0,40		CC	100		48,8	46,0	9,5
35	I	0,40	Realizada	CC	100		51,0	46,0	11,1

[Tabla 4]

Tabla 4

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO DE ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA HRC	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
36	I	0,40	Realizada	CC	100		52,5	46,0	11,0
37	J	0,40		CC	100		52,8	46,0	94
38	J	0,40	Realizada	CC	100		53,0	46,0	11,0
39	J	0,40	Realizada	CC	100		52,6	46,0	11,2

ES 2 690 121 T3

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO DE ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA HRC	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
40	K	0,50		CC	100		60	51,0	9,3
41	K	0,50	Realizada	CC	100		60,3	51,0	10,8
42	L	0,50	Realizada	CC	100		60,4	51,0	10,6
43	M	0,60		CC	600		58,5	56,0	8,6
44	N	0,61		CC	600		59,5	56,5	8,8
45	O	0,60		CC	600		60,2	56,0	85
46	P	0,59		CC	600		58,0	55,5	9,2
47	Q	0,62		CC	600		61,0	57,0	8,8
48	R	0,56		CC	300		57,0	54,0	8,7
49	S	0,71		IC		250	63,0	61,5	9,5
50	T	0,36		CC	100		51,0	44,0	9,6
51	U	0,50		CC	100		58,0	51,0	9,5
52	G	0,61		IC		250	62,5	56,5	9,5
53	G	0,61		IC		300	62,0	56,5	9,3
54	A	0,50		CC	<u>1000</u>		48,0	51,0	9,4
55	G	0,61		CC	<u>1000</u>		53,5	56,5	9,5
56	G	0,61		IC		<u>400</u>	52,0	56,5	9 4
57	M	0,60		CC	<u>1000</u>		51,5	56,0	9,5
58	J	0,40		CC	<u>1000</u>		42,0	46,0	9,3
59	V	<u>0,27</u>		CC	100		49,5	39,5	9,5
60	W	0,59		CC	600		58,5	55,5	9,6
61	X	060		CC	600		60,0	56,0	9,2
62	Y	0,59		CC	600		61,0	55,5	9,7
63	Z	0,49		CC	100		58,7	50,5	9,6

ES 2 690 121 T3

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO DE ENFRIAMIENTO	T _{cc} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA HRC	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
64	AA	0,50		CC	100		59,8	51,0	9,5
65	AB	0,40		CC	100		53,0	46,0	9,4
66	AC	0,40		CC	100		54,6	46,0	9,5
67	AD	<u>0,27</u>		CC	100		48,2	39,5	9,3
68	AE	0,58		CC	600		59,0	55,0	94
69	AF	0,50		CC	600		59,5	51,0	9,6
70	AG	0,49		CC	600		59,0	50,5	9,5

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención.

[Tabla 5]

Tabla 5

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/μm ²)	YS (MPa)	PRUEBA SSC	
		TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)					BAÑO A	BAÑO B
1	A	710	30	0,41	0,29	20	912	Ninguno	Ninguno
2	A	720	30	0,40	0,28	20	896	Ninguno	Ninguno
3	A	700	30	0,44	0,31	10	923	Ninguno	Ninguno
4	A	710	30	0,40	0,28	20	890	Ninguno	Ninguno
5	B	710	30	0,42	0,29	30	915	Ninguno	Ninguno
6	B	720	30	0,38	0,27	20	878	Ninguno	Ninguno
7	B	700	30	0,45	0,32	20	938	Ninguno	Ninguno
8	B	710	30	0,38	0,27	20	917	Ninguno	Ninguno
9	C	710	30	0,40	0,28	40	912	Ninguno	Ninguno
10	C	720	30	0,36	0,25	30	880	Ninguno	Ninguno
11	C	700	30	0,42	0,30	40	946	Ninguno	Ninguno
12	C	710	30	0,38	0,27	40	917	Ninguno	Ninguno

ES 2 690 121 T3

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/μm ²)	YS (MPa)	PRUEBA SSC	
		TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)					BAÑO A	BAÑO B
13	D	710	30	0,36	0,25	40	903	Ninguno	Ninguno
14	O	720	30	0,33	0,23	60	882	Ninguno	Ninguno
15	D	700	30	0,45	0,32	40	947	Ninguno	Ninguno
16	D	710	30	0,41	0,29	50	923	Ninguno	Ninguno
17	E	710	30	0,38	0,27	50	906	Ninguno	Ninguno
18	E	720	30	0,31	0,22	40	879	Ninguno	Ninguno
19	E	700	30	0,42	0,30	50	928	Ninguno	Ninguno
20	E	710	30	0,35	0,25	50	893	Ninguno	Ninguno
21	F	710	30	0,53	0,38	50	921	Ninguno	Ninguno
22	F	720	30	0,47	0,34	40	899	Ninguno	Ninguno
23	F	700	30	0,49	0,35	50	932	Ninguno	Ninguno
24	F	710	30	0,45	0,32	50	929	Ninguno	Ninguno
25	G	720	30	0,35	0,27	50	916	Ninguno	Ninguno
26	G	700	30	0,32	0,25	40	919	Ninguno	Ninguno
27	G	710	30	0,40	0,31	50	968	Ninguno	Ninguno
28	G	720	30	0,20	0,16	60	924	Ninguno	Ninguno
29	G	710	30	0,32	0,25	50	940	Ninguno	Ninguno
30	G	720	30	0,40	0,31	40	947	Ninguno	Ninguno
31	H	700	30	0,55	0,35	10	880	Ninguno	Ninguno
32	H	700	30	0,50	0,32	20	918	Ninguno	Ninguno
33	H	710	30	0,45	0,28	10	899	Ninguno	Ninguno
34	I	700	30	0,40	0,25	40	890	Ninguno	Ninguno
35	I	700	30	0,31	0,20	40	885	Ninguno	Ninguno

[Tabla 6]

Tabla 6

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/μm ²)	YS (MPa)	PRUEBA SSC	
		TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)					BAÑO A	BAÑO B
36	I	710	30	0,46	0,29	50	893	Ninguno	Ninguno
37	J	700	30	0,51	0,32	50	895	Ninguno	Ninguno
38	J	700	30	0,45	0,28	40	885	Ninguno	Ninguno
39	J	710	30	0,35	0,22	40	864	Ninguno	Ninguno
40	K	700	30	0,38	0,27	10	910	Ninguno	Ninguno
41	K	700	30	0,45	0,32	20	934	Ninguno	Ninguno
42	L	710	30	0,42	0,30	30	936	Ninguno	Ninguno
43	M	680	60	0,40	0,31	10	930	Ninguno	Ninguno
44	N	700	60	0,38	0,30	30	928	Ninguno	Ninguno
45	O	710	30	0,35	0,27	30	923	Ninguno	Ninguno
46	P	700	30	0,28	0,22	20	928	Ninguno	Ninguno
47	Q	710	30	0,40	0,31	40	922	Ninguno	Ninguno
48	R	700	60	0,30	0,22	10	921	Ninguno	Ninguno
49	S	710	30	0,45	0,38	30	918	Ninguno	Ninguno
50	T	680	60	0,50	0,30	30	875	Ninguno	Ninguno
51	U	700	30	0,37	0,26	20	915	Ninguno	Ninguno
52	G	710	30	0,38	0,30	40	930	Ninguno	Ninguno
53	G	710	30	0,40	0,31	40	925	Ninguno	Ninguno
54	A	<u>640</u>	30	0,56	<u>0,40</u>	<u>0</u>	879	Observado	Observado
55	G	<u>630</u>	30	0,51	<u>0,40</u>	<u>0</u>	868	Observado	Observado
56	G	<u>620</u>	30	0,52	<u>0,41</u>	<u>0</u>	868	Observado	Observado

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/μm ²)	YS (MPa)	PRUEBA SSC	
		TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)						
57	M	<u>600</u>	30	0,55	<u>0,43</u>	0	870	Observado	Observado
58	J	<u>600</u>	30	0,65	<u>0,41</u>	0	888	Observado	Observado
59	V	680	30	0,55	0,29	10	870	Observado	
60	W	700	30	0,42	0,32	30	886	Observado	Observado
61	X	710	30	0,38	0,29	40	872	Observado	Observado
62	Y	700	30	0,44	0,34	30	889	Observado	Observado
63	Z	710	30	0,50	0,35	0	870	Observado	Observado
64	AA	700	30	0,48	0,34	0	893	Observado	Observado
65	AB	690	30	0,58	0,37	0	870	Observado	Observado
66	AC	690	30	0,55	0,35	0	890	Observado	Observado
67	AD	690	30	0,53	0,28	0	877	Observado	Observado
68	AE	710	30	0,45	0,34	30	880	Observado	Observado
69	AF	700	30	0,52	0,37	0	895	Observado	Observado
70	AG	700	30	0,52	0,36	0	890	Observado	Observado

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención.

5 "realizada" en una columna de "normalización" en la Tabla 3 y en la Tabla 4 indica que se llevó a cabo el tratamiento de normalización para el material de acero de la marca correspondiente. "CC" en una columna de "método de enfriamiento" indica que se llevó a cabo el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo para el acero de la marca correspondiente. "IC" indica que se llevó a cabo el templado que incluye el tratamiento isotérmico para el acero de la marca correspondiente. En una columna "T_{CC}", se muestra el tiempo de paso por el punto Ms T_{CC} (segundos) en el tratamiento de enfriamiento en continuo. En una columna "AT_{IC}", se muestra la temperatura de parada

5 del enfriamiento AT_{IC} ($^{\circ}$ C) del enfriamiento inicial en el templado que incluye el tratamiento isotérmico. En una columna "dureza HRC", se muestra la dureza Rockwell (HRC) de la marca correspondiente. En una columna de "número de tamaño de grano", se muestra el número de tamaño de grano de la austenita previa de la marca correspondiente. En una columna "F3", se muestra $F3 (= 50C + 26)$ que es un valor del lado derecho de la Expresión 3. En una columna "temperatura" y una columna "tiempo" de una columna de "revenido" en la Tabla 5 y en la Tabla 6, se muestran la temperatura de revenido ($^{\circ}$ C) y el tiempo de revenido (minutos) de la marca correspondiente, respectivamente. En una columna "HW", se muestra el ancho total a la mitad del máximo (μ m) de la marca correspondiente. En una columna "F1", se muestra $F1 (= HW \times C^{1/2})$ que es un valor del lado izquierdo de la Expresión 1. En una columna "M₂C", se muestra el número (unidades/ μ m²) de carburos M₂C hexagonales. En una columna "YS", se muestra el límite de fluencia (MPa) de la marca correspondiente.

10 En una columna de "prueba SSC", se muestran los resultados de la prueba de resistencia al SSC en el baño A y en el baño B. "Ninguno" indica que no se produjo el agrietamiento. "Observado" indica que se produjo el agrietamiento.

Además, la fracción de la austenita residual de todas las marcas de 1 a 70 era el 0 %.

15 Con referencia de la Tabla 3 a la Tabla 6, se pudo ver que todas las composiciones químicas de los materiales de acero de las marcas 1 a la 53 se encontraban dentro del intervalo de la composición química del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos de la invención. Además, el valor F1 era 0,38 o menos, y satisfacía la Expresión 1 en los materiales de acero de las marcas 1 a la 53. Además, el número de carburo M₂C hexagonal con el tamaño de grano (diámetro de círculo equivalente) de 1 nm o más era de 5 unidades/ μ m² o más en los materiales de acero de las marcas 1 a la 53. Además, el promedio de la relación del aspecto de los carburos del límite de grano era 3 o menos en los materiales de acero de las marcas 1 a la 53. Por lo tanto, no se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC en el baño A y en el baño B en los materiales de acero de las marcas 1 a la 53.

20 25 Además, el número de tamaño de grano del grano de la austenita previa de las marcas (3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, 24, 26-28, 32, 33, 35, 36, 38, 39, 41 y 42) en las que se llevó a cabo el tratamiento de normalización fue de 10 o más, y los granos de las mismas se refinaron en comparación con marcas en las que no se llevó a cabo el tratamiento de normalización usando el mismo tipo de acero (por ejemplo, la marca 1 o similar en comparación con la marca 4).

30 35 Por otro lado, en las marcas 54, 55, 57, y 58, la composición química estaba dentro del intervalo de la invención, y se satisfacía la Expresión 2, pero el tiempo de paso por el punto Ms , T_{CC} , en el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo excedía de 600 segundos. Además, la temperatura de revenido era menor de 680 $^{\circ}$ C. Por lo tanto, la dureza de Rockwell era menor del valor de F3 y no satisfacía la Expresión 3 en el material templado, y el valor F1 excedía de 0,38 y no satisfacía la Expresión 1. Además, el número de carburos M₂C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μ m². Por consiguiente, en las marcas 54, 55, 57, y 58, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto del baño A como del baño B. Además, los aceros que se sometieron a revenido a 720 $^{\circ}$ C durante 30 minutos se prepararon usando los aceros que se templaron mediante la misma condición que las marcas 54, 55, 57, y 58. Sin embargo, el límite de fluencia de los aceros no era 758 MPa o más, por lo que no se realizaron otras evaluaciones.

40 45 En una marca 56, la composición química estaba dentro del intervalo de la invención y se satisfacía la Expresión 2. Sin embargo, la temperatura de parada del enfriamiento AT_{IC} en el templado, que incluye el tratamiento isotérmico, era mayor de 300 $^{\circ}$ C. Además, la temperatura de revenido era menor de 680 $^{\circ}$ C. Por lo tanto, la dureza Rockwell no satisfacía la Expresión 3 en el material templado, y el valor F1 excedía de 0,38 y no satisfacía la Expresión 1. Además, el número de carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μ m². Por consiguiente, en la marca 56, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto del baño A como del baño B.

50 55 En una marca 59, el contenido de C era menor que el límite inferior del contenido de C de la invención. Por lo tanto, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto del baño A como del baño B. Se supone que el contenido de C es insuficiente y, en consecuencia, los carburos del límite de grano no están suficientemente esferificados.

En una marca 60, el contenido de Mn excedía el límite superior de la descripción. En una marca 61, el contenido de P excedía el límite superior de la descripción. En una marca 62, el contenido de S excedía el límite superior de la descripción. Por lo tanto, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto en el baño A como en el baño B. Se supone que el Mn, P, y S en exceso se segregaron en los límites de grano y, en consecuencia, disminuía la resistencia al SSC.

55 En las marcas 63, 65 y 66, el contenido de Mo era menor que el límite inferior de la invención. Por consiguiente, el número de carburos M₂C hexagonales con el tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μ m². Por lo tanto, en las marcas 63, 65, y 66, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto en el baño A como en el baño B.

En las marcas 64, 69, y 70, la composición química estaba dentro del intervalo de la invención, pero no se satisfacía la Expresión 2. Además, el número de carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μ m². Por lo tanto, en las marcas 64, 69, y 70, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto en el baño A como en el baño B.

al SSC tanto en el baño A como en el baño B.

En una marca 67, el contenido de C era menor que el límite inferior de la invención y no se satisfacía la Expresión 2. Por lo tanto, el número de carburos M₂C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μm^2 . Por lo tanto, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto en el baño A como en el baño B.

En una marca 68, no se incluyó el Al en el material de acero, y el contenido O excedía el límite superior de la invención. Por lo tanto, se observó el agrietamiento en la prueba de resistencia al SSC tanto en el baño A como en el baño B.

[Resultado de la prueba de DCB]

Las condiciones de producción y los resultados de prueba de DCB se muestran en la Tabla 7 y en la Tabla 8. Por otra parte, el método de indicación y las abreviaturas en la Tabla 7 y en la Tabla 8 se corresponden con las de la Tabla 3 a la Tabla 6.

[Tabla 7]

Tabla 7

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
71	A	0,50		CC	100		59,9	51,0	9,5
72	B	0,49		CC	100		59,8	50,5	9,5
73	C	0,50		CC	100		58,7	51,0	9,6
74	D	0,49		CC	100		58,3	50,5	9,3
75	E	0,50		CC	100		57,9	51,0	9,8
76	F	0,51		CC	300		57,0	51,5	9,5
77	G	0,61		CC	600		61,0	56,5	9,3
78	H	0,40	Realizada	CC	100		54,9	46,0	10,9
79	I	0,40		CC	100		48,8	46,0	9,5
80	J	0,40		CC	100	100	52,8	46,0	9,4
81	K	0,50		CC	100		60,2	51,0	9,3
82	L	0,50	Realizada	CC	100		60,4	51,0	10,6
83	M	0,60		CC	600		58,5	56,0	8,6
84	N	0,61		CC	600		59,5	56,5	8,8
85	O	0,60		CC	600		60,2	56,0	8,5
86	P	0,59		CC	600		58,0	55,5	9,2

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	C (% masa)	NORMALIZACIÓN	MÉTODO ENFRIAMIENTO	T _{CC} (s)	A _{T_{IC}} (°C)	DUREZA	F3	NÚMERO TAMAÑO DE GRANO
87	Q	0,62		CC	600		61,0	57,0	8,8
88	R	0,56		CC	300		57,0	54,0	8,7
89	S	0,71		IC		250	63,0	61,5	9,5
90	T	0,36		CC	100		51,0	44,0	9,6
91	U	0,50		CC	100		58,0	51,0	9,5
92	G	0,61		IC		250	62,5	56,5	9,5
93	G	0,61		IC		300	62,0	56,5	9,3
94	A	0,50		CC	<u>1.000</u>		48,0	51,0	9,4
95	G	0,61		CC	<u>1.000</u>		53,5	56,5	9,5
96	G	0,61		IC		<u>400</u>	52,0	56,5	9,4
97	J	0,40		CC	<u>1.000</u>		42,0	46,0	9,3

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención.

[Tabla 8]

Tabla 8

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/μm ²)	YS (MPa)	K _{ISSC} kis√in
		TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)					
71	A	730	30	0,36	0,25	20	830	25,5
72	B	730	30	0,37	0,26	30	831	26,4
73	C	730	30	0,35	0,25	40	825	30,5
74	D	730	30	0,31	0,22	30	831	28,5
75	E	730	30	0,33	0,23	40	826	29,2
76	F	730	30	0,42	0,30	40	818	29
77	G	730	30	0,30	0,23	50	835	31

(continuación)

MARCAS	TIPO DE ACERO	REVENIDO		HW (°)	F1	M ₂ C (unidades/ μm^2)	YS (MPa)	K _{ISSC} kis $\sqrt{\text{in}}$
78	H	730	30	0,40	0,25	10	833	26,4
79	I	730	30	0,35	0,22	40	820	26,5
80	J	730	30	0,41	0,26	50	831	27,5
81	K	730	30	0,33	0,23	20	805	29,5
82	L	730	30	0,37	0,26	40	838	26,8
83	M	730	30	0,35	0,27	10	856	27,8
84	N	730	30	0,33	0,26	30	819	28
85	O	730	30	0,30	0,23	30	823	27,7
86	P	730	30	0,25	0,19	20	808	29
87	Q	730	30	0,30	0,24	40	821	28,5
88	R	730	30	0,25	0,19	20	830	28,9
89	S	730	30	0,35	0,29	30	825	29
90	T	730	30	0,40	0,24	30	834	28
91	U	730	30	0,32	0,23	20	836	27,9
92	G	730	30	0,30	0,23	40	830	29,5
93	G	730	30	0,33	0,26	40	825	30,5
94	A	<u>620</u>	30	0,56	<u>0,40</u>	<u>0</u>	802	24,5
95	G	<u>630</u>	30	0,56	<u>0,44</u>	<u>0</u>	808	23
96	G	<u>630</u>	30	0,52	<u>0,41</u>	<u>0</u>	795	23,7
97	J	<u>600</u>	30	<u>0,65</u>	<u>0,41</u>	<u>0</u>	780	20,8

* En la Tabla, los valores subrayados indican que los valores están fuera del intervalo de la presente invención,

En una columna "K_{ISSC}" en la Tabla 8, se muestra el factor de intensidad de tensión K_{ISSC} (kis $\sqrt{\text{in}}$) del acero de la marca correspondiente.

- 5 Con referencia a la Tabla 7 y a la Tabla 8, se pudo ver que todas las composiciones químicas de los materiales de acero de las marcas 71 a la 93 estaban dentro del intervalo de la composición química del acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos de la invención. Además, el valor F1 era de 0,38 o menos, y satisfacía la Expresión 1 en los materiales de acero de la marca 71 a la 93. Además, el número de M₂C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más en el acero era de 5 unidades/ μm^2 o más en los materiales de acero de las marcas 71 a la

93. Además, el promedio de la relación del aspecto de los carburos del límite de grano era de 3 o menos en los materiales de acero de las marcas 71 a la 93. Por lo tanto, el factor de intensidad de tensión K_{ISSC} (ksi/in) de los materiales de acero de las marcas 71 a la 93 era de 25 ksi/in o más. Además, el tamaño de grano de la austenita previa de las marcas 78 y 82 en las que se llevó a cabo el tratamiento de normalización era de 10 o más.

- 5 Por otro lado, en las marcas 94, 95, y 97, la composición química estaba dentro del intervalo de la invención, y se satisfacía la Expresión 2, pero el tiempo de paso por el punto Ms , T_{CC} , en el templado por el tratamiento de enfriamiento en continuo excedía de 600 segundos. Además, la temperatura de revenido era menor de 680°C. Por lo tanto, la dureza Rockwell no satisfacía la Expresión 3 en el material templado, y el valor $F1$ excedía de 0,38 y no satisfacía la Expresión 1. Además, el número de carburos M_2C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μm^2 . Por lo tanto, el factor de intensidad de tensión K_{ISSC} (ksi/in) de los materiales de acero de las marcas 94, 95, y 97 era menor de 25 ksi/in.

En una marca 96, la composición química estaba dentro del intervalo de la invención y se satisfacía la Expresión 2. Sin embargo, la temperatura de parada del enfriamiento AT_{IC} en el templado, que incluye el tratamiento isotérmico, era mayor de 300°C. Además, la temperatura de revenido era menor de 680°C. Por lo tanto, la dureza Rockwell no satisfacía la Expresión 3 en el material templado, y el valor $F1$ excedía de 0,38 y no satisfacía la Expresión 1. Además, el número de carburos M_2C hexagonales con un tamaño de grano de 1 nm o más era menor de 5 unidades/ μm^2 . Por lo tanto, el factor de intensidad de tensión K_{ISSC} (ksi/in) del material de acero de la marca 96 era menor de 25 ksi/in.

15 Anteriormente, aunque se ha descrito la realización de la invención, la realización descrita anteriormente es solo una exemplificación para realizar la invención. Por consiguiente, la invención no se limita a la realización descrita anteriormente, y se pueden realizar diversas modificaciones de la realización descrita anteriormente sin apartarse de la invención según las reivindicaciones.

Aplicabilidad industrial

Según los aspectos de la invención, se puede proporcionar un acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos que es excelente en resistencia al SSC. Específicamente, es posible proporcionar el acero de baja aleación para artículos tubulares para campos petrolíferos, que tiene el límite de fluencia (tensión de prueba de 0,2 %) de grado 110 ksi o superior (758 MPa o más) o de grado 125 ksi o superior (862 MPa o más), y que es excelente en la resistencia al SSC que contiene la resistencia al SSC en el ambiente de sulfuro de hidrógeno a alta presión y la resistencia al SSC en el caso donde se aplica la muesca. Por consiguiente, la aplicabilidad industrial es alta.

Listado de signos de referencia

- 25 30 C10, proceso de templado por tratamiento de enfriamiento en continuo.
 C 11, proceso de templado que incluye tratamiento isotérmico
 C4, relación entre la velocidad de enfriamiento y el espesor del tubo de acero

REIVINDICACIONES

1.- Un artículo tubular para pozos de petróleo, que usa un acero que comprende, como una composición química, en % en masa,

C: de más del 0,35 % al 1,00 %,

5 Si: del 0,05 % al 0,5 %,

Mn: del 0,05 % al 1,0 %,

Al: del 0,005 % al 0,10 %,

Mo: de más del 1,0 % al 10 %,

P: 0,025 % o menos,

10 S: 0,010 % o menos,

O: 0,01 % o menos,

N: 0,03 % o menos,

Cr: del 0 % al 2,0 %,

V: del 0 % al 0,30 %,

15 Nb: del 0 % al 0,1 %,

Ti: del 0 % al 0,1 %,

Zr: del 0 % al 0,1 %,

Ca: del 0 % al 0,01 %,

B: del 0 % al 0,003 %, y

20 un resto que consiste en Fe e impurezas,

en donde, cuando un ancho total a la mitad del máximo de un plano cristalino correspondiente a un plano cristalino (211) de una fase α , que se obtiene por difracción de rayos X, es HW en unidades de $^\circ$, el ancho total a la mitad del máximo HW y un contenido de carbono expresado en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 1,

25 el contenido de carbono y un contenido de molibdeno expresados en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 2,

un número de carburos M_2C con una estructura cristalina hexagonal y con un diámetro de círculo equivalente de 1 nm o más es 5 unidades o más por una micra cuadrada, y

un límite de fluencia es 758 MPa o más.

30 $HW \times C^{1/2} \leq 0,38$ (Expresión 1)

$C \times Mo \geq 0,6$ (Expresión 2)

2. El artículo tubular para pozos de petróleo según la reivindicación 1, en donde el acero incluye, como una composición química, en % en masa,

Cr: del 0,1 % al 2,0 %.

35 3. El artículo tubular para pozos de petróleo según la reivindicación 1 o 2, en donde el acero incluye, como una composición química, en % en masa,

V: del 0,05 % al 0,30 %.

4. El artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el acero incluye, como una composición química, en % en masa, al menos uno de

40 Nb: del 0,002 % al 0,1 %,

Ti: del 0,002 % al 0,1 %, y

Zr: del 0,002 % al 0,1 %.

5. El artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el acero incluye, como composición química, en % en masa, al menos uno de los siguientes:

Ca: del 0,0003 % al 0,01 %, y

5 B: del 0,0003 % al 0,003 %.

6. El uso de un acero que comprende, como una composición química, en % en masa,

C: de más del 0,35 % al 1,00 %,

Si: del 0,05 % al 0,5 %,

Mn: del 0,05 % al 1,0 %,

10 Al: del 0,005 % al 0,10 %,

Mo: de más del 1,0 % al 10 %,

P: 0,025 % o menos,

S: 0,010 % o menos,

O: 0,01 % o menos,

15 N: 0,03 % o menos,

Cr: del 0 % al 2,0 %,

V: del 0 % al 0,30 %,

Nb: del 0 % al 0,1 %,

Ti: del 0 % al 0,1 %,

20 Zr: del 0 % al 0,1 %,

Ca: del 0 % al 0,01 %,

B: del 0 % al 0,003 %, y

un resto que consiste en Fe e impurezas,

25 en donde, cuando un ancho total a la mitad del máximo de un plano cristalino correspondiente a un plano cristalino (211) de una fase α , que se obtiene por difracción de rayos X, es HW en unidades de $^\circ$, el ancho total a la mitad del máximo HW y un contenido de carbono expresado en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 1,

el contenido de carbono y un contenido de molibdeno expresados en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 2,

30 un número de carburos M_2C con una estructura cristalina hexagonal y con un diámetro de círculo equivalente de 1 nm o más es 5 unidades o más por una micra cuadrada, y

un límite de fluencia es 758 MPa o más,

para un artículo tubular para pozos de petróleo, en particular para un tubo de entubación o un tubo de producción para un pozo de petróleo o un pozo de gas,

35 $HW \times C^{1/2} \leq 0,38$ (Expresión 1)

$C \times Mo \geq 0,6$ (Expresión 2)

7. Un método para producir un artículo tubular para pozos de petróleo, comprendiendo el método:

un proceso de trabajo en caliente de trabajar en caliente una pieza de acero, que incluye como una composición química, en % en masa,

40 C: de más del 0,35 % al 1,00 %,

- Si: del 0,05 % al 0,5 %,
 Mn: del 0,05 % al 1,0 %,
 Al: del 0,005 % al 0,10 %,
 Mo: de más del 1,0 % al 10 %,
 5 P: 0,025 % o menos,
 S: 0,010 % o menos,
 O: 0,01 % o menos,
 N: 0,03 % o menos,
 Cr: del 0 % al 2,0 %,
 10 V: del 0 % al 0,30 %,
 Nb: del 0 % al 0,1 %,
 Ti: del 0 % al 0,1 %,
 Zr: del 0 % al 0,1 %,
 Ca: del 0 % al 0,01 %,
 15 B: del 0 % al 0,003 %, y
 un resto que consiste en Fe e impurezas en el que un contenido de carbono y un contenido de molibdeno expresados en % en masa en la composición química satisfacen la siguiente Expresión 2, para obtener un material de acero;
 un proceso de templado de templar el material de acero después del trabajo en caliente; y
 20 un proceso de revenido de revenir el material de acero después del proceso de templado en un intervalo de temperatura de 680°C a un punto A_{C1} , en donde, se lleva a cabo el proceso de templado de cualquiera de los siguientes procesos:
 (1) el material de acero después del proceso de trabajo en caliente se templa por un proceso de enfriamiento en continuo bajo una condición donde un tiempo tomado desde una temperatura de inicio del templado a una temperatura de inicio de la transformación de la martensita es de 100 segundos a 600 segundos;
 25 (2) el material de acero después del proceso de trabajo en caliente se enfria bajo una condición donde una velocidad de enfriamiento desde una temperatura de inicio de enfriamiento a un intervalo de temperatura de más de un punto M_s a 300°C es de 0,7°C/s o más, como un primer tratamiento de enfriamiento, el material de acero después del primer tratamiento de enfriamiento se mantiene bajo una condición en el intervalo de temperatura de más alto que el punto M_s a 300°C como un tratamiento isotérmico, y el material de acero después del tratamiento isotérmico se enfria como un segundo tratamiento de enfriamiento;
 30
- $C \times Mo \geq 0,6$ (Expresión 2)
8. El método de producir un artículo tubular para pozos de petróleo según la reivindicación 7, en donde, en el proceso de templado,
 35 cuando una dureza Rockwell en la escala C en una porción central del espesor del material de acero después del proceso de templado y antes del proceso de revenido es una HRC, el material de acero se templa bajo una condición donde la dureza Rockwell HRC satisface la siguiente Expresión 3.
- $HRC \geq = 50 \times C + 26$ (Expresión 3)
- 40 9. El método de producir el artículo tubular para pozos de petróleo según la reivindicación 7 u 8, que comprende, además:
 un proceso de normalización de normalizar el material de acero después del proceso de trabajo en caliente y antes del proceso de templado.
 10. El método de producir el artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la pieza de acero incluye, como la composición química, en % en masa,

Cr: del 0,1 % al 2,0 %.

11. El método de producir el artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la pieza de acero incluye, como la composición química, en % en masa,

V: del 0,05 % al 0,30 %.

5 12. El método de producir el artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la pieza de acero incluye, como composición química, en % en masa, al menos uno de

Nb: del 0,002 % al 0,1 %,

Ti: del 0,002 % al 0,1 %, y

Zr: del 0,002 % al 0,1 %.

10 13. El método de producir el artículo tubular para pozos de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde la pieza de acero incluye, como la composición química, en % en masa, al menos uno de los siguientes:

Ca: del 0,0003 % al 0,01 %, y

B: del 0,0003 % al 0,003 %.

Figura 1A

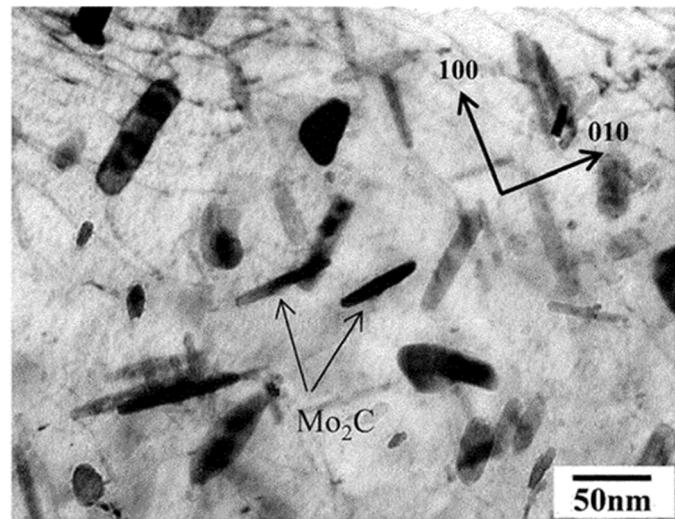


Figura 1B

<p>Patrón de Difracción de Electrones</p>	<p>Resultado de la Identificación</p>
---	---------------------------------------

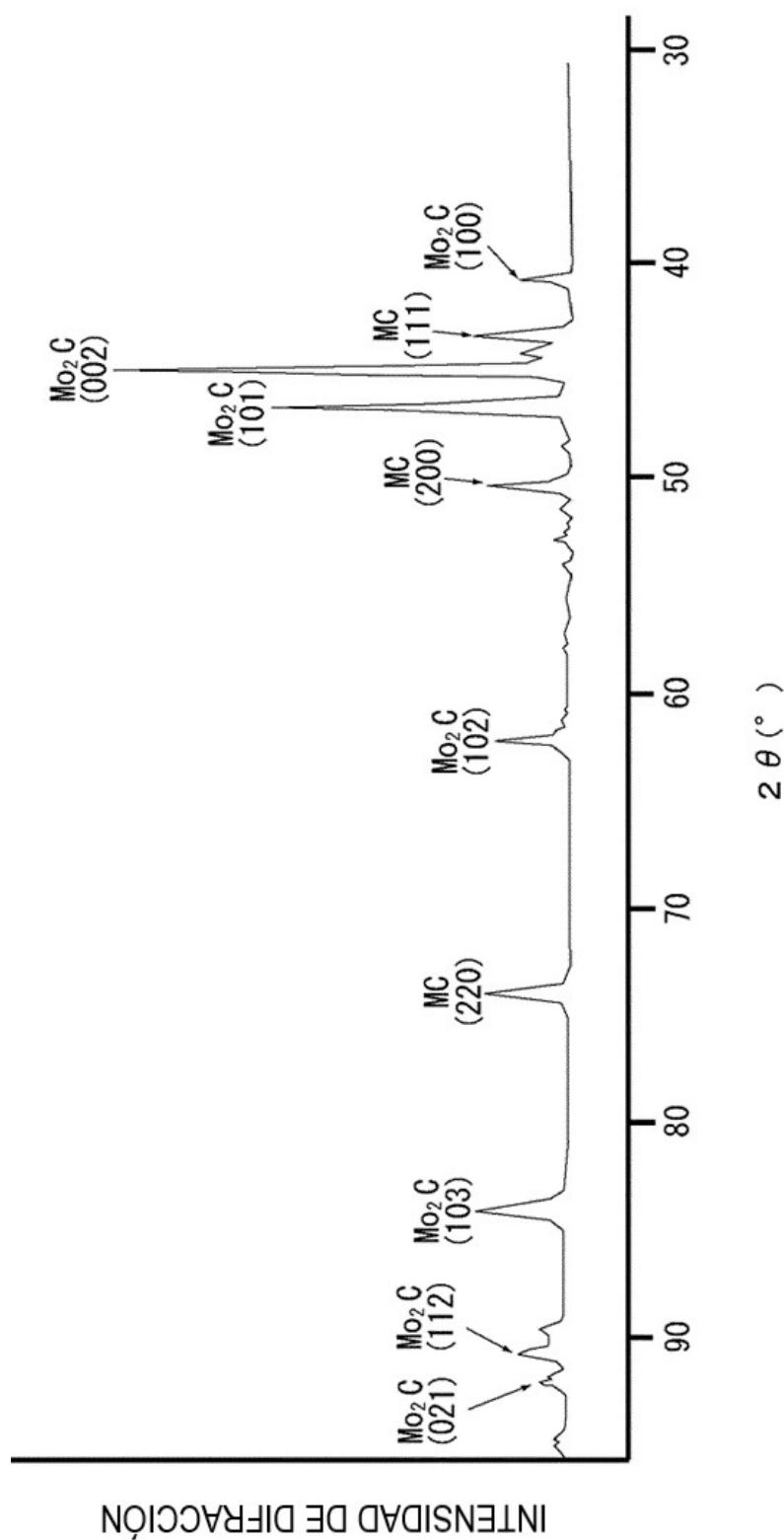


Figura 2

Figura 3

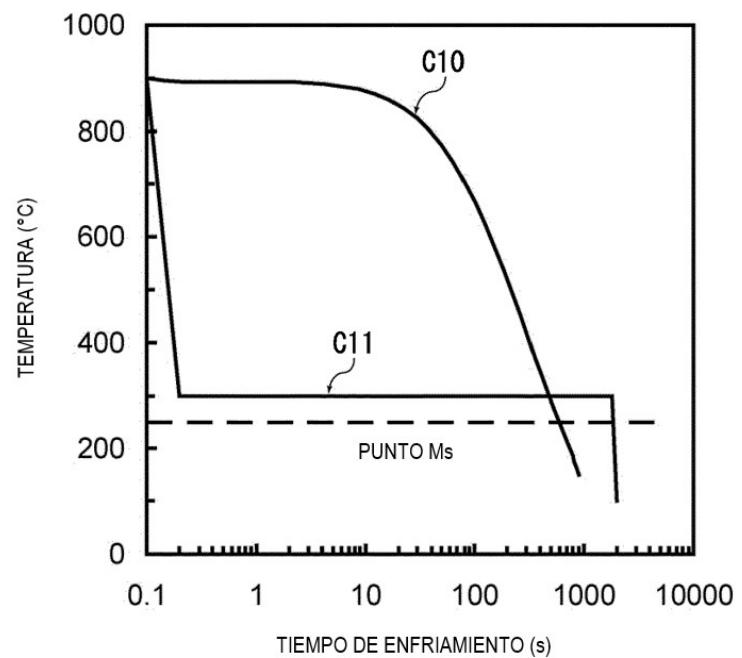


Figura 4

