

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 702 344**

(51) Int. Cl.:

<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)	<b>C21D 9/08</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/22</b>	(2006.01)	<b>C21D 8/10</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/26</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/28</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/32</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)		
<b>C21D 9/00</b>	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2012 PCT/JP2012/070888**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13027666**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2012 E 12826245 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2749664**

---

(54) Título: **Tubos de acero para pozos petrolíferos con excelente resistencia al agrietamiento por tensión inducida por sulfuros**

(30) Prioridad:

**22.08.2011 JP 2011180207**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.02.2019**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**SOMA, ATSUSHI;**  
**OMURA, TOMOHIKO;**  
**ARAI, YUJI;**  
**NUMATA, MITSUHIRO;**  
**TAKAYAMA, TORU y**  
**SEO, MASANAO**

(74) Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 702 344 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

Tubos de acero para pozos petrolíferos con excelente resistencia al agrietamiento por tensión inducida por sulfuros

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un tubo de acero y, en particular, a un tubo de acero de pozo petrolífero sin soldaduras.

10 **Antecedentes**

Los tubos de acero de pozos petrolíferos se utilizan como revestimiento o tubería para un pozo petrolífero o un pozo de gas. En lo sucesivo, se hace referencia a un pozo petrolífero y un pozo de gas simplemente como un "pozo petrolífero". A medida que aumenta la profundidad de los pozos petrolíferos, se requiere que los tubos de los pozos petrolíferos tengan una mayor resistencia. Convencionalmente, se han utilizado principalmente tubos de pozos petrolíferos de grado 80 ksi (con un límite elástico de 80 a 95 ksi, es decir, de 551 a 654 MPa) o 95 ksi (con un límite elástico de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa). Sin embargo, recientemente se ha incrementado el uso de tubos de pozos petrolíferos de grado 110 ksi (con un límite elástico de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 861 MPa).

20 Muchos de los pozos profundos de petróleo desarrollados recientemente contienen sulfuro de hidrógeno corrosivo. En un entorno de este tipo, si se aumenta la resistencia del acero, aumenta la susceptibilidad del acero al agrietamiento por tensión inducida por sulfuros (en este documento, denominado "ATIP"). En el caso de aumentar la resistencia de un tubo de pozo petrolífero usado en un ambiente que contiene sulfuro de hidrógeno, por tanto, es deseable una mayor resistencia al agrietamiento por tensión inducida por sulfuros (resistencia al ATIP).

25 Por ejemplo, las técnicas que se describen a continuación se han propuesto como técnicas para mejorar la resistencia al ATIP del acero. Las técnicas propuestas incluyen:

- 30 • aumentar la proporción de martensita en la microestructura de acero al 80 % o más;
- realizar el templado sobre el acero a alta temperatura para hacer carburos en acero esférico;
- adquirir acero de mayor limpieza;
- hacer más fina la microestructura de acero; y
- suprimir el coeficiente de difusión del hidrógeno y la densidad de dislocación en el acero.

35 Además, la resistencia al ATIP del acero se puede mejorar controlando las inclusiones no metálicas. El documento JP2001-131698A (Documento de Patente 1), el documento JP2004-332059A (Documento de Patente 2) y el documento JP2001-73086A (Documento de patente 3) proponen técnicas para mejorar la resistencia al ATIP mediante el control de inclusiones no metálicas.

40 El Documento de Patente 1 desvela los detalles particulares descritos a continuación. En el caso de que el nitrógeno de Ti se forme de manera gruesa incluso en un acero de baja aleación, el nitrógeno de Ti formado de manera gruesa actúa como punto de inicio de picaduras. La generación de picaduras induce ATIP. Por lo tanto, el nitrógeno de Ti se hace más fino. En este caso, se mejora la resistencia al ATIP del acero.

45 El Documento de Patente 2 desvela los detalles particulares descritos a continuación. En un acero de baja aleación, las inclusiones a base de Nb que satisfacen la siguiente expresión están contenidas a una tasa de diez o más partículas por área de sección de 1 mm<sup>2</sup>.

$$a_{NB} \times b_{NB} \leq 150$$

50 En esta expresión,  $a_{NB}$  es la longitud del eje principal (μm) de una inclusión a base de Nb, y  $b_{NB}$  es el contenido (%) en masa) de Nb en la inclusión a base de Nb. Se ignoran las inclusiones a base de Nb que tienen un  $a_{NB}$  inferior a 1 μm. En este caso, se suprime la aparición de picaduras en el acero de baja aleación y se mejora la resistencia al ATIP.

55 El Documento de Patente 3 desvela los detalles particulares descritos a continuación. La composición química de un acero satisface la siguiente expresión:

$$(1 + 4,3 \times [V] + 3,4 \times [NB] + 2,5 \times [Ti]) / 7,8 [Cr] \times [Mo] > 1$$

60 Para [V], [Nb], [Ti], [Cr] y [Mo], se sustituyen los contenidos de los elementos correspondientes (en % en peso). En este caso, se suprime la generación de carburo  $M_{23}C_6$ . Además, la resistencia al ATIP del acero se mejora haciendo que el carburo sea esférico.

**Sumario de la invención**

- De acuerdo con el Documento de Patente 1, las inclusiones se eliminan en el momento de la fundición causando la flotación de las inclusiones con un calentador de artesa para suprimir el nitruro de Ti grueso. Sin embargo, la flotación y eliminación del nitruro de Ti en el momento de la fundición es algo difícil en una operación real. Además, se dice que realizar solo la flotación y la eliminación de nitruro de Ti es insuficiente para suprimir la generación de picaduras.
- De acuerdo con el Documento de Patente 2, solo se evalúa la resistencia a las picaduras de un miembro de acero laminado. El Documento de Patente 2 no aclara completamente qué efecto se obtiene con respecto a la resistencia al ATIP que se relaciona estrechamente con la resistencia de un producto.
- En la composición del acero descrito en el Documento de Patente 3, el contenido de uno de los elementos Cr y Mo se reduce al mínimo mientras que el contenido de Nb y/o el contenido de Ti aumentan. Esto, en algunos casos, puede causar un endurecimiento inestable. Además, no se consideró suficientemente el ATIP debido a picaduras, resultantes de inclusiones a base de Nb y/o inclusiones a base de Ti.
- El documento JP 2001-172739 describe un acero para su uso en pozos petrolíferos con una composición que contiene del 0,15 al 0,30 % de C, del 0,05 al 1,0 % de Si, del 0,10 al 1,0 % de Mn, ≤ 0,025 % de P, ≤ 0,005 % de S, del 0,1 al 1,5 % de Cr, del 0,1 al 1,0 % de Mo, del 0,003 al 0,08 % de Al, ≤ 0,008 % de N, del 0,0005 al 0,010 % de B y ≤ 0,008 % de Ca + O (oxígeno) y, además, contiene una o más clases entre el 0,005 y el 0,05 % de Ti, ≤ 0,05 % de Nb, ≤ 0,05 % de Zr y ≤ 0,30 % de V, y en el que las propiedades de las inclusiones en el acero satisfacen las siguientes desigualdades (a) y (b): la longitud máxima  $L_x \leq 80 \mu\text{m}$  ... (a), y el número  $K_z$  de aquellos con tamaños de grano  $\geq 20 \mu\text{m} \leq 10$  piezas/100 mm<sup>2</sup> ... (b).
- El documento EP-A1-2.133.43 describe un acero de baja aleación para productos tubulares de campos petrolíferos con un límite elástico entre 654 MPa y 757 MPa, y que posee una excelente resistencia a HIC y ATIP en ambientes de sulfuros de hidrógeno de alta presión, y que comprende, en % en masa: del 0,10 al 0,60 % de C; del 0,05 al 0,5 % de Si; del 0,05 al 3,0 % de Mn; el 0,025 % o menos de P; el 0,010 % o menos de S; del 0,005 al 0,10 % de Al; el 0,01 % o menos de O (oxígeno); el 3,0 % o menos de Cr; y el 3,0 % o menos de Mo, en el que la cantidad de Cr y Mo contenido es del 1,2 % o más, siendo el resto Fe e impurezas, y el número de inclusiones no metálicas cuyo eje mayor tiene 10 μm o más es de 10 por milímetro cuadrado en la sección transversal inspeccionada.
- El documento JP 2001-073086 describe un acero con una composición que contiene el 0,15-0,35 % de C, el 0,1-1,5 % de Si, el 0,1-1,0 % de Mn, ≤ 0,03 % de P, ≤ 0,010 % de S, 0,001-0,1 % de Al sol., 0,0001-0,0030 % de B, y ≤ 0,0070 % de N y que satisface la desigualdad  $(1 + 4,3x[V] + 3,4x[Nb] + 2,5x[Ti])/(7,8x[Cr] \times [Mo]) < 1$  (donde los términos entre paréntesis representan porcentajes en peso de los respectivos elementos de aleación).
- El documento JP 2001-131698 describe un acero que contiene, en masa, del 0,2 al 0,35 % de C, del 0,05 al 0,5 % de Si, del 0,1 a 1 % de Mn, ≤ 0,025 % de P, ≤ 0,01 % de S, del 0,1 a 1,2 % de Cr, del 0,1 a 1 % de Mo, del 0,005 al 0,1 % de Al, del 0,0001 al 0,01 % de B, del 0,005 al 0,5 % de Nb, ≤ 0,005 % de N, ≤ 0,01 % de O (oxígeno), ≤ 0,1 % de Ni, Ti: 0,005 a 0,03 % y también ≤ 0,00008 %/N, del 0 al 0,5 % de V, del 0 al 1 % de W, del 0 al 0,1 % de Zr, del 0 al 0,01 % de Ca, y el balance de Fe con impurezas, en el cual el número de TiN con un diámetro de  $\geq 5 \mu\text{m}$  es ≤ 10 piezas por mm<sup>2</sup> de la sección transversal y con un límite elástico de  $\geq 758 \text{ MPa}$ .
- El documento EP-A1-1.785.501 describe un acero de baja aleación para tubos de pozos petrolíferos excelente en cuanto a resistencia al agrietamiento por tensión inducido por sulfuros que contiene, en % en masa, C: 0,2 a 0,35 %, Si: 0,05 a 0,5 %, Mn: 0,05 a 1,0 %, P: 0,025 % o menos, S: 0,01 % o menos, Al: 0,005 a 0,10 %, Cr: 0,1 a 1,0 %, Mo: 0,5 a 1,0 %, Ti: 0,002 a 0,05 %, V: 0,05 a 0,3 %, B: 0,0001 a 0,005 %, N: 0,01 % o menos, O (oxígeno): 0,01 % o menos, Nb: 0 a 0,1 %, Ca: 0 a 0,01 %, Mg: 0 a 0,01 % y Zr: 0 a 0,1 %, en el que la mitad de la anchura H y el coeficiente de difusión de hidrógeno D ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) satisfacen la siguiente ecuación (1):
- $$30H + D \leq 19,5 \quad \text{Ecuación (1)}$$
- El documento EP-A1-1,712,651 describe un tubo de acero sin soldaduras de alta resistencia para pozos petrolíferos excelente en cuanto a resistencia al agrietamiento por tensión inducido por sulfuros que comprende, en porcentaje por masa, C: 0,1 a 0,20 %, Si: 0,05 a 1,0 %, Mn: 0,05 a 1,0 %, Cr: 0,05 a 1,5 %, Mo: 0,05 a 1,0 %, Al: 0,10 % o menos, Ti: 0,002 a 0,05 % y B: 0,0003 a 0,005 %, con un valor de ecuación " $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ " de 0,43 o más, siendo el resto Fe e impurezas, y en las impurezas P: 0,025 % o menos, S: 0,010 % o menos y N: 0,007 % o menos.
- El documento US 2006/018783 describe un producto de acero para productos tubulares de campos petrolíferos de acuerdo con la invención que comprende, en % en masa, del 0,10 % al 0,35 % de C, del 0,10 % al 0,50 % de Si, del 0,10 % al 0,80 % de Mn, hasta el 0,030 % de P, hasta el 0,010 % de S, del 0,30 % al 1,20 % de Cr, del 0,20 % al 1,00 % de Mo, del 0,005 % al 0,40 % de V, del 0,005 % al 0,100 % de Al, hasta el 0,0100 % de N, hasta el 0,0010 % de H, del 0 al 0,01 % de Ca, del 0 al 0,050 % de Ti, del 0 al 0,050 % de Nb y del 0 al 0,0050 % de B, y el resto de Fe

e impurezas.

El documento EP-A1-1.790.748 describe un acero para tubos de acero que comprende, en porcentaje en masa, C: 0,2 a 0,7 %, Si: 0,01 a 0,8 %, Mn: 0,1 a 1,5 %, S: 0,005 % o menos, P: 0,03 % o menos, Al: 0,0005 a 0,1 %, Ti: 0,005 a 0,05 %, Ca: 0,0004 a 0,005 %, N: 0,007 % o menos, Cr: 0,1 a 1,5 %, Mo: 0,2 a 1,0 %, Nb: 0 a 0,1 %, Zr: 0 a 0,1 %, V: 0 a 0,5 % y B: 0 a 0,005 %, siendo el resto Fe e impurezas, en las cuales están presentes inclusiones no metálicas que contienen Ca, Al, Ti, N, O y S, y en dichas inclusiones (% de Ca)/(% de Al) es de 0,55 a 1,72, y (% de Ca)/(% de Ti) de 0,7 a 19 pueden utilizarse como materia prima para productos tubulares para campos petrolíferos,

que se utilizan a mayor profundidad y en circunstancias corrosivas más severas, tales como cubiertas y tuberías para pozos petrolíferos y/o gas natural, tuberías de perforación y collares de perforación para excavación, y similares.

El documento JP H09-67624 describe un tubo de acero con una composición que consiste, en peso, el 0,15-0,30 % de C, el 0,05-1,00 % de Si, el 0,20-1,50 % de Mn, ≤ 0,02 % de P, el 0,3-1,5 % de Cr, el 0,10-1,00 % de Mo, el 0,01-0,07 % de Al, ≤ 0,015 % de N, ≤ 0,0015 % de S, el 0,0002-0,0010 % de Ca, una o más clases entre el 0,01-0,05 % de Nb, el 0,01-0,05 % de Ti, el 0,01-0,10 % de V, y el 0,001-0,005 % de B, y el resto de Fe.

El documento JP H07-197125 describe una composición de acero en % en peso, 0,15-0,4 de C, 0,1-1 de Si, 0,3-1 de Mn, 0,1-1,5 de Cr, 0,3-1 de Mo, 0,0005-0,003 de B, 0,01-0,1 de Al, 0,003-0,01 de N, ≤ 0,015 de P, ≤ 0,005 de S y, además, una o más clases de 0,01-0,05 de V, 0,01-0,05 de Nb y 0,01-0,03 % de Ti y el resto de Fe.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tubo de acero de pozo petrolífero que tenga una excelente resistencia al ATIP.

El tubo de acero sin soldaduras de pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención consiste, en porcentaje en masa, de C: 0,15 a 0,35 %, Si: 0,1 a 0,75 %, Mn: 0,1 a 1,0 %, Cr: 0,1 a 1,7 %, Mo: 0,1 a 1,2 %, Ti: 0,01 a 0,05 %, Nb: 0,010 a 0,030 %, Al: 0,01 a 0,1 %, N: 0,001 a 0,007 %, V: 0,01 a 0,50 % y Ca: 0,0003 a 0,0050 %, opcionalmente B: como máximo 0,0050 %, siendo el resto Fe e impurezas, con el P, S y O en las impurezas que son, P: como máximo 0,03 %, S: como máximo 0,01 % y O: como máximo 0,01 %, en el que el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido al utilizar una extracción con bromo-metanol satisface la ecuación (1):

$$100 \times [NB]/([Ti] + [Nb]) \leq 27,5 \quad (1)$$

El tubo de acero sin soldaduras del pozo petrolífero tiene un tamaño de grano de austenita anterior de 7,5 o más, medido de acuerdo con la norma ASTM E112, y el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido por extracción con bromo-metanol se obtienen mediante las etapas de: tomar una muestra con un peso de 1 g del tubo de acero sin soldaduras del pozo petrolífero, sumergir la muestra en una solución de metanol que contiene el 10 por ciento en volumen de bromo a disolver, filtrar la solución de metanol en la que se disuelve la muestra utilizando un filtro con un tamaño de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ , disolver el filtro usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para extraer el residuo adherido al filtro, colocando el residuo y una mezcla de ácidos que contiene HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en una relación HCl: $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$  de 1:1:8 en un recipiente herméticamente cerrado, calentando el recipiente a 220 °C durante 8 horas para descomponer el residuo en el recipiente, seguido de enfriamiento del residuo descompuesto mediante enfriamiento no forzado para obtener una solución ácida, en la que la solución ácida resultante se fija a un cierto volumen y el contenido de Ti y el contenido de Nb se analizan mediante un análisis espectroquímico de emisión de plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia.

El tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención tiene una excelente resistencia al ATIP.

El tubo de acero del pozo petrolífero descrito anteriormente puede contener B: 0,0001 a 0,0050 %.

Breve descripción del dibujo

[Figura 1] La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo extraído utilizando una solución de bromo-metanol y el número de partículas gruesas de carbonitruros y nitruros en el acero (inclusiones gruesas, es decir, las que tienen una longitud de inclusión 20  $\mu\text{m}$  o más).

#### 55 Descripción de las realizaciones

Los presentes inventores examinaron y estudiaron la resistencia al ATIP de los tubos de acero de pozos petrolíferos para obtener los hallazgos que se describen a continuación.

(A) Los carbonitruros y nitruros en las inclusiones formadas en un tubo de acero de baja aleación de pozo petrolífero que tiene la composición química descrita anteriormente provocan una reducción en la resistencia al ATIP en comparación con los carburos. Cuando los carburos se vuelven más gruesos, de modo que la estructura cristalina de los carburos se convierte en el tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , los carburos provocan una reducción en la resistencia al ATIP del acero. Sin embargo, en el tubo de acero del pozo petrolífero que tiene la composición química descrita anteriormente, el contenido de los elementos de aleación es pequeño. Por lo tanto, los carburos no se engrosan

fácilmente y la estructura cristalina de los carburos no se convierte fácilmente en el tipo  $M_{23}C_6$ . Por lo tanto, los carburos no afectan fácilmente la resistencia al ATIP.

(B) El Ti y el Nb forman carbonitruros o nitruros. Los carbonitruros y nitruros finos que contienen Ti y Nb hacen que los granos cristalinos sean más finos. Por lo tanto, es preferible que contengan ciertas cantidades de Ti y Nb.

5 Por otro lado, si aumenta el número de partículas gruesas de carbonitruros y nitruros, la resistencia al ATIP del acero se reduce. Por lo tanto, aunque los carbonitruros y nitruros en el acero son necesarios para hacer que los granos cristalinos sean más finos, es preferible suprimir el número de partículas gruesas de los carbonitruros y nitruros para mejorar la resistencia al ATIP.

10 (C) En el tubos de acero de pozos petrolíferos de baja aleación que tiene la composición química descrita anteriormente, si el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo extraído utilizando una solución de bromo-metanol satisface la expresión (1), se mejora la resistencia al ATIP del tubo de acero del pozo petrolífero.

$$100 \times [NB]/([Ti] + [Nb]) \leq 27.5. \quad (1)$$

15 Para [Ti] y [Nb], se sustituyen el contenido de Ti (% en masa) y el contenido de Nb (% en masa) en el residuo.

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre un valor de F1 en un residuo obtenido mediante la extracción con bromo-metanol y el número de partículas de carbonitruros y nitruros que tienen una longitud de inclusión de 20  $\mu\text{m}$  o más. F1 se define por la siguiente expresión:

$$20 \quad F1 = 100 \times [NB]/([Ti] + [Nb])$$

La Figura 1 fue el resultado de un método descrito a continuación. Como se muestra en los ejemplos descritos más adelante, se produjeron una pluralidad de tubos de acero que tienen una pluralidad de composiciones químicas.

25 Para determinar el valor de F1 de cada tubo de acero, se tomaron partes de una muestra (1 g) para la extracción con bromo-metanol. Además, para determinar el número de partículas de carbonitruros y nitruros en el acero, se tomó una muestra para su observación microscópica desde una posición arbitraria en cada tubo de acero.

30 La muestra para la extracción de bromo-metanol se disolvió utilizando una solución de metanol que contenía el 10 por ciento en volumen (% en volumen) de bromo (en adelante, "solución de bromo-metanol") para obtener un residuo. Más específicamente, la muestra para la extracción de bromo-metanol se sumergió en la solución de bromo-metanol y se disolvió. La solución de bromo-metanol en la que se disolvió la muestra se filtró utilizando un filtro. Se unió residuo al filtro. El filtro al que se unió el residuo se disolvió utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obtener el residuo. El residuo contenía sustancialmente carbonitruros, nitruros y óxidos.

35 El residuo se descompuso por un método de acidólisis presurizada. En el método de acidólisis presurizada, el residuo y un ácido para descomposición estaban contenidos en un recipiente de polítetrafluoroetileno (PTFE). Como ácido para descomposición, se utilizó una mezcla de ácidos que contiene HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:8$ ). El recipiente se cerró herméticamente y se calentó a 220 °C durante 8 horas para descomponer el residuo en el recipiente. El residuo descompuesto se dejó enfriar. La solución ácida resultante se fijó luego a un cierto volumen y el contenido de Ti y el contenido de Nb se analizaron mediante el método de análisis de espectroquímico de emisión de plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia (ICP). El valor de F1 descrito anteriormente se determinó basándose en los contenidos de Ti y Nb obtenidos. La mayoría de los carbonitruros y nitruros formados en la composición química descrita anteriormente son una inclusión a base de Ti o una inclusión a base de Nb. Por lo tanto, se cree que el valor de F1 es una medida que indica la proporción del contenido de Nb en los carbonitruros y nitruros.

45 Además, al utilizar el espécimen para la observación microscópica, el número de partículas de carbonitruros y nitruros en el acero se determinó mediante un método como se describe a continuación. La superficie de la muestra primero se pulió. Se seleccionó una región arbitraria ( $100 \text{ mm}^2$ ) en la superficie pulida. La región seleccionada se observó a través de un microscopio óptico de 200 a 1000×.

50 El tamaño de cada uno de los carbonitruros y nitruros se determinó mediante un método descrito a continuación. La longitud del eje principal de cada uno de los carbonitruros y nitruros se definió como "longitud de inclusión" a utilizar como medida del tamaño de los carbonitruros y nitruros. Cuando la distancia entre las inclusiones (carbonitruros y nitruros) adyacentes entre sí es de 40  $\mu\text{m}$  o menos, las inclusiones se consideraron como una partícula de inclusiones continua.

55 Posteriormente, se determinó el número de partículas de carbonitruros y nitruros que tienen una longitud de inclusión de 20  $\mu\text{m}$  o más (en lo sucesivo, "inclusiones gruesas o partículas de inclusiones gruesas") en la región. El número  $\text{LN}_{100}$  de partículas de inclusiones gruesas por  $100 \text{ mm}^2$  se determinó en base a la siguiente expresión:

$$60 \quad \text{LN}_{100} = \text{número de partículas de inclusiones gruesas medido}/(\text{área de la región} (\text{mm}^2)) \times 100 (\text{mm}^2).$$

65 Usando el valor medido obtenido, se preparó la Figura 1 que muestra la relación entre el número  $\text{LN}_{100}$  de partículas de inclusiones gruesas y F1.

En referencia a la Figura 1, el número  $LN_{100}$  de partículas de inclusiones gruesas fue mucho menor cuando el valor de F1 fue de 27,5 o inferior a cuando el valor de F1 fue mayor que 27,5. Por lo tanto, se puede obtener una excelente resistencia al ATIP cuando el valor de F1 es de 27,5 o menos.

5 Se completó un tubo de acero de pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención en base a los hallazgos descritos anteriormente. A continuación se describirá en detalle un tubo de acero de pozo petrolífero en la presente invención. En la siguiente descripción, "%" en la expresión de los contenidos de los elementos que constituyen una composición química representa "% en masa".

10 [Composición química]

El tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención tiene una composición química como se describe a continuación.

15 C: 0,15 a 0,35 %

El carbono (C) aumenta la capacidad de endurecimiento y aumenta la resistencia del acero. Por otro lado, si el contenido de C es excesivamente alto, aumenta la susceptibilidad del acero al agrietamiento durante el enfriamiento. Además, se reduce la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de C es del 0,15 al 0,35 %. Con respecto 20 al límite inferior del contenido de C, el contenido de C es preferiblemente superior al 0,15 %, más preferiblemente igual o superior al 0,20 %, más preferiblemente igual o superior al 0,22 %. Con respecto al límite superior del contenido de C, el contenido de C es preferiblemente inferior al 0,35 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,33 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,32 %.

25 Si: 0,1 a 0,75

El silicio (Si) desoxida el acero. Por otro lado, si el contenido de Si es excesivamente alto, la resistencia y la trabajabilidad en caliente del acero se reducen. En consecuencia, el contenido de Si es del 0,1 al 0,75 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Si, el contenido de Si es preferiblemente superior al 0,1 %, más preferiblemente igual o superior al 0,15 %, más preferiblemente igual o superior al 0,20 %. Con respecto al límite 30 superior del contenido de Si, el contenido de Si es preferiblemente inferior al 0,75 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,50 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,35 %.

35 Mn: 0,1 a 1,0 %

El manganeso (Mn) aumenta la capacidad de endurecimiento del acero y aumenta la resistencia del acero. Por otro lado, si el contenido de Mn es excesivamente alto, se producen fácilmente picaduras en el acero. Además, el Mn se segregó en los límites de grano para disminuir la tenacidad y la resistencia al ATIP del acero. En consecuencia, el contenido de Mn es del 0,1 al 1,0 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Mn, el contenido de Mn es 40 preferiblemente superior al 0,1 %, más preferiblemente igual o superior al 0,15 %, más preferiblemente igual o superior al 0,2 %. Con respecto al límite superior del contenido de Mn, el contenido de Mn es preferiblemente inferior al 1,0 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,7 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,6 %.

45 Cr: 0,1 a 1,7 %

El cromo (Cr) aumenta la capacidad de endurecimiento y la resistencia al reblandecimiento por templado del acero. Por lo tanto, el Cr facilita la ejecución del templado a alta temperatura en el acero. El Cr mejora aún más la resistencia al ATIP del acero. Por otro lado, si el contenido de Cr es excesivamente alto, se forman carburos a base de  $M_7C_3$  y carburos a base de  $M_{23}C_6$  y la resistencia al ATIP del acero se reduce. En consecuencia, el contenido de Cr es del 0,1 al 1,7 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Cr, el contenido de Cr es preferiblemente superior al 0,1 %, más preferiblemente igual o superior al 0,3 %, más preferiblemente igual o superior al 0,4 %. Con respecto al límite superior del contenido de Cr, el contenido de Cr es preferiblemente inferior al 1,7 %, más preferiblemente igual o inferior al 1,5 %, más preferiblemente igual o inferior al 1,2 %.

55 Mo: 0,1 a 1,2 %

El molibdeno (Mo) aumenta la capacidad de endurecimiento y la resistencia al reblandecimiento por templado del acero. Por lo tanto, el Mo facilita la ejecución del templado a alta temperatura en acero. El Mo mejora aún más la resistencia al ATIP del acero. Por otro lado, si el contenido de Mo es excesivamente alto, se saturan los efectos 60 descritos anteriormente. En consecuencia, el contenido de Mo es del 0,1 al 1,2 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Mo, el contenido de Mo es preferiblemente superior al 0,1 %, más preferiblemente igual o superior al 0,2 %, más preferiblemente igual o superior al 0,4 %. Con respecto al límite superior del contenido de Mo, el contenido de Mo es preferiblemente inferior al 1,2 %, más preferiblemente igual o inferior al 1,0 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,9 %.

65

Ti: 0,01 a 0,05 %

El titanio (Ti) se une al N en el acero para formar nitruro de Ti y/o carbonitruro de Ti. El nitruro de Ti y/o el carbonitruro de Ti hacen que los granos cristalinos del acero sean más finos. Además, si está contenido el boro (B), el Ti suprime la formación de nitruro de B. Por lo tanto, la mejora en la capacidad de endurecimiento debido al B se incrementa. Por otro lado, si el contenido de Ti es excesivamente alto, se forman nitruro de Ti y/o carbonitruro de Ti de manera gruesa, lo que resulta en una reducción de la resistencia al ATIP del acero. Por consiguiente, el contenido de Ti es del 0,01 al 0,05 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Ti, el contenido de Ti es preferiblemente superior al 0,01 %, más preferiblemente igual o superior al 0,011 %, más preferiblemente igual o superior al 0,012 %. Con respecto al límite superior del contenido de Ti, el contenido de Ti es preferiblemente inferior al 0,05 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,03 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,025 %.

Nb: 0,010 a 0,030 %

El niobio se une al C y el N para formar carbonitruro de Nb y nitruro de Nb. El Nb y el Ti o el Al además pueden formar un carbonitruro compuesto. Estas inclusiones, si son finas, hacen que los granos cristalinos sean más finos. Por otro lado, si el contenido de Nb es excesivamente alto, se produce un exceso de inclusiones gruesas a base de Nb para disminuir la resistencia al ATIP del acero. Por consiguiente, el contenido de Nb es del 0,010 al 0,030 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Nb, el contenido de Nb es preferiblemente superior al 0,010 %, más preferiblemente igual o superior al 0,011 %, más preferiblemente igual o superior al 0,012 %. Con respecto al límite superior del contenido de Nb, el contenido de Nb es preferiblemente inferior al 0,03 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,020 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,015 %.

Al: 0,01 a 0,1 %

El aluminio (Al) desoxida el acero. Por otro lado, si el contenido de Al es excesivamente alto, se forman óxidos a base de Al de manera gruesa para reducir la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de Al es del 0,01 al 0,1 %. Con respecto al límite inferior del contenido de Al, el contenido de Al es preferiblemente superior al 0,01 %, más preferiblemente igual o superior al 0,015 %, más preferiblemente igual o superior al 0,020 %. Con respecto al límite superior del contenido de Al, el contenido de Al es preferiblemente inferior al 0,1 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,07 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,05 %. El "contenido de Al" mencionado en la presente memoria descriptiva representa el contenido de Al soluble en ácido (Al sol.).

El resto en el tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención es Fe e impurezas. "Impurezas" en la presente memoria descriptiva representa elementos mezclados de un mineral o escorias utilizados como materia prima para el acero o un entorno de proceso de producción o similar. En la presente invención, los contenidos de P, S, N y O como impurezas se suprimen como se describe a continuación.

P: 0,03 % o menos

El fósforo (P) es una impureza. P se segregó en los límites de grano haciendo que los límites de grano sean quebradizos. Por lo tanto el P disminuye la tenacidad y la resistencia al ATIP del acero. Por esta razón, es preferible establecer el contenido de P lo más bajo posible. El contenido de P es igual o inferior al 0,03 %. El contenido de P es preferiblemente inferior al 0,03 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,02 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,015 %.

S: 0,01 % o menos

El azufre (S) es una impureza. El S se une a Mn para formar un sulfuro a base de Mn, que es fácilmente soluble. Por lo tanto, el S provoca reducciones en la tenacidad y la resistencia al ATIP del acero. Por esta razón, es preferible establecer el contenido de S lo más bajo posible. El contenido de S es igual o inferior al 0,01 %. El contenido de S es preferiblemente inferior al 0,01 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,002 %.

N: 0,007 % o menos

El nitrógeno (N) es una impureza. El N engrosa las inclusiones a base de Nb y/o las inclusiones a base de Ti. Las inclusiones basadas en Nb y las inclusiones a base de Ti provocan una reducción en la resistencia a las picaduras del acero y, por lo tanto, una reducción en la resistencia al ATIP. Por lo tanto, es preferible establecer el contenido de N lo más bajo posible. El contenido de N es igual o inferior al 0,007 %. El contenido de N es preferiblemente inferior al 0,007 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,005 %. El N está contenido al menos al 0,001 %.

O: 0,01 % o menos

El óxido (O) es una impureza. El O forma óxidos en forma gruesa para reducir la resistencia a las picaduras del acero. Por lo tanto, es preferible establecer el contenido de O lo más bajo posible. El contenido de O es igual o inferior al 0,01 %. El contenido de O es preferiblemente inferior al 0,01 %, más preferiblemente igual o inferior al

0,003 %, y más preferiblemente igual o inferior al 0,0015 %.

El tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención contiene V en lugar de ciertas partes de Fe.

5 V: 0,01 % a 0,50 %

El vanadio (V) forma carburos finos en un proceso de templado para mejorar la resistencia al reblandecimiento por templado del templado. De este modo, el templado a altas temperaturas permite mejorar la tenacidad y la resistencia al ATIP del acero. Si contiene incluso una pequeña cantidad de V, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si el contenido de V es excesivamente alto, el efecto descrito anteriormente es saturado. En consecuencia, el contenido de V es del 0,50 % o menos. Con respecto al límite inferior del contenido de V, el contenido de V es igual o superior al 0,01 %, preferiblemente igual o superior al 0,03 %, más preferiblemente igual o superior al 0,05 %. Con respecto al límite superior del contenido de V, el contenido de V es preferiblemente inferior al 0,50 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,2 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,15 %.

El tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención además puede contener B en lugar de ciertas partes de Fe.

20 B: 0,0050 % o menos

El boro (B) es un elemento opcional. El B aumenta la capacidad de endurecimiento del acero. Si contiene incluso una pequeña cantidad de B, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si el contenido de B es excesivamente alto, el efecto descrito anteriormente es saturado. En consecuencia, el contenido de B es del 0,0050 % o menos. Con respecto al límite inferior preferible del contenido de B, el contenido de B es preferiblemente igual o superior al 0,0001 %, más preferiblemente igual o superior al 0,0005 %. Con respecto al límite inferior del contenido de B, el contenido de B es preferiblemente inferior al 0,0050 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,0025 %.

30 El tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención contiene Ca en lugar de ciertas partes de Fe.

Ca: 0,0003 a 0,0050 %

35 El calcio (Ca) suprime la producción de inclusiones gruesas a base de Al y forma sulfuros de ácido finos a base de Al-Ca. Por lo tanto, en el caso de producir un producto de acero (una losa o un tocho redondo o similar) mediante fundición continua, el Ca inhibe la obstrucción de una boquilla de un aparato de fundición continua con inclusiones a base de Al. Si contiene incluso una pequeña cantidad de Ca, se puede obtener el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, si el contenido de Ca es excesivamente alto, la resistencia a las picaduras del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Ca es del 0,0050 % o menos. Con respecto al límite inferior del contenido de Ca, el contenido de Ca es igual o superior al 0,0003 %, preferiblemente igual o superior al 0,0005 %. Con respecto al límite superior del contenido de Ca, el contenido de Ca es preferiblemente inferior al 0,0050 %, más preferiblemente inferior al 0,0030 %.

45 La composición química del tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención puede satisfacer la siguiente expresión (A):

$$(1 + 4,3 \times [V] + 3,4 \times [Nb] + 2,5 \times [Ti]) / (7,8 \times [Cr] \times [Mo]) \leq 1 \quad (A)$$

50 Los contenidos (% en masa) de los elementos correspondientes a los símbolos de elementos en [] se sustituyen por los símbolos de elementos en []. Si no contiene V, se sustituye [O] por [V].

En el acero descrito en el documento JP2001-73086A (Documento de patente 3), el lado izquierdo de la expresión anterior (A) es mayor que 1 como condición. En contraste, con respecto al tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención, el lado izquierdo de la expresión anterior puede ser 1 o menos. Cuando el contenido de Ti y el contenido de Nb son más bajos, es más fácil controlar el número de partículas gruesas de carbonitruros y nitruros, y se mejora la resistencia al ATIP. Con respecto al tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención, por lo tanto, se prefiere que el lado izquierdo de la expresión (A) sea 1 o menos. Más preferiblemente, el lado izquierdo de la expresión (A) es 0,85 o menos. Más preferiblemente, el lado izquierdo de la expresión (A) es 0,65 o menos.

[Acerca de la expresión (1)]

Además, con respecto al tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención, el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido mediante extracción con bromo-metanol satisfacen la expresión (1).

$$100 \times [NB]/([Ti] + [Nb]) \leq 27,5$$

(1)

Para [Ti] y [Nb], se sustituyen el contenido de Ti (% en masa) y el contenido de Nb (% en masa) en el residuo.

- 5 Como se ha descrito anteriormente, en la composición química de acuerdo con la presente invención, los carburos no afectan fácilmente la resistencia al ATIP. En el tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención, los carbonitruros y nitruros gruesos provocan una reducción en la resistencia al ATIP. Los carbonitruros y nitruros en forma fina en el acero hacen que los granos cristalinos sean más finos. Incluso si el número de partículas finas de carbonitruros y nitruros es pequeño, los granos cristalinos se hacen en cierta medida más finos. Por otro lado, el número de partículas gruesas de carbonitruros y nitruros aumenta, y la resistencia al ATIP del acero disminuye, como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, se puede obtener una excelente resistencia al ATIP si se suprime el número de partículas gruesas de carbonitruros y nitruros.
- 10 La extracción con bromo-metanol se realiza como se describe a continuación. Se toma una muestra de una posición arbitraria en el tubo de acero del pozo petrolífero. La forma de la muestra no se especifica restrictivamente. El peso de la muestra es de 1 g. La muestra se sumerge en una solución de metanol que contiene el 10 por ciento en volumen (% en volumen) de bromo (en adelante, "solución de bromo-metanol") para disolver. La solución de bromo-metanol en la que se disuelve la muestra se filtra utilizando un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 µm (por ejemplo, un filtro Nuclepore que tiene un tamaño de poro de 0,2 µm). En este momento, un residuo se adhiere al filtro. El filtro al que se ha unido el residuo se disuelve utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para extraer el residuo. Los carburos en el acero se disuelven en la solución de bromo-metanol. Por lo tanto, el residuo contiene sustancialmente carbonitruros, nitruros y óxidos.
- 15 El residuo se descompone mediante un método de acidólisis presurizada. En el método de acidólisis presurizada, el residuo y un ácido para descomposición están contenidos en un recipiente (por ejemplo, un recipiente de PTFE). El ácido para descomposición es una mezcla de ácidos que contiene HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O (HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:8). El recipiente se cierra herméticamente y se calienta a 220 °C durante 8 horas. Mediante el proceso descrito anteriormente, el residuo se descompone en el recipiente.
- 20 También se puede usar un método de fusión alcalina no de acuerdo con la presente invención para descomponer el residuo en lugar del método de acidólisis presurizada mencionado anteriormente. En el método de fusión alcalina, el residuo y un agente de fusión se colocan en un crisol de platino. El agente de fusión es, por ejemplo, LiBO<sub>2</sub>. El crisol de platino se calienta a 1000 °C en un horno eléctrico para descomponer el residuo en el crisol de platino. El residuo se puede disolver fácilmente en una solución ácida.
- 25 El residuo descompuesto por el método de acidólisis presurizada se enfriá mediante enfriamiento no forzado. La solución ácida resultante se fija entonces a un cierto volumen y el contenido de Ti y el contenido de Nb se analizan mediante un método de análisis espectroquímico de emisión ICP. El valor de F1 se determina según el contenido de Ti y el contenido de Nb obtenido por el proceso descrito anteriormente.
- 30

$$F1 = 100 \times [NB]/([Ti] + [Nb])$$

Como se ha descrito anteriormente, en la composición química de la presente invención, la mayoría de los carbonitruros y nitruros son inclusiones a base de Ti e inclusiones a base de Nb. Por consiguiente, F1 es una medida que indica la concentración de Nb en los carbonitruros y nitruros.

Como se muestra en la Figura 1, cuando el valor de F1 es 27,5 o menos, se puede reducir el número de partículas de inclusiones gruesas en el acero (el número de partículas de carbonitruros y nitruros que tienen una longitud de inclusión de 20 µm o más). Como resultado, se mejora la resistencia al ATIP del acero.

50 En el tubo de acero del pozo petrolífero en la presente invención, el número de partículas de inclusiones gruesas es preferiblemente de 35 partículas/100 mm<sup>2</sup> o menos.

[Otras características del tubo de acero del pozo petrolífero en la presente invención]

55 [Resistencia elástica]

Preferiblemente, el tubo de acero del pozo petrolífero en la presente invención tiene una resistencia elástica de 654 MPa o más. La "resistencia elástica" a la que se hace referencia en este documento designa un límite elástico del 0,2 %. Más preferiblemente, la resistencia elástica del tubo de acero del pozo petrolífero es de 758 MPa o más.

[Relación de rendimiento preferible]

65 El tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención tiene una alta resistencia. Por lo tanto, si la resistencia a la tracción es excesivamente alta en relación con la resistencia elástica, se reduce la resistencia al ATIP. Por consiguiente, una relación de rendimiento preferible es del 87,0 % o más. La relación de rendimiento YR

(%) es la relación de la resistencia elástica YS a la resistencia a la tracción TS (YR = YS/TS x 100).

[Tamaño de grano de austenita anterior]

5 El índice de tamaño de grano de austenita anterior del tubo de acero del pozo petrolífero según la presente invención es de 7,5 o mayor. El índice de tamaño de grano de austenita anterior mencionado en la presente memoria descriptiva se mide de acuerdo con la norma ASTM E112. Cuando el índice de tamaño de grano de austenita anterior es inferior a 7,5, la tenacidad y la resistencia al ATIP del acero se reducen.

10 [Proceso de producción]

Se describirá un ejemplo del proceso de producción del tubo de acero del pozo petrolífero de acuerdo con la presente invención. El proceso de producción no se limita al descrito a continuación.

15 [Proceso de producción de un tocho redondo]

Primero, se realiza la refinación primaria sobre arrabio con un convertidor o un horno electrónico. Además, se realiza el refinado secundario sobre acero fundido que se ha sometido a refinación primaria, y se añaden elementos de aleación al acero fundido. Este proceso produce acero fundido que tiene la composición química descrita 20 anteriormente.

El acero fundido se vierte en una artesa, y se produce una losa o un tocho redondo o similar mediante un proceso de fundición continua. Alternativamente, se produce un lingote a partir del acero fundido por un proceso de fabricación 25 de lingotes. La losa o similar, o el lingote se someten a desbastado para producir un tocho redondo.

Preferiblemente, en el caso de producir una losa o un tocho redondo o similar mediante un proceso de fundición continua, la temperatura del acero fundido en la artesa se mantiene a 1520 °C o más. En este caso, las inclusiones, es decir, las impurezas, en el acero fundido se coagulan y flotan en la artesa. De este modo se permite la 30 eliminación de las inclusiones.

Preferiblemente, la velocidad de enfriamiento para la losa fundida o vertida, el tocho redondo o similar, o el lingote es 35 de 50 °C/minuto o superior. En este caso, se suprime el engrosamiento de las inclusiones.

[Proceso de trabajo en caliente]

35 El tocho redondo se somete a un trabajo en caliente para formar una cubierta hueca. En primer lugar, el tocho redondo se calienta en un horno de calentamiento. El trabajo en caliente se realiza en el tocho redondo extraído del horno de calentamiento para producir una cubierta hueca (un tubo de acero sin soldaduras). Por ejemplo, se realiza un proceso de Mannesmann como trabajo en caliente para producir una cubierta hueca. En este caso, se realiza la 40 perforación y laminación sobre el tocho redondo con una máquina de perforación. Además se realiza el alargamiento en caliente sobre el tocho redondo laminado con perforación con un molino de mandril, un reductor, un molino de encolado o similares para formar una cubierta hueca. Una cubierta hueca puede formarse a partir del tocho redondo mediante un proceso de trabajo en caliente diferente.

45 Preferiblemente, en el horno de calentamiento en el proceso de trabajo en caliente, la temperatura de calentamiento del tocho redondo y el tiempo de calentamiento satisfacen la siguiente expresión (2):

$$(T + 273) \times (20 + \log(t)) \leq 30600 \quad (2)$$

50 La temperatura de calentamiento (°C) se sustituye por T en la expresión (2), y el tiempo de calentamiento (h) se sustituye por t.

En algunos casos, el horno de calentamiento se divide en una pluralidad de zonas. El horno de calentamiento se 55 divide en una zona de precalentamiento, una zona de calentamiento y una zona de remojo, por ejemplo. Las zonas están dispuestas en una fila, y el tocho redondo se calienta mientras se mueve en orden por la zona de precalentamiento, la zona de calentamiento y la zona de remojo. La temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento para una de las zonas pueden ser diferentes de los de otras zonas. En un caso donde el horno de calentamiento se divide en una pluralidad de zonas, el promedio de las temperaturas de calentamiento de las zonas se define como la temperatura de calentamiento T (°C) del horno de calentamiento. Además, el valor de la 60 acumulación de los tiempos de calentamiento para las zonas se define como el tiempo de calentamiento t (h) del horno de calentamiento.

65 Se define  $F_2 = (T + 273) \times (20 + \log(t))$ . Cuando el valor de  $F_2$  es superior al 30600, el valor de  $F_1$  es excesivamente grande, por encima de 27,5. Por lo tanto, la resistencia al ATIP del acero se reduce. Si el valor de  $F_2$  satisface la expresión (2), se puede obtener una excelente resistencia al ATIP. El límite inferior del valor de  $F_2$  es preferiblemente igual o superior a 28500, más preferiblemente igual o superior a 29200. Si el valor de  $F_2$  es

excesivamente pequeño, no se puede alcanzar fácilmente una temperatura adecuada del tocho redondo para la perforación. La temperatura de remojo del tocho redondo (la temperatura en la zona de remojo) es preferiblemente igual o superior a 1200 °C.

5 [Proceso de tratamiento térmico]

La cubierta hueca después del trabajo en caliente se enfriá a temperatura normal. Después de enfriar la cubierta hueca a temperatura normal, se realiza el enfriamiento rápido y el templado para producir un tubo de acero de pozo petrolífero. En el enfriamiento rápido, la temperatura de enfriamiento rápido es igual o superior a un punto  $Ac_3$ . En el templado, la temperatura de templado es igual o inferior a un punto  $Ac_1$ . Al enfriar rápidamente y templar, el índice de tamaño de grano de austenita anterior del tubo de material se ajusta a 7,5 o un valor mayor.

10 La cubierta hueca que tiene una temperatura superficial igual o superior a un punto  $Ac_3$  después del trabajo en caliente puede someterse directamente a enfriamiento sin enfriarse rápidamente a temperatura normal. Además, la cubierta hueca después del trabajo en caliente puede insertarse alternativamente en un horno de calentamiento inmediatamente después del trabajo en caliente y someterse a un calentamiento complementario (remojo) a una temperatura igual o superior a un punto  $Ac_3$ . En este caso, el enfriamiento rápido se realiza en la cubierta hueca después del calentamiento complementario. El enfriamiento rápido y el templado pueden realizarse un cierto número de veces. Más específicamente, en la cubierta hueca en la que se ha realizado el enfriamiento rápido y el templado, 20 también pueden realizarse el enfriamiento rápido y el templado.

15 El tubo de acero del pozo petrolífero producido por el proceso de producción descrito anteriormente satisface la expresión (1). Por lo tanto, el tubo de acero del pozo petrolífero tiene una excelente resistencia al ATIP.

20 [Ejemplos]

25 Se produjeron tubos de acero de pozos petrolíferos que tienen diversas composiciones químicas bajo diversas condiciones de producción. Se evaluaron las resistencias al ATIP de los tubos de acero de los pozos petrolíferos producidos.

30 [Proceso de producción del tubo de acero de pozo petrolífero]

35 Se produjeron aceros fundidos como los aceros A a J que tienen las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1.

[Tabla 1]

TABLA 1

Símbolo de acero	Componentes químicos (en porcentaje en masa, el resto es Fe e impurezas)											
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	NB	Al	PAG	S	N	O
A	0,27	0,28	0,44	0,50	0,69	0,015	0,012	0,039	0,006	0,0007	0,0028	0,0012
B	0,27	0,29	0,46	1,04	0,69	0,013	0,014	0,025	0,012	0,0005	0,0041	0,0010
C	0,26	0,28	0,46	1,03	0,68	0,013	0,013	0,026	0,011	0,0005	0,0044	0,0011
D	0,28	0,30	0,48	0,51	0,67	0,018	0,011	0,035	0,010	0,0009	0,0038	0,0014
E	0,27	0,28	0,49	0,51	0,69	0,019	0,012	0,041	0,010	0,0006	0,0030	0,0009
F	0,27	0,31	0,49	1,05	0,71	0,015	0,028	0,041	0,011	0,0006	0,0038	0,0012
G	0,28	0,31	0,48	1,04	0,69	0,014	0,027	0,041	0,010	0,0007	0,0038	0,0017
H	0,27	0,28	0,46	1,02	0,68	0,013	0,012	0,042	0,006	0,0005	0,0036	0,0012
I	0,28	0,30	0,45	1,03	0,69	0,027	0,001	0,045	0,010	0,0009	0,0048	0,0015
J	0,27	0,28	0,45	0,99	0,71	0,025	0,038	0,024	0,012	0,001	0,0045	0,0020

Se produjeron tochos redondos con un diámetro de 310 mm mediante un proceso de fundición continua utilizando aceros fundidos como aceros A a J (230 toneladas). Los tochos redondos se calentaron en el horno de calentamiento en las condiciones de calentamiento de tochos mostradas en la Tabla 2. La perforación y laminación después del calentamiento se realizó sobre los tochos redondos en un proceso de Mannesmann, produciendo de este modo cubiertas huecas. El enfriamiento rápido se realizó sobre las cubiertas huecas a las temperaturas de enfriamiento rápido que se muestran en la Tabla 2, y el templado se realizó sobre las cubiertas huecas a las temperaturas de templado que se muestran en la Tabla 2, produciendo así tubos de acero de pozos petrolíferos. Las condiciones de enfriamiento rápido y templado se ajustaron de modo que las resistencias a la fluencia de los tubos de acero del pozo petrolífero se encuentren en el grado de 110 ksi (758 a 862 MPa). Los diámetros exteriores y los espesores de las paredes de los tubos de acero de pozos petrolíferos producidos se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

TABLA 2  
Condiciones de calentamiento de los tochos

Símbolo de acero	Condiciones de calentamiento						F2	Tamaño acabado	Proceso de tratamiento térmico sobre el tubo de acero.	
	Zona de precalentamiento	Zona de calentamiento	Zona de remojo	Temperatura de calentamiento	Tiempo de calentamiento acumulado	Diámetro exterior	Espesor de pared	Proceso de tratamiento térmico	Temperatura de enfriamiento rápido	Temperatura de templado
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	(mm)	(mm)	(°C)	(°C)	(°C)
A 1006	1,95	1211	1,20	1228	2,85	1148	6,00	29532,7	244,5	13,84
B 1009	2,02	1214	1,17	1230	3,58	1151	6,77	29662,5	244,5	13,84
C 1014	2,10	1221	1,47	1230	3,22	1155	6,78	29747,3	244,5	13,84
D 1240	1,77	1298	0,62	1241	0,43	1260	2,82	31342,6	250,0	16,79
E 1243	1,82	1298	0,57	1241	0,45	1261	2,83	31367,0	250,0	16,79
F 1215	1,23	1284	1,00	1233	0,90	1244	3,13	31092,4	357,6	20,32
G 1215	1,20	1281	1,02	1233	0,87	1243	3,08	31061,4	357,6	20,32
H 1154	1,70	1217	0,83	1228	0,61	1200	3,14	30194,0	244,5	13,84
I 1010	1,88	1216	1,24	1231	2,91	1152	6,03	29612,0	244,5	13,84
J 1014	2,31	1222	1,08	1230	3,02	1155	6,41	29712,2	244,5	13,84

\* QT en linea: enfriamiento rápido a 950 °C después de remojar, templado a 560 °C

- La sección de "condiciones de calentamiento de los tochos" en la Tabla 2 contiene entradas de las temperaturas de calentamiento (°C) y los tiempos de calentamiento (h) para las regiones (la zona de precalentamiento, la zona de calentamiento y la zona de remojo) del horno de calentamiento en el proceso de trabajo en caliente. La sección de "temperatura de calentamiento" contiene entradas de los promedios (°C) de las temperaturas de calentamiento para las zonas. La sección de "tiempo de calentamiento acumulado" contiene entradas de los valores de las acumulaciones de los tiempos de calentamiento para las zonas. La sección "F2" contiene entradas de los valores de F2.
- 5 La sección de "proceso de tratamiento térmico" en la Tabla 2 contiene entradas de los procesos de tratamiento térmico realizados en los aceros A a J. "QT fuera de línea" designa el siguiente proceso de tratamiento térmico. La cubierta hueca después del trabajo en caliente se enfrió a temperatura normal (25 °C). El enfriamiento rápido se realizó calentando la cubierta hueca enfriada a una temperatura igual o superior a un punto  $Ac_3$ . El templado se realizó a una temperatura igual o inferior a un punto  $Ac_1$  sobre la cubierta hueca después del enfriamiento rápido.
- 10 15 "QT en línea" designa el siguiente proceso de tratamiento térmico. La cubierta hueca después del trabajo en caliente se sometió a remojo (calentamiento simultáneo) a una temperatura igual o superior al punto  $Ac_3$  en el horno de calentamiento sin enfriarse a la temperatura normal. Se realizó el enfriamiento rápido y el templado sobre la cubierta hueca después de remojar. La temperatura de enfriamiento rápido fue de 950 °C y la temperatura de templado fue de 560 °C.
- 20 25 El tiempo de remojo para remojar a la temperatura de enfriamiento rápido en cada enfriamiento rápido en "QT fuera de línea" y "QT en línea" fue de 30 a 90 minutos, y el tiempo de remojo para remojar a la temperatura de templado en cada templado fue de 20 a 100 minutos.
- 30 [Método de prueba]
- 35 [Prueba de tamaño de grano de austenita anterior]
- Se tomó una muestra de cada tubo de acero. El espécimen tenía una superficie perpendicular a la dirección longitudinal del tubo de acero (en adelante, "superficie observada"). La superficie observada de la muestra se pulió mecánicamente. Después de pulir, se hizo aparecer un límite de grano de austenita anterior de la superficie observada mediante el uso de un reactivo de ataque químico Picral. Posteriormente, el índice de tamaño de grano de austenita anterior de la superficie observada se determinó de acuerdo con la norma ASTM E112.
- 40 [Ensayo de tracción]
- 45 Se tomaron muestras de un ensayo de tracción arqueada de cada tubo de acero. Una superficie de la sección transversal de la muestra de ensayo de tracción se arqueó y la dirección longitudinal de cada muestra de ensayo de tracción estaba paralela a la dirección longitudinal del tubo de acero. Se realizó un ensayo de tracción de acuerdo con las especificaciones de la norma API 5CT utilizando las muestras del ensayo de tracción arqueadas. La resistencia elástica YS (MPa), la resistencia a la tracción TS (MPa) y la relación de rendimiento YR (%) del tubo de acero se determinaron en base a los resultados de la prueba.
- 55 [Prueba de evaluación del valor de F1]
- 50 El contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido por extracción con bromo-metanol se determinaron mediante el método descrito anteriormente. Más específicamente, se tomó una muestra de 1 g de cada tubo de acero. Se obtuvo un residuo (inclusiones) utilizando el espécimen de muestra y usando la solución de bromo-metanol descrita anteriormente. El residuo se descompuso por el método de acidólisis presurizado descrito anteriormente. El contenido de Ti y el contenido de Nb en el residuo se determinaron mediante el método de análisis espectroquímico de emisión ICP. El valor de F1 se determinó utilizando el contenido de Ti y el contenido de Nb.
- 60 [Prueba de evaluación de la resistencia al ATIP]
- 65 Se tomó una muestra de barra redonda de cada tubo de acero. La dirección longitudinal de la muestra de barra redonda era paralela a la dirección longitudinal del tubo de acero. El diámetro exterior de una porción paralela de la muestra de barra redonda era de 6,35 mm y la longitud de la porción paralela era de 25,4 mm. La resistencia al ATIP de cada muestra de barra redonda se evaluó mediante una prueba de carga constante de acuerdo con el método A de la NACE (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión) TM0177. El baño de prueba era una solución acuosa de cloruro de sodio al 5 % + ácido acético al 0,5 % a temperatura normal en el que había sulfuro de hidrógeno gaseoso saturado a 1 atm. Cada muestra de barra redonda se sumergió en el baño de prueba durante 720 horas mientras se cargaba con una tensión de carga de 645 MPa. La tensión de carga fue del 85 % del límite elástico

nominal en el grado de 110 ksi. Después de un lapso de 720 horas desde el inicio de la inmersión, se verificó si se observaba alguna ruptura en la muestra de barra redonda. Cuando no se observó ruptura en la muestra de barra redonda, se determinó que la resistencia al ATIP del acero era alta. Cuando se observó una ruptura en la muestra de barra redonda, se determinó que la resistencia al ATIP del acero era baja.

5

[Resultados de la prueba]

La tabla 3 muestra los resultados de la prueba.

10 [Tabla 3]

TABLA 3

Símbolo de acero	Características mecánicas			F1	N.º de tamaño de grano y anterior	Resistencia al ATIP
	YS (MPa)	TS (MPa)	YR (%)			
A	800,5	877,7	91,2	22,7	8,4	NF
B	788,8	903,2	87,3	20,9	8,0	NF
C	827,5	922,7	89,7	27,1	8,8	NF
D	798,8	890,5	89,7	28,5	7,5	F
E	796,0	883,9	90,1	30,8	7,6	F
F	828,1	925,3	89,5	56,9	8,6	F
G	830,8	926,0	89,7	52,8	8,3	F
H	823,2	910,8	90,4	26,4	8,9	NF
I	780,5	875,0	89,2	2,5	7,3	F
J	786,0	892,2	88,1	20,3	8,1	F

La sección "YS" en la Tabla 3 contiene entradas de las resistencias a la fluencia (MPa). La sección "TS" contiene entradas de resistencias a la tracción (MPa). La sección "YR" contiene entradas de relaciones de rendimiento (%).

15 La sección "F1" contiene entradas de valores de F1. La sección "N.º de tamaño de grano y anterior" contiene entradas de los números de tamaño de grano de austenita anteriores. La sección de "resistencia al ATIP" contiene entradas de los resultados de las pruebas de evaluación de la resistencia al ATIP. "NF" designa el hecho de que no se observó ruptura en la muestra de barra redonda y se obtuvo una excelente resistencia al ATIP. "F" designa el hecho de que se observó una ruptura en la muestra de barra redonda y la resistencia al ATIP fue baja.

20 Con referencia a la Tabla 3, las composiciones químicas de los aceros A a C y H estaban dentro del alcance de la presente invención, y los valores de F1 relacionados satisfacían la ecuación (1). Como resultado, los aceros A a C no tuvieron rupturas observadas en la prueba de evaluación de resistencia al ATIP y mostraron una excelente resistencia al ATIP. Los aceros A a C, y H tenían unas resistencias a la fluencia YS iguales o superiores a 758 MP, 25 relaciones de rendimiento YR iguales o superiores al 87,0 % y tamaños de grano de austenita anteriores iguales o superiores a 7,5.

30 Las composiciones químicas de los aceros D a G estaban dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, los valores de F2 no satisfacían la ecuación (2). Por lo tanto, los aceros D a G no satisfacían la ecuación (1). Como resultado, los aceros D a G tuvieron roturas observadas en la prueba de evaluación de resistencia al ATIP y tuvieron baja resistencia al ATIP.

35 El acero I tenía un valor de F2 que satisfacía la ecuación (2) pero su contenido de Nb era inferior al límite inferior de acuerdo con la presente invención. Como resultado, en el acero I, los granos cristalinos no se hicieron lo suficientemente finos y se observó una ruptura en la prueba de evaluación de resistencia al ATIP.

El acero J tenía un valor de F2 que satisfacía la ecuación (2) pero su contenido de Nb excedía el límite superior de acuerdo con la presente invención. Como resultado, se formó un gran número de partículas de inclusiones gruesas y se observó una ruptura en la prueba de evaluación de resistencia al ATIP.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un tubo de acero sin soldaduras de pozo petrolífero que consiste, por porcentaje en masa,  
 C: 0,15 a 0,35 %,  
 5 Si: 0,1 a 0,75 %,  
 Mn: 0,1 a 1,0 %,  
 Cr: 0,1 a 1,7 %,  
 Mo: 0,1 a 1,2 %,  
 Ti: 0,01 a 0,05 %  
 10 Nb: 0,010 a 0,030 %,  
 Al: 0,01 a 0,1 %,  
 N: 0,001 a 0,007 %,  
 V: 0,01 a 0,50 % y  
 Ca: 0,0003 a 0,0050 %,  
 15 opcionalmente B: como máximo 0,0050 %;  
 siendo el resto Fe e impurezas, con el P, S y O en las impurezas que son  
 P: como máximo 0,03 %,  
 S: como máximo 0,01 %, y  
 O: como máximo 0,01 %,  
 20 en el que el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido por extracción de bromo-metanol satisface  
 la ecuación (1):

$$100 \times [\text{Nb}] / ([\text{Ti}] + [\text{Nb}]) \leq 27,5 \quad (1)$$

- 25 donde el contenido de Ti (% de masa) y el contenido de Nb (% de masa) en el residuo se sustituyen por [Ti] y [Nb],  
 el tubo de acero sin soldaduras de pozo petrolífero tiene un índice de tamaño de grano de austenita anterior de 7,5 o  
 mayor, medido de acuerdo con la norma ASTM E112,  
 30 el contenido de Ti y el contenido de Nb en un residuo obtenido por extracción con bromo-metanol se obtienen  
 mediante las etapas de:

- 35 tomar una muestra con un peso de 1 g del tubo de acero sin soldaduras del pozo petrolífero,  
 sumergir la muestra en una solución de metanol que contiene el 10 por ciento en volumen de bromo a disolver,  
 filtrar la solución de metanol en la cual se disuelve la muestra usando un filtro que tiene un tamaño de poro de  
 0,2  $\mu\text{m}$ , disolviendo el filtro usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para extraer el residuo adherido al filtro,  
 poner el residuo y una mezcla de ácidos que contiene HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en una relación de HCl: $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$  de  
 1:1:8 en un recipiente herméticamente cerrado,  
 calentar el recipiente a 220 °C durante 8 horas para descomponer el residuo en el recipiente, seguido de  
 40 enfriamiento del residuo descompuesto mediante enfriamiento no forzado para obtener una solución ácida, en la  
 que la solución ácida resultante se fija a un cierto volumen y el contenido de Ti y el contenido de Nb se analizan  
 mediante un análisis espectroquímico de emisión de plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia.

- 45 2. El tubo de acero sin soldaduras del pozo petrolífero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene B: 0,0001 a  
 0,0050 %.

FIG. 1

