

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 820**

51 Int. Cl.:

C22C 38/22	(2006.01)	C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/24	(2006.01)	C22C 38/46	(2006.01)
C22C 38/26	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/28	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/32	(2006.01)		
C22C 38/00	(2006.01)		
C21D 9/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2015 PCT/JP2015/005027**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16059763**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2015 E 15850786 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3208358**

54 Título: **Tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo**

30 Prioridad:

17.10.2014 JP 2014213094

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

03.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KONDO, KEIICHI y
ARAI, YUJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 745 820 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

Tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una tubería de acero, más específicamente a una tubería de acero para pozos de petróleo.

Antecedentes de la técnica

10 Los desarrollos de pozos profundos de pozos de petróleo y pozos de gas (los pozos de petróleo y pozos de gas se denominan colectivamente simplemente "pozos de petróleo", de aquí en adelante) requieren una alta resistencia de las tuberías de acero para pozos de petróleo. Convencionalmente, se han usado generalmente tuberías de acero para pozos de petróleo de calidad 80 ksi (límite elástico de 80 a 95 ksi, es decir, de 551 a 654 MPa) y calidad 95 ksi (límite elástico de 95 a 110 ksi, es decir, de 654 a 758 MPa). Sin embargo, recientemente se han empezado a usar tuberías de acero para pozos de petróleo de calidad 110 ksi (límite elástico de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa).

15 La mayoría de los pozos profundos contienen sulfuro de hidrógeno que tiene corrosividad. Por consiguiente, se requiere que las tuberías de acero para pozos de petróleo para su uso en pozos profundos tengan no solo una alta resistencia sino también una resistencia al agrietamiento por tensión por sulfuro (de aquí en adelante denominada resistencia al SSC). En general, la susceptibilidad al SSC se incrementa junto con el incremento de resistencia de un material de acero.

20 Las tuberías de acero de calidad 95 ksi (654 MPa) o calidad 110 ksi (758 MPa) o menos, que se venden como tuberías de acero para pozos de petróleo resistentes al ácido (OCTG de servicio en medio ácido), se garantiza usualmente que tienen una resistencia al SSC para resistir en un medio de H₂S a 1 atm en una evaluación por un método de ensayo especificado por la NACE. En lo sucesivo, el medio de H₂S a 1 atm se denomina una condición estándar.

25 Mientras tanto, las tuberías de acero para pozos de petróleo de calidad 125 ksi (límite elástico de 862 a 965 MPa) se ha garantizado convencionalmente que sólo tienen una resistencia al SSC para resistir en un medio en el que la presión parcial de H₂S es mucho menor que la de la condición estándar, en muchos casos. Esto quiere decir que, una vez que el límite inferior del límite elástico se vuelve mayor de 110 ksi (758 MPa), de repente se vuelve difícil asegurar una excelente resistencia al SSC.

30 En este contexto, existe la necesidad de tuberías de acero para pozos de petróleo resistentes a la acidez que puedan asegurar una resistencia al SSC en el medio de H₂S a 1 atm, y que tengan un límite inferior del límite elástico lo más grande posible, incluso si el límite inferior del límite elástico no llega a 125 ksi (862 MPa).

35 Las técnicas para mejorar la resistencia al SSC de las tuberías de acero para pozos de petróleo se describen en la publicación de solicitud de patente japonesa No. 62-253720 (bibliografía de patentes 1), publicación de solicitud de patente japonesa No. 59-232220 (bibliografía de patentes 2), publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-322478 (bibliografía de patentes 3), publicación de solicitud de patente japonesa No. 8-311551 (bibliografía de patentes 4), publicación de solicitud de patente japonesa No. 2000-256783 (bibliografía de patentes 5), solicitud de publicación de patente japonesa No. 2000-297344 (bibliografía de patentes 6), publicación de solicitud de patente japonesa No. 2005-350754 (bibliografía de patentes 7), publicación nacional de solicitud de patente Internacional No. 2012-519238 (bibliografía de patentes 8), y publicación de solicitud de patente japonesa No. 2012-26030 (bibliografía de patentes 9).

40 La bibliografía de patentes 1 propone un método para mejorar la resistencia al SSC de una tubería de acero para pozos de petróleo mediante la reducción de impurezas tales como Mn y P. La bibliografía de patentes 2 propone un método para mejorar la resistencia al SSC del acero mediante la realización del temple dos veces para refinar los granos.

45 La bibliografía de patentes 3 propone un método para mejorar la resistencia al SSC de un material de acero de calidad 125 ksi refinando la microestructura de acero por medio de un tratamiento térmico de inducción. La bibliografía de patentes 4 propone un método para mejorar la resistencia al SSC de una tubería de acero de calidad 110 ksi a calidad 140 ksi mejorando la templabilidad del acero por medio del procedimiento de temple directo y aumentando la temperatura de revenido.

50 Cada una de la bibliografía de patentes 5 y bibliografía de patente 6 propone un método para mejorar la resistencia al SSC de una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo de calidad 110 ksi a calidad 140 ksi controlando la morfología del carburo. La bibliografía de patentes 7 propone un método para mejorar la resistencia al SSC de una tubería de acero para pozos de petróleo de calidad 125 ksi (862 MPa) o más controlando una densidad de dislocación y un coeficiente de difusión de hidrógeno para que sean los valores deseados. La bibliografía de patentes 8 propone un método para mejorar la resistencia al SSC del acero de calidad 125 ksi (862 MPa) templando

el acero de baja aleación que contiene de 0.3 a 0.5% de C varias veces. La bibliografía de patentes 9 propone un método para emplear una etapa de revenido de tratamiento térmico de dos etapas para controlar la morfología del carburo y el número de partículas de carburo. Más específicamente, en la bibliografía de patentes 9, la resistencia al SSC del acero de 125 ksi (862 MPa) se mejora al suprimir la densidad numérica de partículas grandes de M_3C o partículas de M_2C .

Lista de citas

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 62-253720

Bibliografía de patentes 2: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 59-232220

Bibliografía de patentes 3: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-322478

Bibliografía de patentes 4: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 8-311551

Bibliografía de patentes 5: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 2000-256783

Bibliografía de patentes 6: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 2000-297344

Bibliografía de patentes 7: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 2005-350754

Bibliografía de patentes 8: Publicación nacional de la solicitud de patente internacional No. 2012-519238, que pertenece a la misma familia de patentes con WO 2010/100020 A1

Bibliografía de patentes 9: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No. 2012-26030

Bibliografía no de patentes

Bibliografía no de patentes 1: TSUCHIYAMA Toshihiro, "Physical Meaning of Tempering Parameter and Its Application to Continuous Heating or Cooling Heat Treatment Process", Journal of The Japan Society for Heat Treatment, vol. 42, No. 3, P. 165 (2002).

Sin embargo, incluso si se aplican las técnicas descritas en las bibliografías de patente 1 a 9 anteriores, en el caso de tuberías de acero para pozos de petróleo que tienen un límite elástico de 115 ksi (793 MPa) o más, no se puede obtener establemente una resistencia al SSC excelente en algunos casos.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo que tenga un límite elástico de calidad 115 ksi o más (793 MPa o más) y una excelente resistencia al SSC.

Una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención incluye una composición química que consiste en: en% en masa, C: de 0.25 a 0.35%; Si: de 0.05 a 0.50%; Mn: de 0.10 a 1.50%; Cr: de 0.40 a 1.50%; Mo: de 0.40 a 2.00%; V: de 0.05 a 0.25%; Nb: de 0.010 a 0.040%; Ti: de 0.002 a 0.050%; Al sol.: de 0.005 a 0.10%; N: 0.007% o menos; B: de 0.0001 a 0.0035%; y Ca: de 0 a 0.005%; y siendo el resto Fe e impurezas, incluyendo la impurezas: P: 0.020% o menos; S: 0.010% o menos; O: 0.006% o menos; Ni: 0.10% o menos; y Cu: 0.10% o menos. En una microestructura, varias partículas de cementita, cada una de las cuales tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más, es de 100 a 250 partículas / 100 μm^2 . La tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo anterior tiene un límite elástico de 793 MPa o más.

La composición química anterior puede contener Ca: de 0.0005 a 0.005%.

La tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención tiene un límite elástico de calidad 115 ksi o más (793 MPa o más) y una excelente resistencia al SSC.

Breve descripción del dibujo.

La Fig. 1 es un diagrama para mostrar la relación entre el límite elástico YS y K_{1SSC} .

Descripción de la realización

De aquí en adelante, se describirá en detalle una realización de la presente invención.

Los presentes inventores han estudiado la resistencia al SSC de una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo. Como resultado, los presentes inventores han encontrado los siguientes hallazgos.

Si una tubería de acero se somete a revenido a baja temperatura, se precipita una gran cantidad de cementita fina.

La cementita precipitada tiene una morfología plana. Tal cementita fina inicia la aparición de SSC. Además, si la temperatura de revenido es baja, la densidad de dislocación no disminuye. El hidrógeno que ha entrado en el acero no solo queda atrapado en una interfase entre una cementita fina que tiene una morfología plana y una fase original, sino que también queda atrapado en la dislocación. Es probable que se produzca SSC debido al hidrógeno atrapado en la interfase entre la cementita fina y la fase original y en la dislocación. Por consiguiente, si se forma una gran cantidad de cementita fina y la densidad de dislocación es alta, la resistencia al SSC se deteriora.

Por lo tanto, el Mo y V que son elementos de aleación para mejorar la resistencia al ablandamiento por revenido están contenidos en la tubería de acero, y esta tubería de acero se somete a revenido a una temperatura alta. En este caso, la densidad de dislocación disminuye. Por consiguiente, la resistencia al SSC se mejora. Además, en el caso de realizar el revenido a alta temperatura, la cementita crece para formar cementita gruesa. La cementita fina es plana, como se mencionó anteriormente, y es probable que se induzca SSC en su superficie. Por el contrario, la cementita gruesa crece en forma esférica, por lo que su área superficial específica se reduce. Por consiguiente, en comparación con la cementita fina, es poco probable que la cementita gruesa inicie la aparición de SSC. En consecuencia, en lugar de cementita fina, se forma cementita gruesa, mejorando por ello la resistencia al SSC.

Sin embargo, la cementita mejora la resistencia de una tubería de acero mediante el fortalecimiento por precipitación. Como se mencionó anteriormente, si el revenido se realiza a una temperatura alta, se forma cementita gruesa, pero solo se forma una pequeña cantidad de cementita gruesa. En este caso, aunque se puede conseguir una excelente resistencia al SSC, es difícil conseguir un límite elástico de 793 MPa o más.

En la presente invención, está configurada para aumentar el número de partículas de cementita gruesa, cada una de las cuales tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más, obteniendo por ello una tubería de acero para pozos de petróleo que tiene una alta resistencia de 793 MPa o más y una excelente resistencia al SSC. La cementita gruesa cuya partícula tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más se denomina "cementita gruesa", de aquí en adelante.

Para conseguir la tubería de acero para pozos de petróleo descrita anteriormente, en el revenido, se lleva a cabo el revenido a baja temperatura de 600 a 650°C y, a continuación, se lleva a cabo el revenido a alta temperatura de 670 a 720°C. En este caso, se forma una gran cantidad de partículas finas de cementita en el revenido a baja temperatura. Las partículas finas de cementita sirven como núcleos de partículas gruesas de cementita. Al precipitar una gran cantidad de partículas finas de cementita en el revenido a baja temperatura, una gran cantidad de partículas finas de cementita crecen en el revenido a alta temperatura y, en consecuencia, se forma una gran cantidad de partículas gruesas de cementita. Por consiguiente, la densidad numérica de la cementita gruesa se mejora. En consecuencia, es posible obtener una tubería de acero para pozos de petróleo que tenga una alta resistencia de 793 MPa o más, así como una excelente resistencia al SSC.

Una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención que se ha conseguido en base a los hallazgos anteriores incluye una composición química que consiste en: en % en masa, C: de 0.25 a 0.35%; Si: de 0.05 a 0.50%; Mn: de 0.10 a 1.50%; Cr: de 0.40 a 1.50%; Mo: de 0.40 a 2.00%; V: de 0.05 a 0.25%; Nb: de 0.010 a 0.040%; Ti: de 0.002 a 0.050%; Al soluble: de 0.005 a 0.10%; N: 0.007% o menos; B: de 0.0001 a 0.0035%; y Ca: de 0 a 0.005%; y siendo el resto Fe e impurezas, incluyendo las impurezas P: 0.020% o menos; S: 0.010% o menos; O: 0.006% o menos; Ni: 0.10% o menos; y Cu: 0.10% o menos. En una microestructura, varias partículas de cementita, cada una de las cuales tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más, es de 100 a 250 partículas / 100 μm^2 . La tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo anterior tiene un límite elástico de 793 MPa o más.

La tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención se describirá en detalle de aquí en adelante.

[Composición química]

La composición química de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención contiene los siguientes elementos.

C: de 0.25 a 0.35%

El contenido de C en la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención es algo mayor. El C refina una sub-microestructura de martensita y mejora la resistencia del acero. El C también forma carburo para mejorar la resistencia del acero. Por ejemplo, el carburo puede ser cementita y carburo de aleación (carburo de Mo, carburo de V, carburo de Nb, carburo de Ti y similares). Si el contenido de C es alto, se fomenta aún más la esferoidización del carburo, y es probable que se forme una gran cantidad de partículas de cementita gruesa por medio del tratamiento térmico que se describe a continuación, permitiendo por ello alcanzar tanto resistencia como resistencia al SSC. Si el contenido de C es inferior al 0.25%, esos efectos serán insuficientes. Por otra parte, si el contenido de C llega a ser superior al 0.35%, aumenta la susceptibilidad al agrietamiento por temple, de modo que aumenta el riesgo de aparición de grietas por temple en el tratamiento de temple normal. En consecuencia, el contenido de C es de 0.25 a 0.35%. Un límite inferior preferible del contenido de C es 0.26%. Un límite superior preferible del contenido de C es 0.32%, y más preferentemente 0.30%.

ES 2 745 820 T3

Si: de 0.05% a 0.50%

5 El silicio (Si) desoxida el acero. Un contenido de Si excesivamente bajo no puede conseguir este efecto. Por otra parte, un contenido excesivamente alto de Si deteriora bastante la resistencia al SSC. En consecuencia, el contenido de Si es de 0.05% a 0.50%. Un límite inferior preferible del contenido de Si es 0.10%, y más preferentemente 0.17%. Un límite superior preferible del contenido de Si es 0.40%, y más preferentemente 0.35%.

Mn: de 0.10 a 1.50%

10 El manganeso (Mn) desoxida el acero. Un contenido de Mn excesivamente bajo no puede conseguir este efecto. Por otra parte, un contenido de Mn excesivamente alto provoca segregación en los bordes de grano junto con elementos de impurezas tales como fósforo (P) y azufre (S). En este caso, la resistencia al SSC del acero se deteriora. En consecuencia, el contenido de Mn es de 0.10 a 1.50%. Un límite inferior preferible del contenido de Mn es 0.20%, y más preferentemente 0.25%. Un límite superior preferible del contenido de Mn es 1.00%, y más preferentemente 0.75%.

Cr: de 0.40 a 1.50%

15 El cromo (Cr) mejora la templabilidad del acero y mejora la resistencia del acero. Un contenido de Cr excesivamente bajo no puede conseguir el efecto anterior. Por otra parte, un contenido de Cr excesivamente alto deteriora la tenacidad y la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Cr es de 0.40 a 1.50%. Un límite inferior preferible del contenido de Cr es 0.43%, y más preferentemente 0.48%. Un límite superior preferible del contenido de Cr es 1.20%, y más preferentemente 1.10%.

Mo: de 0.40 a 2.00%

20 El molibdeno (Mo) forma carburo y mejora la resistencia al ablandamiento por revenido del acero. Como resultado, el Mo contribuye a la mejora de la resistencia al SSC mediante el revenido a alta temperatura. Un contenido de Mo excesivamente bajo no puede conseguir este efecto. Por otra parte, un contenido de Mo excesivamente alto satura bastante el efecto anterior. En consecuencia, el contenido de Mo es de 0.40 a 2.00%. Un límite inferior preferible del contenido de Mo es 0.50%, y más preferentemente 0.65%. Un límite superior preferible del contenido de Mo es 1.50%, y más preferentemente 0.90%.

V: de 0.05 a 0.25%

30 El vanadio (V) forma carburo y mejora la resistencia al ablandamiento por revenido del acero, de forma similar al Mo. Como resultado, el V contribuye a mejorar la resistencia al SSC mediante el revenido a alta temperatura. Un contenido de V excesivamente bajo no puede conseguir el efecto anterior. Por otra parte, un contenido de V excesivamente alto deteriora bastante la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de V es de 0.05 a 0.25%. Un límite inferior preferible del contenido de V es 0.07%. Un límite superior preferible del contenido de V es 0.15%, y más preferentemente 0.12%.

Nb: de 0.010 a 0.040%

35 El niobio (Nb) forma carburo, nitruro o carbonitruro en combinación con C o N. Estos precipitados (carburo, nitruro y carbonitruro) refinan una sub-microestructura del acero por el efecto de fijación y mejora la resistencia al SSC del acero. Un contenido de Nb excesivamente bajo no puede conseguir este efecto. Por otra parte, un contenido excesivamente alto de Nb forma precipitados excesivos y desestabiliza la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Nb es de 0.010 a 0.040%. Un límite inferior preferible del contenido de Nb es 0.012%, y más preferentemente 0.015%. Un límite superior preferible del contenido de Nb es 0.035%, y más preferentemente 0.030%.

Ti: de 0.002 a 0.050%

45 El titanio (Ti) es un elemento efectivo para evitar el agrietamiento por fundición. El Ti forma nitruro, contribuyendo por ello a prevenir el engrosamiento de los granos de cristal. Por esa razón, por lo menos el 0.002% de Ti está contenido en la presente realización. Por otra parte, si el contenido de Ti llega a más del 0.050%, forma nitruro de gran tamaño, desestabilizando la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Ti es de 0.002 a 0.050%. Un límite inferior preferible del contenido de Ti es 0.004%, y un límite superior preferible del contenido de Ti es 0.035%, más preferentemente 0.020%, y más preferentemente 0.015%.

Al soluble: de 0.005 a 0.10%

50 El aluminio (Al) desoxida el acero. Un contenido de Al excesivamente bajo no puede conseguir este efecto y deteriora la resistencia al SSC del acero. Por otra parte, un contenido excesivamente alto de Al da como resultado un incremento de las inclusiones, lo que deteriora la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Al es de 0.005 a 0.10%. Un límite inferior preferible del contenido de Al es 0.01%, y más preferentemente 0.02%. Un límite superior preferible del contenido de Al es 0.07%, y más preferentemente 0.06%. El contenido de "Al" al que se hace referencia en la presente memoria descriptiva denota el contenido de "Al soluble en ácido", es decir, "Al

soluble".

N: 0.007% o menos

5 El nitrógeno (N) está inevitablemente contenido. El N se combina con Ti para formar TiN fino, refinando por ello los granos de cristal. Por otra parte, si el contenido de N es excesivamente alto, se forma nitruro grueso, deteriorando por ello la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de N es 0.007% o menos. Un contenido de N preferible es 0.005% o menos, y más preferentemente 0.0045% o menos. En el punto de vista de formar TiN fino, refinando por ello los granos de cristal, un límite inferior preferible del contenido de N es 0.002%.

B: de 0.0001 a 0.0035%

10 El boro (B) mejora la templabilidad del acero. Cuando el B está contenido en 0.0001% (1 ppm) o más, se consigue el efecto mencionado anteriormente. Por otra parte, el B tiende a formar $M_{23}(CB)_6$ en los bordes de grano, y si el contenido de B llega a más de 0.0035%, la resistencia al SSC del acero se deteriora. En consecuencia, el contenido de B es de 0.0001 a 0.0035%. Un límite inferior preferible del contenido de B es 0.0003% (3 ppm), y más preferentemente 0.0005% (5 ppm). El contenido de B es preferentemente 0.0030% o menos, y más preferentemente 0.0025% o menos. Tenga en cuenta que para utilizar los efectos del B, es preferible suprimir el contenido de N o inmovilizar el N con Ti de modo que pueda existir B que no se combina con N.

Ca: de 0 a 0.005%

20 El calcio (Ca) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Si está contenido, el Ca forma sulfuro en combinación con S en el acero y mejora la morfología de las inclusiones. En este caso, la dureza del acero se mejora. Sin embargo, un contenido excesivamente alto de Ca aumenta las inclusiones, lo que deteriora la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Ca es de 0 a 0.005%. Un límite inferior preferible del contenido de Ca es 0.0005%, y más preferentemente 0.001%. Un límite superior preferible del contenido de Ca es 0.003%, y más preferentemente 0.002%.

25 El resto de la composición química de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención es Fe e impurezas. Las impurezas a las que se hace referencia aquí denotan elementos que provienen de minerales y desechos para uso como materia prima del acero, o de entornos de procedimientos de fabricación, y otros. En la presente invención, cada contenido de P, S, O, Ni y Cu en las impurezas se especifica como sigue.

P: 0.020% o menos

30 El fósforo (P) es una impureza. El P se segrega en los bordes de grano y deteriora la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de P es 0.020% o menos. Un contenido de P preferible es 0.015% o menos, y más preferentemente 0.010% o menos. El contenido de P es preferentemente tan bajo como sea posible.

S: 0.010% o menos

35 El azufre (S) es una impureza. El S se segrega en los bordes de grano y deteriora la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de S es 0.010% o menos. Un contenido de S preferible es 0.005% o menos, y más preferentemente 0.002% o menos. El contenido de S es preferentemente tan bajo como sea posible.

O: 0.006% o menos

El oxígeno (O) es una impureza. El O forma óxido grueso y deteriora la resistencia a la corrosión del acero. En consecuencia, el contenido de O es 0.006% o menos. Un contenido de O preferible es 0.004% o menos, y más preferentemente 0.0015% o menos. El contenido de O es preferentemente tan bajo como sea posible.

Ni: 0.10% o menos

40 El níquel (Ni) es una impureza. El Ni deteriora la resistencia al SSC del acero. Si el contenido de Ni es más del 0.10%, la resistencia al SSC se deteriora significativamente. En consecuencia, el contenido de Ni como elemento de impureza es del 0.10% o menos. El contenido de Ni es preferentemente 0.05% o menos, y más preferentemente 0.03% o menos.

Cu: 0.10% o menos

45 El cobre (Cu) es una impureza. El cobre fragiliza el acero y deteriora la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Cu es 0.10% o menos. El contenido de Cu es preferentemente 0.05% o menos, y más preferentemente 0.03% o menos.

[Microestructura]

50 La microestructura de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo que tiene la composición química mencionada anteriormente está formada por martensita revenida y austenita retenida de 0 a menos del 2% en

términos de una fracción en volumen.

La microestructura de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención es sustancialmente una microestructura de martensita revenida. Por consiguiente, el límite elástico de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo es alto. Específicamente, el límite elástico de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo de la presente invención es 793 MPa o más (calidad 115 ksi o más). El límite elástico al que se hace referencia en la presente memoria descriptiva se define mediante el método de elongación total del 0.7%.

En la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo antes mencionada, la austenita retenida aún permanece después del temple en algunos casos. La austenita retenida provoca variación de la resistencia. Por consiguiente, la proporción (%) en volumen de la austenita retenida es inferior al 2% en la presente invención. La proporción en volumen de la austenita retenida es preferentemente tan pequeña como sea posible. Por consiguiente, es preferible que en la microestructura de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo mencionada anteriormente, la proporción en volumen de la austenita retenida sea del 0% (es decir, microestructura formada de martensita revenida). Si la temperatura de detención del enfriamiento en el procedimiento de temple es suficientemente baja, preferentemente 50°C o menos, la proporción (%) en volumen de la austenita retenida se suprime menos del 2%.

La proporción en volumen de la austenita retenida se encuentra usando el análisis de difracción de rayos X mediante el siguiente procedimiento. Se recogen muestras que incluyen porciones centrales de grosor de pared de tuberías de acero de baja aleación para pozos de petróleo producidos. Una superficie de cada muestra recogida se somete a pulido químico. El análisis de difracción de rayos X se lleva a cabo en cada superficie químicamente pulida usando un rayo de $K\alpha$ de Co como rayo X incidente. Específicamente, usando cada muestra, se encuentran respectivamente las respectivas intensidades integradas de superficie de un plano (200) y un plano (211) en una fase de ferrita (fase α), y las intensidades integradas de superficie respectivas de un plano (200), un plano (220), y un plano (311) en la fase de austenita retenida (fase γ). Subsecuentemente, la proporción en volumen $V\gamma$ (%) se calcula usando la Fórmula (1) para cada combinación entre cada plano en la fase α y cada plano en la fase γ (6 conjuntos en total). Un valor medio de las proporciones de volumen $V\gamma$ (%) de los 6 conjuntos se define como el porcentaje en volumen (%) de la austenita retenida.

$$V\gamma = 100 / (1 + (I\alpha \times R\gamma) / (I\gamma \times R\alpha)) \quad (1),$$

en la que "I α " e "I γ " son las intensidades integradas respectivas de la fase α y la fase γ . "R α " y "R γ " son los factores de escala respectivos de la fase α y la fase γ , y estos valores se obtienen por medio de un cálculo lógico cristalográfico basado en los tipos de sustancias y las direcciones de plano.

La microestructura mencionada anteriormente se puede obtener llevando a cabo el siguiente método de producción.

[No. de tamaño de grano de austenita anterior]

En la presente invención, es preferible que el No. de tamaño de grano basado en la ASTM E112 de granos de austenita anterior (también denominados granos γ anteriores, de aquí en adelante) en la microestructura mencionada anteriormente sea 9.0 o más. Si el No. de tamaño de grano es 9.0 o más, es posible conseguir una excelente resistencia al SSC incluso si el límite elástico es 793 MPa o más. Un No. de tamaño de grano preferible de los granos γ anteriores (también denominado No. de tamaño de grano γ anterior, de aquí en adelante) es 9.5 o más.

El No. de tamaño de grano γ anterior se puede medir usando un material de acero después de ser templado y antes de ser revenido (denominado material templado), o usando un material de acero revenido (denominado material revenido). El tamaño de los granos γ anteriores no cambia en el revenido. En consecuencia, el tamaño de los granos γ anteriores permanece igual usando uno cualquiera de un material templado y un material revenido. Si se usa acero que incluye la composición química mencionada anteriormente, el No. de tamaño de grano γ anterior se convierte en 9.0 o más por medio de un temple bien conocido descrito más adelante.

[Número de partículas de cementita gruesa]

En la presente invención, además, en la subestructura mencionada anteriormente, el número de partículas de cementita gruesa CN, cada una de las cuales tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más, es de 100 a 250 partículas / 100 μm^2 .

La cementita mejora el límite elástico de la tubería de acero. Por consiguiente, si el número de partículas de cementita es excesivamente pequeño, el límite elástico de la tubería de acero disminuye. Por otra parte, si la cementita es fina, la cementita tiene una morfología de tipo de aguja. En este caso, es más probable que la cementita sea un iniciador de la aparición del SSC, lo que da como resultado un deterioro de la resistencia al SSC.

Si la cementita fina se hace gruesa seleccionando apropiadamente una composición de acero y una condición de tratamiento térmico, el número de cementita fina disminuye. Como resultado, la resistencia al SSC se mejora.

5 Es difícil medir directamente el número de partículas de cementita fina. Por esta razón, esto se sustituye por la medida del número de partículas de cementita gruesa. La cantidad total de cementita está determinada por el contenido de carbono en el acero. En consecuencia, si el número de partículas de cementita gruesa es mayor, el número de partículas de cementita fina se reduce. Si el número de partículas de cementita gruesa CN es de 100 partículas / 100 μm^2 , es posible conseguir una excelente resistencia al SSC incluso si la tubería de acero tiene un límite elástico de 793 MPa o más. El número de partículas de cementita gruesa CN se mide por el siguiente método.

10 Se recogen muestras que incluyen porciones centrales de grosor de pared de tuberías de acero. De una superficie de cada muestra, se pule una superficie equivalente a una superficie de sección transversal (superficie en sección vertical a una dirección axial de la tubería de acero) de cada tubería de acero (denominada superficie de observación de aquí en adelante). Cada superficie de observación después de ser pulida se ataca químicamente usando un reactivo de ataque químico nital.

15 Usando un microscopio electrónico de barrido, se observa cualquiera de 10 campos visuales en cada superficie de observación atacada con ácido. Cada campo visual tiene un área de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. En cada campo visual, se encuentra cada área de partículas de cementita plurales. El área de cada partícula de cementita se puede encontrar usando un software de procesamiento de imágenes (nombre de marca: Imagen J1.47v), por ejemplo. Un diámetro de un círculo que tiene la misma área que el área obtenida se define como un diámetro del círculo equivalente de la partícula de cementita de interés.

20 En cada campo visual, se identifican partículas de cementita cada una de las cuales tiene un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más (es decir, partículas de cementita gruesa). Se encuentra un número total de partículas de cementita gruesa TN en todos los 10 campos visuales. Usando el número total TN, el número de partículas de cementita gruesa CN se encuentra en base a la Fórmula (2).

$$\text{CN} = \text{TN} / \text{Área total de 10 campos visuales} \times 100 \quad (2)$$

25 Con la composición química anterior, y un número de partículas CN de cementita gruesa de 100 partículas / 100 μm^2 o más, una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo tiene un límite elástico de 793 MPa y más, y una excelente resistencia al SSC.

Un límite inferior preferible del número de partículas de cementita gruesa CN es 120 partículas / 100 μm^2 . El límite superior del número de partículas de cementita gruesa CN es de 250 partículas / 100 μm^2 .

[Método de producción]

30 Se explicará un ejemplo de un método de producción de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la presente invención. En este ejemplo, se describirá el método de producción de una tubería de acero sin soldadura (tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo). El método de producción de la tubería de acero sin soldadura incluye un procedimiento de fabricación de tubería, un procedimiento de temple y un procedimiento de revenido.

[Procedimiento de fabricación de tuberías]

35 El acero que incluye la composición química mencionada anteriormente se funde y se funde usando un método bien conocido. Subsecuentemente, al acero fundido se le da la forma de un material fundido continuo por medio de un procedimiento de fundición continua, por ejemplo. El material fundido continuo es planchas, desbastes o palanquillas, por ejemplo. Alternativamente, con el acero fundido se puede formar lingotes por medio de un procedimiento de fabricación de lingotes.

40 Las planchas, desbastes o lingotes se someten a trabajo en caliente hasta formar palanquillas. Las palanquillas se pueden formar laminando en caliente o forjando en caliente el acero.

45 Las palanquillas se trabajan en caliente hasta formar carcacas huecas. Primero, las palanquillas se calientan en un horno de calentamiento. Las palanquillas extraídas del horno de calentamiento se someten a trabajo en caliente hasta formar carcacas huecas (tuberías de acero sin soldadura). Por ejemplo, el procedimiento de Mannesmann se lleva a cabo como trabajo en caliente para producir las carcacas huecas. En este caso, las palanquillas redondas se laminan mediante un molino de perforación. Las palanquillas redondas perforadas se laminan en caliente mediante un molino de mandriles, un reductor, un molino de calibrado o similares hasta formar las carcacas huecas. Las carcacas huecas se pueden producir a partir de palanquillas con otros métodos de trabajo en caliente.

[Procedimiento de temple]

50 Las carcacas huecas después del trabajo en caliente se someten a temple y revenido. Una temperatura de temple en el temple es el punto Ac₃ o más. Un límite superior preferible de la temperatura de temple es 930°C.

En la presente invención, el No. de tamaño de grano y anterior de una tubería de acero es 9.0 o más. Para realizar este tamaño de grano, es preferible que se realice por lo menos una transformación de una fase BCC (cúbica centrada en el cuerpo) a una fase FCC (cúbica centrada en la cara), y es preferible realizar un temple fuera de línea.

Es difícil obtener granos finos de un No. de tamaño de grano γ anterior de 9.0 o más mediante temple directo o temple en línea (temple después de la estabilización térmica en el punto Ar_3 o más sin una caída significativa de la temperatura después de la fabricación de la tubería caliente).

5 Para conseguir granos finos con un No. de tamaño de grano γ anterior de 9.0 o más, es preferible realizar la normalización (normalización como tratamiento térmico intermedio) calentando la tubería de acero a un punto Ac_3 o más antes de realizar el temple fuera de línea. Además, en lugar de la normalización, se puede llevar a cabo el temple fuera de línea (temple rápido como tratamiento térmico intermedio).

10 Además, en lugar de la normalización y el temple antes mencionados como tratamientos térmicos intermedios, se puede llevar a cabo el tratamiento térmico a una temperatura en un intervalo de dos fases desde más del punto Ac_1 hasta menos del punto Ac_3 (un tratamiento térmico de dos fases como un tratamiento térmico intermedio). También en este caso, hay un efecto notable de refinado de los granos γ y anteriores.

15 Es posible refinar los granos γ y anteriores de las carcasa huecas que se han templado una vez mediante un temple directo o un temple en línea realizando además un temple fuera de línea. En tal caso, sometiendo la carcasa hueca, que ha sido sometida a un temple directo o un temple en línea, a un tratamiento térmico a una temperatura de 500°C a 580°C durante de alrededor de 10 a 30 minutos, es posible suprimir la corrosión intergranular y el agrietamiento por impacto que puede ocurrir durante el almacenamiento antes del temple fuera de línea o durante el transporte.

El temple se lleva a cabo mediante un enfriamiento rápido desde una temperatura del punto Ac_3 o más hasta la temperatura de inicio de transformación de martensita. El enfriamiento rápido incluye, por ejemplo, enfriamiento por agua, temple por nebulización, etc.

20 El No. de tamaño de grano γ anterior de la carcasa hueca después de la etapa de temple mencionada anteriormente se convierte en 9.0 o más. Tenga en cuenta que el tamaño de grano de los granos γ y anteriores no cambia incluso después del revenido que se describirá más adelante.

[Procedimiento de revenido]

25 La etapa de revenido incluye un procedimiento de revenido a baja temperatura y un procedimiento de revenido a alta temperatura.

[Procedimiento de revenido a baja temperatura]

Primero, se lleva a cabo el procedimiento de revenido a baja temperatura. La temperatura de revenido TL en el procedimiento de revenido a baja temperatura es de 600 a 650°C. Un parámetro de Larson-Miller LMP_L en el procedimiento de revenido a baja temperatura es 17500 a 18750.

30 Cuando la temperatura de revenido es constante, el parámetro Larson-Miller se define siguiendo la Fórmula (3).

$$LMP = (T + 273) \times (20 + \log(t)) \quad (3)$$

En la Fórmula (3), T denota una temperatura de revenido (°C), y t denota un tiempo (h).

35 Cuando la temperatura de revenido no es constante, en otras palabras, el procedimiento de revenido incluye un procedimiento de calentamiento en el que la temperatura se incrementa y un procedimiento de estabilización térmica en el que la temperatura es constante, el parámetro de Larson-Miller teniendo en cuenta el procedimiento de calentamiento se puede encontrar calculándolo como un parámetro de revenido integrado de acuerdo con la bibliografía no de patentes 1 (TSUCHIYAMA, Toshihiro. 2002. "Physical Meaning of Tempering Parameter and Its Application for Continuous Heating or Cooling Heat Treatment Process", "Heat Treatment" Vol. 42, No. 3, pp.163-166 (2002)).

40 En el método de cálculo del parámetro de revenido integrado mencionado anteriormente, un tiempo desde el inicio del calentamiento hasta el final del calentamiento se divide en microtiempos Δt del número total N. Aquí, una temperatura media en la sección (n-1) se define como T_{n-1} (°C) y una temperatura media en la enésima sección se define como T_n (°C). Se puede obtener un LMP (1) que corresponde al primer microtiempo (la sección cuando n = 1) mediante la siguiente fórmula.

45
$$LMP (1) = (T_1 + 273) \times (20 + \log(\Delta t))$$

El LMP (1) se puede describir como un valor equivalente a un LMP calculado en base a una temperatura T_2 y un tiempo de calentamiento t_2 mediante la siguiente fórmula.

$$(T_1 + 273) \times (20 + \log(\Delta t)) = (T_2 + 273) \times (20 + \log(t_2))$$

50 El tiempo t_2 es un tiempo requerido (un tiempo equivalente) para obtener un LMP a temperatura T_2 equivalente a un valor integrado de LMP calculado en base a un calentamiento en una sección antes de la segunda sección (es decir, la primera sección). El tiempo de calentamiento en la segunda sección (temperatura T_2) es un tiempo obtenido al

añadir un tiempo de calentamiento real Δt al tiempo t_2 . En consecuencia, un LMP (2) que es un valor integrado de LMP cuando se completa el calentamiento de la segunda sección se puede obtener mediante la siguiente fórmula.

$$\text{LMP (2)} = (T_2 + 273) \times (20 + \log(t_2 + \Delta t))$$

Generalizando esta fórmula, se puede obtener la siguiente fórmula.

$$5 \quad \text{LMP (n)} = (T_n + 273) \times (20 + \log(t_n + \Delta t)) \quad (4)$$

El LMP (n) es el valor integrado de LMP cuando se completa el calentamiento de la n -ésima sección. El tiempo t_n es un tiempo equivalente para obtener un LMP equivalente a un valor integrado de LMP cuando se completa el calentamiento de la sección (n-1), a la temperatura T_n . El tiempo t_n se puede obtener mediante la fórmula (5).

$$\log(t_n) = ((T_{n-1} + 273) / (T_n + 273)) \times (20 + \log(t_{n-1})) - 20 \quad (5)$$

10 Como se describe hasta ahora, cuando se necesita tener en cuenta el procedimiento de calentamiento, se aplica la Fórmula (4) en lugar de la Fórmula (3).

15 En el procedimiento de revenido a baja temperatura, como se describe anteriormente, una gran cantidad de C (carbono) sobresaturadamente disuelto en la martensita se precipita como cementita. La cementita precipitada en esta etapa es cementita fina y sirve como núcleo de cementita gruesa. Una temperatura excesivamente baja del revenido T_L a baja temperatura o un LMP_L excesivamente bajo da como resultado una pequeña cantidad de cementita precipitada. Por otra parte, una temperatura excesivamente alta de la baja temperatura de revenido T_L o un excesivamente alto LMP_L provoca el crecimiento de la cementita gruesa, pero da como resultado una pequeña cantidad de cementita precipitada.

20 Si la temperatura de la baja temperatura de revenido T_L es de 600 a 650°C, y el LMP_L es de 17500 a 18750, se precipita una gran cantidad de cementita fina que sirve como núcleo de cementita gruesa en el procedimiento de revenido a baja temperatura.

[Procedimiento de revenido a alta temperatura]

25 El procedimiento de revenido a alta temperatura se lleva a cabo después del procedimiento de revenido a baja temperatura. En el procedimiento de revenido a alta temperatura, la cementita fina precipitada en el procedimiento de revenido a baja temperatura se vuelve gruesa, formando por ello cementita gruesa. En consecuencia, es posible evitar que la cementita se convierta en un iniciador de SSC, así como mejorar la resistencia del acero con la cementita gruesa.

30 En el procedimiento de revenido a alta temperatura, se reduce la densidad de dislocación en el acero. El hidrógeno que se ha introducido en el acero queda atrapado en la dislocación y se convierte en un iniciador de SSC. Por consiguiente, si la densidad de dislocación es más alta, la resistencia al SSC se mejora. La densidad de dislocación en el acero se reduce al llevar a cabo el procedimiento de revenido a alta temperatura. En consecuencia, la resistencia al SSC se mejora.

35 Con el propósito de conseguir el efecto anterior, la temperatura de revenido T_H en el procedimiento de revenido a alta temperatura es de 670 a 720°C, y el parámetro de Larson-Miller LMP_H definido por la Fórmula (3) y la Fórmula (4) es de 1.85×10^4 a 2.05×10^4 .

Si la temperatura de revenido T_H es excesivamente baja, o el LMP_H es excesivamente bajo, la cementita no aumenta de grosor, y el número de partículas de cementita gruesa CN es menor de 100 partículas / 100 μm^2 . Además, la densidad de dislocación no se reduce suficientemente. En consecuencia, la resistencia al SSC es baja.

40 Por otra parte, si la temperatura de revenido T_H es excesivamente alta, o el LMP_H es excesivamente alto, la densidad de dislocación se reduce excesivamente. En este caso, el límite elástico de la tubería de acero que incluye la composición química mencionada anteriormente se vuelve menor de 793 MPa.

45 En el procedimiento de revenido de la presente invención, se puede llevar a cabo el revenido en dos etapas que incluye el procedimiento de revenido a baja temperatura y el procedimiento de revenido a alta temperatura, como se mencionó anteriormente. Específicamente, la tubería de acero se enfría a una temperatura normal después de que se lleva a cabo el procedimiento de revenido a baja temperatura. Subsecuentemente, el procedimiento de revenido a alta temperatura se lleva a cabo calentando la tubería de acero que tiene la temperatura normal. Alternativamente, inmediatamente después de llevar a cabo el procedimiento de revenido a baja temperatura, se puede llevar a cabo el procedimiento de revenido a alta temperatura calentando la tubería de acero hasta la temperatura de revenido a alta temperatura T_H sin enfriar la tubería de acero.

50 Alternativamente, el procedimiento de revenido a baja temperatura y el procedimiento de revenido a alta temperatura se pueden llevar a cabo continuamente de tal manera que la temperatura de la tubería de acero se lleve a un intervalo de alta temperatura a una velocidad de calentamiento baja para aumentar el tiempo de retención en un

intervalo de temperatura de 600 a 650°C (revenido con incremento lento de temperatura). Por ejemplo, en el momento de revenir la tubería de acero después de templearla, la tubería de acero se calienta continuamente hasta 710°C a una velocidad media de calentamiento de 3°C / minuto o menos en un intervalo de temperatura de 500°C a 700°C, y la tubería de acero se estabiliza térmicamente a 710°C durante un tiempo predeterminado (por ejemplo, durante 60 minutos). En este caso, solo se requiere que un valor integrado del parámetro Larson-Miller LMP_L en el intervalo de temperatura del revenido a baja temperatura T_L (es decir, intervalo de 600 a 650°C) sea de 1.75×10^4 a 1.88×10^4 , y un valor integrado del parámetro Larson-Miller LMP_H en el intervalo de temperatura del revenido de alta temperatura T_H (es decir, intervalo de 670 a 720°C) es de 1.85×10^4 a 2.05×10^4 . En otras palabras, en el procedimiento de revenido, hasta donde el LMP_L en el intervalo de temperatura del revenido a baja temperatura T_L satisface la condición anterior, y el LMP_H en el intervalo de temperatura del revenido a alta temperatura T_H satisface la condición anterior, el método de revenido no está limitado a uno específico.

Mediante el método de producción anterior, se produce la tubería de acero de baja aleación sin soldadura según la presente invención. La microestructura de la tubería de acero sin soldadura producida está formada por la martensita templada y la austenita retenida de 0 a menos del 2%. Además, el No. de tamaño de grano y anterior es 9.0 o más. Mediante el procedimiento de revenido descrito anteriormente, el número de partículas de cementita gruesa CN en la microestructura se convierte en 100 partículas / 100 μm^2 o más.

Ejemplo

Se produjeron aceros fundidos que tienen cada uno la composición química como se muestra en la Tabla 1A y la Tabla 1B.

[Tabla 1A]

TABLA 1A

Acero	Composición química (Unidad: % en masa, el resto: Fe e impurezas)									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al soluble	N
A	0.26	0.30	0.44	0.49	0.70	0.090	0.012	0.010	0.047	0.0030
B	0.26	0.30	0.44	1.00	0.70	0.090	0.030	0.011	0.040	0.0045
C	0.20	0.20	0.60	0.59	0.69	0.060	0.012	0.008	0.035	0.0036
D	0.45	0.31	0.47	1.04	0.70	0.100	0.013	0.009	0.030	0.0026

[Tabla 1B]

TABLA 1B (Continua de la TABLA 1A)

Acero	Composición química (Unidad: % en masa, el resto: Fe e impurezas)						
	B	Ca	P	S	O	Ni	Cu
A	0.0013	0.0018	0.007	0.0010	0.0012	0.03	0.03
B	0.0012	-	0.007	0.0010	0.0011	0.02	0.02
C	0.0012	0.0020	0.005	0.0015	0.0010	0.01	0.01
D	-	0.0018	0.012	0.0014	0.0007	0.03	0.01

Con referencia a la Tabla 1A y la Tabla 1B, las composiciones químicas del Acero A y el Acero B estaban dentro del intervalo de la presente invención. El contenido de C (carbono) del acero C era excesivamente bajo. El acero D contenía C (carbono) excesivamente alto y no contenía B.

Los aceros fundidos anteriores se usaron para producir planchas por colada continua. Las planchas se desbastaron para formar palanquillas redondas, cada una con un diámetro de 310 mm. Las palanquillas redondas se laminaron por perforación y se estiraron en forma de tubería de acero sin soldadura, que tiene cada una un diámetro de 244.48 mm y un grosor de pared de 13.84 mm por medio del procedimiento de mandril Mannesmann.

ES 2 745 820 T3

Con respecto al caso en el que se usaron los aceros A y B, se llevó a cabo un temple (temple en línea) después de estabilizar térmicamente a 920°C sin bajar la temperatura de la tubería de acero al punto Ar₃ o menos después de completar el laminado en caliente. En el caso en que se usaron los aceros C y D, la tubería de acero se deja enfriar después de la fabricación de la tubería caliente.

5 Cada tubería de acero sin soldadura se sometió a temple en el que cada tubería de acero se volvió a calentar a 900°C y se estabilizó térmicamente durante 15 minutos, siendo enfriada con agua a continuación. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 2. Los Nos. de ensayo 4 a 6 y los Nos. de ensayo 11 a 13 se sometieron a temple en el que cada tubería de acero se recalentó a 920°C y se estabilizó térmicamente durante 15 minutos, siendo enfriada con agua a continuación. Además, el ensayo No. 15 usó acero D. Aunque, se planeó que el ensayo No. 15 fuera sometido a temple dos veces, dado que el agrietamiento por temple se produjo en la primera operación de temple, el siguiente procedimiento fue cancelado, excluyéndolo de la evaluación.

10 Cada una de las tuberías de acero sin soldadura después de ser templadas fue sometida a revenido como se muestra en la Tabla 2.

[Tabla 2]

15

TABLA 2

Ensayo No.	Acero	Tratamiento térmico intermedio	Revenido a baja temperatura			Revenido a alta temperatura			Nota	
			T _L (°C)	t _L (min)	LMP _L	T _H (°C)	t _H (min)	LMP _H		
1	A	-	Baja velocidad de calentamiento			17743	700	60	19518	Ejemplo de la invención
2	A	-	Baja velocidad de calentamiento			17583	680	155	19462	Ejemplo de la invención
3	A	-	600	120	17732	700	60	19483	Ejemplo de la invención	
4	B	Enfriamiento con agua después de estabilización térmica a 920°C durante 15 minutos.	Baja velocidad de calentamiento			17743	700	60	19518	Ejemplo de la invención
5	B		Baja velocidad de calentamiento			17583	680	155	19462	Ejemplo de la invención
6	B		600	120	17732	700	60	19483	Ejemplo de la invención	
7	A	-	710	45	19567	-	-	-	Ejemplo comparativo	
8	A	-	710	60	19683	-	-	-	Ejemplo comparativo	
9	A	-	700	30	19210	-	-	-	Ejemplo comparativo	
10	A	-	705	45	19468	-	-	-	Ejemplo comparativo	
11	B	Enfriamiento con agua después de estabilización térmica a 920°C durante 15 minutos.	700	60	19482	-	-	-	Ejemplo comparativo	
12	B		710	45	19567	-	-	-	Ejemplo comparativo	
13	B		695	60	19382	-	-	-	Ejemplo	

ES 2 745 820 T3

Ensayo No.	Acero	Tratamiento térmico intermedio	Revenido a baja temperatura			Revenido a alta temperatura			Nota
			T _L (°C)	t _L (min)	LMP _L	T _H (°C)	t _H (min)	LMP _H	
									comparativo
14	C	-	600	120	17732	700	60	19483	Ejemplo comparativo
15	D	Enfriamiento con agua después de estabilización térmica a 920°C durante 15 minutos.	-	-	-	-	-	-	Ejemplo comparativo
16	B		600	120	17732	720	300	20560	Ejemplo comparativo

Con referencia a la Tabla 2, en los ensayos Nos. 3, 6, 14 y ensayo No. 16 se llevó a cabo el revenido en dos etapas. Específicamente, en cada número de ensayo, primero, se llevó a cabo el revenido a baja temperatura en condiciones de revenido (T_L, t_L, LMP_L) como se muestra en la Tabla 2. El número de referencia t_L en la Tabla 2 indica un tiempo de estabilización térmica (minutos) a la temperatura de revenido T_L. Después de llevar a cabo el revenido a baja temperatura, cada tubería de acero sin soldadura se dejó enfriar para enfriar hasta temperatura ambiente (25°C). Usando la tubería de acero sin soldadura después de dejarla enfriar, el revenido a alta temperatura se llevó a cabo en condiciones de revenido (T_H, t_H, LMP_H) como se muestra en la Tabla 2. El número de referencia t_H en la Tabla 2 indica un tiempo de estabilización térmica (minutos) a la temperatura de revenido T_H. En cada No. de ensayo, la velocidad de calentamiento en el procedimiento de calentamiento fue de 8° C / minuto, y la temperatura de cada tubería de acero sin soldadura se incrementó continuamente. Teniendo en cuenta cada procedimiento de calentamiento, el LMP_L y el LMP_H se calcularon usando las Fórmulas (3) y (4), como en el modo anterior. Al calcular un valor integrado de LMP_L y LMP_H, Δt se ajustó a 1/60 horas (1 minuto). En cuanto a los ensayos Nos. 3, 6, 7 a 14 y 16, T₁ (temperatura media de la primera sección) se ajustó a una temperatura 100°C más baja que la temperatura de revenido de cada No. de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Por otra parte, el revenido se llevó a cabo después: cada tubería de acero se calentó continuamente a una velocidad de calentamiento de 2°C / min hasta que la temperatura llega a 700°C en los ensayos Nos. 1 y 4; cada tubería de acero se calentó continuamente a una velocidad de calentamiento de 3°C / min hasta que la temperatura de revenido llega a 680°C en los ensayos Nos. 2 y 5; y cada tubería de acero se estabilizó térmicamente a 700°C durante 60 minutos en los ensayos Nos. 1 y 4, y cada tubería de acero se estabilizó térmicamente a 680°C durante 155 minutos en los ensayos Nos. 2 y 5. Es decir, en los ensayos Nos. 1, 2, 4 y 5 se realizó el revenido a una velocidad de calentamiento baja. En el revenido a una velocidad de calentamiento baja, el LMP_L (calculado por la fórmula (4)) en un intervalo de temperatura de revenido de 600 a 650°C era como se muestra en la Tabla 2. Además, el LMP_H total del LMP (calculado en base a la fórmula (4)) mientras que la temperatura de templado se incrementó de 670°C hasta la temperatura de templado (T_H), y el LMP (calculado en base a la fórmula (3)) cuando la estabilización térmica se llevó a cabo a la temperatura de templado (T_H) para t_H minutos era como se muestra en la Tabla 2. En los ensayos Nos. 1, 2, 4 y 5 el tiempo equivalente a la temperatura de revenido T_H del revenido a alta temperatura se calculó en base a un valor integrado de LMP en el procedimiento de calentamiento desde 670°C hasta la temperatura de templado T_H. El LMP_H se calculó mediante la fórmula (4) usando la suma de un tiempo de estabilización térmica a la temperatura de revenido T_H y el tiempo equivalente.

En los ensayos Nos. 7 a 13 solo se llevó a cabo un revenido de una etapa (revenido a alta temperatura). En este caso, cada tubería de acero se calentó continuamente a una velocidad de calentamiento de 8°C / min.

[No. de tamaño de grano y anterior. Ensayo de medida]

Usando la tubería de acero sin soldadura después de ser templada de cada No. de ensayo, se encontró el No. de tamaño de grano y anterior conforme a la ASTM 112E. Cada No. de tamaño de grano y anterior obtenido se muestra en la Tabla 3. Cada No. de tamaño de grano y anterior era 9.0 o más.

[Ensayo de observación de microestructura]

Se recogió una muestra que incluye una porción central del grosor de la pared de la tubería de acero sin soldadura después de ser templada en cada No. de ensayo. De cada muestra recogida, se pulió una superficie de muestra de una sección transversal vertical a la dirección axial de cada tubería de acero sin soldadura. Después de ser pulida, cada superficie de muestra pulida se atacó químicamente usando nital. Cada superficie atacada químicamente se observó con un microscopio y, como resultado, en cada No. de ensayo, la muestra tenía una microestructura formada por la martensita revenida. El porcentaje en volumen de la austenita retenida se midió de la manera descrita anteriormente, y como resultado, en cada No. de ensayo, el porcentaje en volumen de la austenita retenida era

menos de 2%.

[Número de partículas de cementita gruesa CN]

Usando la tubería de acero sin soldadura después de ser templada de cada No. de ensayo, se encontró el número de partículas de cementita gruesa CN (partículas / 100 μm^2) de la manera descrita anteriormente. Cada número obtenido de partículas de cementita gruesa CN se mostró en la Tabla 3.

[Ensayo del límite elástico]

Se recogió una muestra de ensayo No. 12 (ancho: 25 mm, longitud de calibre: 50 mm) especificada en JIS Z2201 de una porción central del grosor de la pared de la tubería de acero sin soldadura de cada No. de ensayo. Se situó un eje central de cada muestra de ensayo en la posición central del grosor de la pared de cada tubería de acero sin soldadura, y era paralelo a la dirección longitudinal de cada tubería de acero sin soldadura. Usando cada muestra de ensayo recogida, se llevó a cabo un ensayo de tracción conforme a JIS Z2241 en la atmósfera a una temperatura normal (24°C) para encontrar un límite elástico (YS). El límite elástico se encontró mediante el método de elongación total al 0.7%. Cada límite elástico obtenido (MPa) se mostró en la Tabla 3. En los ejemplos de la presente invención, cada tubería de acero sin soldadura tiene un límite elástico de 115 ksi (793 MPa) o más.

[Ensayo DCB]

La tubería de acero sin soldadura de cada No. de ensayo se sometió a un ensayo DCB (doble viga en voladizo) para evaluar la resistencia al SSC.

Específicamente, se recogieron tres muestras de ensayo DCB de cada tubería de acero sin soldadura, cada una de las cuales tenía un grosor de 10 mm, una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm. Usando las muestras de ensayo DCB recogidas, se llevó a cabo el ensayo DCB de conformidad con el método TM0177-2005 de la NACE (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión). Una disolución acuosa de 5% de sal + 0.5% de ácido acético que tiene una temperatura normal (24°C) en la que se saturó sulfuro de hidrógeno gaseoso a 1 atm se usó para un baño de ensayo. El ensayo DCB se realizó de tal manera que cada muestra de ensayo DCB se sumergió en el baño de ensayo durante 336 horas. Cada muestra de ensayo se puso bajo tensión usando una cuña que le da a los dos brazos de la muestra de ensayo DCB un desplazamiento de 0.51 mm (+0.03 mm / -0.05 mm) y se expuso en un líquido de ensayo durante 14 días.

Después del ensayo, se midió una longitud de propagación de grietas "a" generada en cada muestra de ensayo DCB. Usando la longitud medida de la propagación de grietas "a" y una tensión P de liberación de cuña, se encontró cada factor de intensidad de estrés K_{1SSC} (ksi $\sqrt{\text{in}}$) basado en la siguiente Fórmula (6).

$$K_{1SSC} = Pa((2(\sqrt{3}) + 2.38 \times (h/a)) \times (B/Bn)^{1/(\sqrt{3})}) / (B \times h^{3/2}) \quad (6)$$

en la que, "h" en la fórmula (6) denota una altura de cada brazo de cada muestra de ensayo DCB, "B" denota un grosor de cada muestra de ensayo DCB, y "Bn" denota un grosor de banda de cada espécimen de ensayo DCB. Estos se especifican en el TM0177-2005 método D de NACE anterior.

Un valor medio de los factores de intensidad de estrés obtenidos en las tres muestras de ensayo DCB en cada No. de ensayo se definió como un factor de intensidad de estrés K_{1SSC} de ese No. de ensayo.

[Resultados del ensayo]

[Tabla 3]

TABLA 3

Ensayo No.	Acero	No. de tamaño de grano γ anterior	CN (granos/100 μm^2)	YS		Valor medio del K_{1SSC}		Nota
				(MPa)	(ksi)	(MPa $\sqrt{\text{m}}$)	(ksi $\sqrt{\text{pulgada}}$)	
1	A	9.2	145	796	115.4	27.9	25.4	Ejemplo de la invención
2	A	9.0	192	814	118	27.1	24.7	Ejemplo de la invención
3	A	9.1	138	835	121.1	26.4	24.0	Ejemplo de la invención
4	B	10.1	124	845	122.5	25.3	23.0	Ejemplo de la invención

ES 2 745 820 T3

Ensayo No.	Acero	No. de tamaño de grano γ anterior	CN (granos/100 μm^2)	YS		Valor medio del K_{1SSC}		Nota
				(MPa)	(ksi)	(MPa $\sqrt{\text{m}}$)	(ksi $\sqrt{\text{pulgada}}$)	
5	B	10.0	179	795	115.3	28.5	25.9	Ejemplo de la invención
6	B	10.1	150	829	120.2	26.7	24.3	Ejemplo de la invención
7	A	8.8	76	819	118.8	23.3	21.2	Ejemplo comparativo
8	A	9.0	85	803	116.5	25.9	23.6	Ejemplo comparativo
9	A	9.0	46	834	121	23.5	21.4	Ejemplo comparativo
10	A	9.9	35	807	117	22.6	20.6	Ejemplo comparativo
11	B	10.3	59	824	119.5	24.9	22.7	Ejemplo comparativo
12	B	10.3	60	794	115.2	26.5	24.1	Ejemplo comparativo
13	B	10.3	50	850	123.3	23.4	21.3	Ejemplo comparativo
14	C	9.6	35	793	115	22.5	20.5	Ejemplo comparativo
15	D	-	-	-	-	-	-	Ejemplo comparativo
16	B	10.0	-	659	95.5	-	-	Ejemplo comparativo

5 Con referencia a la Tabla 3, cada uno de los ensayos Nos. 3 y 6 tenía una composición química apropiada. Además, en el revenido, se llevó a cabo el revenido en dos etapas (el revenido a baja temperatura y el revenido a alta temperatura), y cada condición de revenido era apropiada. Como resultado, cada tubería de acero sin soldadura tenía un tamaño de grano γ anterior de 9.0 o más, y un número de partículas de cementita gruesa CN de 100 partículas / 100 μm^2 o más. Además, cada tubería de acero sin soldadura tenía un K_{1SSC} mayor que el de los Ejemplos comparativos que tenían el mismo nivel de límite elástico YS, y tenía una excelente resistencia al SSC.

10 Cada uno de los ensayos Nos. 1 y 2, y los ensayos Nos. 4 y 5 tenía una composición química apropiada. Además, se llevó a cabo el revenido de baja velocidad de calentamiento, y cada condición del mismo era apropiada. Como resultado, cada tubería de acero sin soldadura tenía un tamaño de grano γ anterior de 9.0 o más, y un número de partículas de cementita gruesa CN de 100 partículas / 100 μm^2 o más. Además, cada tubería de acero sin soldadura tenía un K_{1SSC} mayor que el de los Ejemplos comparativos que tenían el mismo nivel de límite elástico YS, y tenía una excelente resistencia al SSC.

15 Mientras tanto, en cada uno de los ensayos Nos. 7 a 13, no se llevaron a cabo el revenido a baja temperatura y el revenido correspondiente al revenido a baja velocidad de calentamiento. Como resultado, en cada uno de estos Nos. de ensayo, el número de partículas de cementita gruesa CN era inferior a 100 partículas / 100 μm^2 .

20 El ensayo No. 14 se sometió a revenido en dos etapas; dado que el contenido de C era de 0.20%, que era menos del límite inferior de la presente invención, el número de partículas de cementita gruesa CN era inferior a 100 partículas / 100 μm^2 . El ensayo No. 16 también se sometió a revenido en dos etapas; dado que el LMPH del revenido a alta temperatura era demasiado alto, el límite elástico YS era demasiado bajo.

La FIG. 1 es un diagrama que muestra el resultado de la Tabla 3 en forma de una relación entre el límite elástico YS y K_{1SSC} . En general, es bien sabido que en un acero de baja aleación, el K_{1SSC} tiende a disminuir a medida que se incrementa el límite elástico YS. Sin embargo, en la FIG. 1. quedó claro que la tubería de acero de la presente invención mostró un K_{1SSC} más alto con un mismo límite elástico.

REIVINDICACIONES

1. Una tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo caracterizada por comprender una composición química que consiste en:

en % en masa

- 5 C: de 0.25 a 0.35%;
Si: de 0.05 a 0.50%;
Mn: de 0.10 a 1.50%;
Cr: de 0.40 a 1.50%;
Mo: de 0.40 a 2.00%;
10 V: de 0.05 a 0.25%;
Nb: de 0.010 a 0.040%;
Ti: de 0.002 a 0.050%;
Al soluble: de 0.005 a 0.10%;
N: 0.007% o menos;
15 B: de 0.0001 a 0.0035%;
Ca: de 0 a 0.005%; y
siendo el resto Fe e impurezas,
incluyendo las impurezas:
P: 0.020% o menos;
20 S: 0.010% o menos;
O: 0.006% o menos;
Ni: 0.10% o menos; y
Cu: 0.10% o menos,

en la que

- 25 en una microestructura de la tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo, una cantidad de partículas de cementita que tienen cada una un diámetro del círculo equivalente de 200 nm o más es de 100 a 250 partículas / 100 μm^2 y
un límite elástico es 793 MPa o más.

- 30 2. La tubería de acero de baja aleación para pozos de petróleo según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la composición química contiene Ca: de 0.0005 a 0.005%.

FIG. 1

