

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 553**

51 Int. Cl.:

C22C 38/06	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)
C21D 6/00	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
C21D 8/10	(2006.01)	C22C 38/52	(2006.01)
C21D 9/08	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/42	(2006.01)		
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/46	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2017 PCT/JP2017/006151**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017 WO17150251**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2017 E 17759717 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3425078**

54 Título: **Material de acero y tubería de acero para pozos petrolíferos**

30 Prioridad:

04.03.2016 JP 2016041773

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

02.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ARAI, YUJI

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 797 553 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

Material de acero y tubería de acero para pozos petrolíferos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material de acero y una tubería de acero para pozos petrolíferos, y más particularmente se refiere a un material de acero y una tubería de acero para pozos petrolíferos que son adecuados para uso en un entorno ácido.

10

Antecedentes de la técnica

Debido a la profundización de los pozos petrolíferos y pozos de gas (en lo sucesivo, pozos petrolíferos y pozos de gas se denominan colectivamente "pozos petrolíferos"), existe una demanda para mejorar la resistencia de las tuberías de acero para pozos petrolíferos. Específicamente, se están usando ampliamente tuberías de acero para pozos petrolíferos de las calidades 80 ksi (límite elástico de 80 a 95 ksi, es decir, 551 a 654 MPa) y 95 ksi (límite elástico de 95 a 110 ksi, es decir, 654 a 758 MPa).

15

Muchos pozos profundos se encuentran en un ambiente ácido que contiene sulfuro de hidrógeno que es corrosivo. Es necesario que las tuberías de acero para pozos petrolíferos que se usan en entornos tan ácidos no solo tengan alta resistencia, sino también resistencia al agrietamiento por tensión de sulfuro (en lo sucesivo, "resistencia al SSC").

20

Los aceros con una alta resistencia y mejores características de resistencia a la fragilidad por hidrógeno (resistencia al SSC y resistencia a la fractura retardada) se proponen en la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 56-5949 (bibliografía de patentes 1) y la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 57-35622 (bibliografía de patentes 2). Los aceros descritos en las publicaciones de patente mencionadas anteriormente contienen Co, y por tanto mejoran las características de resistencia a la fragilidad por hidrógeno (resistencia al SSC y resistencia a la fractura retardada).

25

Específicamente, un acero de alta resistencia a la tracción desvelado en la bibliografía de patentes 1 se obtiene inactivando y templando acero que tiene una composición química que contiene C: 0,05 a 0,50 %, Si: 0,10 a 0,28 %, Mn: 0,10 a 2,0 %, Co: 0,05 a 1,50 % y Al: 0,01 a 0,10 %, siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables, y tiene un límite elástico de 60 kg/mm² o superior.

30

Un acero de pozo petrolífero de alta resistencia descrito en la bibliografía de patentes 2 se obtiene sometiendo un acero que tiene una composición química que contiene C: 0,27 a 0,50 %, Si: 0,08 a 0,30 %, Mn: 0,90 a 1,30 %, Cr: 0,5 a 0,9 %, Ni: 0,03 % o inferior, V: 0,04 a 0,11 %, Nb: 0,01 a 0,10 %, Mo: 0,60 a 0,80 %, Al: 0,1 % o inferior y Co: 3 % o inferior, con el resto siendo Fe e impurezas inevitables, en donde las impurezas contienen P: 0,005 % o inferior y S: 0,003 % o inferior, para enfriar de 880 a 980 °C, y luego templando de 650 a 700 °C.

35

40 **Lista de citas****Bibliografía de patentes**

Bibliografía de Patentes 1: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa N.º 56-5949

Referencia de patente 2: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa N.º 57-35622

45

De esa manera, la evaluación convencional de la resistencia al SSC de un material de acero se ha basado principalmente en, por ejemplo, un ensayo de tracción o un ensayo de flexión como el ensayo del Método A o el ensayo del Método B definidos en NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0177.

50

Sin embargo, como estos ensayos utilizan una muestra de ensayo sin muescas, las características de detención de la propagación del SSC no se tienen en cuenta. Por tanto, incluso en el caso de un material de acero que se evalúa como que tiene una resistencia al SSC excelente en los ensayos mencionados anteriormente, SSC surge en algunos casos debido a la propagación de grietas latentes en el acero.

55

Además, acompañando la profundización de pozos petrolíferos y similares en los últimos años, la presión de gas H₂S en ambientes ácidos ha aumentado de aproximadamente 0,5 a 1,5 MPa (5 a 15 atm). Se requiere que el material de acero que se utilizará en entornos de presión de H₂S tan elevada tenga una resistencia al SSC más excelente que hasta ahora. Para obtener una resistencia al SSC excelente, es preferente suprimir no solo la aparición del SSC, sino también suprimir la propagación de SSC. En consecuencia, en los últimos años, en un ensayo DCB (Double Cantilever Beam) se requiere una resistencia al SSC excelente con un alto valor de tenacidad a la fractura K_{ISSC} según el Método D definido en NACE TM0177.

60

En la bibliografía de patentes 1 y la bibliografía de patentes 2, la resistencia al SSC bajo una alta presión de H₂S entorno en donde la presión parcial de H₂S que es de 0,5 a 1,5 MPa (5 a 15 atm) no se evalúa, y es posible que en algunos casos el valor de resistencia a la fractura K_{ISSC} bajo una alta presión H₂S ambiente sea bajo.

65

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de acero que tenga una resistencia al SSC excelente incluso en un entorno H₂S de alta presión.

Solución al problema

10 Un material de acero según la presente invención tiene una composición química que consiste en, en % en masa, C: 0,15 a 0,45 %, Si: 0,10 a 1,0 %, Mn: 0,10 a inferior a 0,90 %, P: 0,05 % o inferior, S: 0,01 % o inferior, Al: 0,01 a 0,1 %, N: 0,01 % o inferior, Cr: 0,1 a 2,5 %, Mo: 0,35 a 3,0 %, Co: 0,50 a 3,0 %, Cu: 0 a 0,5 %, Ni: 0 a 0,5 %, Ti: 0 a 0,03 %, Nb: 0 a 0,15 %, V: 0 a 0,5 %, B: 0 a 0,003 %, Ca: 0 a 0,004 %, Mg: 0 a 0,004 %, Zr: 0 a 0,004 %, y metales de tierras raras: 0 a 0,004 %, siendo el equilibrio Fe e impurezas, y expresiones satisfactorias (1) y (2), en donde la microestructura contiene, por relación de volumen, 90 % o superior de martensita templada:

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,50 \quad (1)$$

$$20 \quad (3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr) \geq 1,0 \quad (2)$$

$$B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti/3,4)/14 \quad (3)$$

25 donde, α en la expresión (1) es 0,250 cuando B eficaz (% en masa) definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz es inferior a 0,0003 %. Un contenido (% en masa) de un elemento correspondiente se sustituye por cada símbolo de un elemento en la expresión (1) a la expresión (3).

Efectos ventajosos de la invención

30 El material de acero según la presente invención tiene una resistencia al SSC excelente incluso en un entorno de H₂S de alta presión.

Breve descripción de los dibujos

35 [FIG. 1] FIG. 1 es una vista que ilustra una relación entre un contenido de Co (% en masa) y un valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ (la unidad es $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$).

[FIG. 2] FIG. 2 es una vista que ilustra una relación entre $F2 = (3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr)$ y un valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ (la unidad es $\sqrt{\text{m}}$).

40 [FIG. 3A] FIG. 3A ilustra una vista lateral y una vista en sección de una muestra de ensayo DCB que se usa en un ensayo DCB en los ejemplos. Los números en FIG 3A indican la longitud (la unidad está en "mm") de cada parte correspondiente.

[FIG. 3B] FIG. 3B es una vista en perspectiva de una cuña que se utiliza en el ensayo DCB en los ejemplos. Los números en FIG 3B indican la longitud (la unidad está en "mm") de cada parte correspondiente.

Descripción de realizaciones

Los presentes inventores realizaron investigaciones y estudios con respecto a la resistencia al SSC en un entorno de H₂S de alta presión de 0,5 a 1,5 MPa (5 a 15 atm), y obtuvieron los siguientes hallazgos.

50 (1) Co mejora la resistencia al SSC. En particular, en un material de acero que tiene una composición química que contiene, en % en masa, C: 0,15 a 0,45 %, Si: 0,10 a 1,0 %, Mn: 0,10 a inferior a 0,90 %, P: 0,05 % o inferior, S: 0,01 % o inferior, Al: 0,01 a 0,1 %, N: 0,010 % o inferior, Cr: 0,1 a 2,5 %, Mo: 0,35 a 3,0 %, Cu: 0 a 0,5 %, Ni: 0 a 0,5 %, Ti: 0 a 0,03 %, Nb: 0 a 0,15 %, V: 0 a 0,5 %, B: 0 a 0,003 %, Ca: 0 a 0,004 %, Mg: 0 a 0,004 %, Zr: 0 a 0,004 %, y metales de tierras raras: 0 a 0,004 %, cuando el Co está contenido en una cantidad del 0,50 % al 3,0 %, se obtiene una resistencia al SSC excelente.

55 FIG. 1 es una vista que ilustra una relación entre el contenido de Co (% en masa) y el valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ (la unidad es $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) en un entorno de H₂S de alta presión que se obtuvo basándose en ensayos DCB de ejemplos que se describen más adelante. Con referencia a FIG. 1, se encuentra que a medida que el contenido de Co aumenta desde 0 %, el valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ aumenta rápidamente y se convierte en 35 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ o superior cuando el contenido de Co es 0,50 % o superior. Por otra parte, aunque el valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ disminuye cuando el contenido de Co es superior al 0,80 %, cuando el contenido de Co es superior al 1,0 %, el valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ realiza transiciones casi constantemente a un valor superior a 35 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ hasta que el contenido de Co alcanza el 3,0 %. Cuando el contenido de Co es superior al 3,0 %, el valor de resistencia a la fractura $K_{I\text{SSC}}$ disminuye gradualmente y se convierte en menos de 35 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

65 En resumen, en la composición química descrita anteriormente, cuando el contenido de Co es de 0,50 a 3,0 %, se

obtiene un valor de resistencia a la fractura K_{JSSC} elevado y se obtiene una resistencia al SSC excelente que puede suprimir la propagación de SSC. Aunque la razón de esto es incierta, se considera que la razón es la siguiente. Durante el uso en un ambiente ácido, Co se concentra en una capa externa del material de acero. La penetración de hidrógeno en el acero es suprimida por el Co que se concentra en la capa externa. Se considera que, de esta manera, la resistencia al SSC mejora.

(2) Como se describió anteriormente, si una cantidad específica de Co está contenida, se obtiene una resistencia al SSC excelente debido a la concentración de Co en una capa externa. Sin embargo, a diferencia de otro elemento de aleación (C, Mn, Cr, V, Cu, Ni y similares), Co disminuye la templabilidad del acero. En consecuencia, si el contenido de Co es alto en comparación con el contenido de C, Mn, Cr, V, Cu y Ni, la templabilidad disminuirá. En este caso, la microestructura será una estructura heterogénea que constará no solo de martensita templada, sino también bainita o austenita retenida. Por tanto, la resistencia al SSC disminuirá debido a la microestructura. En este sentido, como resultado del estudio de la relación entre Co y otros elementos de aleación con respecto a la resistencia al SSC, los presentes inventores obtuvieron los siguientes hallazgos.

Si la composición química también satisface la expresión (1) y la expresión (2), se obtiene una resistencia al SSC excelente mientras se mantiene la templabilidad:

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,50 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr) \geq 1,0 \quad (2)$$

$$B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti)/3,4/14 \quad (3)$$

donde, α en la expresión (1) es 0,250 cuando B eficaz (% en masa) definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz inferior al 0,0003 %. Un contenido (% en masa) del elemento correspondiente se sustituye por cada símbolo de un elemento en la expresión (1) a la expresión (3).

[Respecto a la expresión (1)]

F1 se define como igual a $C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha$. F1 es un índice de templabilidad. C, Mn, Cr, Mo, V, Cu y una cantidad predeterminada de B eficaz (B disuelto) mejoran la templabilidad del acero. Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, Co reduce la templabilidad del acero. Si F1 es 0,50 o superior, incluso si el acero contiene Co, se obtiene una templabilidad excelente y se puede elevar la relación de volumen de martensita templada en la microestructura.

En un caso donde la microestructura consiste sustancialmente en martensita templada, se obtiene una resistencia al SSC excelente. Por otra parte, en un caso donde la microestructura es una estructura heterogénea que consiste en martensita templada y otras fases (bainita, austenita retenida o similares), la resistencia al SSC disminuye. En un caso en donde F1 satisface la expresión (1), la relación de volumen de martensita templada en la microestructura es del 90 % o superior, y se obtiene una resistencia al SSC excelente.

[Respecto a la expresión (2)]

Cuando F1 satisface la expresión (1), la microestructura será martensita sustancialmente templada. Sin embargo, si la composición química contiene una cantidad excesiva de elementos de aleación, la resistencia al SSC disminuirá, por el contrario, porque los elementos de aleación atraparán (acumularán) hidrógeno en el material de acero. Entre los elementos que mejoran la templabilidad, en particular, aunque Mn y Cr mejoran la templabilidad, Mn y Cr pueden disminuir la resistencia al SSC. Por otra parte, junto con el Co descrito anteriormente, C y Mo son elementos que mejoran la resistencia al SSC del acero.

F2 se define como igual a $(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr)$. F2 es un índice de resistencia al SSC.

FIG. 2 es una vista que ilustra la relación entre F2 y el valor de resistencia a la fractura K_{JSSC} (la unidad es $Mpa\sqrt{m}$). FIG. 2 se obtuvo basándose en ensayos de DCB en las placas de acero correspondientes a la calidad C110 de los estándares API en los ejemplos que se describirán más adelante. Con referencia a FIG. 2, se encuentra que el valor de resistencia a la fractura K_{JSSC} aumenta rápidamente cuando F2 es aproximadamente 1,0. Cuando F2 es superior a 1,0, el valor de resistencia a la fractura K_{JSSC} realiza transiciones casi constantemente a un valor superior a $35 MPa\sqrt{m}$. Es decir, existe un punto de inflexión en donde $F2 = 1,0$.

Basándose en lo anterior, cuando F2 es 1,0 o superior, es decir, cuando una proporción del contenido de elementos que mejoran la resistencia al SSC (C, Mo y Co) al contenido de Mn y Cr es grande, se obtiene una resistencia al SSC excelente.

El material de acero según la presente invención que se ha completado basándose en los hallazgos anteriores tiene una composición química que consiste en, en % en masa, C: 0,15 a 0,45 %, Si: 0,10 a 1,0 %, Mn: 0,10 a inferior a 0,90 %, P: 0,05 % o inferior, S: 0,01 % o inferior, Al: 0,01 a 0,1 %, N: 0,010 % o inferior, Cr: 0,1 a 2,5 %, Mo: 0,35 a

3,0 %, Co: 0,50 a 3,0 %, Cu: 0 a 0,5 %, Ni: 0 a 0,5 %, Ti: 0 a 0,030 %, Nb: 0 a 0,15 %, V: 0 a 0,5 %, B: 0 a 0,003 %, Ca: 0 a 0,004 %, Mg: 0 a 0,004 %, Zr: 0 a 0,004 %, y metales de tierras raras: 0 a 0,004 %, siendo el equilibrio Fe e impurezas, y expresiones satisfactorias (1) y (2), en donde la microestructura contiene, por relación de volumen, 90 % o superior de martensita templada:

$$5 \quad C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,50 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr) \geq 1,0 \quad (2)$$

$$10 \quad B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti/3,4)/14 \quad (3)$$

donde, α en la expresión (1) es 0,250 cuando B eficaz (% en masa) definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz inferior al 0,0003 %. Un contenido (% en masa) de un elemento correspondiente se sustituye por cada símbolo de un elemento en la expresión (1) a la expresión (3).

15 La composición química descrita anteriormente puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en Cu: 0,02 a 0,5 % y Ni: 0,02 a 0,5 %.

20 La composición química descrita anteriormente puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en Ti: 0,003 a 0,03 %, Nb: 0,003 a 0,15 % y V: 0,005 a 0,5 %.

La composición química descrita anteriormente puede contener B: 0,0003 a 0,003 %.

25 La composición química descrita anteriormente puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en Ca: 0,0003 a 0,004 %, Mg: 0,0003 a 0,004 %, Zr: 0,0003 a 0,004 %, y metales de tierras raras: 0,0003 a 0,004 %.

30 Al tener la composición química descrita anteriormente, una tubería de acero para pozos petrolíferos según la presente invención exhibe una fuerza y resistencia al SSC excelentes, incluso con un grosor de pared de 15 mm o superior.

A continuación, el material de acero de esta invención se describe en detalle. El símbolo "%" en relación con un elemento significa "% en masa" a menos que se indique específicamente lo contrario.

[Composición química]

35 La composición química del material de acero según la presente invención contiene los siguientes elementos.

C: 0,15 a 0,45 %

40 El carbono (C) mejora la templabilidad y aumenta la resistencia del acero. Además, C favorece la esferoidización de carburos en el momento del templado durante el proceso de producción, mejorando así la resistencia al SSC. C también se une con Mo o V para formar carburos, mejorando así la resistencia al ablandamiento del templado. Si los carburos se dispersan, la resistencia del acero aumenta aún más. Estos efectos no se obtendrán si el contenido de C es demasiado bajo. Por otra parte, si el contenido de C es demasiado alto, la dureza del acero disminuirá y es probable que se produzcan grietas por inactivación. Por tanto, el contenido de C es de 0,15 a 0,45 %. Un límite inferior preferente del contenido de C es 0,20 %, y más preferentemente es 0,25 %. Un límite superior preferente del contenido de C es 0,40 %, y más preferentemente es 0,35 %.

50 Si: 0,10 a 1,0 %

El silicio (Si) desoxida el acero. Si el contenido de Si es demasiado bajo, este efecto no se obtiene. Por otra parte, si el contenido de Si es demasiado alto, la austenita retenida se genera en exceso y la resistencia al SSC disminuye. En consecuencia, el contenido de Si es de 0,10 a 1,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Si es 0,15 %, y más preferentemente es 0,20 %. Un límite superior preferente del contenido de Si es 0,55 %, y más preferentemente es 0,40 %.

Mn: 0,10 a inferior a 0,90 %

60 El manganeso (Mn) desoxida el acero. Mn también aumenta la templabilidad del acero y aumenta la resistencia del acero. Si el contenido de Mn es demasiado bajo, estos efectos no se obtienen. Por otra parte, si el contenido de Mn es demasiado alto, el Mn se segrega en los límites del grano junto con impurezas como fósforo (P) y azufre (S). En tal caso, la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Mn es de 0,10 a inferior a 0,90 %. Un límite inferior preferente del contenido de Mn es 0,25 %, y más preferentemente es 0,28 %. Un límite superior preferente del contenido de Mn es 0,80 %.

65 P: 0,05 % o inferior

El fósforo (P) es una impureza. P se segrega en los límites del grano y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de P es 0,05 % o inferior. Un contenido de P preferente es 0,02 % o inferior. Preferentemente, el contenido de P es lo más bajo posible.

5 S: 0,01 % o inferior

El azufre (S) es una impureza. S se segrega en los límites del grano y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de S es 0,01 % o inferior. Un contenido de S preferente es 0,005 % o inferior, y más preferentemente es 0,003 % o inferior. Preferentemente, el contenido de S es lo más bajo posible.

10 Al: 0,01 a 0,1 %

El aluminio (Al) desoxida el acero. Si el contenido de Al es demasiado bajo, este efecto no se obtiene y la resistencia al SSC del acero disminuye. Por otra parte, si el contenido de Al es demasiado alto, aparecen inclusiones de óxido grueso y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Al es de 0,01 a 0,1 %. Un límite inferior preferente del contenido de Al es 0,015 %, y más preferentemente es 0,020 %. Un límite superior preferente del contenido de Al es 0,06 %, y más preferentemente es 0,050 %. En la presente descripción, el contenido de "Al" significa "Al soluble en ácido", es decir, el contenido de "sol. Al".

15 N: 0,010 % o inferior

El nitrógeno (N) está contenido inevitablemente. N forma nitruros gruesos y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de N es 0,010 % o inferior. Un contenido de N preferente es 0,005% o inferior, y más preferentemente es 0,004 % o inferior. Preferentemente, el contenido de N es lo más bajo posible. Sin embargo, en un caso en donde se incluye una cierta cantidad de Ti para refinar el grano cristalino por precipitación de nitruros finos, es preferente incluir N en una cantidad de 0,002 % o superior.

20 Cr: 0,1 a 2,5 %

El cromo (Cr) mejora la templabilidad del acero y aumenta la resistencia del acero. Si el contenido de Cr es demasiado bajo, no se obtienen los efectos mencionados. Por otra parte, si el contenido de Cr es demasiado alto, la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Cr es de 0,1 a 2,5 %. Un límite inferior preferente del contenido de Cr es 0,25 %, y más preferentemente es 0,30 %. Un límite superior preferente del contenido de Cr es 1,5%, y más preferentemente es 1,3%.

30 Mo: 0,35 a 3,0 %

El molibdeno (Mo) aumenta la capacidad de endurecimiento del acero. Mo también genera carburos finos, y aumenta la resistencia al templado del acero, y mejora la resistencia al SSC en una atmósfera de H₂S de alta presión. Si el contenido de Mo es demasiado bajo, este efecto no se obtiene. Por otra parte, si el contenido de Mo es demasiado alto, el efecto antes mencionado se satura. En consecuencia, el contenido de Mo es de 0,35 a 3,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Mo es 0,40 %, más preferentemente es 0,50 %, y más preferentemente es superior a 0,70 %. Un límite superior preferente del contenido de Mo es 2,0 %, y más preferentemente es 1,75 %.

45 Co: 0,50 a 3,0 %

El cobalto (Co) mejora la resistencia al SSC del acero en una atmósfera de H₂S de alta presión. Aunque la razón no es segura, se considera que la razón es la siguiente. En un ambiente ácido, Co se concentra en la superficie del acero y suprime la penetración de hidrógeno en el acero. Como resultado, la resistencia al SSC del acero mejora. Si el contenido de Co es demasiado bajo, este efecto no se obtiene. Por otra parte, si el contenido de Co es demasiado alto, disminuye la templabilidad del acero y disminuye la resistencia del acero. En consecuencia, el contenido de Co es de 0,50 a 3,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Co es superior a 0,50 %, más preferentemente es 0,7 %, y más preferentemente es 1,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Co es 2,5 %, y más preferentemente es 2,0 %.

El equilibrio de la composición química del material de acero según la presente invención es Fe e impurezas. Aquí, el término "impurezas" se refiere a elementos que, durante la producción industrial del material de acero, se mezclan a partir de mineral o chatarra que se usa como materia prima del material de acero, o del entorno de producción o similar, y que se permiten dentro de un rango que no afecta negativamente al material de acero de esta invención.

[Elementos opcionales]

La composición química del material de acero descrito anteriormente puede contener además uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Cu y Ni como un sustituto de una parte de Fe. Cada uno de estos elementos es un elemento opcional, y cada uno de estos elementos aumenta la resistencia del acero.

ES 2 797 553 T3

Cu: 0 a 0,5 %

5 El cobre (Cu) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde Cu está contenido, el Cu aumenta la templabilidad del acero y mejora la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de Cu es demasiado alto, el Cu atraparé hidrógeno y la resistencia al SSC disminuirá. En consecuencia, el contenido de Cu es de 0 a 0,5 %. Un límite inferior preferente del contenido de Cu es 0,02 %, y más preferentemente es 0,05 %. Un límite superior preferente del contenido de Cu es 0,35 %, y más preferentemente es 0,25 %.

10 Ni: 0 a 0,5 %

15 El níquel (Ni) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Ni, el Ni aumenta la templabilidad del acero y mejora la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de Ni es demasiado alto, se favorecerá la corrosión local y la resistencia al SSC disminuirá. En consecuencia, El contenido de Ni es de 0 a 0,5 %. Un límite inferior preferente del contenido de Ni es 0,02 %, y más preferentemente es 0,05 %. Un límite superior preferente del contenido de Ni es 0,35 %, y más preferentemente es 0,25 %.

20 La composición química del material de acero que se describió anteriormente puede contener además uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb y V como sustituto de una parte de Fe. Cada uno de estos elementos es un elemento opcional, y cada elemento aumenta la resistencia del acero al formar al menos cualquiera de los carburos, nitruros y carbo-nitruros.

Ti: 0 a 0,03 %

25 El titanio (Ti) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Ti, el Ti forma nitruros y refina los granos cristalinos por el efecto de fijación. De esta manera, la resistencia del acero mejora. Sin embargo, si el contenido de Ti es demasiado alto, los nitruros de Ti se vuelven gruesos y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Ti es de 0 a 0,03 %. Un límite inferior preferente del contenido de Ti es 0,003 %, y más preferentemente es 0,005 %. Un límite superior preferente del contenido de Ti es 0,015 %, y más preferentemente es 0,012 %.

Nb: 0 a 0,15 %

35 El niobio (Nb) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Nb, el Nb se une con C y/o N para formar carburos, nitruros o carbo-nitruros (en lo sucesivo, denominados "carbo-nitruros o similares"). Estos carbo-nitruros o similares refinan los granos cristalinos y mejoran la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de Nb es demasiado alto, se generan precipitados gruesos y disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Nb es de 0 a 0,15 %. Un límite inferior preferente del contenido de Nb es 0,003 %, y más preferentemente es 0,007 %. Un límite superior preferente del contenido de Nb es 0,050 %, y más preferentemente es 0,04 %.

V: 0 a 0,5 %

45 El vanadio (V) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido V, el V forma carbo-nitruros o similares, y refina los granos cristalinos para mejorar la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de V es demasiado alto, la dureza del acero disminuye. En consecuencia, El contenido de V es de 0 a 0,5 %. Un límite inferior preferente del contenido de V es 0,005 %, y más preferentemente es 0,015 %. Un límite superior preferente del contenido de V es 0,15 %, y más preferentemente es 0,12 %.

50 La composición química del material de acero que se describió anteriormente puede contener además B como un sustituto de una parte de Fe.

B: 0 a 0,003 %

55 El boro (B) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido B, el B se disuelve en el acero y aumenta la capacidad de endurecimiento y mejora la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de B es demasiado alto, se generarán nitruros gruesos y la resistencia al SSC del acero disminuirá. En consecuencia, el contenido de B es de 0 a 0,003 %. Un límite inferior preferente del contenido de B es 0,0003 %, y más preferentemente es 0,0007 %. Un límite superior preferente del contenido de B es 0,0015 %, y más preferentemente es 0,0012 %.

60 La composición química del material de acero descrito anteriormente puede contener además uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Mg, Zr, y metal de tierras raras como sustituto de una parte de Fe. Cada uno de estos elementos es un elemento opcional, y cada uno de estos elementos mejora la forma de sulfuros para aumentar la resistencia al SSC del acero.

Ca: 0 a 0,004 %

El calcio (Ca) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Ca, el Ca se une con S en el acero. De esta manera, los sulfuros en el acero se refinan y se mejora la resistencia al SSC del acero. Sin embargo, si el contenido de Ca es demasiado alto, los óxidos en el acero grueso y la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Ca es de 0 a 0,004 %. Un límite inferior preferente del contenido de Ca es 0,0003 %, y más preferentemente es 0,0006 %. Un límite superior preferente del contenido de Ca es 0,0025 %, y más preferentemente es 0,0020 %.

Mg: 0 a 0,004 %

El magnesio (Mg) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Mg, el Mg refina sulfuros en el acero y mejora la resistencia al SSC del acero. Sin embargo, si el contenido de Mg es demasiado alto, los óxidos en el acero grueso y la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Mg es de 0 a 0,004 %. Un límite inferior preferente del contenido de Mg es 0,0003 %, y más preferentemente es 0,0006 %. Un límite superior preferente del contenido de Mg es 0,0025 % y más preferentemente es 0,0020 %.

Zr: 0 a 0,004 %

El circonio (Zr) es un elemento opcional y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido Zr, el Zr refina los sulfuros en el acero y mejora la resistencia al SSC del acero. Sin embargo, si el contenido de Zr es demasiado alto, los óxidos gruesos y la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido de Zr es de 0 a 0,004 %. Un límite inferior preferente del contenido de Zr es 0,0003 %, y más preferentemente es 0,0006 %. Un límite superior preferente del contenido de Zr es 0,0025 % y más preferentemente es 0,0020 %.

Metal de tierras raras: 0 a 0,004 %,

El metal de tierras raras (REM) es un elemento opcional, y no necesita estar contenido en el acero. En un caso donde está contenido REM, el REM refina sulfuros en el acero y mejora la resistencia al SSC del acero. REM también se une con P en el acero y suprime la segregación de P en los límites de los granos cristalinos. En consecuencia, se suprime una disminución en la resistencia al SSC del acero debido a la segregación de P. Sin embargo, si el contenido REM es demasiado alto, los óxidos gruesos y la resistencia al SSC del acero disminuye. En consecuencia, el contenido REM es de 0 a 0,004 %. Un límite inferior preferente del contenido de REM es 0,0003 %, y más preferentemente es 0,0006 %. Un límite superior preferente del contenido REM es 0,0025 % y más preferentemente es 0,0020 %.

En la presente descripción, el término "REM" significa que al menos uno o más tipos de Sc, Y, y elementos lantánidos (del La, de número atómico 57, a Lu, de número atómico 71) están contenidos en el acero, y el término "contenido REM" significa el contenido total de estos elementos.

[Con respecto a la expresión (1) y la expresión (2)]

La composición química descrita anteriormente satisface adicionalmente la expresión (1) y la expresión (2):

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,50 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr) \geq 1,0 \quad (2)$$

$$B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti/3,4)/14 \quad (3)$$

donde, α en la expresión (1) es 0,250 cuando B eficaz (% en masa) definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz inferior al 0,0003 %. Un contenido (% en masa) del elemento correspondiente se sustituye por cada símbolo de un elemento en la expresión (1) a la expresión (3).

[Respecto a la expresión (1)]

F1 se define como igual a $C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha$. F1 es un índice de templabilidad. Si F1 es 0,50 o superior, incluso si el acero contiene Co, se obtiene una excelente templabilidad y la relación de volumen de martensita templada en la microestructura se convierte en 90 % o más. Como resultado, se obtiene una resistencia al SSC excelente. Un límite inferior preferente de F1 es 0,70.

El valor de α en F1 se determina según la cantidad de B eficaz (cantidad de B disuelto) que se define por la expresión (3). Específicamente, α es 0,250 cuando B eficaz definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz es inferior a 0,0003 %. Si el valor B eficaz definido por la expresión (3) es superior al contenido de B, el valor de B eficaz se toma como igual al contenido de B.

[Respecto a la expresión (2)]

F2 se define como igual a $(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr)$. F2 es un índice de resistencia al SSC. Cuando F2 es 1,0 o superior, la relación entre el contenido de elementos que mejoran la resistencia al SSC (C, Mo y Co) y el contenido de Mn y Cr (elementos que, si bien contribuyen a la templabilidad, pueden disminuir la resistencia al SSC si están contenidos en una cantidad excesiva) es grande. Como resultado, se obtiene resistencia al SSC excelente en un entorno de H₂S de alta presión.

[Microestructura]

La microestructura del material de acero de la presente invención consiste principalmente en martensita templada. Más específicamente, la microestructura contiene, por relación de volumen, 90 % o superior de martensita templada. El equilibrio de la microestructura es, por ejemplo, bainita y austenita retenida o similar. Cuando la microestructura contiene 90 % o más de martensita templada por relación de volumen, la resistencia al SSC mejora. Preferentemente, la microestructura es una microestructura monofásica de martensita templada.

La relación de volumen de martensita templada contenida en la microestructura tiene una correlación con una diferencia entre un valor máximo y un valor mínimo de la dureza Rockwell (HRC) en el material de acero después de inactivación y templado.

El valor máximo de la dureza Rockwell después de inactivación y templado se define como "HRCmáx". El valor mínimo de la dureza Rockwell después de inactivación y templado se define como "HRCmín". La diferencia entre HRCmáx y HRCmín se define como "ΔHRC".

$$\Delta HRC = HRC_{\text{máx}} - HRC_{\text{mín}}$$

Cuando ΔHRC es inferior a 2,0, la relación de volumen de martensita templada en la microestructura del material de acero se considera 90 % o más.

Por ejemplo, la dureza Rockwell en la superficie del material de acero es HRCmáx, y la dureza Rockwell en una sección central del grosor del material de acero (en lo sucesivo, "sección central del material de acero") es HRCmín. La razón es la siguiente. La velocidad de enfriamiento durante inactivación y enfriamiento es rápida en la superficie del material de acero y lenta en la sección central del material de acero. En consecuencia, en el material de acero como está en un estado inactivadas, en algunos casos, surge una gran diferencia con respecto a la relación de volumen de martensita entre la superficie del material de acero y la sección central del material de acero. Dado que la relación de volumen de martensita en la microestructura tiene una correlación con la dureza Rockwell, en este caso, la diferencia en la dureza Rockwell entre la superficie del material de acero y la sección central del material de acero en el estado inactivado es grande. Cuando el material de acero se somete a templado, aunque la dureza disminuye tanto en la superficie del material de acero como en la sección central del material de acero, y la diferencia entre la dureza Rockwell en la superficie del material de acero y la sección central del material de acero también se reduce, permanece una diferencia en la dureza Rockwell entre la superficie del material de acero y la sección central del material de acero. Por tanto, la dureza Rockwell en la superficie del material de acero es HRCmáx, y la dureza Rockwell en la sección central del material de acero es HRCmín. Si ΔHRC es 2,0 o superior, la dureza en la sección central del material de acero es demasiado baja. Si ΔHRC es inferior a 2,0, también se obtiene una dureza suficiente en la sección central del material de acero, y en este caso la relación de volumen de martensita templada en la sección central del material de acero se considera 90 % o superior.

El siguiente método se utiliza para medir ΔHRC. La dureza Rockwell (HRC) se determina realizando un ensayo de dureza Rockwell (escala C) según JIS Z2245 (2011) en tres lugares arbitrarios en posiciones a una profundidad de 2,0 mm desde la superficie del material de acero (superficie externa en el caso de una tubería de acero) después de enfriar y templar, en posiciones a una profundidad de 2,0 mm desde la superficie posterior del material de acero (superficie interna en el caso de una tubería de acero), y en posiciones intermedias en la dirección del espesor del material de acero, respectivamente. El valor máximo de la dureza obtenida se toma como HRCmáx y el valor mínimo se toma como HRCmín, y si ΔHRC es inferior a 2,0, se determina que la relación de volumen de martensita templada es 90 % o más. Si ΔHRC es 2,0 o superior, se determina que la relación de volumen de martensita templada en la posición de HRCmín es inferior a 90 %.

[Forma del material de acero]

La forma del material de acero no está particularmente limitada. El material de acero es, por ejemplo, una tubería de acero o una placa de acero. En un caso donde el material de acero es una tubería de acero para pozos petrolíferos, un grosor de pared preferente es de 9 a 60 mm. La presente invención es, en particular, adecuada para uso como tubería de acero de pozo petrolífero con una pared pesada. Más específicamente, incluso si el material de acero según esta invención es una tubería de acero para pozo petrolífero con una pared gruesa de 15 mm o superior o, además, 20 mm o superior, el material de acero presenta fuerza y resistencia al SSC excelentes.

[Resistencia del material de acero]

Un límite inferior preferente del límite elástico del material de acero es 654 MPa. El límite superior del límite elástico del material de acero es de 860 MPa. En la presente descripción, la expresión "límite elástico" significa el punto de límite inferior (MPa).

[Método de producción]

Ahora se describirá un método para producir una tubería de acero para pozos petrolíferos como un ejemplo de un método para producir el material de acero descrito anteriormente. El método para producir una tubería de acero para pozos petrolíferos incluye un proceso de preparación de un material de partida (proceso de preparación), un proceso de sometimiento del material de partida a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca (proceso de trabajo en caliente), y un proceso de sometimiento de la carcasa hueca a inactivación y templado para obtener una tubería de acero de pozo petrolífero (proceso de inactivación y proceso de templado). Cada uno de estos procesos se describe en detalle a continuación.

[Proceso de preparación]

Se produce acero fundido que tiene la composición química descrita anteriormente y que satisface la expresión (1) y la expresión (2). Se produce un material de partida utilizando el acero fundido. Específicamente, una pieza fundida (una losa, plancha o palanquilla) se produce mediante un proceso continuo de fundición utilizando el acero fundido. También se puede producir un lingote mediante un proceso de fabricación de lingotes utilizando el acero fundido. Según sea necesario, la losa, plancha o palanquilla pueden someterse a un tratamiento para producir una palanquilla. Los procesos descritos anteriormente producen un material de partida (una losa, plancha o palanquilla).

[Proceso de trabajo en caliente]

El material de partida preparado se somete a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca. Primero, la palanquilla se calienta en un horno de calentamiento. La palanquilla que se extrae del horno de calentamiento se somete a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca (tubería de acero sin soldadura). Por ejemplo, el proceso de Mannesmann se realiza en caliente para producir la carcasa hueca. En este caso, una palanquilla redonda se lamina mediante perforación mediante una máquina perforadora. La palanquilla redonda laminada perforada se lamina más en caliente en una carcasa hueca utilizando un molino de mandriles, un reductor, un molino de dimensionamiento o similar.

La carcasa hueca también se puede producir a partir de la palanquilla mediante otro método de trabajo en caliente. Por ejemplo, en el caso de una tubería de acero para pozo petrolífero de paredes pesadas de corta longitud, como un acoplamiento, se puede producir una cáscara hueca mediante forjado. Con los procesos anteriores, se produce una carcasa hueca que tiene un grosor de pared de 9 a 60 mm.

La carcasa hueca producida por el trabajo en caliente puede enfriarse por aire (como laminado). La tubería de acero producida por el trabajo en caliente puede someterse a una inactivación directamente después del laminado en caliente sin enfriarse a temperatura normal, o a un calentamiento simultáneo (recalentamiento) posterior al laminado en caliente antes de ser enfriado. Sin embargo, en el caso de realizar una inactivación directamente o después de un calentamiento simultáneo, es preferente detener el enfriamiento durante el proceso de inactivación rápida o realizar un enfriamiento lento con el fin de suprimir el agrietamiento por inactivación rápida.

En un caso donde la inactivación se realiza directamente después del laminado en caliente, o después del calentamiento simultáneo posterior al laminado en caliente, con el fin de eliminar el estrés residual, es preferente realizar un tratamiento de alivio del estrés (tratamiento SR) en un momento posterior a la inactivación y antes del tratamiento térmico del siguiente proceso. El proceso de enfriamiento se describe en detalle a continuación.

[Proceso de enfriamiento]

El enfriamiento se realiza en la carcasa hueca después del trabajo en caliente. La temperatura de enfriamiento preferente es de 850 a 1000 °C.

Preferentemente, el enfriamiento forzado se inicia a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/s o superior antes de que la temperatura en el último punto de enfriamiento se convierta en la temperatura de Ar₃ o inferior. En tal caso, es fácil aumentar aún más el límite elástico.

El enfriamiento puede realizarse una pluralidad de veces. En el caso de realizar la inactivación una pluralidad de veces, preferentemente, después de inactivación y antes de realizar la inactivación en la siguiente etapa, se realiza un tratamiento de SR con el fin de eliminar el estrés residual generado por la inactivación. El tratamiento con SR puede prevenir la aparición de grietas retrasadas después de la inactivación. En caso de realizar un tratamiento de SR, una temperatura de tratamiento preferente es 600 °C o menos. En este caso, el engrosamiento de austenita se puede

suprimir.

[Proceso de templado]

- 5 El templado se realiza después de realizar la inactivación descrita anteriormente. El límite elástico del material de acero puede ajustarse mediante templado. Un límite inferior preferente de la temperatura de templado es 650 °C. Un límite superior preferente de la temperatura de templado es 730 °C.

- 10 Un método para producir una tubería de acero se ha descrito como un ejemplo del método de producción mencionado anteriormente. Sin embargo, el material de acero de esta invención puede ser una placa de acero u otra forma, y un método para producir la placa de acero también incluye de manera similar un proceso de preparación, un proceso de trabajo en caliente, un proceso de enfriamiento y un proceso de en lado.

Ejemplos

15

[Método para producir material de ensayo]

Se produjo acero fundido con un peso de 180 kg que tenía las composiciones químicas ilustradas en la Tabla 1.

20

[Tabla 1]

TABLA 1

Acero		Composición química (la unidad es porcentaje en masa, el balance es Fe e impurezas)																						B eficaz	F1	F2
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Co	Cu	Ni	Ti	Nb	V	B	Ca	Mg	Zr	REM					
1	0,25	0,30	0,45	0,020	0,003	0,030	0,004	1,05	0,70	0,70	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,56	1,5
2	0,28	0,31	0,40	0,015	0,001	0,032	0,004	0,50	0,70	0,50	0,03	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,51	1,8
3	0,27	0,28	0,42	0,015	0,001	0,033	0,003	0,90	1,10	1,30	-	-	-	0,015	0,070	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,54	2,7
4	0,27	0,27	0,63	0,015	0,001	0,028	0,003	1,25	1,73	2,55	-	-	-	-	0,025	0,100	-	-	-	-	-	-	-	0	0,57	3,3
5	0,38	0,42	0,40	0,017	0,002	0,038	0,003	1,05	1,21	0,56	-	-	-	0,010	0,025	0,060	0,0013	0,0015	-	-	-	-	-	0,0013	1,07	1,8
6	0,27	0,26	0,44	0,017	0,002	0,035	0,003	1,00	0,70	0,61	-	-	-	0,012	0,025	0,060	0,0013	-	0,0016	-	-	-	-	0,0017	0,84	1,4
7	0,26	0,28	0,28	0,017	0,002	0,038	0,003	0,55	0,73	1,18	0,03	0,04	0,012	0,040	0,110	0,0013	-	-	-	0,0011	-	-	-	0,0017	0,64	3,6
8	0,30	0,51	0,73	0,019	0,001	0,032	0,003	0,31	1,21	0,88	0,03	0,04	0,012	0,019	0,060	0,0013	0,0007	-	-	-	-	-	-	0,0017	0,85	1,9
9	0,23	0,28	0,35	0,017	0,002	0,038	0,003	0,56	1,21	2,20	0,03	-	-	0,012	0,040	0,060	0,0013	-	-	-	-	-	0,0015	0,0017	0,54	5,3
10	0,27	0,31	0,44	0,015	0,002	0,033	0,002	0,50	0,70	2,80	-	-	-	0,010	0,025	0,100	0,0012	-	-	-	-	-	-	0,0019	0,39	5,5
11	0,20	0,29	0,69	0,015	0,001	0,028	0,003	0,97	0,70	0,52	-	-	-	0,009	0,015	0,030	0,0011	-	-	-	-	-	-	0,0008	0,82	0,9
12	0,25	0,33	0,47	0,016	0,001	0,031	0,004	0,45	0,28	0,91	0,05	0,07	0,014	0,024	0,050	0,0010	0,0008	-	-	-	-	-	-	0,0011	0,59	2,0
13	0,27	0,33	0,47	0,016	0,001	0,035	0,004	1,00	1,20	0,25	0,02	0,04	0,014	0,043	0,050	0,0010	0,0008	-	-	-	-	-	-	0,0011	1,01	1,1
14	0,26	0,34	1,10	0,017	0,002	0,038	0,004	1,00	1,21	1,10	-	-	-	0,015	0,040	0,080	0,0013	0,0015	-	-	-	-	-	0,0016	0,97	1,2
15	0,16	0,34	0,45	0,017	0,002	0,038	0,004	2,95	1,21	1,10	-	-	-	0,015	0,040	0,030	0,0013	0,0015	-	-	-	-	-	0,0016	1,14	1,2
16	0,27	0,30	0,41	0,015	0,002	0,036	0,003	1,00	0,70	5,05	-	-	-	0,006	0,016	0,095	-	-	-	-	-	-	-	0	-0,14	7,5
17	0,51	0,30	0,41	0,015	0,002	0,036	0,003	1,00	0,70	5,05	-	-	-	0,006	0,015	0,095	0,0012	-	-	-	-	-	-	0,0005	0,35	7,8
18	0,26	0,25	0,44	0,013	0,002	0,037	0,003	1,03	0,68	-	-	-	-	0,008	0,030	0,100	0,0013	-	-	-	-	-	-	0,0006	0,95	0,6
19	0,25	0,30	0,45	0,020	0,003	0,030	0,004	0,45	0,75	0,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,43	2,2
20	0,26	0,33	0,85	0,016	0,002	0,035	0,005	1,00	0,85	0,56	-	-	-	0,015	0,015	0,050	0,0013	0,0013	-	-	-	-	-	0,0008	0,94	0,9
21	0,27	0,34	0,85	0,008	0,002	0,033	0,004	1,00	1,10	3,30	-	-	-	0,015	0,015	0,070	0,0013	0,0013	-	-	-	-	-	0,0016	0,55	3,3
22	0,28	0,30	0,40	0,008	0,001	0,035	0,004	1,00	0,78	0,90	-	-	-	0,015	0,015	-	0,0012	0,0008	0,0002	-	-	-	-	0,0015	0,80	2,0

Se produjeron lingotes usando el acero fundido descrito anteriormente. Los lingotes se laminaron en caliente para producir placas de acero. Los grosores de las placas de acero fueron como se muestran en la Tabla 2.

5 [Tabla 2]

TABLA 2

Acero	Grosor (mm)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura de templado (°C)	YS (MPa)	TS (MPa)	ΔHRC	Determinación de microestructura	K _{issc} (MPa√m)			Valor promedio
								1	2	3	
1	15	880	700	690	758	1,2	Aprobado	53,0	49,1	48,5	50,2
2	15	900	700	724	787	1,0	Aprobado	48,3	47,4	47,9	47,9
3	15	910	705	800	870	1,1	Aprobado	37,3	36,8	37,2	37,1
4	16	940	710	807	868	1,2	Aprobado	39,2	38,3	37,5	38,3
5	60	920	715	793	881	1,7	Aprobado	36,1	36,5	37,0	36,5
6	55	930	705	827	909	1,5	Aprobado	35,0	35,6	35,4	35,3
7	25	900	700	830	892	1,3	Aprobado	36,5	37,2	35,8	36,5
8	35	925	715	841	914	1,5	Aprobado	36,2	36,4	35,4	36,0
9	15	920	700	845	925	1,1	Aprobado	37,5	38,2	38,3	38,0
10	25	900	700	697	766	2,8	Suspense	24,3	22,3	24,1	23,6
11	20	900	700	715	794	0,9	Aprobado	30,3	31,4	33,3	31,7
12	15	900	700	760	840	1,3	Aprobado	25,8	27,2	24,8	25,9
13	15	920	700	777	845	1,5	Aprobado	20,7	28,4	24,3	24,5
14	15	900	700	753	835	1,2	Aprobado	22,4	29,8	24,3	25,5
15	15	920	685	763	850	1,3	Aprobado	22,6	23,8	26,4	24,3
16	15	900	700	816	920	2,5	Suspense	36,8	33,0	26,0	31,9
17	15	900	710	852	988	3,0	Suspense	27,2	26,8	28,5	27,5
18	15	900	710	808	888	1,2	Aprobado	22,8	22,6	22,8	22,7
19	15	900	700	765	869	2,6	Suspense	23,5	26,5	21,5	23,8
20	15	900	700	820	910	1,1	Aprobado	27,5	26,5	29,3	27,8
21	20	900	700	763	900	2,6	Suspense	35,1	30,5	28,5	31,4
22	15	900	710	720	791	1,0	Aprobado	51,5	50,7	52,0	51,4

El enfriamiento a las temperaturas de enfriamiento mostradas en la Tabla 2 se realizó en las placas de acero respectivas después del laminado en caliente. Después de inactivación, el templado a la temperatura de templado mostrada en la Tabla 2 se realizó en las placas de acero respectivas. En el templado, las temperaturas de templado se ajustaron de manera que los límites de elasticidad de las placas de acero de los aceros 1, 2, 10, 11 y 22 se convirtieran en equivalentes al límite de elasticidad de calidad T95 como se especifica en los estándares API (límite de elasticidad de 655 a 760 MPa), y el límite elástico de las placas de acero de los otros aceros se convirtió en equivalente al límite elástico de calidad C110 como se especifica en los estándares API (límite elástico de 760 a 862 MPa). El tiempo de retención a la temperatura de templado fue de 60 minutos para cada placa de acero. Las placas de acero del acero 1 al acero 22 se produjeron mediante los procesos de producción anteriores.

[Ensayo de límite elástico (YS) y resistencia a la tracción (TS)]

Se prepararon muestras de ensayo de tracción de barra redonda que tenían un diámetro de 6,35 mm y una longitud paralela de 35 mm a partir de la parte central con respecto al grosor de cada placa de acero después de inactivación y templado descritos anteriormente. La dirección axial de cada una de las muestras de ensayo de tracción era paralela a la dirección de rodadura de las placas de acero. Se realizó un ensayo de tracción en la atmósfera a temperatura normal (25 °C) usando cada muestra de ensayo de barra redonda, y se obtuvieron el límite elástico YS (MPa) y la resistencia a la tracción (TS) en las posiciones respectivas. Cabe destacar que, en los presentes ejemplos, un punto de fluencia más bajo obtenido por el ensayo de tracción se definió como el límite elástico (YS) para cada número de ensayo.

[Ensayos de evaluación]

[Ensayo de determinación de microestructura]

Se realizó un ensayo de dureza Rockwell (HRC) según JIS Z2245 (2011) en cada placa de acero después de inactivación y templado descritos anteriormente. Específicamente, la dureza Rockwell (HRC) se determinó en tres lugares arbitrarios en posiciones a una profundidad de 2,0 mm desde la superficie del material de acero, en posiciones a una profundidad de 2,0 mm desde la superficie posterior del material de acero (superficie interna en el caso de una tubería de acero), y en posiciones intermedias en la dirección del espesor del material de acero, respectivamente. Cuando la diferencia ΔHRC entre el valor máximo y el valor mínimo de la dureza Rockwell en los nueve puntos fue inferior a 2,0, la relación de volumen de martensita templada incluso en la posición de HRC_{mín} se consideró como 90 % o superior, y se determinó que la placa de acero relevante pasó el ensayo. Cuando la diferencia ΔHRC fue 2,0 o superior, se consideró que la relación de volumen de martensita templada en la posición de HRC_{mín} era inferior al 90 %, y se determinó que la placa de acero relevante no pasó el ensayo. Las determinaciones con respecto a pasar o fallar se muestran en la Tabla 2.

[Ensayo DCB]

Usando cada placa de acero, se realizó un ensayo DCB según el método D de NACE TM0177-96 y se evaluó la resistencia al SSC. Específicamente, tres partes de la muestra de ensayo DCB ilustrada la FIG. 3A se extrajeron de una sección en el centro en el grosor de la pared de cada placa de acero. Una cuña mostrada en FIG. 3B se preparó adicionalmente a partir de cada placa de acero. Un grosor t de la cuña fue de 2,92 mm. Véase que los números en FIG. 3A y FIG. 3B indican la longitud (la unidad está en "mm") de cada parte correspondiente.

La cuña se introdujo entre los brazos de la muestra de ensayo DCB. Después, la muestra de ensayo DCB en el que se introdujo la cuña en un autoclave. Una solución líquida obtenida mezclando una solución salina desgasificada al 5 %, ácido acético y acetato sódico, y ajustando a pH 3,5 se vertió en el autoclave para que quedara una parte de gas en el autoclave. Después, el gas sulfuro de hidrógeno a 1 MPa (10 atm) se cargó bajo presurización dentro del autoclave para agitar la fase líquida, y el gas sulfuro de hidrógeno a alta presión se saturó en la solución líquida.

Después de sellar el autoclave que había sido sometido a los procesos descritos anteriormente, el autoclave se mantuvo durante 336 horas a 25 °C mientras se agitaba la solución líquida. Posteriormente, el autoclave se despresurizó y se extrajeron las muestras de ensayo DCB.

Un pasador se insertó en un orificio formado en la punta de los brazos de cada muestra de ensayo DCB que se sacó y se abrió una porción de muesca con una máquina de ensayo de tracción, y se midió una tensión P de liberación de cuña. Además, la muesca en la muestra de ensayo DCB se liberó en nitrógeno líquido, y se midió una longitud de propagación de grietas a durante la inmersión. La longitud de propagación de grietas a se midió visualmente utilizando calibradores vernier. Un valor de resistencia a la fractura $K_{I,SSC}$ (MPa \sqrt{m}) se determinó utilizando la expresión (4) basada en la cuña de liberación de tensión P obtenida y la longitud de propagación de grietas a .

[Expresión 1]

$$K_{I_{SSC}} = \frac{Pa \left(2\sqrt{3} + 2,38 \frac{h}{a} \right) \left(\frac{B}{B_n} \right)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}} \quad (4)$$

5 En la expresión (4), h representa la altura (mm) de cada brazo de la muestra de ensayo DCB, B representa el grosor (mm) de la muestra de ensayo DCB, y Bn representa el grosor de la banda (mm) de la muestra de ensayo DCB. Estos se definen en NACE TM0177-96 Método D.

10 El valor de resistencia a la fractura $K_{I_{SSC}}$ (MPa√m) se determinó para tres muestras de ensayo DCB para cada número de ensayo. Para cada placa de acero, el promedio de los valores de resistencia a la fractura para las tres muestras de ensayo DCB se definió como el valor de resistencia a la fractura $K_{I_{SSC}}$ (MPa√m) de la placa de acero correspondiente. Los valores obtenidos de resistencia a la fractura $K_{I_{SSC}}$ se muestran en la Tabla 2. Para las placas de acero de los aceros 1, 2, 10, 11 y 22 (equivalente a la calidad T95 de los estándares API), si el valor de resistencia a la fractura definido anteriormente $K_{I_{SSC}}$ fuera 47 MPa√m o superior, la resistencia al SSC se determinó como buena. Para los otros aceros (equivalente a la calidad C110 de los estándares API), si el valor de resistencia a la fractura definido anteriormente $K_{I_{SSC}}$ fuera 35 MPa√m o superior, la resistencia al SSC se determinó como buena. Cabe destacar que, la separación entre los brazos cuando se introdujo la cuña antes de la inmersión en el baño de ensayo influye en el valor de $K_{I_{SSC}}$. En consecuencia, la medición real del espacio libre entre los brazos se realizó por adelantado utilizando un micrómetro, y también se confirmó que el espacio libre estaba dentro del rango de los estándares API.

20 [Resultados del ensayo]

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2.

25 Las composiciones químicas de las placas de acero hechas de aceros 1 a 9 y 22 fueron, adecuadamente y satisfactoriamente, la expresión (1) y la expresión (2). Además, como ΔHRC era inferior a 2,0, las placas de acero pasaron la determinación de la microestructura, y la martensita representó el 90 % o superior en relación al volumen de la microestructura. Como resultado, los valores de $K_{I_{SSC}}$ de los aceros 1, 2 y 22 fueron 47 MPa√m o superior, y los valores de $K_{I_{SSC}}$ de los aceros 3 al 9 fueron 35 MPa√m o superior, indicando resistencia al SSC excelente. Véase que los límites de elasticidad de los aceros 1 y 2 fueron 654 MPa o superior y los límites de elasticidad de los aceros 3 a 9 fueron de 760 MPa o superior.

30 Por otra parte, en la placa de acero formada por el acero 10, F1 fue inferior al límite inferior de expresión (1). Por tanto, dado que la templabilidad disminuyó y ΔHRC fue 2,0 o superior, la placa de acero falló en la determinación de la microestructura, y la relación de volumen de martensita templada en la microestructura fue inferior al 90 %. En consecuencia, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 47 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja. Se considera que el valor de resistencia a la fractura $K_{I_{SSC}}$ era bajo porque la microestructura era una estructura heterogénea que contenía una gran cantidad de bainita junto con la martensita templada.

40 En la placa de acero formada por el acero 11, F2 fue inferior al límite inferior de expresión (2). Como resultado, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 47 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja. Se considera que la proporción del contenido de elementos que mejoran la resistencia al SSC (C, Mo y Co) al contenido de Mn y Cr era demasiado baja y, en consecuencia, la resistencia al SSC era baja.

45 En la placa de acero formada por el acero 12, El contenido de Mo era bajo. Como resultado, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 35 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja.

En la placa de acero formada por el acero 13, El contenido de Co era bajo. Como resultado, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 35 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja.

50 En la placa de acero formada por el acero 14, El contenido de Mn era alto. Como resultado, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 35 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja.

En la placa de acero formada por el acero 15, el contenido de Cr era alto. Como resultado, el valor de $K_{I_{SSC}}$ fue inferior a 35 MPa√m y la resistencia al SSC fue baja.

55 En la placa de acero formada por el acero 16, el contenido de Co era demasiado alto y F1 era inferior al límite inferior

de expresión (1). Por tanto, dado que la templabilidad disminuyó y ΔHRC fue 2,0 o superior, la placa de acero falló la determinación de la microestructura, y la relación de volumen de martensita en la microestructura fue inferior al 90 %. En consecuencia, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja.

5 En la placa de acero formada por el acero 17, el contenido de C y el contenido de Co eran demasiado altos, y F1 era inferior al límite inferior de expresión (1). Por tanto, dado que la templabilidad disminuyó y ΔHRC fue 2,0 o superior, la placa de acero falló la determinación de la microestructura, y la relación de volumen de martensita en la microestructura fue inferior al 90 %. En consecuencia, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja.

10 La placa de acero hecha de acero 18 no contenía Co, y F2 era menor que el límite inferior de expresión (2). En consecuencia, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja.

15 En la placa de acero formada por el acero 19, F1 fue inferior al límite inferior de expresión (1). Por tanto, dado que la templabilidad disminuyó y ΔHRC fue 2,0 o superior, la placa de acero falló en la determinación de la microestructura, y la relación de volumen de martensita templada en la microestructura fue inferior al 90 %. En consecuencia, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja. Se considera que el valor de resistencia a la fractura K_{ISSC} era bajo porque la microestructura era una estructura heterogénea que contenía una gran cantidad de bainita junto con la martensita templada.

20 En la placa de acero formada por el acero 20, F2 fue inferior al límite inferior de expresión (2). Como resultado, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja. Se considera que la proporción del contenido de elementos que mejoran la resistencia al SSC (C, Mo y Co) al contenido de Mn y Cr era demasiado baja y, en consecuencia, la resistencia al SSC era baja.

25 En la placa de acero formada por el acero 21, el contenido de C era demasiado alto. Por tanto, dado que la templabilidad disminuyó y ΔHRC fue 2,0 o superior, la placa de acero falló la determinación de la microestructura, y la relación de volumen de martensita en la microestructura fue inferior al 90 %. En consecuencia, el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y la resistencia al SSC fue baja.

30 Una realización de esta invención se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la realización descrita anteriormente es simplemente un ejemplo para realizar la presente invención. En consecuencia, esta invención no se limita a la realización descrita anteriormente, y la realización descrita anteriormente puede modificarse e implementarse apropiadamente dentro de un rango que no se desvía del alcance técnico de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

35

Aplicabilidad industrial

40 El material de acero según la presente invención es ampliamente aplicable a los materiales de acero utilizados en un entorno ácido, y preferentemente se puede usar como material de acero para pozos petrolíferos utilizable en un entorno de pozos petrolíferos, y más preferentemente se puede usar como tuberías de acero de pozo petrolífero, tal como carcasa, tubos y tuberías.

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero que comprende una composición química que consiste en, en % en masa,
- 5 C: 0,15 a 0,45 %,
 Si: 0,10 a 1,0 %,
 Mn: 0,10 a inferior a 0,90 %,
 P: 0,05 % o inferior,
 S: 0,01 % o inferior,
 Al: 0,01 a 0,1 %,
- 10 N: 0,010 % o inferior,
 Cr: 0,1 a 2,5 %,
 Mo: 0,35 a 3,0 %,
 Co: 0,50 a 3,0 %,
 Cu: 0 a 0,5 %,
- 15 Ni: 0 a 0,5 %,
 Ti: 0 a 0,03 %,
 Nb: 0 a 0,15 %,
 V: 0 a 0,5 %,
 B: 0 a 0,003 %,
- 20 Ca: 0 a 0,004 %,
 Mg: 0 a 0,004 %,
 Zr: 0 a 0,004 %, y
 metal de tierras raras: 0 a 0,004 %,
- 25 con un balance de Fe e impurezas, y que satisface las expresiones (1) y (2),
 en donde la microestructura comprende, por relación de volumen, 90 % o superior de martensita templada:

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,50 \quad (1)$$

30 $(3C + Mo + 3Co)/(3Mn + Cr) \geq 1,0 \quad (2)$

$$B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti/3,4)/14 \quad (3)$$

- 35 donde, α en la expresión (1) es 0,250 cuando B eficaz en % de masa definido por la expresión (3) es 0,0003 % o superior, y es 0 cuando B eficaz es inferior a 0,0003 %,
- donde, un contenido de masa en % de un elemento correspondiente se sustituye por cada símbolo de un elemento de la expresión (1) a la expresión (3).

2. El material de acero según la reivindicación 1, en donde la composición química contiene uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en:
- 40 Cu: 0,02 a 0,5 %, y
 Ni: 0,02 a 0,5 %.

3. El material de acero según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición química contiene uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en:
- 45 Ti: 0,003 a 0,03 %,
 Nb: 0,003 a 0,15 %, y
 V: 0,005 a 0,5 %.
- 50

4. El material de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición química contiene:
 B: 0,0003 a 0,003 %.

5. El material de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición química contiene uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en:
- 55 Ca: 0,0003 a 0,004 %,
 Mg: 0,0003 a 0,004 %,
 Zr: 0,0003 a 0,004 %, y
 metal de tierras raras: 0,0003 a 0,004 %.
- 60

6. Una tubería de acero para pozo petrolífero que comprende:
- 65 una composición química según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
 una microestructura que comprende, por relación de volumen, 90 % o superior de martensita templada, y
 un grosor de pared de 15 mm o superior.

FIG. 1

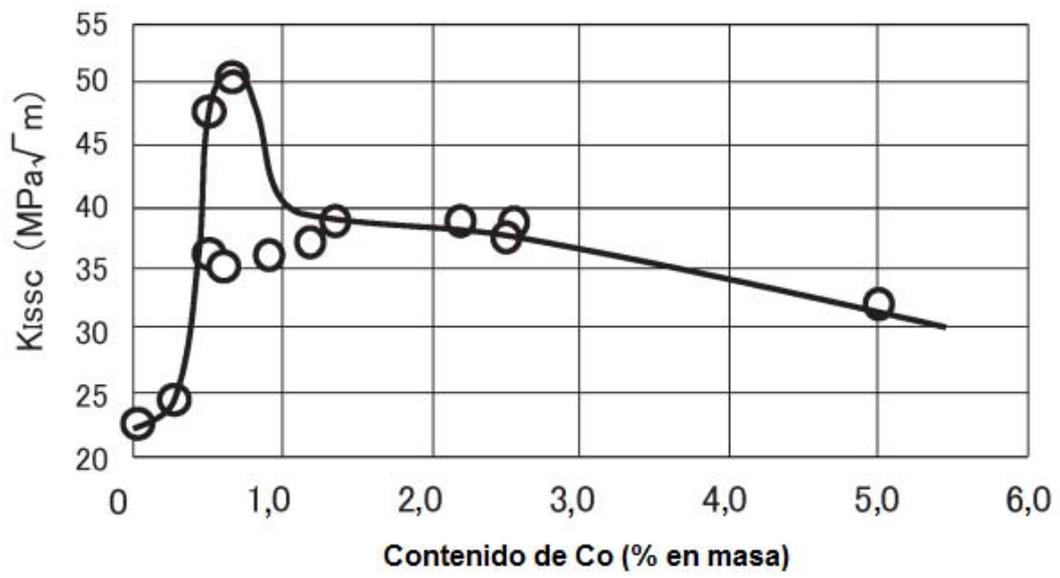


FIG. 2

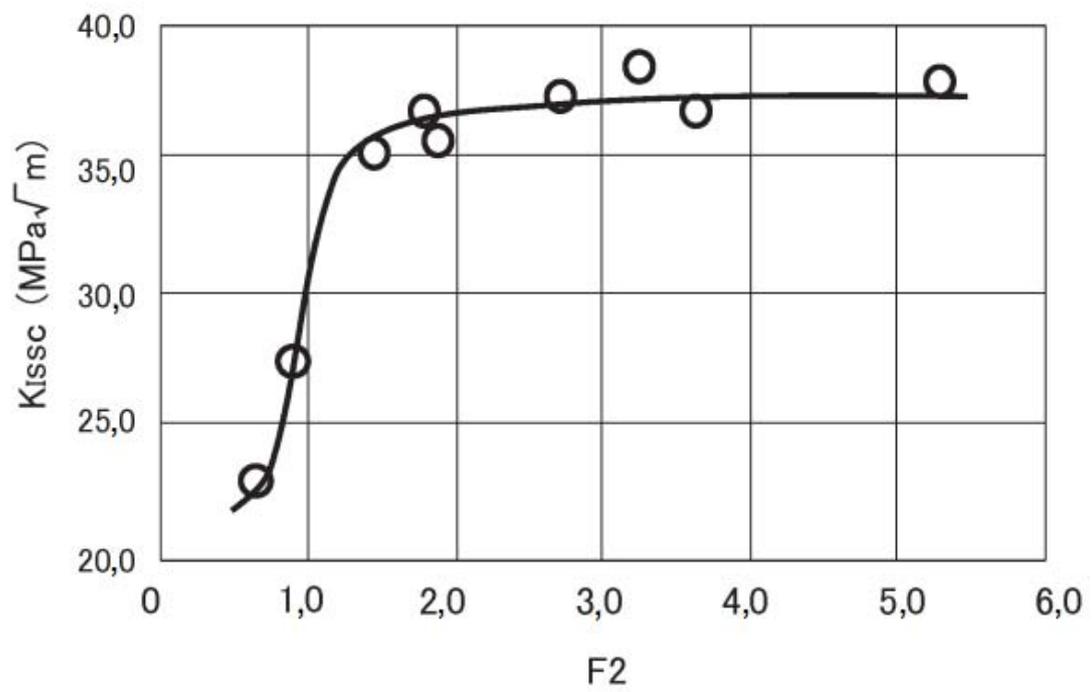


FIG. 3A

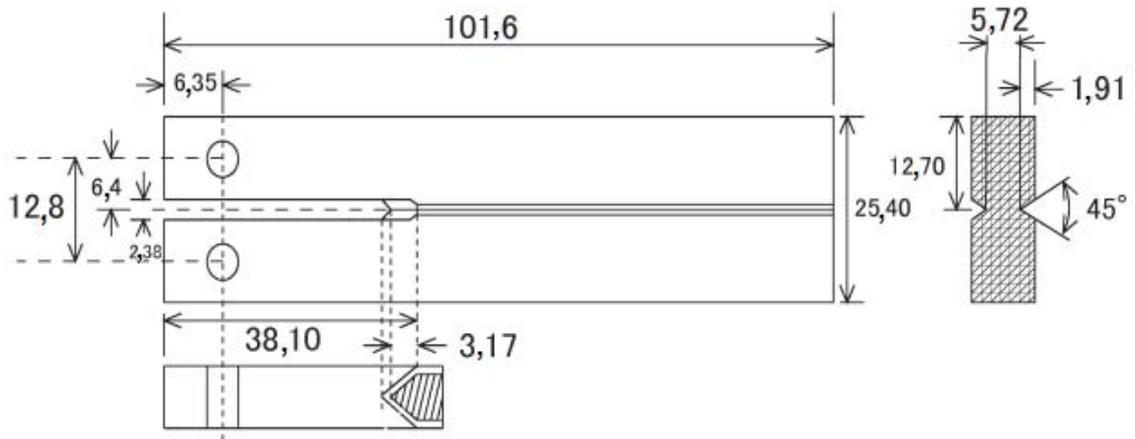


FIG. 3B

