

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 829**

51 Int. Cl.:

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| <b>C22C 38/00</b> | (2006.01) | <b>C22C 38/06</b> | (2006.01) |
| <b>C22C 38/54</b> | (2006.01) | <b>C22C 38/42</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 8/10</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/44</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 9/08</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/46</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 1/18</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/48</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 1/26</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/50</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 8/02</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/52</b> | (2006.01) |
| <b>C21D 9/46</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C22C 38/02</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C22C 38/04</b> | (2006.01) |                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2017** **PCT/JP2017/031180**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018** **WO18043570**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2017** **E 17846574 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 3508603**

54 Título: **Material de acero, tubo de acero para pozos de petróleo o tubo de acero para pozos de gas**

30 Prioridad:

**01.09.2016 JP 2016170506**

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

**05.12.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARAI, YUJI y**  
**HATA, KENGO**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 991 829 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, tubo de acero para pozos de petróleo o tubo de acero para pozos de gas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material de acero y un tubo de acero para pozos de petróleo y, en particular a un material de acero y un tubo de acero para pozos de petróleo adecuados para su uso en un entorno ácido.

10 **Antecedentes de la técnica**

Debido a la profundización de los pozos de petróleo y los pozos de gas (en lo sucesivo en el presente documento, los pozos de petróleo y los pozos de gas se denominan colectivamente "pozos de petróleo"), existe una demanda para potenciar la resistencia de los tubos de acero para pozos de petróleo. Específicamente, se han utilizado ampliamente tubos de acero para pozos de petróleo de grado 80 ksi (que tienen un límite elástico de 80 a 95 ksi, es decir, de 551 a 655 MPa) y de grado 95 ksi (que tienen un límite elástico de 95 a 110 ksi, es decir, de 655 a 758 MPa) y, recientemente, se han demandado tubos de acero para pozos de petróleo de grado 110 ksi (que tengan un límite elástico de 110 a 125 ksi, es decir, de 758 a 862 MPa) y de grado 125 ksi (que tengan un límite elástico de 125 a 140 ksi, es decir, de 862 a 965 MPa).

Los pozos profundos con frecuencia se sitúan en entornos ácidos, que contienen sulfuro de hidrógeno corrosivo. Es necesario que un tubo de acero para pozos de petróleo utilizado en un entorno ácido de este tipo tenga no sólo una alta resistencia, sino también una resistencia al agrietamiento por tensión de sulfuro (en lo sucesivo en el presente documento, resistencia al SSC, por sus siglas en inglés) y una resistencia a la fractura retardada (que también se denominan colectivamente resistencia a la fragilización por hidrógeno).

En la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa N.º 56-5949 (Bibliografía de patente 1) y en la Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 57-35622 (Bibliografía de patente 2) se propone un acero con resistencia a la fragilización por hidrógeno potenciada. Los aceros divulgados en estas bibliografías contienen Co, para potenciar sus características de resistencia a la fragilización por hidrógeno (resistencia al SSC, resistencia a la fractura retardada).

Específicamente, un acero de alta resistencia a la tracción divulgado en la Bibliografía de patente 1 se produce mediante temple y revenido de un acero que contiene una composición química que contiene C: del 0,05 al 0,50 %, Si: del 0,10 al 0,28 %, Mn: del 0,10 al 2,0 %, Co: del 0,05 al 1,50 %, Al: del 0,01 al 0,10 %, siendo el resto Fe e impurezas inevitables, y tiene una tensión de ensayo de 60 kg/mm<sup>2</sup> o más.

Un acero de alta resistencia para pozos de petróleo divulgado en la Bibliografía de patente 2 se produce templando un acero a 880 a 980 °C y reviniéndolo a 650 a 700 °C, conteniendo el acero que contiene una composición química C: del 0,27 al 0,50 %, Si: del 0,08 al 0,30 %, Mn: del 0,90 al 1,30 %, Cr: del 0,5 al 0,9 %, Ni: 0,03 % o menos, V: del 0,04 al 0,11 %, Nb: del 0,01 al 0,10 %, Mo: del 0,60 al 0,80 %, Al: 0,1 % o menos, y Co: 3 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas inevitables, conteniendo las impurezas inevitables P: 0,005 % o menos, S: 0,003 % o menos.

Sin embargo, para los aceros que contienen Co de la Bibliografía de patente 1 y la Bibliografía de patente 2, sus resistencias pueden ser insuficientes cuando su contenido de C es bajo. Por ende, en lo que respecta a los tubos de acero para un tubo para pozos de petróleo puesto en uso práctico, no existe una producción estable de productos tubulares para países petroleros de grado 125 ksi (que tengan un límite elástico de 862 MPa o más), que tenga una resistencia al SSC que permita a los productos tubulares de los países petroleros soportar una condición patrón para un ensayo de carga constante (entorno de H<sub>2</sub>S a 0,101 MPa (1 atm)) de acuerdo con el método A TM0177 de la NACE (National Association of Corrosion Engineers).

La Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 2006-265657 (Bibliografía de patente 3) propone un tubo de acero para pozos de petróleo cuyo contenido de C se aumenta para obtener una alta resistencia.

Un tubo de acero para pozos de petróleo divulgado en la Bibliografía de patente 3 se produce mediante revenido en un acero de baja aleación después de realizar un temple por enfriamiento en aceite o austemple, el acero de baja aleación que tiene una composición química que contiene, en % en masa, C: del 0,30 al 0,60 %, Si: del 0,05 al 0,5 %, Mn: del 0,05 al 1,0 %, Al: del 0,005 al 0,10 %, Cr + Mo: del 1,5 al 3,0 %, donde Mo es del 0,5 % o más, V: del 0,05 al 0,3 %, siendo el resto Fe e impurezas en las que el P es del 0,025 % o menos, S es del 0,01 % o menos, B es del 0,0010 % o menos y O (oxígeno) es del 0,01 % o menos, e incluye una microestructura de acero hecha de una única fase de bainita. La Bibliografía de patente 3 describe que el método de producción anterior proporciona un acero para pozos de petróleo o un tubo de acero para pozos de petróleo que inhibe el agrietamiento por temple que es probable que se produzca al templar un acero con alto contenido en carbono, baja aleación y que tiene una excelente resistencia al SSC.

Ahora, la evaluación convencional de la resistencia al SSC en materiales de acero se basa, por ejemplo, en ensayos de tracción o ensayos de flexión, tales como un ensayo del Método A o un ensayo del Método B regulado en la norma

NACE TM0177. Estos ensayos usan probetas sin muescas y no tienen en cuenta las características de detención de la propagación del SSC. Por lo tanto, incluso los materiales de acero evaluados mediante estos ensayos como que tienen una excelente resistencia al SSC pueden experimentar SSC debido a la propagación de grietas latentes en el acero.

Acompañando la profundización de pozos petroleros y similares en los últimos años, a los materiales de acero para productos tubulares de países petroleros se les exige una resistencia al SSC más excelente que la práctica convencional. En consecuencia, para potenciar adicionalmente la resistencia al SSC, es preferible no sólo evitar que se produzca el SSC, sino también inhibir que el SSC se propague. Para inhibir la propagación del SSC en el acero, es necesario potenciar la tenacidad del acero. Desde este punto de vista, se ha impuesto un ensayo DCB (Viga en voladizo doble, por sus siglas en inglés) del Método D regulado en la norma NACE TM0177. Se requiere que los materiales de acero para productos tubulares de países petroleros utilizados en un entorno altamente corrosivo proporcionen un valor alto de tenacidad a la fractura (en lo sucesivo en el presente documento, abreviada como  $K_{ISSC}$ ) en un ensayo de DCB.

Sin embargo, de la Bibliografía de patente 1 a la Bibliografía de patente 3 no tienen en cuenta el valor de la tenacidad a la fractura en el ensayo de DCB.

El documento JPH06322478A divulga un acero de alta resistencia, conteniendo el acero, en masa, 0,10-0,35 % de C, 0,01-0,50 % de Si, 0,10-0,6 % de Mn,  $\leq 0,005$  % de S,  $\leq 0,015$  % de P, 0,30-1,0 % de Mo, 0,005-0,1 % de Al, 0,01-0,1 % de Nb, 0,005-0,04 % de Ti, que contiene además,  $Ti \geq 3,4$  N,  $\leq 0,006$  % de N y 0,0008-0,0016 % de B, que por otra parte contiene, según necesidad, cantidades prescritas de Cr, V, Co, Zr, elementos de tierras raras, Ca o similares, el resto sustancialmente Fe, en donde el acero tiene una estructura martensítica, el tamaño de los granos de la estructura martensítica es más fino que el N.º 9,5 (N.º ASTM) y que tiene un límite elástico de 84-100 kgf/mm<sup>2</sup> (1 kgf/mm<sup>2</sup> = 9,81 MPa).

## Lista de citas

### BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES

Bibliografía de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 56-5949  
Bibliografía de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 57-35622  
Bibliografía de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa N.º 2006-265657

## Sumario de la invención

### Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de acero y un tubo de acero para pozos de petróleo con una alta resistencia de 862 MPa o más y una excelente resistencia al SSC.

### Solución al problema

Un material de acero de acuerdo con la invención se define en la reivindicación independiente 1. Un tubo de acero para pozos de petróleo o un tubo de acero para pozos de gas de acuerdo con la invención se define en la reivindicación independiente 5. Se definen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

Un material de acero de acuerdo con la presente invención tiene una composición química que consiste en, en % en masa, C: del 0,15 al 0,45 %, Si: del 0,10 al 1,0 %, Mn: del 0,10 al 0,8 %, P: 0,050 % o menos, S: 0,010 % o menos, Al: del 0,01 al 0,1 %, N: 0,010 % o menos, Cr: del 0,1 al 2,5 %, Mo: del 0,35 al 3,0 %, Co: del 0,05 al 2,0 %, Ti: del 0,003 al 0,040 %, Nb: del 0,003 al 0,050 %, Cu: del 0,01 al 0,50 %, Ni: del 0,01 al 0,50 %, V: del 0 al 0,5 %, B: del 0 al 0,003 %, W: del 0 al 1,0 %, Ca: del 0 al 0,004 %, Mg: del 0 al 0,004 %, y metal de tierras raras: del 0 al 0,004 %, siendo el resto Fe e impurezas, y satisfaciendo las Fórmulas (1) y (2). Un diámetro de grano de austenita previo de su microestructura es inferior a 5  $\mu$ m, medido de acuerdo con el método descrito en la descripción en un centro de un grosor del material de acero. Un diámetro de bloque de la microestructura es inferior a 2  $\mu$ m en un centro de un grosor del material de acero, en donde el diámetro de bloque se determina basándose en un mapa de orientación cristalina obtenido mediante una medición FESEM-EBSP realizada en campos visuales de 50  $\mu$ m  $\times$  50  $\mu$ m con pasos de 0,1  $\mu$ m entre ellos, tomando un patrón Kikuchi de la medición de EBSP, identificando a partir del patrón de Kikuchi una orientación de  $\alpha$ Fe, determinando una figura de orientación cristalina basándose en la orientación de  $\alpha$ Fe, determinando a partir de la figura de orientación de los cristales zonas rodeadas por diferencias de orientación con cristales adyacentes de 15° o más, definiendo como un grano en un bloque una zona rodeada por diferencias de orientación de 15° o más, determinando para cada bloque un diámetro equivalente de círculo a partir de su área, y calculando un valor promedio de diámetros equivalentes de círculo en los campos visuales y determinando el promedio como el diámetro de bloque. Un valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  es de 35 MPa $\sqrt{m}$  o más, en donde el valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  se mide usando el método descrito en la descripción. La microestructura contiene un total del 90 % en volumen o más de martensita revenida y bainita revenida.

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,70 \quad (1)$$

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

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

En este caso,  $\alpha$  en la Fórmula (1) es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3) en % en masa, es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior al 0,0003 %. Los símbolos de los elementos de la Fórmula (1) a la Fórmula (3) han de sustituirse por el contenido de los elementos correspondientes en % en masa.

### Efectos ventajosos de la invención

El material de acero y el tubo de acero para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención tienen altas resistencias y una excelente resistencia al SSC.

### Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1] La FIG. 1 es un gráfico que ilustra las correlaciones entre los límites elásticos y los valores de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  de los aceros de los respectivos números de ensayo.

[FIG. 2A] La FIG. 2A es una vista lateral y una vista en sección transversal de una probeta de DCB utilizada en un ensayo de DCB en los Ejemplos. Los valores numéricos en la FIG. 2A indican las dimensiones de las porciones correspondientes (en mm).

[FIG. 2B] La FIG. 2B es una vista en perspectiva de una cuña utilizada en el ensayo de DCB en los Ejemplos. Los valores numéricos en la FIG. 2B indican las dimensiones de las porciones correspondientes (en mm).

### Descripción de las realizaciones

En general, la resistencia al SSC del acero se deteriora a medida que aumenta la resistencia del acero. Por ende, los presentes inventores realizaron investigaciones y estudios sobre un método para establecer compatibilidades entre la resistencia de hasta 862 MPa o más y la resistencia al SSC en materiales de acero y tubos de acero para pozos de petróleo.

[Resistencia al SSC conseguido por Co]

(1) El Co potencia la resistencia al SSC. Especialmente, se obtiene una resistencia al SSC excelente en un material de acero que contiene una composición química que contiene, en % en masa, C: del 0,15 al 0,45 %, Si: del 0,10 al 1,0 %, Mn: del 0,10 al 0,8 %, P: 0,050 % o menos, S: 0,010 % o menos, Al: del 0,01 al 0,1 %, N: 0,010 % o menos, Cr: del 0,1 al 2,5 %, Mo: del 0,35 al 3,0 %, Co: del 0,05 al 2,0 %, Ti: del 0,003 al 0,040 %, Nb: del 0,003 al 0,050 %, Cu: del 0,01 al 0,50 %, Ni: del 0,01 al 0,50 %, V: del 0 al 0,5 %, B: del 0 al 0,003 %, W: del 0 al 1,0 %, Ca: del 0 al 0,004 %, Mg: del 0 al 0,004 %, y metal de tierras raras: del 0 al 0,004 %, El Co está contenido del 0,05 al 2,0 %. La razón de esto no está clara, pero la siguiente razón es concebible. Cuando el material de acero se usa en un entorno ácido, el Co se concentra en una capa externa del material de acero. El Co concentrado en la capa externa inhibe la entrada de hidrógeno en el acero. De esta manera, se considera que se potencia la resistencia al SSC.

(2) Como se ha descrito anteriormente, el contenido de determinada cantidad de Co permite obtener una excelente resistencia al SSC, que es atribuible a la concentración de Co en la capa externa. Sin embargo, se observa que el contenido de Co puede disminuir la resistencia al SSC en algunos casos.

A diferencia de otros elementos de aleación (C, Mn, Cr, V, Cu, Ni, etc.), el Co eleva el punto de Ms, disminuyendo de la templabilidad del acero. En consecuencia, cuando el contenido de Co es elevado en comparación con el contenido de C, Mn, Cr, V, Cu y Ni, la templabilidad del acero se deteriora. En este caso, si el acero se produce mediante el mismo método que el de un acero que no contiene Co, la microestructura del acero se convierte en una microestructura no uniforme que contiene no sólo martensita revenida y bainita revenida, sino también austenita retenida. Por lo tanto, su resistencia al SSC se deteriora, lo que es atribuible a la microestructura. Por lo tanto, los presentes inventores realizaron estudios sobre la relación entre el Co y otros elementos de aleación en lo que respecta a la resistencia al SSC, y como resultado, se obtuvieron los siguientes hallazgos.

Cuando la composición química satisface además la Fórmula (1) y la Fórmula (2), se obtiene una excelente resistencia al SSC manteniendo la templabilidad.

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,70 \quad (1)$$

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

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

En este caso,  $\alpha$  en la Fórmula (1) es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3) (% en masa) es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior al 0,0003 %. Los símbolos de los elementos de la Fórmula (1) a la Fórmula (3) han de sustituirse por el contenido de los elementos correspondientes (en % en masa).

- 5 [Fórmula 1]  
F1 se define como  $F1 = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha$ .
- 10 F1 es un índice de templabilidad. C, Mn, Cr, Mo, V, Cu, y cierta cantidad de B eficaz (B disuelto) potencian la templabilidad del acero. En cambio, como se ha descrito anteriormente, El Co disminuye la templabilidad del acero. Cuando F1 es 0,70 o más, se obtiene una excelente templabilidad incluso con contenido de Co y es posible aumentar la relación de volumen de martensita revenida y bainita revenida en una microestructura.
- 15 Cuando una microestructura consiste sustancialmente en martensita revenida y bainita revenida, se obtiene una excelente resistencia al SSC. Sin embargo, cuando una microestructura es una estructura no uniforme que consiste en martensita revenida, bainita revenida, y otras fases (austenita retenida, etc.), la resistencia al SSC disminuye. Cuando F1 satisface la Fórmula (1), la relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida en una microestructura se vuelve del 90 % o más en total, y se obtiene un excelente SSC.
- 20 [Fórmula (2)]
- 25 Cuando F1 satisface la Fórmula (1), una microestructura incluye sustancialmente martensita revenida y bainita revenida. Sin embargo, cuando un material de acero contiene elementos de aleación en exceso, el material de acero atrapa (almacena) hidrógeno, que más bien disminuye su resistencia al SSC. Entre los elementos que potencian la templabilidad, el Mn y el Cr potencian especialmente la templabilidad, mientras que pueden disminuir la resistencia al SSC. En cambio, C y Mo, así como los el Co descrito anteriormente, son elementos que potencian la resistencia al SSC del acero.
- 30 F2 se define como  $F2 = (3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr)$ . F2 es un índice de resistencia al SSC. Cuando F2 es 1,0 o más, es decir, cuando una relación entre un contenido de elementos potenciadores resistentes al SSC (C, Mo, Co) y un contenido de Mn y Cr es grande, se obtiene una excelente resistencia al SSC.
- 35 Además del contenido de Co, los presentes inventores realizaron estudios sobre cómo potenciar adicionalmente la resistencia al SSC. Para este fin, los presentes inventores se centraron en una microestructura de acero, considerando que refinar el diámetro de grano y previo y el diámetro de bloque aumenta los límites, lo que aumenta la resistencia al SSC porque aumenta la resistencia a la fractura. Los presentes inventores realizaron investigaciones y estudios adicionales sobre la relación entre el diámetro de grano y previo y el diámetro de bloque, la resistencia y la resistencia al SSC.
- 40 [Relación entre el diámetro de grano y previo y el diámetro de bloque, la resistencia y la resistencia al SSC]
- Los aceros que tienen la composición química que se muestra en la Tabla 1 se sometieron a un proceso de laminación y a un proceso de temple en las condiciones que se muestran en la Tabla 2.
- 45 [Tabla 1]

TABLE 1

| COMPOSICIÓN QUÍMICA (LA UNIDAD ES % en masa, SIENDO EL RESTO Fe E IMPUREZAS) |      |      |       |       |       |        |      |      |      |       |       |      |      |       |        |
|------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|--------|
| C                                                                            | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | N      | Cr   | Mo   | Co   | Ti    | Nb    | Cu   | Ni   | V     | Ca     |
| 0,27                                                                         | 0,24 | 0,41 | 0,007 | 0,001 | 0,039 | 0,0018 | 0,49 | 0,69 | 0,25 | 0,010 | 0,017 | 0,02 | 0,02 | 0,100 | 0,0015 |

[Tabla 2]

TABLA 2

| CONDICIONES DE ENSAYO PARA LOS PROCESOS DE LAMINACIÓN Y TEMPLE | CONDICIONES DE LAMINACIÓN EN CALIENTE                                                                                                                                                                                                                                                           | CONDICIONES DE TEMPLE                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I                                                              | CALENTAMIENTO A 1250 °C DESPUÉS LAMINACIÓN EN CALIENTE (70 mm → 15 mm DE GROSOR)<br><br>→ ACABADO A 1000 °C DESPUÉS DEJAR ENFRIAR PARA ENFRIAR A TEMPERATURA AMBIENTE                                                                                                                           | CALENTAMIENTO A UNA TASA DE CALENTAMIENTO DE 0,5 °C/s EN HORNO NORMAL (HORNO DE GAS)<br><br>→ RETENCIÓN A 920 °C DURANTE 20 min Y DESPUÉS TEMPLE<br><br>→ ENFRIAMIENTO DE 500 A 200 °C A UNA TASA DE ENFRIAMIENTO DE 4 °C/s                                                                                 |
| II                                                             | CALENTAMIENTO A 1250 °C DESPUÉS LAMINACIÓN EN CALIENTE (70 mm → 15 mm DE GROSOR)<br><br>→ ACABADO A 1000 °C DESPUÉS DEJAR ENFRIAR PARA ENFRIAR A TEMPERATURA AMBIENTE                                                                                                                           | CALENTAMIENTO A UNA TASA DE CALENTAMIENTO DE 0,5 °C/s EN HORNO NORMAL (HORNO DE GAS)<br>→ RETENCIÓN A 920 °C DURANTE 20 min DESPUÉS PRIMER TEMPLE<br>→ RECALENTAMIENTO<br>→ RETENCIÓN A 900 °C DURANTE 20 min DESPUÉS SEGUNDO TEMPLE<br>→ ENFRIAMIENTO DE 500 A 200 °C A UNA TASA DE ENFRIAMIENTO DE 4 °C/s |
| III                                                            | CALENTAMIENTO A 1250 °C DESPUÉS LAMINACIÓN EN CALIENTE (70 mm → 35 mm DE GROSOR)<br>→ ACABADO A 1000 °C Y DESPUÉS ENFRIAMIENTO DIRECTO POR AGUA<br><br>→ RECALENTAMIENTO A 650 °C Y LAMINACIÓN EN CALIENTE (35 mm → 15 mm DE GROSOR)<br><br>→ DEJAR ENFRIAR PARA ENFRIAR A TEMPERATURA AMBIENTE | CALENTAMIENTO A 900 °C A UNA TASA DE CALENTAMIENTO DE 15 °C/s EN UN HORNO DE INDUCCIÓN DE ALTA FRECUENCIA<br><br>→ RETENCIÓN DURANTE 5 segundos DESPUÉS TEMPLE<br><br>→ ENFRIAMIENTO POR AGUA DE 500 A 200 °C A UNA TASA DE ENFRIAMIENTO DE 7 °C/s                                                          |
| IV                                                             | CALENTAMIENTO A 1250 °C DESPUÉS LAMINACIÓN EN CALIENTE (70 mm → 35 mm DE GROSOR)<br>→ ACABADO A 1000 °C Y DESPUÉS ENFRIAMIENTO DIRECTO POR AGUA<br><br>→ RECALENTAMIENTO A 650 °C Y LAMINACIÓN EN CALIENTE (35 mm → 15 mm DE GROSOR)<br><br>→ DEJAR ENFRIAR PARA ENFRIAR A TEMPERATURA AMBIENTE | CALENTAMIENTO A 900 °C A UNA TASA DE CALENTAMIENTO DE 15 °C/s EN UN HORNO DE INDUCCIÓN DE ALTA FRECUENCIA<br><br>→ RETENCIÓN DURANTE 5 segundos DESPUÉS TEMPLE<br><br>→ ENFRIAMIENTO POR AGUA DE 500 A 200 °C A UNA TASA DE ENFRIAMIENTO DE 2 °C/s                                                          |

- 5 En una fase posterior al temple, se midió el diámetro de grano de austenita previo (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado diámetro de grano y previo) para cada uno de los aceros basándose en un método de ensayo que se describirá más adelante. El diámetro de grano y previo fue de 16 µm para una condición de ensayo I, 9,8 µm para una condición de ensayo II, 2,6 µm para una condición de ensayo III y 4,1 o 4,2 µm para una condición de ensayo IV. Cada acero se sometió a un proceso de revenido en las condiciones que se muestran en la Tabla 3.
- 10 Para cada acero después del revenido, el diámetro de bloque se midió basándose en un método de ensayo que se

describirá más adelante. Se fabricó una probeta de cada acero y se sometió a un ensayo de límite elástico y a un ensayo de DCB basado en métodos de ensayo que se describirán más adelante, determinándose de este modo un límite elástico y un valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  de cada acero. La FIG. 1 es un gráfico que ilustra las correlaciones entre los límites elásticos y los valores de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  de los aceros de los respectivos números de ensayo. En la FIG. 1, las marcas O,  $\Delta$ ,  $\diamond$  y  $\star$  indican los resultados de la condición de ensayo I, la condición de ensayo II, la condición de ensayo III y la condición de ensayo IV que se muestran en la Tabla 2, respectivamente.

[Tabla 3]

TABLA 3

| NÚMERO DE ENSAYO | CONDICIONES DE ENSAYO PARA LOS PROCESOS DE LAMINACIÓN Y TEMPLE | DIÁMETRO DE GRANO Y PREVIO (µm) | CONDICIÓN DE REVENIDO |                           | DIÁMETRO DE BLOQUE (µm) | YS (MPa) | TS (MPa) | Kiss2 (MPa·√m) |
|------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|----------|----------|----------------|
|                  |                                                                |                                 | TEMPERATURA (°C)      | TIEMPO DE RETENCIÓN (min) |                         |          |          |                |
| 1                | I                                                              | 16                              | 695                   | 60                        | 2,7                     | 847      | 897      | 30,5           |
| 2                | I                                                              | 16                              | 695                   | 60                        | 2,7                     | 847      | 897      | 30,1           |
| 3                | I                                                              | 16                              | 695                   | 60                        | 2,7                     | 847      | 897      | 30,9           |
| 4                | I                                                              | 16                              | 700                   | 60                        | 2,7                     | 833      | 891      | 32,0           |
| 5                | I                                                              | 16                              | 700                   | 60                        | 2,7                     | 833      | 891      | 30,5           |
| 6                | I                                                              | 16                              | 700                   | 60                        | 2,7                     | 833      | 891      | 31,3           |
| 7                | I                                                              | 16                              | 705                   | 60                        | 2,7                     | 809      | 870      | 33,0           |
| 8                | I                                                              | 16                              | 705                   | 60                        | 2,7                     | 809      | 870      | 32,9           |
| 9                | I                                                              | 16                              | 705                   | 60                        | 2,7                     | 809      | 870      | 33,2           |
| 10               | II                                                             | 9,8                             | 695                   | 60                        | 2,4                     | 859      | 897      | 30,5           |
| 11               | II                                                             | 9,8                             | 695                   | 60                        | 2,4                     | 859      | 897      | 31,4           |
| 12               | II                                                             | 9,8                             | 695                   | 60                        | 2,4                     | 859      | 897      | 30,8           |
| 13               | II                                                             | 9,8                             | 700                   | 60                        | 2,4                     | 839      | 878      | 32,7           |
| 14               | II                                                             | 9,8                             | 700                   | 60                        | 2,4                     | 839      | 878      | 31,9           |
| 15               | II                                                             | 9,8                             | 700                   | 60                        | 2,4                     | 839      | 878      | 32,5           |
| 16               | II                                                             | 9,8                             | 705                   | 60                        | 2,4                     | 824      | 862      | 34,6           |
| 17               | II                                                             | 9,8                             | 705                   | 60                        | 2,4                     | 824      | 862      | 33,2           |
| 18               | II                                                             | 9,8                             | 705                   | 60                        | 2,4                     | 824      | 862      | 33,5           |
| 19               | III                                                            | 2,6                             | 690                   | 120                       | 1,4                     | 930      | 954      | 35,5           |
| 20               | III                                                            | 2,6                             | 690                   | 120                       | 1,4                     | 930      | 954      | 35,2           |
| 21               | III                                                            | 2,6                             | 690                   | 120                       | 1,4                     | 930      | 954      | 36,6           |
| 22               | III                                                            | 2,6                             | 700                   | 120                       | 1,4                     | 890      | 937      | 37,2           |
| 23               | III                                                            | 2,6                             | 700                   | 120                       | 1,4                     | 890      | 937      | 36,7           |
| 24               | III                                                            | 2,6                             | 700                   | 120                       | 1,4                     | 890      | 937      | 37,0           |
| 25               | IV                                                             | 4,1                             | 700                   | 60                        | 2,1                     | 900      | 957      | 32,1           |
| 26               | IV                                                             | 4,2                             | 690                   | 120                       | 2,2                     | 925      | 980      | 31,1           |

Con referencia a la Tabla 3, en cuanto al Ensayo Número 1 al Ensayo Número 24, sus estructuras sometidas al temple y al revenido se refinan refinando sus granos y previos. Es decir, se refinan sus bloques. En este caso, se potencia su resistencia al SSC.

5 Específicamente, durante el temple, el acero experimenta una transformación de austenita a martensita y bainita. En este punto, cuando sus granos de austenita son finos, también se refinan sus bloques de martensita y bloques de bainita transformados a partir de los granos de austenita. Los bloques de martensita son subestructuras de la martensita. Los bloques de bainita son subestructuras de la bainita. En un mapa de orientación cristalina obtenido mediante el método del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo - patrón de difracción de retrodispersión de electrones (FESEM-EBSP, por sus siglas en inglés), que se describirá más adelante, un límite entre un grano de martensita y un grano de bainita con una diferencia de orientación de 15° o más se define como un límite de bloque. Una zona rodeada por un límite de bloque se define como un bloque.

15 Sin embargo, refiriéndose al Ensayo Número 25 y el Ensayo Número 26 que se muestran en la Tabla 3, incluso los granos y previos finos pueden dar como resultado una resistencia al SSC baja. Más específicamente, incluso cuando un grano y previo es tan fino como inferior a 5 µm, un diámetro de bloque de 2 µm o más da como resultado una resistencia al SSC baja.

20 Con referencia a la Tabla 3 y la FIG. 1, cuando los granos y previos en una microestructura son finos y además un diámetro de bloque también es fino, se obtiene una resistencia al SSC alta incluso aumenta la resistencia del acero. Específicamente, es posible establecer la compatibilidad entre la resistencia y la resistencia al SSC del acero cuando el diámetro de grano promedio de los granos y previos en una microestructura es inferior a 5 µm, y el diámetro de bloque promedio es inferior a 2 µm.

25 [Relación entre Co y el diámetro de bloque]

Además, los inventores de la presente solicitud se centraron y estudiaron la relación entre el Co y el diámetro de bloque en cuanto a que hay un caso en que la resistencia al SSC es baja incluso con un grano y previo fino en la Tabla 3. Como resultado, se obtuvieron los siguientes hallazgos.

30 Co engrosa los diámetros de bloque. Por ende, con contenido de Co, un diámetro de bloque se puede engrosar incluso con granos y previos finos. La razón de esto no está clara, pero se considera que el diámetro de bloque es engrosado por Co elevando el punto de Ms para disminuir la templeabilidad.

35 Por ende, los presentes inventores realizaron además estudios sobre un método para inhibir el engrosamiento del diámetro de bloque incluso cuando la composición química descrita contiene determinada cantidad de Co. Como resultado, se obtuvieron los siguientes hallazgos.

40 Por ejemplo, cuando la tasa de calentamiento en el temple se establece en 10 °C/s o más, es posible reducir a menos de 5 µm el diámetro de grano promedio de los granos y previos en una microestructura. Sin Co contenido, cuando el diámetro promedio de los granos y previos en la microestructura es inferior a 5 µm, el diámetro de bloque también llega a ser tan fino como inferior a 2 µm.

45 Sin embargo, con contenido de Co, el Co engrosa el diámetro de bloque como se ha descrito anteriormente. Por esa razón, el diámetro de bloque puede ser de 2 µm o más en algunos casos, incluso cuando el diámetro promedio de los granos y previos de la microestructura sea inferior a 5 µm. En este caso, la resistencia al SSC es baja.

50 Por ende, por ejemplo, en un proceso de temple, la tasa de calentamiento en el temple se establece en 10 °C/s o más, y además, se usa el enfriamiento rápido para enfriar hasta el punto de Ms. Más específicamente, los presentes inventores descubrieron que establecer una velocidad de temple de 500 a 200 °C a 5 °C/s o más hace posible inhibir el engrosamiento de los granos en el proceso de temple para reducir el diámetro de bloque a menos de 2 µm.

55 Un material de acero de acuerdo con la presente invención, que se ha completado basándose los hallazgos anteriores, contiene una composición química que consiste en, en % en masa, C: del 0,15 al 0,45 %, Si: del 0,10 al 1,0 %, Mn: del 0,10 al 0,8 %, P: 0,050 % o menos, S: 0,010 % o menos, Al: del 0,01 al 0,1 %, N: 0,010 % o menos, Cr: del 0,1 al 2,5 %, Mo: del 0,35 al 3,0 %, Co: del 0,05 al 2,0 %, Ti: del 0,003 al 0,040 %, Nb: del 0,003 al 0,050 %, Cu: del 0,01 al 0,50 %, Ni: del 0,01 al 0,50 %, V: del 0 al 0,5 %, B: del 0 al 0,003 %, W: del 0 al 1,0 %, Ca: del 0 al 0,004 %, Mg: del 0 al 0,004 %, y metal de tierras raras: del 0 al 0,004 %, siendo el resto Fe e impurezas, y satisfaciendo las Fórmulas (1) y (2). Un diámetro de grano de austenita previo de su microestructura es inferior a 5 µm. Un diámetro de bloque de la microestructura es inferior a 2 µm. Un valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  es de 35 MPa√m o más, en donde el valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  se mide usando el método descrito en la descripción. La microestructura contiene martensita revenida y bainita revenida en un 90 % en volumen o más.

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,70 \quad (1)$$

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

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

- 5 En este caso,  $\alpha$  en la Fórmula (1) es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3) (% en masa) es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior al 0,0003 %. Los símbolos de los elementos de la Fórmula (1) a la Fórmula (3) han de sustituirse por el contenido de los elementos correspondientes (en % en masa).

La composición química puede contener V: del 0,015 al 0,5 %.

- 10 La composición química puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en B: del 0,0003 al 0,003 % y W: del 0,05 al 1,0 %.

La composición química puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca: del 0,0003 al 0,004 %, Mg: del 0,0003 al 0,004 %, y metal de tierras raras: del 0,0003 al 0,004 %.

- 15 Teniendo la composición química y la microestructura mencionadas, un tubo de acero para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención presenta una excelente resistencia y resistencia al SSC incluso cuando el grosor de su pared es de 15 mm o más.

- 20 El material de acero y el tubo de acero para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención se describirán a continuación en detalle. El signo "%" que sigue a cada elemento significa % en masa a menos que se indique otra cosa.

[Composición química]

- 25 La composición química del material de acero de acuerdo con la presente invención contiene los siguientes elementos.

C: del 0,15 al 0,45 %

- 30 El carbono (C) potencia la templabilidad, potenciando la resistencia del acero. Además, el C promueve la esferoidización de los carburos en el revenido en un proceso de producción, potenciando la resistencia al SSC. Más aún, el C se une con Mo o V para formar sus carburos, potenciando la resistencia al reblandecimiento por revenido. Adicionalmente, cuando los carburos se dispersan, la resistencia del acero se potencia. Un contenido de C excesivamente bajo hace que no se produzcan estos efectos. En cambio, un contenido de C excesivamente alto disminuye la tenacidad del acero, por lo que es más probable que se produzca el agrietamiento por temple. En consecuencia, el contenido de C es del 0,15 al 0,45 %. Un límite inferior del contenido de C es preferentemente del 0,20 %, más preferentemente el 0,25 %. Un límite superior del contenido de C es preferentemente del 0,35 %, más preferentemente el 0,30 %.

- 40 Si: del 0,10 al 1,0 %

El silicio (Si) desoxida el acero. Un contenido de Si excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto. En cambio, un contenido de Si excesivamente alto provoca una producción excesiva de austenita retenida, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Si es del 0,10 al 1,0 %. Un límite inferior del contenido de Si es preferentemente del 0,15 %, más preferentemente el 0,20 %. Un límite superior del contenido de Si es preferentemente del 0,85 %, más preferentemente el 0,50 %.

- 45

Mn: del 0,10 al 0,8 %

- 50 El manganeso (Mn) desoxida el acero. Además, el Mn potencia la templabilidad, potenciando la resistencia del acero. Un contenido de Mn excesivamente bajo no consigue proporcionar estos efectos. En cambio, un contenido de Mn excesivamente alto provoca la segregación de Mn en los límites de grano, junto con impurezas tales como P y S. En este caso, la resistencia al SSC del acero se deteriora. En consecuencia, el contenido de Mn es del 0,10 al 0,8 %. Un límite inferior del contenido de Mn es preferentemente del 0,25 %, más preferentemente el 0,28 %. Un límite superior del contenido de Mn es preferentemente del 0,65 %.

- 55

P: 0,050 % o menos

- 60 El fósforo (P) es una impureza. El P se segrega en los límites de grano, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de P es del 0,050 % o menos. El contenido de P es preferentemente del 0,020 % o menos. El contenido de P es preferentemente lo más bajo posible.

S: 0,010 % o menos

- 65 El azufre (S) es una impureza. El S se segrega en los límites de grano, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de S es del 0,010 % o menos. El contenido de S es preferentemente del 0,005 % o

menos, más preferentemente del 0,003 % o menos. El contenido de S es preferentemente lo más bajo posible.

Al: del 0,01 al 0,1 %

- 5 El aluminio (Al) desoxida el acero. Un contenido de Al excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En cambio, un contenido de Al excesivamente alto hace que se produzcan inclusiones gruesas a base de óxido, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Al es del 0,01 al 0,1 %. Un límite inferior del contenido de Al es preferentemente del 0,015 %, más preferentemente el 0,020 %. Un límite superior del contenido de Al es preferentemente del 0,08 %, más preferentemente el 0,05 %. El término contenido de "Al" utilizado en el presente documento significa un contenido de "Al soluble en ácido", es decir, "Al sol."

N: 0,010 % o menos

- 15 El contenido de nitrógeno (N) es inevitable. El N forma nitruro grueso, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de N es del 0,010 % o menos. El contenido de N es preferentemente del 0,005 % o menos, más preferentemente del 0,004 % o menos. El contenido de N es preferentemente lo más bajo posible. Sin embargo, cuando se contiene una pequeña cantidad de Ti con la intención de refinar los granos a través de la precipitación de su nitruro fino, se prefiere un contenido de N del 0,002 % o más.

Cr: del 0,1 al 2,5 %

- 25 El cromo (Cr) potencia la templabilidad del acero, potenciando la resistencia del acero. Un contenido de Cr excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto. En cambio, un contenido de Cr excesivamente alto disminuye la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Cr es del 0,1 al 2,5 %. Un límite inferior del contenido de Cr es preferentemente del 0,25 %, más preferentemente el 0,30 %. Un límite superior del contenido de Cr es preferentemente del 1,5 %, más preferentemente el 1,3 %.

Mo: del 0,35 al 3,0 %

- 30 El molibdeno (Mo) potencia la templabilidad del acero. Además, el Mo forma sus finos carburos, potenciando la resistencia al reblandecimiento por revenido del acero y potenciando la resistencia al SSC en un entorno de H<sub>2</sub>S de alta presión. Un contenido de Mo excesivamente bajo no consigue proporcionar estos efectos. En cambio, un contenido de Mo excesivamente alto provoca la saturación de los efectos. En consecuencia, el contenido de Mo es del 0,35 al 3,0 %. Un límite inferior del contenido de Mo es preferentemente del 0,40 %, más preferentemente el 0,50 %. Un límite superior del contenido de Mo es preferentemente del 2,0 %, más preferentemente el 1,75 %.

Co: del 0,05 al 2,0 %

- 40 El cobalto (Co) potencia la resistencia al SSC del acero en un entorno con alto contenido en H<sub>2</sub>S. La razón de esto no está clara, pero la siguiente razón es concebible. En un ambiente ácido, el Co se concentra en una superficie del acero, inhibiendo la entrada de hidrógeno en el acero. Esto potencia la resistencia al SSC del acero. Un contenido de Co excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto. En cambio, un contenido de Co excesivamente alto disminuye la templabilidad del acero, disminuyendo la resistencia del acero. Además, un contenido de Co excesivamente alto provoca un engrosamiento del diámetro de bloque, disminuyendo la resistencia al SSC. En consecuencia, el contenido de Co es del 0,05 al 2,0 %. Un límite inferior del contenido de Co es preferente más del 0,05 %, más preferentemente el 0,10 %, aún más preferentemente el 0,25 %. Un límite superior del contenido de Co es preferentemente del 1,5 %, más preferentemente el 1,25 %.

- 50 Ti: del 0,003 al 0,040 %

- 55 El titanio (Ti) forma sus nitruros, ejerciendo un efecto de fijación para refinar los granos. Esto potencia la resistencia del acero. Un contenido de Ti excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto. En cambio, un contenido de Ti excesivamente alto provoca el engrosamiento del nitruro de Ti, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Ti es del 0,003 al 0,040 %. Un límite inferior del contenido de Ti es preferentemente del 0,005 %. Un límite superior del contenido de Ti es preferentemente del 0,020 %, más preferentemente el 0,015 %.

Nb: del 0,003 al 0,050 %

- 60 El niobio (Nb) se combina con el C y/o el N para formar sus carburos, nitruros o carbo-nitruros (en lo sucesivo en el presente documento, denominados carbo-nitruros, etc.). Estos carbo-nitruros, etc. refinan los granos, potenciando la resistencia del acero. Un contenido de Nb excesivamente bajo no consigue proporcionar este efecto. En cambio, un contenido de Nb excesivamente alto hace que se produzcan precipitados gruesos, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Nb es del 0,003 al 0,050 %. Un límite inferior del contenido de NB es preferentemente del 0,007 %, más preferentemente el 0,010 %. Un límite superior del contenido de Nb es preferentemente del 0,025 %.

Cu: del 0,01 al 0,50 %

5 El cobre (Cu) potencia la templabilidad del acero, potenciando la resistencia del acero. Un contenido de Cu excesivamente bajo no consigue proporcionar estos efectos. En cambio, un contenido de Cu excesivamente alto hace que el acero atrape hidrógeno, disminuyendo la resistencia al SSC. En consecuencia, el contenido de Cu es del 0,01 al 0,50 %. Un límite inferior del contenido de Cu es preferentemente del 0,02 %, más preferentemente el 0,05 %. Un límite superior del contenido de Cu es preferentemente del 0,35 %, más preferentemente el 0,25 %.

10 Ni: del 0,01 al 0,50 %

15 El níquel (Ni) potencia la templabilidad del acero, potenciando la resistencia del acero. Un contenido de Ni excesivamente bajo no consigue proporcionar estos efectos. En cambio, un contenido de Ni excesivamente alto favorece la corrosión local, disminuyendo la resistencia al SSC. En consecuencia, el contenido de Ni es del 0,01 al 0,50 %. Un límite inferior del contenido de Ni es preferentemente del 0,02 %, más preferentemente el 0,05 %. Un límite superior del contenido de Ni es preferentemente del 0,45 %, más preferentemente el 0,25 %.

20 El resto de la composición química del material de acero de acuerdo con la presente invención es Fe e impurezas. En este caso, las impurezas se refieren a aquellas que se mezclan a partir de minerales y escoria utilizados como materias primas del material de acero, un entorno de producción o similares, en la producción del material de acero de forma industrial, y se permite que se mezclen en el material de acero dentro de intervalos en los que las impurezas no tengan efectos adversos en el material de acero de acuerdo con la presente invención.

25 [Elementos opcionales]

La composición química del material de acero descrito anteriormente puede contener además V como sustituto de una parte del Fe.

30 V: del 0 al 0,5 %

35 El Vanadio (Va) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, el V forma sus carbónitruros etc., refinando los granos para potenciar la resistencia del acero. Sin embargo, un contenido de V excesivamente alto disminuye la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de V es del 0 al 0,5 %. Un límite inferior del contenido de V es preferentemente del 0,015 %, más preferentemente el 0,030 %. Un límite superior del contenido de V es preferentemente del 0,30 %, más preferentemente el 0,20 %.

La composición química del material de acero descrito anteriormente puede contener además, como sustituto para una parte del Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en B y W.

40 B: del 0 al 0,003 %

45 El boro (B) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, el B se disuelve en el acero, potenciando la templabilidad del acero y potenciando la resistencia del acero. Sin embargo, un contenido de B excesivamente alto hace que se produzca su nitrato grueso, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de B es del 0 al 0,003 %. Un límite inferior del contenido de B es preferentemente del 0,0003 %, más preferentemente el 0,0007 %. Un límite superior del contenido de B es preferentemente del 0,0015 %, más preferentemente el 0,0012 %.

50 W: del 0 al 1,0 %

55 El wolframio (W) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, el W se disuelve en el acero, potenciando la templabilidad del acero y potenciando la resistencia del acero. Sin embargo, un contenido de W excesivamente alto hace que se produzca su carburo grueso, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de W es del 0 al 1,0 %. Un límite inferior del contenido de W es preferentemente del 0,05 %, más preferentemente el 0,10 %. Un límite superior del contenido de W es preferentemente del 0,75 %, más preferentemente el 0,5 %.

60 La composición química del material de acero descrito anteriormente puede contener además, como sustituto para una parte del Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Mg y metal de tierras raras. Todos estos elementos son opcionales y mejoran las formas de los sulfuros, potenciando la resistencia al SSC del acero.

Ca: del 0 al 0,004 %

65 El calcio (Ca) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, El Ca se combina con el S en el acero. Esto hace que el S en un acero sea inocuo en forma de sulfuros, potenciando la resistencia al SSC del

acero. Sin embargo, un contenido de Ca excesivamente alto provoca el engrosamiento del óxido en el acero, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Ca es del 0 al 0,004 %. Un límite inferior del contenido de Ca es preferentemente del 0,0003 %, más preferentemente el 0,0006 %. Un límite superior del contenido de Ca es preferentemente del 0,0025 %, más preferentemente el 0,0020 %.

5 Mg: del 0 al 0,004 %

10 El Magnesio (Mg) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, el Mg hace que el S en un acero sea inocuo en forma de su sulfuro, potenciando la resistencia al SSC del acero. Sin embargo, un contenido de Mg excesivamente alto provoca el engrosamiento del óxido en el acero, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de Mg es del 0 al 0,004 %. Un límite inferior del contenido de Mg es preferentemente del 0,0003 %, más preferentemente el 0,0006 %, aún más preferentemente el 0,0010 %. Un límite superior del contenido de Mg es preferentemente del 0,0025 %, más preferentemente el 0,0020 %.

15 Metal de tierras raras: del 0 al 0,004 %

20 El metal de tierras raras (REM, por sus siglas en inglés) es un elemento opcional y puede no estar contenido. Cuando está contenido, El REM refina los sulfuros en el acero, potenciando la resistencia al SSC del acero. Además, El REM se combina con el P en un acero para inhibir la segregación del P en los límites de grano de los cristales. Esto inhibe la disminución de la resistencia al SSC del acero atribuible a la segregación de P. Sin embargo, un contenido de REM excesivamente alto provoca el engrosamiento del óxido, disminuyendo la resistencia al SSC del acero. En consecuencia, el contenido de REM es del 0 al 0,004 %. Un límite inferior del contenido de REM es preferentemente del 0,0003 %, más preferentemente el 0,0006 %, aún más preferentemente el 0,0010 %. Un límite superior del contenido de REM es preferentemente del 0,0025 %, más preferentemente el 0,0020 %.

25 REM se refiere en el presente documento a uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en itrio (Y) de número atómico 39, lantanoide, incluyendo del lantano (La) de número atómico 57 al lutecio (Lu) de número atómico 71, y actinoide, incluyendo del actinio (Ac) de número atómico 89 al lawrencio (Lr) de número atómico 103. El contenido de REM utilizado en el presente documento se refiere a un contenido total de estos elementos.

30 [Fórmula (1) y Fórmula (2)]

La composición química satisface además la Fórmula (1) y la Fórmula (2).

$$35 \quad C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,70 \quad (1)$$

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

$$40 \quad B \text{ eficaz} = B - 11(N - Ti) / 3,4 / 14 \quad (3)$$

En este caso,  $\alpha$  en la Fórmula (1) es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3) (% en masa) es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior al 0,0003 %. Los símbolos de los elementos de la Fórmula (1) a la Fórmula (3) han de sustituirse por el contenido de los elementos correspondientes (en % en masa).

45 [Fórmula 1]

F1 se define como  $F1 = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha$ .

50 F1 es un índice de templabilidad. Cuando F1 es 0,70 o más, se obtiene una excelente templabilidad incluso con contenido de Co y las relaciones de volumen de martensita revenida y bainita revenida en una microestructura llegan a ser del 90 % o más en total. Como resultado, se obtiene una excelente resistencia al SSC. Un límite inferior de F1 es preferentemente 0,75, más preferentemente 0,85, incluso más preferentemente 1,0. Un límite superior de F1 es preferentemente 1,5.

55 En F1,  $\alpha$  se determina dependiendo de una cantidad de B eficaz (cantidad de B disuelto), que se define por la Fórmula (3). Específicamente,  $\alpha$  es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3) es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior a 0,0003 %. Cuando el B eficaz en la Fórmula (3) es mayor que el contenido de B, el valor de B eficaz se considera igual al contenido de B.

60 [Fórmula 2]

F2 se define como  $F2 = (3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr)$ .

65 F2 es un índice de resistencia al SSC. Cuando F2 es 1,0 o más, una relación entre un contenido de elementos potenciadores resistentes al SSC (C, Mo y Co) y un contenido de Mn y Cr (elementos que contribuyen a la templabilidad, mientras que su contenido excesivo puede disminuir la resistencia al SSC) es grande. Como resultado, se obtiene una excelente resistencia al SSC en un entorno de H<sub>2</sub>S de alta presión. Un límite superior de F2 es

preferentemente 3,0.

[Microestructura]

#### 5 [Diámetro de grano y previo y diámetro de bloque]

En una microestructura del material de acero de acuerdo con la presente invención, un diámetro de grano y previo es inferior a 5  $\mu\text{m}$ . En la microestructura, un diámetro de bloque es inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Como resultado, es posible establecer la compatibilidad entre una resistencia tan alta como un límite elástico de 862 MPa o más y la resistencia al SSC.

10 De las subestructuras martensíticas, un grupo de láminas con sustancialmente la misma orientación se denomina un bloque de martensita. De las subestructuras bainíticas, un grupo de láminas de bainita con sustancialmente la misma orientación se denomina un bloque de bainita. En la presente realización, los bloques de martensita y los bloques de bainita se denominan colectivamente bloques. En la presente realización, en un mapa de orientación cristalina obtenido mediante el método del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo - patrón de difracción de retrodispersión de electrones (FESEM-EBSP), que se describirá más adelante, un límite entre un grano de martensita y un grano de bainita con una diferencia de orientación de 15° o más se define como un límite de bloque. Una zona rodeada por un límite de bloque se define como un bloque.

20 Mediante el refinado de bloques, es posible potenciar la dureza de la martensita y la bainita. Mediante la potenciación de la dureza de la martensita y la bainita, es posible potenciar las resistencias de la martensita y la bainita. Además, mediante el refinado de bloques, es posible potenciar la resistencia al SSC. Como resultado, es posible establecer la compatibilidad entre una resistencia tan alta como un límite elástico de 862 MPa o más y la resistencia al SSC. Un límite inferior de un diámetro de bloque es preferentemente de 0,2  $\mu\text{m}$ .

25 Para refinar los bloques, primero se refinan los granos y previos. Por ende, por ejemplo, una tasa de calentamiento en el temple se establece en 10 °C/s o más. Sin embargo, cuando el Co está contenido como en la presente realización, el Co eleva el punto de Ms. Por ende, con contenido de Co, un diámetro de bloque se puede engrosar incluso con granos y previos finos.

30 La razón de esto no está clara, pero se considera que el diámetro de bloque es engrosado por Co elevando el punto de Ms para disminuir la templabilidad.

35 Por lo tanto, en la presente realización, una tasa de enfriamiento en el proceso de temple de 500 a 200 °C se establece en 5 °C/s o más. En este caso, es posible inhibir que los granos se engrosen lo suficiente en el temple, para reducir el diámetro de bloque a menos de 2  $\mu\text{m}$ .

[Método para medir el diámetro de grano y previo]

40 El diámetro de grano y previo se determina mediante el siguiente método. Se toma una probeta de un material de acero sin temprar. En el caso de un tubo de acero, una sección transversal de la probeta es una cara del tubo de acero perpendicular a un eje del tubo de acero, y la probeta se toma de una porción central del grosor de pared del tubo de acero. La probeta se somete a un pulido de espejo y, después, sus granos y previos se exponen usando una solución acuosa saturada de ácido pícrico. En la probeta, el diámetro de grano y previo (diámetro de grano promedio de los granos y previos) se mide en cada uno de los diez campos visuales cualesquiera. La medición se realiza mediante un método de intercepción descrito en la norma JIS G0551(2005) con observación bajo un microscopio óptico de 1000x. En cada campo visual, se calcula un número de tamaño de grano y previo. Se promedian diez números de tamaño de grano y previo calculados para determinar su promedio (un número de tamaño de grano y previo promedio). Basándose en el número de tamaño de grano y previo promedio, se calcula el área promedio de los granos. A partir del área promedio, se calcula un diámetro equivalente de círculo, y el diámetro equivalente de círculo se determina como el diámetro de grano y previo.

[Método para medir el diámetro de bloque]

55 El diámetro de bloque ( $\mu\text{m}$ ) se determina basándose en un mapa de orientación cristalina obtenido mediante FESEM-EBSP, sin distinción entre bloques de martensita y bloques de bainita. Específicamente, la medición por EBSP se realiza en campos visuales de 50  $\mu\text{m}$  × 50  $\mu\text{m}$  con pasos de 0,1  $\mu\text{m}$  entre ellos. A partir de la medición por EBSP, se toma un patrón Kikuchi, a partir del cual se identifica una orientación de  $\alpha\text{Fe}$ . Basándose en la orientación de  $\alpha\text{Fe}$ , se determina una figura de orientación cristalina. A partir de la figura de orientación cristalina, se determinan las zonas rodeadas por diferencias de orientación con cristales adyacentes de 15° o más, y se obtiene un mapa de orientación cristalina. Una zona rodeada por diferencias de orientación de 15° o más se define como un grano en un bloque. Para cada bloque, su diámetro equivalente de círculo se determina a partir de su área. Se calcula un valor promedio de los diámetros equivalentes de círculo en los campos visuales y se determina como el diámetro de bloque.

65 [Martensita revenida y bainita revenida]

El material de acero de acuerdo con la presente invención contiene Co. El Co eleva el punto de Ms. Por lo tanto, una microestructura del material de acero de acuerdo con la presente invención incluye principalmente martensita revenida y bainita revenida. Más específicamente, la microestructura incluye un total del 90 % en volumen o más de martensita revenida y bainita revenida. El resto de la microestructura incluye, por ejemplo, austenita retenida y similares. Cuando una microestructura contiene un total del 90 % en volumen o más de martensita revenida y bainita revenida, la resistencia al SSC se potencia. La microestructura consiste preferentemente en una fase única de martensita revenida. Un contenido de la bainita revenida es preferentemente del 2 al 10 % en volumen.

La relación en volumen entre la martensita revenida y la bainita revenida en la microestructura se correlaciona con una diferencia entre un valor máximo y un valor mínimo de dureza Rockwell (HRC, por sus siglas en inglés) de un material de acero después del temple y revenido.

El valor máximo de dureza Rockwell del material de acero sometido a temple y revenido se define como HRCmáx. El valor mínimo de dureza Rockwell del material de acero sometido a temple y revenido se define como HRCmín. La diferencia entre HRCmáx y HRCmín se define como  $\Delta HRC$ .

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

Cuando  $\Delta HRC$  es inferior a 2,0, se considera que una microestructura de un material de acero incluye un total del 90 % o más de una relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida.

Por ejemplo, en un material de acero, una dureza Rockwell en la superficie del material de acero es de HRCmáx, y una dureza Rockwell en una porción central del grosor del material de acero (en lo sucesivo en el presente documento, denominada porción central del material de acero) es de HRCmín. La razón de esto es la siguiente. La tasa de enfriamiento en el enfriamiento por temple es alta en la superficie del material de acero y baja en la porción central del material de acero. En un material de acero templado, por lo tanto, una diferencia en la relación en volumen de martensita y bainita entre su superficie de material de acero y su porción central de material de acero puede ser grande. Puesto que la relación en volumen de martensita y bainita en una microestructura se correlaciona con la dureza Rockwell, la diferencia de dureza Rockwell entre la superficie del material de acero y la porción central del material de acero templado es grande en este caso. Cuando el material de acero se somete a tratamiento de revenido, la dureza del material de acero disminuye tanto en la superficie del material de acero como en la porción central del material de acero, y la diferencia de dureza Rockwell entre la superficie del material de acero y la porción central del material de acero también disminuye, pero la diferencia de dureza Rockwell entre la superficie del material de acero y la porción central del material de acero permanece. Por ende, la dureza Rockwell en la superficie del material de acero es HRCmáx y la dureza Rockwell en la porción central del material de acero es HRCmín. Cuando  $\Delta HRC$  es 2,0 o más, la dureza de la porción central del material de acero es demasiado baja. Cuando  $\Delta HRC$  es inferior a 2,0, se obtiene una dureza suficiente incluso en la porción central del material de acero, y en este caso, se considera que una relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida en la porción central del material de acero es del 90 % o más en total.

$\Delta HRC$  se mide mediante el siguiente método. Para determinar una dureza Rockwell (HRC), se realiza el ensayo de dureza Rockwell (escala C) conforme a la norma JIS Z2245(2011) en tres puntos cualesquiera en cada posición de 2,0 mm de profundidad desde una superficie superior de un material de acero (superficie externa en el caso de un tubo de acero), una posición de profundidad de 2,0 mm desde una superficie inferior del material de acero (superficie interna en el caso del tubo de acero) y una posición central en la dirección del grosor del material de acero. De la dureza resultante, se determina un valor máximo como HRCmáx y se determina un valor mínimo como HRCmín y, cuando  $\Delta HRC$  es inferior a 2,0, se determina que una relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida del material de acero es del 90 % o más en total. Cuando  $\Delta HRC$  es 2,0 o más, se determina que la relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida es inferior al 90 % en total en la posición de HRCmín.

[Forma del material de acero]

La forma del material de acero no se limita a una forma particular. El material de acero es, por ejemplo, un tubo de acero o una chapa de acero. Cuando el material de acero es un tubo de acero para pozos de petróleo, se prefiere que su grosor de pared sea de 9 a 60 mm. La presente invención es adecuada en particular para un tubo de acero para pozos de petróleo de pared gruesa. Más específicamente, incluso cuando el material de acero de acuerdo con la presente invención es un tubo de acero para pozos de petróleo de pared gruesa con un grosor de 15 mm o más, o de 20 mm o más, el material de acero ejerce una resistencia alta y una resistencia al SSC excelente.

[Resistencia del material de acero]

Un límite elástico del material de acero de la presente invención es 862 MPa o más. El límite elástico utilizado en el presente documento se refiere a un punto elástico inferior (MPa). En resumen, el límite elástico del material de acero de la presente realización es de grado 125 ksi. Incluso con una resistencia tan alta, el material de acero de la presente realización tiene una excelente resistencia al SSC al incluir la composición química y la microestructura descritas anteriormente.

## [Método de producción]

Como ejemplo de un método para producir el material de acero descrito anteriormente, se describirá un método para producir un tubo de acero para pozos de petróleo. El método para producir un tubo de acero para pozos de petróleo incluye un proceso de preparación de un material de partida (proceso de preparación), un proceso de someter el material de partida a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca (proceso de trabajo en caliente), y un proceso de someter la carcasa hueca a temple y revenido para producir un tubo de acero de pozo de petróleo (proceso de temple y proceso de revenido). A continuación se describirá cada uno de los procesos en detalle.

## [Proceso de preparación]

Se produce un acero fundido que tiene la composición química descrita anteriormente y satisface la Fórmula (1) y la Fórmula (2). El acero fundido se usa para producir el material de partida. Específicamente, el acero fundido se usa para fabricar una pieza moldeada (un planchón, una impresión o una palanquilla) mediante un proceso de colada continua. El acero fundido puede usarse para producir un lingote mediante un proceso de fabricación de lingotes. El planchón, la impresión o el lingote pueden someterse a palanqueo para producir una palanquilla según sea necesario. A través de los procesos, se produce el material de partida (el planchón, impresión o palanquilla).

## [Proceso de trabajo en caliente]

El material de partida preparado se somete a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca. En primer lugar, la palanquilla se calienta en un horno de recalentamiento. La palanquilla extraída del horno de recalentamiento se somete a trabajo en caliente para producir una carcasa hueca (tubo de acero sin soldadura). Por ejemplo, el proceso de Mannesmann se realiza como el trabajo en caliente para producir la carcasa hueca. En este caso, se usa una máquina de perforación para someter una palanquilla redonda a una perforación-laminación. La palanquilla redonda sometida a la perforación-laminación se somete además a laminación en caliente mediante un molino de mandriles, un reductor, un molino de dimensionamiento o similar, para producir la carcasa hueca.

La carcasa hueca puede producirse a partir de la palanquilla mediante otros procesos de trabajo en caliente. Por ejemplo, en el caso de un tubo de acero para pozos de petróleo de pared gruesa y longitud corta, tal como un acoplamiento, la carcasa hueca puede producirse mediante forja. A través de los procesos anteriores, se produce la carcasa hueca, que tiene un grosor de pared de 9 a 60 mm.

La carcasa hueca producida mediante el trabajo en caliente puede enfriarse por aire (según se lamina). El tubo de acero producido mediante el trabajo en caliente puede someterse, en lugar del enfriamiento a la temperatura normal, a temple directo después de la laminación en caliente o a temple después de la laminación en caliente y posterior calentamiento suplementario (recalentamiento). Sin embargo, cuando se realiza el temple directo o el temple después del calentamiento suplementario, es más preferible detener el enfriamiento a la mitad del temple o realizar un enfriamiento suave, con el fin de prevenir el agrietamiento por temple.

Cuando se realiza el temple directo después de la laminación en caliente o el temple después de la laminación en caliente y el posterior calentamiento suplementario, es preferible realizar un tratamiento de recocido de alivio de tensiones (tratamiento de SR, por sus siglas en inglés) entre el temple y el tratamiento térmico del proceso siguiente, con el fin de eliminar las tensiones residuales. A continuación se describe el proceso de temple en detalle.

## [Proceso de temple]

La carcasa hueca sometida al trabajo en caliente se somete a temple. Mediante el establecimiento de las condiciones de temple, el diámetro de grano y previo se ajusta a menos de 5  $\mu\text{m}$  y el diámetro de bloque se ajusta a menos de 2  $\mu\text{m}$ . El temple se realiza usando, por ejemplo, horno de inducción de alta frecuencia. En caso de usar el horno de inducción de alta frecuencia, se controla la tasa de calentamiento para alcanzar una temperatura final y la temperatura final. Una temperatura de inicio de calentamiento preferida es la temperatura ambiente. En este caso, se facilita adicionalmente el refinado del grano. Se prefiere una tasa de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C/s}$  o más, y se prefiere una temperatura final de 850 a 920  $^{\circ}\text{C}$ . Cuando la temperatura final es de 1000  $^{\circ}\text{C}$  o menos, es posible inhibir el engrosamiento del diámetro de grano y previo. A la temperatura final, la carcasa hueca se retiene preferentemente durante 5 y 180 segundos. Cuando el tiempo de retención es de 180 segundos o menos, es posible inhibir el engrosamiento del diámetro de grano y previo. Cuando se satisfacen las demás condiciones y la tasa de calentamiento es de 10  $^{\circ}\text{C/s}$  o más, es posible reducir el diámetro de grano y previo a menos de 5  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, el enfriamiento forzado a una tasa de enfriamiento de 5  $^{\circ}\text{C/s}$  o más se inicia antes de que la temperatura de una posición en la que la tasa de enfriamiento es la más baja de las posiciones en la dirección del grosor de pared descienda hasta un punto de Ar<sub>3</sub> o inferior. En este caso, el límite elástico puede potenciarse adicionalmente más fácilmente.

Preferentemente, la tasa de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  se establece en 5  $^{\circ}\text{C/s}$  o más. Como resultado, es posible

reducir el diámetro de bloque a menos de 2  $\mu\text{m}$ . En un caso con contenido de Co, cuando la tasa de calentamiento en el temple anterior es de 10  $^{\circ}\text{C/s}$  más, el diámetro de grano y previo puede ajustarse a menos de 5  $\mu\text{m}$ , pero cuando la tasa de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  es inferior a 5  $^{\circ}\text{C/s}$ , el diámetro de bloque se vuelve de 2  $\mu\text{m}$  o más. Se prefiere un límite inferior de la tasa de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  de 10  $^{\circ}\text{C/s}$ .

5 La tasa de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  puede establecerse en 5  $^{\circ}\text{C/s}$  o más, por ejemplo, realizando una refrigeración por pulverización con una densidad de agua de pulverización establecida en 0,15  $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{m}^2$  o más.

10 El tratamiento de temple puede realizarse una pluralidad de veces. En caso de realizar el tratamiento de temple una pluralidad de veces, es preferible realizar el tratamiento de SR entre un tratamiento de temple y un tratamiento de temple de la siguiente fase, con el fin de eliminar las tensiones residuales generadas por el tratamiento de temple. A través del tratamiento de SR, es posible evitar la aparición de agrietamiento estacional después del temple. En caso de realizar un tratamiento de SR, se prefiere una temperatura de tratamiento de 600  $^{\circ}\text{C}$  o menos. En este caso, puede inhibirse el engrosamiento de la austenita.

15 En un caso en el que el tratamiento de temple se realiza una pluralidad de veces, la velocidad de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  puede establecerse en 5  $^{\circ}\text{C/s}$  o más sólo en el último temple. Como resultado, es posible reducir el diámetro de bloque a menos de 2  $\mu\text{m}$ .

20 El temple puede realizarse usando un horno de gas. Cuando el temple se realiza usando un horno de gas, se prefiere una tasa de calentamiento de 1  $^{\circ}\text{C/s}$  o más, y se prefiere una temperatura final de 850  $^{\circ}\text{C}$  a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . A la temperatura final, la carcasa hueca se retiene preferentemente durante 10 minutos o más. Cuando el temple se realiza usando un horno de gas, es necesario realizar el tratamiento de temple una pluralidad de veces para reducir el diámetro de grano y previo a menos de 5  $\mu\text{m}$ . También en este caso, en caso de que el tratamiento se realice una pluralidad de veces, la velocidad de enfriamiento para 500 a 200  $^{\circ}\text{C}$  puede establecerse en 5  $^{\circ}\text{C/s}$  o más sólo en el último temple. Como resultado, es posible reducir el diámetro de bloque a menos de 2  $\mu\text{m}$ .

[Proceso de revenido]

30 El tratamiento de revenido se realiza después del tratamiento de temple. Mediante el tratamiento de revenido, el límite elástico del material de acero se ajusta entre 862 y 965 MPa. Un límite inferior preferible de la temperatura de revenido es de 650  $^{\circ}\text{C}$ . Un límite superior preferible de la temperatura de revenido es de 730  $^{\circ}\text{C}$ . Un tiempo de retención preferible a la temperatura de revenido es de 5 a 180 minutos.

35 En el método de producción descrito anteriormente, se describe un método para producir un tubo de acero como ejemplo. Sin embargo, cuando el material de acero de acuerdo con la presente invención puede ser una chapa de acero o tener otra forma, un método para producir la chapa de acero incluye de forma similar el proceso de preparación, el proceso de trabajo en caliente, el proceso de temple y el proceso de revenido.

#### 40 Ejemplos

Se produjeron aceros fundidos que pesaban cada uno 180 kg y que contenían las composiciones químicas que se muestran en la Tabla 4 y la Tabla 5.

45 [Tabla 4]

TABLA 4

| ACERO | COMPOSICIÓN QUÍMICA (LA UNIDAD ES % en masa, SIENDO EL RESTO Fe E IMPUREZAS) |      |      |       |       |       |        |      |      |      |       |       |      |      |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|
|       | C                                                                            | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | N      | Cr   | Mo   | Co   | Ti    | Nb    | Cu   | Ni   |
| A     | 0,26                                                                         | 0,25 | 0,44 | 0,020 | 0,003 | 0,030 | 0,0040 | 1,25 | 0,95 | 0,40 | 0,013 | 0,016 | 0,01 | 0,02 |
| B     | 0,31                                                                         | 0,31 | 0,55 | 0,009 | 0,002 | 0,033 | 0,0035 | 0,70 | 0,95 | 0,25 | 0,014 | 0,011 | 0,03 | 0,02 |
| C     | 0,27                                                                         | 0,30 | 0,75 | 0,006 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 1,45 | 0,95 | 1,10 | 0,014 | 0,011 | 0,02 | 0,01 |
| D     | 0,27                                                                         | 0,30 | 0,37 | 0,008 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 1,00 | 0,75 | 0,35 | 0,014 | 0,011 | 0,02 | 0,01 |
| E     | 0,27                                                                         | 0,28 | 0,43 | 0,006 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,80 | 0,71 | 0,25 | 0,008 | 0,020 | 0,02 | 0,03 |
| F     | 0,27                                                                         | 0,30 | 0,36 | 0,005 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 1,00 | 0,75 | 0,35 | 0,014 | 0,025 | 0,02 | 0,01 |
| G     | 0,23                                                                         | 0,31 | 0,65 | 0,006 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,63 | 0,87 | 0,35 | 0,014 | 0,022 | 0,35 | 0,45 |
| H     | 0,35                                                                         | 0,31 | 0,32 | 0,006 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,63 | 1,23 | 0,65 | 0,014 | 0,025 | 0,02 | 0,05 |

(continuación)

| ACERO | COMPOSICIÓN QUÍMICA (LA UNIDAD ES % en masa, SIENDO EL RESTO Fe E IMPUREZAS) |      |      |       |       |       |        |      |      |      |       |       |      |      |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|
|       | C                                                                            | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | N      | Cr   | Mo   | Co   | Ti    | Nb    | Cu   | Ni   |
| I     | 0,35                                                                         | 0,30 | 0,33 | 0,010 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,63 | 0,90 | 0,05 | 0,010 | 0,025 | 0,03 | 0,02 |
| J     | 0,35                                                                         | 0,30 | 0,33 | 0,010 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,63 | 0,95 | 0,15 | 0,010 | 0,042 | 0,02 | 0,01 |
| K     | 0,27                                                                         | 0,28 | 0,29 | 0,013 | 0,001 | 0,035 | 0,0032 | 0,95 | 1,33 | 0,35 | 0,010 | 0,023 | 0,03 | 0,05 |
| L     | 0,26                                                                         | 0,25 | 0,44 | 0,020 | 0,003 | 0,030 | 0,0040 | 1,05 | 0,85 | -    | 0,013 | 0,023 | 0,02 | 0,01 |
| M     | 0,25                                                                         | 0,27 | 0,44 | 0,020 | 0,003 | 0,030 | 0,0030 | 0,95 | 1,50 | 0,03 | 0,009 | 0,023 | 0,02 | 0,01 |
| N     | 0,26                                                                         | 0,31 | 0,45 | 0,020 | 0,003 | 0,030 | 0,0030 | 0,25 | 0,50 | 1,30 | 0,011 | 0,025 | 0,02 | 0,01 |
| O     | 0,25                                                                         | 0,33 | 0,85 | 0,020 | 0,002 | 0,030 | 0,0030 | 1,15 | 0,55 | 0,25 | 0,009 | 0,023 | 0,02 | 0,02 |
| P     | 0,14                                                                         | 0,32 | 0,44 | 0,007 | 0,001 | 0,030 | 0,0040 | 1,25 | 0,85 | 0,45 | 0,013 | 0,023 | 0,02 | 0,06 |
| Q     | 0,27                                                                         | 0,34 | 0,45 | 0,009 | 0,001 | 0,033 | 0,0035 | 0,67 | 0,75 | 0,35 | 0,050 | 0,035 | 0,02 | 0,03 |
| R     | 0,28                                                                         | 0,34 | 0,45 | 0,009 | 0,001 | 0,033 | 0,0035 | 1,00 | 0,68 | 0,25 | 0,012 | 0,002 | 0,02 | 0,03 |
| S     | 0,27                                                                         | 0,34 | 0,45 | 0,011 | 0,001 | 0,032 | 0,0035 | 1,00 | 0,53 | 0,21 | 0,012 | 0,030 | 0,03 | 0,03 |

[Tabla 5]

5

TABLA 5

| ACERO | COMPOSICIÓN QUÍMICA (LA UNIDAD ES % en masa, SIENDO EL RESTO Fe E IMPUREZAS) |        |      |        |        |        | B EFICAZ | F1   | F2   |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|--------|------|--------|--------|--------|----------|------|------|
|       | V                                                                            | B      | W    | Ca     | Mg     | REM    |          |      |      |
| A     | -                                                                            | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,71 | 1,14 |
| B     | 0,070                                                                        | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,71 | 1,12 |
| C     | 0,050                                                                        | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,70 | 1,37 |
| D     | 0,050                                                                        | 0,0008 | -    | -      | -      | -      | 0,0015   | 0,89 | 1,24 |
| E     | 0,110                                                                        | 0,0012 | -    | 0,0015 | -      | -      | 0,0005   | 0,88 | 1,09 |
| F     | 0,050                                                                        | 0,0010 | -    | 0,0012 | 0,0010 | -      | 0,0017   | 0,88 | 1,25 |
| G     | 0,090                                                                        | 0,0013 | -    | 0,0010 | -      | -      | 0,0020   | 0,90 | 1,01 |
| H     | 0,090                                                                        | 0,0007 | -    | 0,0010 | -      | -      | 0,0014   | 0,94 | 2,66 |
| I     | 0,090                                                                        | 0,0012 | 0,25 | -      | -      | -      | 0,0010   | 0,97 | 1,30 |
| J     | 0,040                                                                        | -      | 0,33 | 0,0013 | -      | -      | 0,0000   | 0,71 | 1,51 |
| K     | 0,090                                                                        | 0,0012 | -    | -      | -      | 0,0020 | 0,0010   | 0,99 | 1,75 |
| L     | 0,050                                                                        | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,73 | 0,69 |
| M     | 0,080                                                                        | 0,0012 | -    | -      | -      | -      | 0,0009   | 1,08 | 1,03 |
| N     | 0,090                                                                        | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,29 | 3,24 |
| O     | 0,080                                                                        | -      | -    | -      | -      | -      | 0,0000   | 0,71 | 0,55 |
| P     | 0,050                                                                        | 0,0013 | -    | -      | -      | -      | 0,0012   | 0,82 | 1,02 |
| Q     | 0,090                                                                        | 0,0013 | -    | 0,0015 | -      | -      | 0,0101   | 0,84 | 1,29 |
| R     | 0,090                                                                        | 0,0013 | -    | 0,0015 | -      | -      | 0,0013   | 0,92 | 0,97 |
| S     | 0,090                                                                        | 0,0013 | -    | -      | -      | -      | 0,0013   | 0,89 | 0,84 |

Usando los aceros fundidos, se produjeron lingotes. Con referencia a la Tabla 6, en cuanto al Ensayo Número 1 al Ensayo Número 20, y el Ensayo Número 26 al Ensayo Número 28, sus lingotes se sometieron a laminación en caliente

## ES 2 991 829 T3

para producir chapas de acero que tenían un grosor de 15 mm cada una. En cuanto al Ensayo Número 20, sus condiciones de temple son las mismas para tres temple.

[Tabla 6]

TABLA 6

| NÚMERO DE ENSAYO | ACERO | TEMPERATURA DE ACABADO DE LAMINACIÓN EN CALIENTE (°C) | MEDIO DE CALENTAMIENTO DE TEMPLE  | TASA DE CALENTAMIENTO DE TEMPLE (°C/s) | TEMPERATURA DE TEMPLE (°C) | TASA DE ENFRIAMIENTO (°C/s) DE 500 A 200 °C | DIÁMETRO DE GRANO y PREVIO (µm) | TEMPERATURA DE REVENIDO (°C) | DIÁMETRO DE BLOQUE (µm) |
|------------------|-------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1                | A     | 1000                                                  | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 10                                     | 880                        | 7                                           | 3,6                             | 695                          | 1,7                     |
| 2                | B     | 950                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 15                                     | 890                        | 8                                           | 3,3                             | 700                          | 1,5                     |
| 3                | C     | 950                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 910                        | 10                                          | 3,4                             | 710                          | 1,5                     |
| 4                | D     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,4                             | 710                          | 1,3                     |
| 5                | E     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 15                                     | 900                        | 10                                          | 3,5                             | 715                          | 1,6                     |
| 6                | F     | 1000                                                  | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 15                                     | 800                        | 10                                          | 4,1                             | 710                          | 1,8                     |
| 7                | G     | 880                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,3                             | 700                          | 1,6                     |
| 8                | H     | 880                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,1                             | 700                          | 1,5                     |
| 9                | I     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,5                             | 700                          | 1,8                     |
| 10               | J     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,1                             | 700                          | 1,2                     |
| 11               | K     | 1000                                                  | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 15                                     | 900                        | 10                                          | 4,2                             | 700                          | 1,8                     |
| 12               | L     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,6                             | 700                          | 1,7                     |
| 13               | M     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,8                             | 700                          | 1,8                     |
| 14               | N     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,6                             | 680                          | 1,6                     |
| 15               | O     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,6                             | 680                          | 1,6                     |
| 16               | P     | 900                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 4,2                             | 660                          | 1,8                     |
| 17               | Q     | 880                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 3,3                             | 700                          | 1,6                     |
| 18               | R     | 880                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN       | 50                                     | 900                        | 10                                          | 7,3                             | 700                          | 3,8                     |
| 19               | A     | 900                                                   | TEMPLE RÁPIDO EN HORNO DE GAS     | 1                                      | 880                        | 10                                          | 10,0                            | 700                          | 4,2                     |
| 20               | A     | 900                                                   | TEMPLE TRES VECES EN HORNO DE GAS | 1                                      | 880                        | 10                                          | 4,7                             | 700                          | 1,9                     |

(continuación)

| NÚMERO DE ENSAYO | ACERO | TEMPERATURA DE ACABADO DE LAMINACIÓN EN CALIENTE (°C) | MEDIO DE CALENTAMIENTO DE TEMPLE | TASA DE CALENTAMIENTO DE TEMPLE (°C/s) | TEMPERATURA DE TEMPLE (°C) | TASA DE ENFRIAMIENTO (°C/s) DE 500 A 200 °C | DIÁMETRO DE GRANO Y PREVIO (µm) | TEMPERATURA DE REVENIDO (°C) | DIÁMETRO DE BLOQUE (µm) |
|------------------|-------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 21               | B     | 650                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,6                             | 700                          | 0,9                     |
| 22               | C     | 700                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,3                             | 700                          | 0,8                     |
| 23               | D     | 600                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,4                             | 700                          | 0,8                     |
| 24               | E     | 600                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,4                             | 700                          | 0,8                     |
| 25               | F     | 600                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,5                             | 700                          | 0,8                     |
| 26               | S     | 600                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 50                                     | 900                        | 10                                          | 2,6                             | 700                          | 1,2                     |
| 27               | A     | 650                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 10                                     | 900                        | 2                                           | 4,1                             | 700                          | 2,2                     |
| 28               | L     | 650                                                   | CALENTAMIENTO POR INDUCCIÓN      | 10                                     | 900                        | 2                                           | 4,2                             | 700                          | 1,6                     |

Las chapas de acero sometidas a la laminación en caliente se sometieron a un enfriamiento que permitió bajar la temperatura de las chapas de acero a la temperatura normal. Cada una de las chapas de acero se recalentó en las condiciones de temple que se muestran en la Tabla 6 y, después, se templaron a las tasas de enfriamiento para 500 a 200 °C que se muestran en la Tabla 6.

5 Cuando el calentamiento de temple se realizó en un horno de inducción de alta frecuencia, el tiempo de retención a la temperatura final fue de 5 segundos. Cuando el calentamiento de temple se realizó mediante calentamiento atmosférico en un horno de gas, el tiempo de retención a la temperatura final fue de 10 minutos.

10 Después del temple, cada chapa de acero se sometió al tratamiento de revenido a las temperaturas de revenido que se muestran en la Tabla 6. Las temperaturas de revenido se ajustaron para que las chapas de acero tuvieran un grado 125 ksi de la norma API. Para todas las chapas de acero, el tiempo de retención a las temperaturas de revenido se estableció en 60 minutos. A través de los procesos de producción anteriores, se produjo cada chapa de acero.

15 Para el Ensayo Número 21 al Ensayo Número 25, el temple y el revenido se realizaron dos veces cada uno. Específicamente, los lingotes se acabaron mediante laminación a 1000 °C para tener un grosor de 35 mm, se sometieron a un primer temple mediante enfriamiento con agua y se revinieron a las mismas temperaturas que las respectivas temperaturas de acabado de laminación en caliente en el siguiente proceso (que se muestra en la Tabla 6). Además, la laminación en caliente se realizó a las temperaturas de acabado de laminación en caliente que se muestran en la Tabla 6 para producir chapas de acero de 15 mm de grosor. A través de la laminación en caliente, se refinaron sus estructuras. Los procesos posteriores, es decir, un segundo proceso de temple y el proceso posterior, se realizan como con el Ensayo Número 1 al Ensayo Número 20 y el Ensayo Número 26 al Ensayo Número 28.

[Ensayo de evaluación]

25 [Ensayo de diámetro de grano y previo]

De una porción central del grosor de pared de un producto de chapa como se ha templado finalmente, se tomó una probeta y se midió el diámetro de grano promedio de los granos y previos mediante el método descrito anteriormente.

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

A partir de un centro de grosor de chapa de cada chapa de acero sometida al temple y al revenido descritos anteriormente, se fabricó una probeta de tracción de barra redonda con un diámetro de 6,35 mm y una longitud de porción paralela de 35 mm. La dirección del eje de cada probeta de tracción era la misma que la dirección de laminación de la chapa de acero. Cada probeta de barra redonda se usó para realizar un ensayo de tracción a temperatura normal (25 °C) en la atmósfera, y se obtuvieron los límites elásticos (YS, por sus siglas en inglés) (MPa) y las resistencias a la tracción (TS, por sus siglas en inglés) en las posiciones. En el presente ejemplo, los puntos elásticos inferiores obtenidos mediante el ensayo de tracción se definieron como límites elásticos (YS) de los respectivos Números de Ensayo.

[Ensayo de determinación de microestructura]

45 Cada chapa de acero sometida al temple y revenido finales descritos anteriormente se sometió al ensayo de dureza Rockwell (HRC) conforme a la norma JIS Z2245(2011). Específicamente, se determinó la dureza Rockwell (HRC) en tres puntos cualesquiera en cada una de entre una posición de 2,0 mm de profundidad desde una superficie superior de la chapa de acero, una posición de profundidad de 2,0 mm desde una superficie inferior de la chapa de acero y una posición central en la dirección del grosor de la chapa de acero. En cuanto a todos los Números de Ensayo excepto el Ensayo Número 14, la diferencia  $\Delta HRC$  entre un valor máximo y un valor mínimo de la dureza Rockwell en los nueve puntos fue inferior a 2,0. En consecuencia, en la microestructura de la presente realización, se considera que la relación en volumen de martensita revenida y bainita revenida era del 90 % o más en total incluso en la posición de HRCmín.

[Ensayo de medición del diámetro de bloque]

55 De una porción central de grosor de chapa de cada chapa de acero sometida al tratamiento de temple y al tratamiento de revenido descritos anteriormente, se tomó una probeta y se midió el diámetro de bloque promedio mediante el método descrito anteriormente.

60 [Ensayo de DCB]

Se realizó el ensayo de DCB conforme al método D de la norma NACE TM0177-96 en cada chapa de acero para evaluar su resistencia al SSC. Específicamente, de una porción central de grosor de cada chapa de acero, se tomaron tres probetas de DCB ilustradas en la FIG. 2A. Las probetas DCB se tomaron de manera que sus direcciones longitudinales fueran paralelas a sus direcciones de laminación. A partir de cada chapa de acero, además, se fabricó una cuña ilustrada en la FIG. 2B. La cuña tenía un grosor  $t$  de 2,92 mm.

La cuña se insertó entre los brazos de una probeta de DCB. Posteriormente, la probeta de DCB en la que se insertó la cuña se introdujo en un autoclave. En el autoclave, una solución que incluía una solución salina desgasificada al 5 %, ácido acético y acetato de sodio mezclados entre sí y ajustados a un pH de 3,5 se inyectó de manera que quedase una porción de gas en el autoclave. Después, se cargó un gas de sulfuro de hidrógeno a 1,01 MPa (10 atm) a presión en el autoclave y se agitó una fase líquida para saturar el gas de sulfuro de hidrógeno a alta presión en la solución.

El autoclave sometido a los procesos anteriores se cerró herméticamente y se mantuvo a 25 °C durante 336 horas mientras se agitaba la solución. Posteriormente, el autoclave se descomprimió y la probeta de DCB se extrajo.

Se insertan clavijas en los orificios formados en los extremos de los brazos de la probeta de DCB extraída y se abre una porción con muescas mediante una máquina de ensayo de tracción para medir una tensión P de apertura de cuña. Además, la muesca de la probeta de DCB se abrió en nitrógeno líquido y se midió la longitud de propagación a de la grieta mientras la probeta de DCB se sumergía. La longitud de propagación a de la grieta se midió mediante comprobación visual usando un calibre de vernier. Basándose en la tensión P de apertura de cuña obtenida y de la longitud de propagación a de la grieta, se determinó un valor de tenacidad a la fractura  $K_{I\text{SSC}}$  (MPa√m) usando la Fórmula (4).

[Expresión 1]

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

En la Fórmula (4), h indica una altura (mm) de cada brazo de la probeta de DCB, B indica un grosor (mm) de la probeta de DCB y  $B_n$  indica un grosor de la banda (mm) de la probeta de DCB. Estos se definen en el Método D TM0177-96 de NACE.

Para cada Número de Ensayo, se determinaron los valores de tenacidad a la fractura  $K_{I\text{SSC}}$  (MPa√m) de tres probetas de DCB. Para cada chapa de acero, se definió un promedio de los valores de tenacidad a la fractura de las tres probetas de DCB como valor de tenacidad a la fractura  $K_{I\text{SSC}}$  (MPa√m) de cada chapa de acero. Los valores de tenacidad a la fractura  $K_{I\text{SSC}}$  resultantes se muestran en la Tabla 7. Cuando el valor de tenacidad a la fractura  $K_{I\text{SSC}}$  definido anteriormente fue de 35 MPa√m o más, se determinó que la chapa de acero tenía una buena resistencia al SSC. Obsérvese que el espacio entre los brazos entre los que se inserta una cuña antes de la inmersión en un baño de ensayo influye en el valor de  $K_{I\text{SSC}}$ . Por lo tanto, el espacio entre los brazos se midió realmente con un micrómetro y se confirmó que el espacio estaba dentro de la norma API.

[Tabla 7]

TABLA 7

| NÚMERO DE ENSAYO | ACERO | YS (MPa) | TS (MPa) | $K_{I\text{SSC}}$ (MPa√m) |      |      |                |
|------------------|-------|----------|----------|---------------------------|------|------|----------------|
|                  |       |          |          | 1                         | 2    | 3    | VALOR PROMEDIO |
| 1                | A     | 910      | 958      | 35,0                      | 35,5 | 36,0 | 35,5           |
| 2                | B     | 922      | 971      | 36,6                      | 36,8 | 36,0 | 36,5           |
| 3                | C     | 920      | 948      | 38,0                      | 36,5 | 37,3 | 37,3           |
| 4                | D     | 918      | 946      | 38,0                      | 38,0 | 38,0 | 38,0           |
| 5                | E     | 908      | 936      | 38,7                      | 38,5 | 38,8 | 38,7           |
| 6                | F     | 905      | 953      | 36,5                      | 36,0 | 36,7 | 36,4           |
| 7                | G     | 910      | 944      | 35,7                      | 36,1 | 35,5 | 35,8           |
| 8                | H     | 912      | 960      | 37,7                      | 38,7 | 38,7 | 38,4           |

(continuación)

| NÚMERO DE ENSAYO | ACERO | YS (MPa) | TS (MPa) | K <sub>ISSC</sub> (MPa√m) |      |      |                |
|------------------|-------|----------|----------|---------------------------|------|------|----------------|
|                  |       |          |          | 1                         | 2    | 3    | VALOR PROMEDIO |
| 9                | I     | 905      | 933      | 36,7                      | 36,5 | 36,0 | 36,4           |
| 10               | J     | 925      | 944      | 37,5                      | 37,0 | 37,5 | 37,3           |
| 11               | K     | 910      | 958      | 35,6                      | 36,5 | 36,0 | 36,0           |
| 12               | L     | 920      | 968      | 33,5                      | 33,0 | 32,5 | 33,0           |
| 13               | M     | 911      | 959      | 28,5                      | 27,8 | 28,8 | 28,4           |
| 14               | N     | 923      | 1026     | 27,3                      | 28,6 | 27,3 | 27,7           |
| 15               | O     | 908      | 956      | 29,5                      | 30,5 | 29,5 | 29,8           |
| 16               | P     | 915      | 945      | 27,5                      | 27,0 | 26,5 | 27,0           |
| 17               | Q     | 910      | 937      | 27,5                      | 35,6 | 36,1 | 33,1           |
| 18               | R     | 922      | 990      | 24,7                      | 25,6 | 24,3 | 24,9           |
| 19               | A     | 910      | 989      | 25,4                      | 25,6 | 26,5 | 25,8           |
| 20               | A     | 905      | 943      | 35,5                      | 35,0 | 36,5 | 35,7           |
| 21               | B     | 935      | 955      | 37,7                      | 37,2 | 36,7 | 37,2           |
| 22               | C     | 940      | 960      | 37,3                      | 36,5 | 37,2 | 37,0           |
| 23               | D     | 945      | 966      | 37,8                      | 37,5 | 36,8 | 37,4           |
| 24               | E     | 943      | 962      | 37,0                      | 36,5 | 37,8 | 37,1           |
| 25               | F     | 940      | 958      | 37,5                      | 36,5 | 37,0 | 37,0           |
| 26               | S     | 935      | 966      | 29,1                      | 28,7 | 27,9 | 28,6           |
| 27               | A     | 929      | 986      | 27,4                      | 28,2 | 27,5 | 27,7           |
| 28               | L     | 915      | 975      | 25,7                      | 25,6 | 26,8 | 26,0           |

[Resultados de los ensayos]

5 Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 6 y la Tabla 7.

10 En cuanto al Ensayo Número 1 al Ensayo Número 11, y el Ensayo Número 20, las composiciones químicas de sus chapas de acero eran adecuadas y satisfacían la Fórmula (1) y la Fórmula (2). Además, puesto que sus  $\Delta HRC$  eran inferiores a 2,0, sus evaluaciones de microestructura fueron buenas, y un total del 90 % en volumen o más de cada una de sus microestructuras consistía en martensita revenida y bainita revenida. Además, sus diámetros de grano y previos fueron inferiores a 5  $\mu m$ . Además, puesto que sus tasas de enfriamiento para 500 a 200 °C en el temple fueron de 5 °C/s o más, sus diámetros de bloque fueron inferiores a 2  $\mu m$ . Como resultado, los valores de  $K_{ISSC}$  del Ensayo Número 1 al Ensayo Número 11, y el Ensayo Número 20 fueron de 35 MPa√m o más, presentando una excelente resistencia al SSC. Los límites elásticos del Ensayo Número 1 al Ensayo Número 11, y el Ensayo Número 20 fueron de 900 MPa o más, presentando límites elásticos altos.

20 En cuanto al Ensayo Número 21 al Ensayo Número 25, las composiciones químicas de sus chapas de acero eran adecuadas y satisfacían la Fórmula (1) y la Fórmula (2). Además, puesto que sus  $\Delta HRC$  eran inferiores a 2,0, sus evaluaciones de microestructura fueron buenas, y un total del 90 % en volumen o más de cada una de sus microestructuras consistía en martensita revenida y bainita revenida. Para las chapas de acero del Ensayo Número 21 al Ensayo Número 25, el temple y el revenido se realizaron dos veces cada uno, y se estableció una temperatura de acabado de la laminación en caliente (antes del temple) baja para refinar sus estructuras, de manera que sus diámetros de grano y previos pudieron afinarse a 3  $\mu m$  o menos. Además, puesto que sus tasas de enfriamiento para 500 a 200 °C en el temple fueron de 10 °C/s o más, sus diámetros de bloque se pudieron refinar extremadamente a 1  $\mu m$  o menos. Como resultado, sus valores de  $K_{ISSC}$  fueron de 35 MPa√m o más, mientras que sus límites elásticos fueron superiores a 930 MPa, presentando una excelente resistencia al SSC.

25 En cambio, en cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 12, no contenía Co y su F2 fue inferior al límite inferior de la Fórmula (2). Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa√m, lo que indica una resistencia al SSC

deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 13, su contenido en Co era bajo. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 14, su F1 cayó por debajo del límite inferior de la Fórmula (1). Por lo tanto, su templabilidad se deterioró, la evaluación de su microestructura no fue buena porque su  $\Delta HRC$  fue de 2,0 o más, y la relación en volumen entre martensita revenida y bainita revenida de su microestructura fue inferior al 90 % en total. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente. Se considera que la razón del bajo valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  se debe a su microestructura, que era una estructura no uniforme que incluía martensita revenida y bainita revenida, así como austenita retenida.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 15, su Mn superó su límite superior y su F2 cayó por debajo del límite inferior de la Fórmula (2). Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente. Se considera que la razón de la resistencia al SSC deficiente se debe a la relación entre su contenido en elementos potenciadores de la resistencia al SSC (C, Mo, Co) y su contenido de Mn y Cr, que era demasiado baja.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 16, su contenido de C era demasiado bajo. Por lo tanto, para obtener la resistencia deseada, el revenido se realizó a baja temperatura. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 17, su contenido de Ti era demasiado alto. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente. Se considera que esto se debe a la presencia de TiN grueso en la microestructura del acero.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 18, su contenido en Nb era demasiado bajo y su F2 cayó por debajo del límite inferior de la Fórmula (2). Por lo tanto, sus granos y previos llegaron a ser de 5  $\mu m$  o más en el temple y su diámetro de bloque después del revenido fue de 2  $\mu m$  o más. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 19, la composición química de su acero era adecuada y satisfacía la Fórmula (1) y la Fórmula (2), pero el tratamiento de temple no se realizó correctamente. Por lo tanto, su diámetro de grano y previo llegó a ser de 5  $\mu m$  o más en el temple y su diámetro de bloque después del revenido fue de 2  $\mu m$  o más. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 26, el tratamiento de temple se realizó correctamente, pero la composición química de su acero no satisfacía la Fórmula (2). Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 27, la composición química de su acero era adecuada y satisfacía la Fórmula (1) y la Fórmula (2), y su tasa de calentamiento en el temple fue de 10 °C/s o más, pero su tasa de enfriamiento para 500 a 200 °C en el temple fue inferior a 5 °C/s. Por lo tanto, aunque su diámetro de grano y previo fue inferior a 5  $\mu m$ , su diámetro en bloque después del revenido llegó a ser de 2  $\mu m$  o más. Como resultado, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

En cuanto a una chapa de acero del Ensayo Número 28, no contenía Co. Por lo tanto, aunque su tasa de enfriamiento para 500 a 200 °C en el temple fue inferior a 5 °C/s, su diámetro de bloque después del revenido llegó a ser inferior a 2  $\mu m$ . Sin embargo, puesto que no contenía Co, su valor de  $K_{ISSC}$  fue inferior a 35 MPa $\sqrt{m}$ , lo que indica una resistencia al SSC deficiente.

La realización de acuerdo con la presente invención se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la realización mencionada anteriormente es meramente un ejemplo para poner en práctica la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limita a la realización anteriormente mencionada y la realización anteriormente mencionada puede modificarse e implementarse según sea apropiado sin apartarse del alcance de la presente invención. El alcance de invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

#### Aplicabilidad industrial

El material de acero de acuerdo con la presente invención fue ampliamente aplicable a los materiales de acero utilizados en entornos ácidos, adecuadamente disponible como material de acero para pozos de petróleo utilizado en entornos de pozos de petróleo, más disponible adecuadamente para tubos de acero para pozos de petróleo para revestimiento, tuberías y similares.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de acero que comprende una composición química que consiste en, en % en masa:

- 5 C: del 0,15 al 0,45 %,  
Si: del 0,10 al 1,0 %,  
Mn: del 0,10 al 0,8 %,  
P: 0,050 % o menos,  
S: 0,010 % o menos,  
10 Al: del 0,01 al 0,1 %,  
N: 0,010 % o menos,  
Cr: del 0,1 al 2,5 %,  
Mo: del 0,35 al 3,0 %,  
Co: del 0,05 al 2,0 %,  
15 Ti: del 0,003 al 0,040 %,  
Nb: del 0,003 al 0,050 %,  
Cu: del 0,01 al 0,50 %,  
Ni: del 0,01 al 0,50 %,  
V: del 0 al 0,5 %,  
20 B: del 0 al 0,003 %,  
W: del 0 al 1,0 %,  
Ca: del 0 al 0,004 %,  
Mg: del 0 al 0,004 %, y  
metal de tierras raras: del 0 al 0,004 %, siendo el resto Fe e impurezas, y satisfaciendo las Fórmulas (1) y (2), en donde un diámetro de grano de austenita previo de una microestructura es inferior a 5 µm, medido de acuerdo con el método descrito en la descripción en un centro de un grosor del material de acero, un diámetro de bloque de la microestructura es inferior a 2 µm en un centro de un grosor del material de acero, en donde el diámetro de bloque se determina basándose en un mapa de orientación cristalina obtenido mediante una medición FESEM-EBSP realizada en campos visuales de 50 µm × 50 µm con pasos de 0,1 µm entre ellos, tomando un patrón Kikuchi de la medición de EBSP, identificando a partir del patrón de Kikuchi una orientación de αFe, determinando una figura de orientación cristalina basándose en la orientación de αFe, determinando a partir de la figura de orientación de los cristales zonas rodeadas por diferencias de orientación con cristales adyacentes de 15° o más, definiendo como un grano en un bloque una zona rodeada por diferencias de orientación de 15° o más, determinando para cada bloque un diámetro equivalente de círculo a partir de su área, y calculando un valor promedio de diámetros equivalentes de círculo en los campos visuales y determinando el promedio como el diámetro de bloque, y en donde un valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  es de 35 MPa√m o más, en donde el valor de tenacidad a la fractura  $K_{ISSC}$  se mide usando el método descrito en la descripción, la microestructura contiene un total del 90 % en volumen o más de martensita revenida y bainita revenida:

$$C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15 - Co/6 + \alpha \geq 0,70 \quad (1)$$

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

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

donde α en la Fórmula (1) es 0,250 cuando el B eficaz definido por la Fórmula (3), en % en masa, es del 0,0003 % o más, o cero cuando el B eficaz es inferior al 0,0003 %, y los símbolos de los elementos en la Fórmulas (1) a la Fórmula (3) han de sustituirse por el contenido de los elementos correspondientes en % en masa.

2. El material de acero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición química contiene V: del 0,015 al 0,5 %.

3. El material de acero de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición química contiene uno o más tipos de elemento seleccionados del grupo que consiste en:

B: del 0,0003 a 0,003 %; y  
W: del 0,05 al 1,0 %.

4. El material de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición química contiene uno o más tipos de elemento seleccionados del grupo que consiste en:

Ca: del 0,0003 a 0,004 %;  
Mg: del 0,0003 a 0,004 %; y  
metal de tierras raras: del 0,0003 al 0,004 %.

5. Un tubo de acero para pozos de petróleo o un tubo de acero para pozos de gas que tiene un grosor de pared de 15 mm o más y en donde el material de acero de acuerdo con la reivindicación 1-4 es el tubo.

FIG. 1

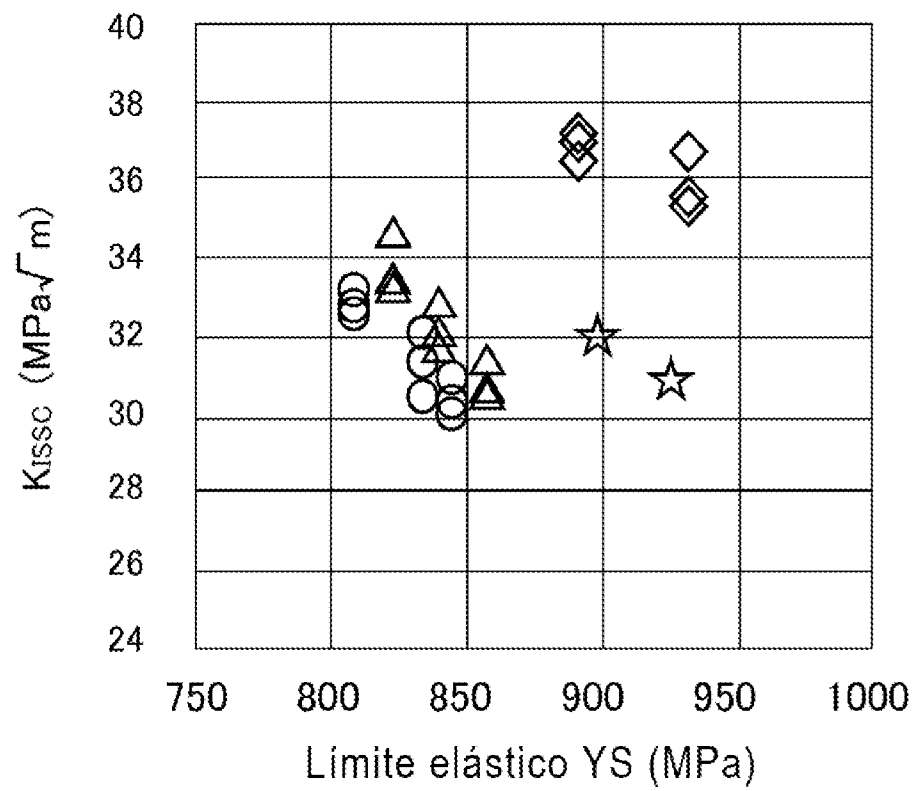


FIG. 2A

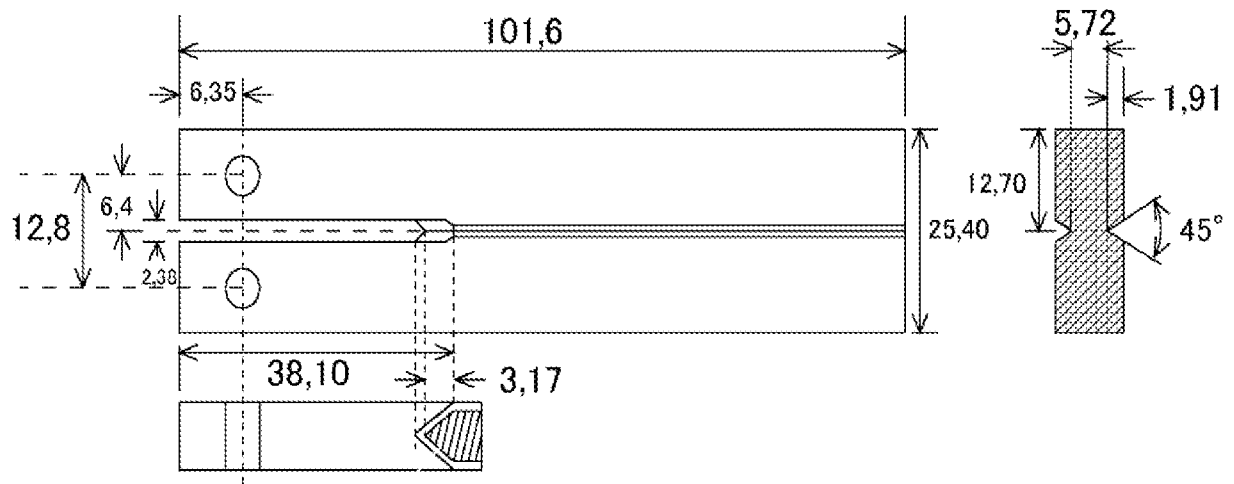


FIG. 2B

