CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-052388- -00004-0000
Fecha: 2014-05-14 15:25:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 222 213

Señor
Director de la División de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo
E. S. D.

Re.: Expediente No. **14 052388**
Solicitud de patente de Invención, para:
"MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN"
Solicitante: **TENARIS COILED TUBES, LLC**

PRESENTACION DOCUMENTOS DE PRIORIDAD

Yo, **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, obrando en mi calidad de apoderada de la sociedad solicitante del asunto citado en la referencia, atentamente me permito presentar los siguientes documentos:

- Copia certificada de ia solicitud de patente de Estados Unidos No. 61/783,701 del 14 de marzo de 2013 reivindicada como prioridad para la presente solicitud, junto con su respectiva traducción simple al Español.

- Copia certificada de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 14/190,886 del 26 de febrero de 2014 reivindicada como prioridad para la presente solicitud, junto con su respectiva traducción simple al Español.

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

En consecuencia, atentamente solicito a usted se anexen dichos documentos al expediente citado en la referencia, y se continúe con el trámite correspondiente a esta solicitud.

Señor Director,

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Bogotá
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 756 0770

Bogotá, D.C. 14 MAYO 2014
MCA/

P3324
MEMORIAL PRESENTACION DOCUMENTO DE PRIORIDAD

PA 1945625

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

March 27, 2014

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: ***14/190,886***
FILING DATE: ***February 26, 2014***

THE COUNTRY CODE AND NUMBER OF YOUR PRIORITY APPLICATION, TO BE USED FOR FILING ABROAD UNDER THE PARIS CONVENTION, IS ***US14/190,886***

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

T. WALLACE
Certifying Officer

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	18309911
Application Number:	14190886
International Application Number:	
Confirmation Number:	5984
Title of Invention:	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME
First Named Inventor/Applicant Name:	Martín Valdez
Customer Number:	20995
Filer:	Daniel J. Fischer/Daniela Lopez
Filer Authorized By:	Daniel J. Fischer
Attorney Docket Number:	TCT.004A
Receipt Date:	26-FEB-2014
Filing Date:	
Time Stamp:	16:41:36
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$1900
RAM confirmation Number	3333
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)

4

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

1	Application Data Sheet	ADS.pdf	351164 6812bd2d0f76b9bd1aec0fdf1599bba290cd12a2	no	8
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied ADS fillable form					
2	Drawings-only black and white line drawings	Drawings.pdf	6468165 f1ca7cb5cbdc844b5b9875034205c3c06f6c0753	no	16
Warnings:					
Information:					
3		Specification.pdf	2591448 d5172ad55a278f6efd600ab92a198fe0bdec09fd	yes	38

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	32
Claims	33	37
Abstract	38	38

Warnings:					
Information:					
4	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38048 e849304bc5fbc5e099b9ed07633120ca8c9b8ea8	no	2
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	9448825	

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME

INCORPORATION BY REFERENCE TO ANY PRIORITY APPLICATIONS

[0001] Any and all applications for which a foreign or domestic priority claim is identified in the Application Data Sheet as filed with the present application are hereby incorporated by reference under 37 CFR 1.57.

RELATED APPLICATION

[0002] This application is related to Applicant's co-pending application entitled COILED TUBE WITH VARYING MECHANICAL PROPERTIES FOR SUPERIOR PERFORMANCE AND METHODS TO PRODUCE THE SAME BY A CONTINUOUS HEAT TREATMENT, Serial No. 13/229517, filed September 9, 2011 and published as US 2012/0186686 A1 on July 26, 2012, the entirety of which is hereby incorporated by reference.

BACKGROUND

Description of the Related Art

[0003] In recent years the use of coiled tubing has been expanded to applications that require high pressure and extended reach operations. As a consequence, there is a need to produce coiled tubing with elevated tensile properties in order to withstand: i) axial loads on hanging or pooling long strings, and ii) elevated pressures applied during operation.

[0004] The standard production of coiled tubing uses as raw material, hot rolled strips with mechanical properties achieved through microstructural refinement during rolling. This refinement is obtained with the use of different microalloying additions (Ti, N, V) as well as appropriate selection of hot rolling processing conditions. The objective is to control material recrystalization and grain growth in order to achieve an ultra-fine microstructure. The material is limited in the use of solid solution alloying elements and precipitation hardening, since refinement is the only mechanism that allows for high strength and toughness, simultaneously.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0005] This raw material is specified to each supplier, and may require varying mechanical properties in the hot rolled steel in order to produce coiled tubes with varying mechanical properties as well. As the properties increase, the cost of production and hence the raw material cost also increases. It is known that the strip-to-strip welding process used during the assembly of the "long strip" that will be ERW formed/welded into the coiled tubing, deteriorates the joining area. Thereafter, the coiled tubing with increasing properties, tend to have a relatively lower performance on the area of the strip welds. This deterioration is caused by the fact that the welding processes destroys the refinement introduced during hot rolling, and there is no simple post weld heat treatment capable of regenerating both tensile and toughness properties. In general tensile is restored but toughness and its associated fatigue life are deteriorated in this zone. Current industrial route can produce high strength coiled tubing, only at elevated cost and with poor relative performance of strip welds joins with respect to pipe body.

[0006] One alternative for producing a coiled tubing is through a full body heat treatment. This treatment is applied to a material that has been formed into a pipe in the so called "green" state, because its properties are yet to be defined by the heat treatment conditions. In this case the main variables affecting the final product properties are the steel chemistry and the heat treatments conditions. Thereafter, by appropriately combining steel composition with welding material and heat treatment, the coiled tubing could be produced with uniform properties across the length eliminating the weak link of the strip-to-strip join that is critical on high strength conventional coiled tubing. This general concept has been described before but never applied successfully to the production of high strength coiled tubing (yield strength in the range from 80 to 140 ksi). The reason being that the heat treatment at elevated line speed (needed to achieve high productivity) will generally result in the need for complicated and extended facilities. This process could be simplified if the appropriated chemistry and heat treatment conditions are selected.

[0007] The selection of the chemistry that is compatible with an industrial heat treatment facility of reasonable dimensions requires of an understanding of the many variables that affect coiled tubing performance measured as: a) Axial Mechanical Properties, b) Uniformity of Microstructure and Properties, c) Toughness, d) Fatigue Resistance, e) Sour Resistance, among others.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

SUMMARY

[0008] Below is described chemistry designed to produce a heat treated coiled tubing which is mostly outside current limits for coiled tubing as set by API 5ST standard. (Max.C:0.16%, Max.Mn:1.2% (CT70-90) Max.Mn:1.65 (CT100-110), Max.P:0.02% (CT70-90) Max.P:0.025 (CT100-CT110), Max.S:0.005, Si.Max:0.5).

[0009] Embodiments of this disclosure are for a coiled steel tube and methods of producing the same. The tube in some embodiments can comprise a yield strength higher than about 80 Ksi. The composition of the tube can comprise 0.16-0.35 wt. % carbon, 0.30-2.00 wt. % manganese, 0.10-0.35 wt. % silicon, up to 0.005 wt. % sulfur, up to 0.018 wt. % phosphorus, the remainder being iron and inevitable impurities. The tube can also comprise a final microstructure comprising a mixture of tempered martensite and bainite, wherein the final microstructure of the coiled tube comprises more than 90 volume % tempered martensite, wherein the microstructure is homogenous in pipe body, ERW line and strip end-to-end joints.

[0010] Disclosed herein is a coiled steel tube formed from a plurality of welded strips, wherein the tube can include base metal regions, weld joints, and their heat affected zones, and can comprise a yield strength greater than about 80 ksi, a composition comprising iron and, 0.17-0.35 wt. % carbon, 0.30-2.00 wt. % manganese, 0.10-0.30 wt. % silicon, 0.010-0.040 wt. % aluminum, up to 0.010 wt. % sulfur, and up to 0.015 wt. % phosphorus, and a final microstructure comprising a mixture of tempered martensite and bainite, wherein the final microstructure of the coiled tube comprises more than 90 volume % tempered martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones, wherein the final microstructure across all base metal regions, weld joints, and heat affected zones is homogeneous, and wherein the final microstructure comprises a uniform distribution of fine carbides across the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

[0011] In some embodiments, the composition further comprises, up to 1.0 wt. % chromium, up to 0.5 wt. % molybdenum, up to 0.0030 wt. % boron, up to 0.030 wt. % titanium, up to 0.50 wt. % copper, up to 0.50 wt. % nickel, up to 0.1 wt. % niobium, up to 0.15 wt. % vanadium, up to 0.0050 wt. % oxygen, and up to 0.05 wt. % calcium.

[0012] In some embodiments, the composition can comprise 0.17 to 0.30 wt. % carbon, 0.30 to 1.60 wt. % manganese, 0.10 to 0.20 wt. % silicon, up to 0.7 wt. % chromium,

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

up to 0.5 wt. % molybdenum, 0.0005 to 0.0025 wt. % boron, 0.010 to 0.025 wt. % titanium, 0.25 to 0.35 wt. % copper, 0.20 to 0.35 wt. % nickel, up to 0.04 wt. % niobium, up to 0.10 wt. % vanadium, up to 0.0015 wt. % oxygen, up to 0.03 wt. % calcium, up to 0.003 wt. % sulfur; and up to 0.010 wt. % phosphorus.

[0013] In some embodiments, the tube can have a minimum yield strength of 125 ksi. In some embodiments, the tube can have a minimum yield strength of 140 ksi. In some embodiments, the tube can have a minimum yield strength of between 125 ksi and 140 ksi.

[0014] In some embodiments, the final microstructure can comprise at least 95 volume % tempered martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones. In some embodiments, the tube can have a final grain size of below 20 μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones. In some embodiments, the tube can have a final grain size of below 15 μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

[0015] In some embodiments, the weld joints can comprise bias welds. In some embodiments, the fatigue life at the bias welds can be at least about 80% of the base metal regions. In some embodiments, the a percent hardness of a weld joint, including its heat affected zone, can be 110% or less than a hardness of the base metal.

[0016] Also disclosed herein is a method of forming a coiled steel tube which can comprise providing strips having a composition comprising iron and 0.17-0.35 wt. % carbon, 0.30-2.00 wt. % manganese, 0.10-0.30 wt. % silicon, 0.010-0.040 wt. % aluminum, up to 0.010 wt. % sulfur, up to 0.015 wt. % phosphorus, and welding the strips together, forming a tube from the welded strips, wherein the tube comprises base metal regions, joint welds, and their heat affected zones, austenitizing the tube between 900-1000°C, quenching the tube to form a final as quenched microstructure of martensite and bainite, wherein the as quenched microstructure comprises at least 90% martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones, and tempering the quenched tube between 550-720°C, wherein tempering of the quenched tube results in a yield strength greater than about 80 ksi, wherein the microstructure across all base metal regions, weld joints, and the heat affected zones is homogeneous, and wherein the microstructure comprises a uniform distribution of fine carbides across the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0017] In some embodiments, the welding the strips can comprise bias welding. In some embodiments, the forming the tube can comprise forming a line joint. In some embodiments, the method can further comprise coiling the tempered tube on a spool. In some embodiments, the austenitizing can form a grain size below 20μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

[0018] In some embodiments, the composition can further comprise up to 1.0 wt. % chromium up to 0.5 wt. % molybdenum up to 0.0030 wt. % boron, up to 0.030 wt. % titanium, up to 0.50 wt. % copper, up to 0.50 wt. % nickel, up to 0.1 wt. % niobium, up to 0.15 wt. % vanadium, up to 0.0050 wt. % oxygen, and up to 0.05 wt. % calcium.

[0019] In some embodiments, the composition can comprise 0.17 to 0.30 wt. % carbon, 0.30 to 1.60 wt. % manganese, 0.10 to 0.20 wt. % silicon, up to 0.7 wt. % chromium, up to 0.5 wt. % molybdenum, 0.0005 to 0.0025 wt. % boron, 0.010 to 0.025 wt. % titanium, 0.25 to 0.35 wt. % copper, 0.20 to 0.35 wt. % nickel, up to 0.04 wt. % niobium, up to 0.10 wt. % vanadium, up to 0.00015 wt. % oxygen, up to 0.03 wt. % calcium, up to 0.003 wt. % sulfur, and up to 0.010 wt. % phosphorus.

[0020] In some embodiments, the tempered tube can have a yield strength greater than or equal to 125 ksi. In some embodiments, the tempered tube can have a minimum yield strength of 140 ksi. In some embodiments, the tempered tube can have a minimum yield strength between 125 and 140 ksi.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0021] Figures 1A-B illustrate CCT diagrams corresponding to STD2 (A) and STD3 (B) steels.

[0022] Figures 2A-B illustrate CCT diagrams corresponding to BTi_2 (A) and $CrMoBTi_3$ (B) steels.

[0023] Figure 3 illustrates a cooling rate at an internal pipe surface as a function of the wall thickness (WT) for a coiled tube quenched from the external with water sprays.

[0024] Figure 4 illustrates tensile properties of BTi_2 steel as a function of the maximum tempering temperature (Tmax). Peak-like tempering cycles were used in these Gleeble® simulations. (right) Tensile properties of the same steel as a function of the holding time at 720°C (isothermal tempering cycles).

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0025] Figures 5A-B illustrate non-tempered martensite appearing at the central segregation band close to the ERW line after the seam annealing (PWHT). FIGS. 5A-B correspond to a conventional coiled tube Grade 90.

[0026] Figures 6A-B illustrate localized damage at the central segregation band produced during fatigue testing of a Grade 110 coiled tubing.

[0027] Figures 7A-B illustrate localized damage at the central segregation band produced during fatigue testing with high inner pressure (9500 psi) of a Grade 100 coiled tubing.

[0028] Figures 8A-B illustrate base metal microstructures corresponding to the standard coiled tube (A) and a coiled tube manufactured from embodiments of the present disclosure (B). In both cases the coiled tubing has tensile properties corresponding to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0029] Figures 9A-B illustrate ERW line microstructures corresponding to the standard coiled tube (A) and a coiled tube manufactured from embodiments of the present disclosure (B). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0030] Figures 10A-B illustrate microstructures corresponding to HAZ of the ERW for the standard coiled tube (A) and a coiled tube manufactured from embodiments of the present disclosure (B). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0031] Figures 11A-B illustrate microstructures corresponding to HAZ of the bias weld for the standard coiled tube (A) and a coiled tube manufactured from embodiments of the present disclosure (B). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0032] Figure 12 illustrates a crack formed during service in the fusion zone of a bias weld (growing from the internal tube face). The crack is running in the direction of the large upper bainite laths.

[0033] Figure 13 illustrates variations in hardness (base metal hardness = 100%) across typical bias welds obtained with conventional processing and processing according to embodiments of the present disclose. The fusion zone (FZ) is approximately located in the area between ≈ +/- 5 mm from the weld center.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0034] Figures 14A-B illustrate microstructures corresponding to the intersection between bias weld and ERW line for the standard coiled tube (A) and a coiled tube manufactured from embodiments of the present disclosure (B). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0035] Figure 15 illustrates a schematic drawing of a fatigue testing machine.

[0036] Figure 16 illustrates fatigue life measured for BW samples relative to those corresponding to BM samples. Results are average values over different testing conditions and coiled tube grades (80, 90 and 110 for conventional tubes and 80, 90, 110, 125 and 140 for coiled tubes produced according to this disclosure).

[0037] Figure 17 illustrates fatigue life improvement in coiled tubes produced with an embodiment of the chemistry and processing conditions according to this disclosure. The improvement is determined by comparison against fatigue life measured for conventional coiled tubing of the same grade tested under similar conditions. Results are averaged for each grade over different testing conditions. In the case of grades 125 and 140, which are non-standard, the fatigue life comparison was performed against STD3 steel in Grade 110.

[0038] Figures 18A-B illustrate C-ring samples after testing material grade 80 according to NACE TM0177 (90% SMYS, Solution A, 1 bar H_2S). A: conventional process. B: embodiment of the disclosed process.

DETAILED DESCRIPTION

[0039] Coiled Tubing raw material is produced in a steel shop as hot rolled strips. Controlled rolling is used to guarantee high strength and good toughness through microstructural refinement. The strips are longitudinally cut to the width for pipe production, and then spliced end to end through a joining process (e.g. Plasma Arc Welding or Friction Stir Welding) to form a longer strip. Afterwards, the tube is formed using the ERW process. The final product performance is measured in terms of: a) axial mechanical properties, b) uniformity of microstructure and properties, c) toughness, d) fatigue resistance, e) sour resistance, among others. Using the traditional processing route, the coiled tubing mechanical properties result from the combination of the hot-rolled strip properties and the modifications introduced during welding operations and tube forming. The properties thus obtained are

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

limited when coiled tube performance is measured as listed above. The reason being is that the welding process used to join the strips modifies the refined as-rolled microstructure in a way that, even if a post weld heat treatments is applied, final properties are still impaired. Reduced fatigue life and poor sour performance is associated to heterogeneities in microstructure and presence of brittle constituents across the welds. It has been proposed that a new route should at least comprise a full body heat treatment. This route has been described in general terms but never specified. The disclosure describes the chemistries and raw material characteristics, that combined with appropriated welding processes, and heat treatment conditions, will yield a quenched and tempered product with high performance in both pipe body and strip joining welds. This material is designed for coiled tubing since it is selected not only in terms of relative cost, but preferably in order to maximize fatigue life under the particular conditions that apply to the operation of coiled tubing (low cycle fatigue under bending with simultaneous axial load and internal pressures).

[0040] This disclosure is related to a high strength coiled tubing (minimum yield strength ranging from 80 ksi to 140 ksi) having increased low-cycle fatigue life in comparison with standard products, as defined by API 5ST. Additionally, Sulfide Stress Cracking (SSC) resistance is also improved in this disclosure. This outstanding combination of properties is obtained through an appropriate selection of steel chemistry and processing conditions. Industrial processing differs from the standard route in the application of a Full Body Heat Treatment (FBHT), as was disclosed in U.S. App. No. US2012/0186686 A1. This FBHT is performed after the coiled tubed is formed by ERW (Electrical Resistance Welding) and is composed of at least one cycle of austenitization, quenching and tempering. The above mentioned disclosure is more specifically related to the steel chemistries and processing parameters to produce a quenched and tempered coiled tubing with the above mentioned properties. Although the generation of certain mechanical properties through a heat treatment on a base material with a given composition are part of the general knowledge, the particular application for coiled tubing uses raw material with specific chemistry in order to minimize the detrimental effect of particular variables, such us segregation patterns, on the specific properties of this application.

[0041] One of the most important properties to the coiled tube is an increased resistance to low cycle fatigue. This is because during standard field operation coiled tubes

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

are spooled and unspooled frequently, introducing cyclic plastic deformations that may eventually produce failures. During low cycle fatigue, deformation is preferentially localized at the microscopical scale in softer material regions. When brittle constituents are present at or close to these strain concentration regions, cracks can easily nucleate and propagate. Therefore, a reduction in fatigue life is associated with heterogeneous microstructures (having softer regions that localize deformation) in combination with brittle constituents (that nucleate and/or propagate cracks). All these micro-structural features appear in the Heat Affected Zone of the welds (HAZ). There are some types of pipe body microstructures that also present the above mentioned characteristics. This is because they are composed of a mixture of hard and soft constituents, for example ferrite, pearlite and bainite. In this case strain is localized in the softer ferrite, close to the boundary with bainite, in which cracks are nucleated and propagated. High strength coiled tubes have currently this type of microstructure.

[0042] In order to avoid strain localization during low cycle fatigue the microstructure has to be not only homogeneous throughout the pipe body and joints, but also in the microscopic scale. For low carbon steels a microstructure composed of tempered martensite, which is basically a ferrite matrix with a homogeneous and fine distribution of carbides, is ideal. Thereafter, the objective of the chemistry selection and processing conditions described in this disclosure is to achieve with the FBHT a homogeneous microstructure (in tube body, bias weld and ERW line) composed of at least 90% tempered martensite, preferably more than 95% tempered martensite.

[0043] Additionally, tempered martensite is more suitable to produce ultra-high strength grades than standard coiled tube microstructures (composed of ferrite, pearlite and bainite), for which extremely costly alloying additions are needed to reach yield strengths higher than about 125 Ksi.

[0044] When compared with structures containing bainite, other important benefits of tempered martensite is its improved SSC resistance.

[0045] Steel chemistry has been defined as the most suitable for production of heat treated coiled tubing using a FBHT, and can be described in terms of concentration of Carbon (wt% C), Manganese (w% Mn), Silicon (w% Si), Chromium (wt% Cr), Molybdenum (w% Mo), as well as micro-alloying elements as Boron (w% B), Titanium (w% Ti),

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Aluminum (w% Al), Niobium (w% Nb) and Vanadium (w% V). Also, upper limits can be on unavoidable impurities as Sulfur (w%S), Phosphorus (w%P) and Oxygen (w%O).

[0046] In order to produce a final structure composed of tempered martensite, the steel chemistry of this disclosure differs mainly from previous coiled tube art because of the higher Carbon content (see for example API 5ST in which maximum Carbon allowed for Coiled tubing is 0.16%), which allows for obtaining the desired microstructure through a FBHT composed of at least one cycle of austenitization, quenching and tempering.

[0047] The terms "approximately", "about", and "substantially" as used herein represent an amount close to the stated amount that still performs a desired function or achieves a desired result. For example, the terms "approximately", "about", and "substantially" may refer to an amount that is within less than 10% of, within less than 5% of, within less than 1% of, within less than 0.1% of, and within less than 0.01% of the stated amount.

[0048] Carbon is an element whose addition inexpensively raises the strength of the steel through an improvement in hardenability and the promotion of carbide precipitation during heat treatments. If carbon is reduced below 0.17% hardenability could not be guaranteed, and large fractions of bainite may be formed during heat treatments. The appearance of bainite makes it difficult to reach a yield strength above 80 ksi with the desired fatigue life and SSC resistance. Current coiled tubing route is not suitable for heat treatment since the maximum Carbon allowed by API5ST is 0.16%. Conventional coiled tubing microstructures present large fractions of bainite that impair toughness, fatigue life and SSC resistance in the higher strength grades, i.e. coiled tubings with minimum yield strength above 110 Ksi.

[0049] On the other hand, steels with more than 0.35% carbon will have poor weldability, being susceptible to present brittle constituents and cracks during welding and post-weld heat treatment operations. Additionally, higher carbon contents may result in significant amounts of retained austenite after quenching that transform into brittle constituents upon tempering. These brittle constituents impair fatigue life and SSC resistance. Therefore, the C content of the steel composition varies within the range from about 0.17% to about 0.35%, preferably from about 0.17% to about 0.30%.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0050] Manganese addition improves hardenability and strength. Mn also contributes to deoxidation and sulfur control during the steelmaking process. If Mn content is less than about 0.30%, it may be difficult to obtain the desired strength level. However, as Mn content increases, large segregation patterns may be formed. Mn segregated areas will tend to form brittle constituents during heat treatment that impair toughness and reduce fatigue. Additionally, these segregated areas increase the material susceptibility to sulfide stress cracking (SSC). Accordingly, the Mn content of the steel composition varies within the range from 0.30% to 2.0%, preferably from 0.30% to 1.60%, and more preferably from 0.30% to 0.80% in application for which an improved SSC resistance is used.

[0051] Silicon is an element whose addition has a deoxidizing effect during the steel making process and also raises the strength of the steel. In some embodiments, if Si exceeds about 0.30%, the toughness may decrease. Additionally, large segregation patterns may be formed. Therefore, the Si content of the steel composition varies within the range between about 0.10% to 0.30%, preferably about 0.10% to about 0.20%.

[0052] Chromium addition increases hardenability and tempering resistance of the steel. Cr can be used to partially replace Mn in the steel composition in order to achieve high strength without producing large segregation patterns that impair fatigue life and SSC resistance. However, Cr is a costly addition that makes the coiled tubing more difficult to produce because of its effects on hot forming loads. Therefore, in some embodiments Cr is limited to about 1.0%, preferably to about 0.7%.

[0053] Molybdenum is an element whose addition is effective in increasing the strength of the steel and further assists in retarding softening during tempering. The resistance to tempering allows the production of high strength steels with reduced Mn content increasing fatigue life and SSC resistance. Mo additions may also reduce the segregation of phosphorous to grain boundaries, improving resistance to inter-granular fracture. However, this ferroalloy is expensive, making it desirable to reduce the maximum Mo content within the steel composition. Therefore, in certain embodiments, maximum Mo is about 0.5%.

[0054] Boron is an element whose addition is strongly effective in increasing the hardenability of the steel. For example, B may improve hardenability by inhibiting the formation of ferrite during quenching. In some embodiments, B is used to achieve good

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

hardenability (i.e. as quenched structure composed of at least 90% martensite) in steels with Mn content reduced to improve fatigue life and SSC resistance. If the B content is less than about 0.0005 wt. % it may be difficult in these embodiments to obtain the desired hardenability of the steel. However, if the B content too high, coarse boron carbides may be formed at grain boundaries adversely affecting toughness. Accordingly, in an embodiment, the concentration of B in the composition lower than about 0.0030%, in another embodiment B content is from about 0.0005% to 0.0025%.

[0055] Titanium is an element whose addition is effective in increasing the effectiveness of B in the steel, by fixing nitrogen impurities as Titanium Nitrides (TiN) and inhibiting the formation of Boron nitrides. If the Ti content is too low it may be difficult in some embodiments to obtain the desired effect of boron on hardenability of the steel. On the other hand, if the Ti content is higher than 0.03 wt% coarse Titanium nitrides and carbides (TiN and TiC) may be formed, adversely affecting ductility and toughness. Accordingly, in certain embodiments, the concentration of Ti may be limited to about 0.030%. In other embodiments, the concentration of Ti may range from about 0.010% to about 0.025%.

[0056] Considering that the production of coiled tubing of low mechanical properties benefits from low tempering resistance, B and Ti additions improve hardenability without increasing tempering resistance. Thereafter it allows for the production of 80 ksi grade without significant large soaking times during tempering, with the subsequent improvement in productivity. Since one of the limitations for the production of a coiled tubing in a heat treatment line is the length of the line to adequately soak the material during tempering, the use of B and Ti is particularly relevant to the production of low yield strength coiled tubing.

[0057] Copper is an element that is not required in certain embodiments of the steel composition. However, in some coiled tubing applications Cu may be needed to improve atmospheric corrosion resistance. Thus, in certain embodiments, the Cu content of the steel composition may be limited to less than about 0.50%. In other embodiments, the concentration of Cu may range from about 0.25% to about 0.35%.

[0058] Nickel is an element whose addition increases the strength and toughness of the steel. If Cu is added to the steel composition, Ni can be used to avoid hot rolling defects known as hot shortness. However, Ni is very costly and, in certain embodiments, the

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Ni content of the steel composition is limited to less than or equal to about 0.50%. In other embodiments, the concentration of Ni may range from about 0.20% to about 0.35%.

[0059] Niobium is an element whose addition to the steel composition may refine the austenitic grain size of the steel during reheating into the austenitic region, with the subsequent increase in both strength and toughness. Nb may also precipitate during tempering, increasing the steel strength by particle dispersion hardening. In an embodiment, the Nb content of the steel composition may vary within the range between about 0% to about 0.10%, preferably about 0% to about 0.04%.

[0060] Vanadium is an element whose addition may be used to increase the strength of the steel by carbide precipitations during tempering. However if V content of the steel composition is greater than about 0.15%, a large volume fraction of vanadium carbide particles may be formed, with an attendant reduction in toughness of the steel. Therefore, in certain embodiments, the V content of the steel is limited to about 0.15%, preferably to about 0.10%.

[0061] Aluminum is an element whose addition to the steel composition has a deoxidizing effect during the steel making process and further refines the grain size of the steel. In an embodiment, if the Al content of the steel composition is less than about 0.010%, the steel may be susceptible to oxidation, exhibiting high levels of inclusions. In other embodiments, if the Al content of the steel composition greater than about 0.040%, coarse precipitates may be formed that impair the toughness of the steel. Therefore, the Al content of the steel composition may vary within the range between about 0.010% to about 0.040%.

[0062] Sulfur is an element that causes the toughness and workability of the steel to decrease. Accordingly, in some embodiments, the S content of the steel composition is limited to a maximum of about 0.010%, preferably about 0.003%.

[0063] Phosphorus is an element that causes the toughness of the steel to decrease. Accordingly, the P content of the steel composition limited to a maximum of about 0.015%, preferably about 0.010%.

[0064] Oxygen may be an impurity within the steel composition that is present primarily in the form of oxides. In an embodiment of the steel composition, as the O content increases, impact properties of the steel are impaired. Accordingly, in certain embodiments

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

of the steel composition, a relatively low O content is desired, less than or equal to about 0.0050 wt%; preferably less than or equal to about 0.0015 wt%.

[0065] Calcium is an element whose addition to the steel composition may improve toughness by modifying the shape of sulfide inclusions. In an embodiment, the steel composition may comprise a minimum Ca to S content ratio of Ca/S > 1.5. In other embodiments of the steel composition, excessive Ca is unnecessary and the steel composition may comprise a maximum content Ca of about 0.05%, preferably about 0.03%.

[0066] The contents of unavoidable impurities including, but not limited to N, Pb, Sn, As, Sb, Bi and the like are preferably kept as low as possible. However, properties (e.g., strength, toughness) of steels formed from embodiments of the steel compositions of the present disclosure may not be substantially impaired provided these impurities are maintained below selected levels. In one embodiment, the N content of the steel composition may be less than about 0.010%, preferably less than or equal to about 0.008%. In another embodiment, the Pb content of the steel composition may be less than or equal to about 0.005%. In a further embodiment, the Sn content of the steel composition may be less than or equal to about 0.02%. In an additional embodiment, the As content of the steel composition may be less than or equal to about 0.012%. In another embodiment, the Sb content of the steel composition may be less than or equal to about 0.008%. In a further embodiment, the Bi content of the steel composition may be less than or equal to about 0.003%.

[0067] The selection of a specific steel chemistry of this disclosure will depend on the final product specification and industrial facility constrains (for example in induction heat treatment lines it is difficult to achieve large soaking times during tempering). Mn addition will be reduced when possible because it impairs fatigue life and SSC resistance through the formation of large segregation patterns. Cr and to a less extent Mo will be used to replace Mn, and the full body heat treatment is kept as simple as possible. Both elements increase carbide stability and softening resistance, which may lead to large soaking times during tempering. Thereafter, these elements are preferred for the higher strength grades (for example Grade 110 and above) for which tempering resistance is desired, and avoided in the lower ones (Grade 80) for which long and impractical industrial heat treatment lines would be needed.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0068] In the case of the lower grades (Grade 80), it will be preferred B and Ti microalloyed additions in combination with suitable C contents. These elements allow for achieving good hardenability without the use of high Mn additions. Moreover, B and Ti do not increase tempering resistance. Thereafter, simple and short tempering treatment can be used to achieve the desired strength level.

[0069] The industrial processing route corresponding to this disclosure is described in the following paragraphs, making focus on the Full Body Heat Treatment (FBHT) conditions.

[0070] Raw material for coiled tubing is produced in a steel shop as hot rolled strips with wall thickness that may vary from about 0.08 inches to about 0.30 inches. Controlled rolling may be used by the steel supplier to refine the as rolled microstructure. However, an important microstructural refinement of the as rolled strips is not needed, because in this disclosure microstructure and mechanical properties are mostly defined by the final FBHT. This flexibility in the hot rolling process helps to reduce raw- material cost, and allows to use steel chemistries not available when complex hot rolling procedures can be used (in general controlled rolling can be applied only to low carbon micro-alloyed steels).

[0071] The steel strips are longitudinally cut to the width for pipe production. Afterwards, the strips are joined end to end through a welding process (e.g. Plasma Arc Welding or Friction Stir Welding) to form a longer strip that allows to achieve the pipe length. These welded strips are formed into a pipe using, for example an ERW process. Typical coiled tube outer diameters are between 1 inch and 5 inches. Pipe lengths are about 15,000 feet, but lengths can be between about 10,000 feet to about 40,000 feet.

[0072] After forming the pipe, the Full Body Heat Treatment (FBHT) is applied. The objective of this heat treatment is to produce a homogeneous final microstructure composed of at least 90% tempered martensite, the rest being bainite. This microstructure, having uniform carbide distribution and grain size below 20 μm -preferably below 15 μm- guarantees good combinations of strength, ductility, toughness and low cycle fatigue life. Furthermore, as was previously mentioned, by properly selecting the steel chemistry this type of microstructure is suitable to improve Sulfide Stress Cracking (SSC) resistance in comparison with conventional structures, composed of ferrite, pearlite and large volume fractions of upper bainite.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0073] The FBHT is composed of at least one austenitization and quenching cycle (Q) followed by a tempering treatment (T). The austenitization is performed at temperatures between 900°C and 1000°C. During this stage the total time of permanence above the equilibrium temperature Ae3 should be selected to guarantee a complete dissolution of iron carbides without having excessive austenitic grain growth. The target grain size is below 20 μm, preferably below 15 μm. Quenching has to be performed controlling the minimum cooling rate in order to achieve a final as quenched microstructure composed of at least 90% martensite throughout the pipe.

[0074] Tempering is carried out at temperatures between 550°C and 720°C. Heat treatment above 720°C may led to partial martensite transformation to high carbon austenite. This constituent has to be avoided because tends to transform into brittle constituents, which may impair toughness and fatigue life. On the other hand, if tempering is performed below 550°C the recovery process of the dislocated as quenched structure is not complete. Thereafter, toughness may be again strongly reduced. The tempering cycle has to be selected, within the above mentioned temperature range, in order to achieve the desired mechanical properties. Minimum yield strength may vary from 80 ksi to 140 ksi. An appropriate time of permanence at temperature has to be selected to guarantee an homogeneous carbide distribution in both base tube and weld areas (ERW line and strip to strip joints). In some cases, in order to improve the combination of strength and toughness more than one austenitization, quenching and tempering cycles may be performed. After FBHT the pipe may be subjected to a sizing process, in order to guarantee specified dimensional tolerances, stress relieved and spooled into a coil.

Examples:

Example A: Chemistry selection to improve hardenability

[0075] As was previously mentioned, the microstructure of this disclosure is composed of at least 90% tempered martensite with an homogenous distribution of fine carbides, the rest being bainite. This microstructure allows for production of a coiled tube with the desired combination of high strength, extended low cycle fatigue life and improved SSC resistance.

[0076] The tempered martensite is obtained by at least one heat treatment of quenching and tempering, performed after the pipe is formed by ERW. The heat treatment

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

may be repeated two or more times if additional refinement is desired for improving SSC resistance. This is because subsequent cycles of austenization and quenching reduce not only prior austenitic grain size, but also martensite block and packet sizes.

[0077] To obtain the target microstructure with good hardenability, at least 90% martensite has to be formed at the end of the quenching process. An adequate chemistry selection is paramount to achieve such volume fraction of martensite. The selection of suitable steel compositions was based on results from experiments performed with a thermo-mechanical simulator Gleeble® 3500. Industrial trials were performed afterwards to confirm laboratory findings.

[0078] Some of the steel chemistries analyzed in laboratory are listed in Table A1. For all these chemistries dilatometric tests were carried out at Gleeble® to construct Continuous Cooling Transformation (CCT) diagrams. The CCT diagrams were used, in combination with metallographic analysis of the samples obtained from the simulations, to determine the minimum cooling rate to have more than 90% martensite. This critical cooling rate, mainly dependent on steel chemistry, will be referred as CR90.

Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Other
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	0.15	0.28	Ti
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	0.17	0.27	Nb-Ti
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	0.22	0.28	Nb-Ti
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	-	-
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	-	-
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	-	-	B-Ti
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	-	-	B-Ti
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	-	-
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	-
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	-	-	B-Ti
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.15	0.50	0.25			B-Ti

Table A1: Chemical composition of the steels experimentally studied. Element concentrations are in weight percent (wt%).

[0079] Examples of obtained CCT diagrams are presented in Figures 1-2. In all cases the austenitization was performed at 900-950°C in order to obtain a fine austenitic grain size (AGS) of 10-20 μm. STD1, STD2 and STD3 steels have chemistries within API 5ST specification, but outside the range of this disclosure because of their low carbon

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

addition (Table A1). The critical cooling CR90 was greater than 100°C/sec in the case of STD1 and STD2, and about 50°C/sec for STD3.

[0080] Figures 1A-B show CCT diagrams corresponding to STD2 (A) and STD3 (B) steels. In bold is shown the critical cooling conditions to produce a final microstructure composed of about 90% martensite, the rest being bainite. Figures 2A-B show the CCT diagrams corresponding to $BTi_2$and $CrMoBTi_3$ steels. In bold are shown the critical cooling conditions to produce final microstructures composed of about 90% martensite, the rest being bainite. The first one is a C-Mn steel microalloyed with B-Ti (see Table A1). $CrMoBTi_2$ is a medium carbon steel having Cr and Mo additions, also microalloyed with B-Ti. The measured critical cooling rates (corresponding to the cooling curves shown in bold in the CCT diagrams) were 25°C/s and 15°C/s for $BTi_2$and $CrMoBTi_3$, respectively.

[0081] In Figure 3 is presented the average cooling rate of pipes treated in an industrial quenching heads facility (sprays of water cooling the tube from the external surface). Values are shown as a function of the pipe Wall Thickness (WT). The shaded area in the plot corresponds to the wall thickness range typical of coiled tube applications. It is clear that when selecting steel chemistries suitable to have more than 90% tempered martensite, the critical cooling rate of the alloy should be equal or lower than 30°C/s. Otherwise, more than 10% bainite will be formed during quenching the thicker tube (WT = 0.3 inches) in the above mentioned facility.

[0082] STD1, STD2 and STD3 have critical cooling rates above 30°C/s, thereafter these steels are not suitable for this disclosure. On the other hand, hardenability is adequate in $BTi_2$and $CrMoBTi_3$ steels. The hardenability improvement is due to an increased carbon content and the B-Ti addition.

[0083] In Table A2 is shown the critical cooling rates measured for the steels of Table A1. STD1, STD2 and STD3 are chemistries currently used for coiled tubes grades 80, 90 and 110; and fulfill API 5ST. However, even the more alloyed STD3 have a critical cooling rate to guarantee more than 90% tempered martensite in pipes with WT in the range of interest. It is clear that standard materials are not adequate to produce the target microstructure of this disclosure and hardenability has to be improved. In low alloy steels the most important element affecting hardenability is Carbon. Thereafter, C was increased above the maximum specified by API 5ST (0.16 wt. %) to have critical cooling rates not higher

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

than 30°C/s. In this disclosure Carbon addition is in the range from 0.17% to 0.35% (the maximum level was selected to guarantee good weldability and toughness). As was just mentioned, the rest of the chemistry has to be adjusted to have CR90 values equal or lower than 30°C/s.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	CR90 (°C/s)	Adequate hardenability?
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	0.13	Ni, Cu, Ti	>100	No
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	>100	No
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	50	No
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30	Yes
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30	Yes
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30	Yes
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25	Yes
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25	Yes
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23	Yes
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25	Yes
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25	Yes
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15	Yes
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30	Yes

Table A2: Critical cooling rates to have more than 90% martensite (CR90) measured for the analyzed steels. Values determined from Gleeble® dilatometric tests and metallographic analysis.

[0084] The following guidelines for selecting adequate steel chemistries were obtained from the analysis of experimental results in Table A2:

[0085] C-Mn steels: hardenability depends mainly on Carbon and Manganese additions. About 2%Mn can be used to achieve the desired hardenability when C is in the lower limit (CMn1 steel). However, Mn is an element which produces strong segregation patterns that may decrease fatigue life. Thereafter, Mn addition is decreased in higher Carbon formulations. For example, when carbon concentration is about 0.25%, 1.6% Mn is enough to achieve the hardenability (CMn2 steel).

[0086] B-Ti steels: these alloys are plain carbon steels microalloyed with Boron and Titanium. Due to the increase in hardenability associated to the Boron effect, Mn can be further reduced. For Carbon in the lower limit, about 1.6% Mn can be used to achieve the hardenability. When carbon concentration is about 0.25%, 1.3% Mn is enough to achieve the hardenability (BTi_2steel).

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0087] Cr-Mo steels: these steels have Cr and Mo additions that are useful to increase tempering resistance, which make them suitable for ultra-high strength grades. Additionally, Cr and Mo are elements that improve hardenability; so Mn addition may be further reduced. However, Cr and Mo are costly additions that reduce the steel hot workability, and their maximum content is limited to 1% and 0.5%, respectively. In one example with Carbon in the lower limit, about 1%Mn can be used to achieve the CR90 (CrMo1). If the steel is also microalloyed with B-Ti, a further reduction in Mn to 0.6% can be performed (CrMoBTi1).

Example B: Chemistry selection for different coiled tube grades

[0088] To analyze tempering behavior of the steels presented in Table A1, simulations of industrial heat treatments were performed at Gleeble®. Simulations consisted in an austenitization at 900-950°C, quenching at 30°C/sec and tempering. In the particular case of STD1, STD2 and STD3 steels higher cooling rates were used in order to achieve at least 90% martensite during quenching. For STD1 and STD2 a quenching rate of about 150°C/s was used, while for STD3 cooling was at 50°C/s. These higher cooling rates can be achieved in small samples at Gleeble® when external water cooling is applied. After quenching the samples were tempered using two types of cycles:

-Peak like cycle: Heating at 50°C/s up to a maximum temperature (Tmax) that was in the range from 550°C to 720°C. Cooling at about 1.5°C/s down to room temperature. These cycles were intended to simulate actual tempering conditions at induction furnaces, which are characterized by high heating rate, no soaking time at maximum temperature and air cooling.

-Isothermal cycle: Heating at 50°C/s up to 710°C, soaking at this temperature during a time that ranged from 1 min to 1 hour and cooling at about 1.5°C/s. This cycle was used to simulate tempering in an industrial line with several soaking inductors or with a tunnel furnace.

[0089] In all cases tempering temperature ranged from 550°C to 720°C. Temperatures higher than 720°C were avoided because non-desired re-austenitization takes place. On the other hand, if tempering is performed below 550°C, recovery of the dislocated structure is not complete, and the material presents brittle constituents that may impair fatigue life.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0090] Peak-like tempering cycles are preferred to reduce line length and to improve productivity. Thereafter, the feasibility of obtaining a given grade with a specific steel chemistry was mainly determined by the tempering curve obtaining using this type of cycles. If after a peak-like tempering at 720°C strength is still high for the grade, soaking at maximum temperature can be performed. However, as soaking time increases, larger, more expensive and less productive industrial lines may be needed.

[0091] In Figure 4 (inset on the left) is presented the tempering curve measured for BTi_2steel. Tensile properties are shown as a function of maximum tempering temperature. Peak-like thermal cycles were used in the simulations. From the figure it is seen that Grades 90 to 125 can be obtained by changing maximum peak temperature from about 710°C to 575°C, respectively. With this chemistry is not possible to reach 140 Ksi of yield strength without reducing the tempering temperature below 550°C. Regarding the lower grades, 3 minutes of soaking at 710°C can be used to obtain Grade 80 (inset on the right of Figure 4).

[0092] Based on the results obtained from Gleeble® simulations, Table B1 was constructed. This Table shows, for each analyzed steel, the feasibility of producing different grades, which ranged from 80 Ksi to 140 Ksi of minimum yield strength. For example, in the case of BTi_2 it is feasible to reach grades 90 to 125 using peak-like tempering cycles. But 2 minutes of soaking at 720°C can be used in the case of Grade 80, which is why the in corresponding cell "soaking" is indicated.

Steel	Grade 80	Grade 90	Grade 110	Grade 125	Grade 140
	Yield Strength (Ksi)				
	80-90	90-100	110-125	125-140	140-155
STD1	Yes	Yes	no	no	no
STD2	Yes	Yes	yes	no	no
STD3	soaking	Soaking	yes	yes	no
CMn1	soaking	Yes	yes	yes	no
CMn2	soaking	Soaking	yes	yes	no
BTi1	Yes	Yes	yes	no	no
BTi2	soaking	Yes	yes	yes	no
CrMo1	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMo2	soaking	Soaking	soaking	Yes	Yes
CrMoBTi1	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMoBTi2	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMoBTi3	soaking	Soaking	soaking	Yes	Yes
CrMoBTi4	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Table B1: Feasibility of industrially producing Grades 80 to 140 using the steel chemistries analyzed. When "soaking" appears in the cell, it means that more than 1 minute of soaking at 720°C can be used to reach the grade.

[0093] From the results obtained is clear that in order to obtain the higher grades, increased Carbon and Cr-Mo additions can be used. Particularly, Grade 140 cannot be achieved with standard chemistries, as described in API5ST, because of the low Carbon content. On the other hand, to reach Grade 80 a lean chemistry with low carbon, no Cr or Mo additions are the best options. In this case, B-Ti microalloying additions may be used to guarantee good hardenability (for example, a chemistry like BTi_1 is a good alternative).

[0094] It is important to mention that in order to produce martensitic structures with the standard steels (STD1, STD2 and STD3) it was necessary to use at laboratory higher quenching rates than achievable at the mill. Thereafter, if we limit the cooling rate to that industrially achievable, none of the coiled tube grades can be obtained with conventional steels using the FBHT processing route.

Example C: Chemistry selection to reduce negative effects of segregation during solidification

[0095] During steel solidification alloying elements tend to remain diluted in the liquid because of its higher solubility in comparison with the solid (δ ferrite or austenite). Solute rich areas form two types of non-uniform chemical composition patterns upon solidification: microsegregation and macrosegregation.

[0096] Microsegregation results from freezing the solute-enriched liquid in the interdendritic spaces. But it does not constitute a major problem, since the effects of microsegregation can be removed during subsequent hot working. On the other hand, macrosegregation is non-uniformity of chemical composition in the cast section on a larger scale. It cannot be completely eliminated by soaking at high temperature and/or hot working. In the case of interest for this disclosure, which is the continuous slab cast, it produces the centerline segregation band.

[0097] A pronounced central segregation band has to be avoided because:

-Brittle constituents as non-tempered martensite may appear in this region as a result of welding operations (bias weld and ERW, see for example Figures 5A-B). These non-desired constituents are removed during the subsequent full body heat treatment. However,

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

the tube may be plastically deformed by bending between welding and heat treatment operations, producing a failure during industrial production.

-After FBHT the remnant of the central segregation band is a region enriched in substitutional solutes (as Mn, Si, Mo) with a higher density of coarse carbides than the rest of the material. This region is susceptible to nucleate cracks during low cycle fatigue, as it is observed in Figures 6-7. Additionally, prominent segregation bands are associated to poor SSC resistance.

[0098] Although it is not possible to remove macrosegregation, its negative effects on toughness, fatigue life and SSC resistance can be reduced by a proper selection of steel chemistry.

[0099] Based on EDX measurements on samples corresponding to a wide range of steel chemistries, enrichment factors at the central segregation band were estimated for different alloying elements. The results are shown in Table C1. The enrichment factors (EF) are the ratios between each element concentration at the central band and that corresponding to the average in the matrix. These factors are mainly dependent on thermodynamic partition coefficient between liquid and solid; and diffusivities during solidification.

Element	EF
Mn	1.6
Si	3.2
Cr	1.2
Mo	2.1
Ni	1.3
Cu	3.4

Table C1: Enrichment factors (EF) at the central segregation band corresponding to different substitutional alloying elements.

[0100] Table C1 shows clearly that there are some elements that have a strong tendency to segregate during solidification, like Si and Cu. On the other hand Cr and Ni have low enrichment factors. Ni is a costly addition, but Cr may be used when an increase in hardenability and/or tempering resistance is desired without producing strong segregation patterns.

[0101] The enrichment factors give information about the increase in concentration that can be expected for each element at the central segregation band. However, not all these elements have the same effect regarding the material tendency to form

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

brittle constituents during welding or heat treatment. It is observed that the higher the improvement on hardenability, the higher the tendency to form brittle constituents during processing. It is important to mention that elements with high diffusion coefficients as Carbon and Boron may segregate during solidification, but are homogenized during hot rolling. Thereafter, they do not contribute to form brittle constituents localized at the segregation band.

[0102] From the analysis of the CCT diagrams (Example A) it can be concluded that Manganese produces the strongest increase in hardenability. This is apart from Carbon and Boron, which do not present large segregation patterns after hot rolling. On the other hand, Si and Cu, which have a strong tendency to segregate, do not play a major role on hardenability. Because of its high enrichment factor and large effect on hardenability, Mn addition has to be reduced as much as possible when trying to diminish the negative effects of macro-segregation, as the reduction in low-cycle fatigue life.

[0103] High Mn contents are ordinarily added to the steel composition because of its effect on hardenability. In this disclosure the hardenability is mostly achieved through the higher Carbon addition, so Mn concentration can be generally reduced. Further Manganese reductions can be achieved using Boron and/or Chromium additions. Examples can be seen in Table C2, which shows the critical cooling rate (CR90) for different steels composition obtained from CCT diagrams (data taken from a previous Example A). In order to achieve the hardenability in a steel with about 0.25% Carbon, Mn can be reduced from 1.6% to 1.3% when adding Boron, and further reduced to 0.4% if Cr-Mo is additionally used.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	CR90 (°C/s)
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Table C2: Critical cooling rates to have more than 90% martensite (CR90) measured for the analyzed steels. Values determined from Gleeble® dilatometric tests and metallographic analysis.

Example D: Homogenization of microstructure

[0104] As was previously mentioned the fatigue life of coiled tubing is strongly dependent on microscopical features as microstructural heterogeneities. The combination of soft and hard micro-constituents tends to produce plastic strain localization, which is the driving force for crack nucleation and propagation. In this section are compared the coiled tubing microstructures obtained with the standard production method applied to chemistries within API 5ST, and those corresponding to a chemistry and processing conditions within the ranges disclosed in this disclosure.

[0105] As reference material was used a standard coiled tubing grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi) with chemistry named STD2 in Table A1, which is within API 5ST specification. This standard material was compared to a coiled tubed of the same grade produced with chemistry $BTi_2$and applying the FBHT.

[0106] In this comparison different pipe locations will be considered:

-Base Metal (BM): coiled tubing microstructure apart from the ERW line and bias welds, when "apart" means that are not included in this region the Heat Affected Zones (HAZ) produced during the any welding operation and their possible Post-Weld Heat Treatment (PWHT).

-Bias Weld (BW): microstructural region corresponding to the strip-to-strip joint that can be performed by Plasma Arc Welding (PAW), Friction Stir Welding (FSW) or any other welding techniques. It is also included in this region the corresponding heat affected zone during welding and PWHT.

-ERW line: microstructure resulting from the longitudinal ERW welding during tube forming and its localized PWHT, which is generally a seam annealing. As in previous cases, this region also includes the corresponding heat affected zone.

[0107] In Figures 8A-B are presented the base metal microstructures corresponding to the standard coiled tube (A) and this disclosure (B). In the first case it is observed a ferrite matrix with a fine distribution of carbides. This matrix and fine structure results from the controlled hot rolling process. This disclosure microstructure (Figure 8B) is

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

mainly composed of tempered martensite. The bainite volume fraction is lower than 5% in this case. The tempered martensite structure is also a fine distribution of iron carbides in a ferrite matrix. The main difference between conventional and new structures is related to the morphology of the ferrite grains and sub-grains, and the dislocation density. However, regarding refinement and homogeneity, both structures are very similar.

[0108] In Figures 9A-B are shown scanning electron micrographs corresponding to the ERW line. It is clear that in the conventional structure two micro-constituents appear: there are soft ferrite grains and hard blocks composed of a mixture of fine pearlite, martensite and some retained austenite. In this type of structure plastic strain is localized in the ferrite, and cracks can nucleate and propagate in the neighboring brittle constituents (non-tempered martensite and high carbon retained austenite). On the other hand, the ERW line microstructure obtained with chemistry and processing conditions within the ranges of this disclosure is homogeneous and very similar to the corresponding base metal structure.

[0109] Microstructures corresponding to the HAZ of the ERW are presented in Figures 10A-B. In the standard material it is clear the appearance of the remnant of the central segregation band, which after seam annealing is partially transformed into non-tempered martensite. Again, these are brittle constituents that are localized along the ERW line, and can nucleate and propagate cracks during service. The risk of failure is higher than in previous case because of the larger size of the just mentioned constituents. On the other hand, in the quenched and tempered coiled tubing the structure close to the ERW line is homogeneous, and the remnants of the central segregation band are not observed.

[0110] In Figures 11A-B are presented some scanning electron micrographs corresponding to the bias-weld HAZ of both conventional coiled tube and this disclosure. For the conventional material the microstructure is very different than in Base Metal (BM). It is mainly composed of upper bainite and the grain size is large (50 microns in comparison of less than 15 microns for the BM). This type of coarse structure is not adequate for low cycle fatigue because cracks can easily propagate along bainitic laths. An example of a fatigue crack running across coarse bainite in the bias weld is shown in Figure 12. This is a secondary crack located close to the main failure occurred during service of a standard coiled tubing grade 110.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0111] On the other hand, the bias weld microstructure in this disclosure is again very similar to that corresponding to the base metal. No upper bainite grains were observed. It is important to mention that some bainite may appear after the full body heat treatment, but because of the selection of adequate chemistry and processing conditions, the corresponding volume fraction of this constituent is lower than 10%. This is the main reason for the good hardenability to the chemistries described in this disclosure. Additionally, due to the upper limit in the austenitization temperature the final grain size is small (lower than 20 microns), then large bainitic laths that can propagate cracks are completely avoided.

[0112] Other examples of the microstructural homogeneity achievable by the combination of steel chemistry and processing conditions disclosed in this disclosure are presented in Figures 13-14. In Figure 13 is shown the typical variation in hardness across the bias weld for coiled tubes produced conventionally compared to that obtained using the new chemistry and processing route. It is clear that when using this disclosure the hardness variation is strongly reduced. As a consequence, the tendency of the material to accumulate strain in localized regions (in this case the HAZ of the bias weld) is also reduced, and the fatigue life improved.

[0113] In Figures 14A-B are shown some microstructures corresponding to the intersection between the bias weld and the ERW line. It is clear that large microstructural heterogeneities are obtained following the conventional route. These heterogeneities are successfully eliminated using the chemistry and processing conditions disclosed in this disclosure.

Example E: coiled tube fatigue testing

[0114] In order to compare the performance of coiled tubing produced according to this disclosure with that corresponding to standard products, a series of tests were performed at laboratory. Coiled tube samples were tested in a fatigue machine schematically shown in Figure 15. This machine is able to simulate the bending deformations during spooling and un-spooling operations, applying at the same time internal pressures. Therefore, the tests are useful to rank materials under low-cycle fatigue conditions that are close to those experienced during actual field operation.

[0115] During testing, the fatigue specimens (tube pieces 5 or 6 feet long) are clamped on one end while an alternative force is applied by a hydraulic actuator on the

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

opposite end. Deformation cycles are applied on the test specimens by bending samples over a curved mandrel of fixed radius, and then straightening them against a straight backup. Steel caps are welded at the ends of the specimen and connected to a hydraulic pump, so that cycling is conducted with the specimen filled with water at a constant internal pressure until it fails. The test ends when a loss of internal pressure occurs, due to the development of a crack through the wall thickness.

[0116] Testing was performed on coiled tubing with different chemistries and grades, as shown in Table E1. The pipe geometry was the same in all cases (OD 2", WT 0.19"). STD1, STD2 and STD3 are steels within the limits described in API 5ST, processed following the standard route. BTi_1, BTi_2 and $CrMoBTi_4$ are chemistries selected and processed according to this disclosure. It is important to mention that $CrMoBTi_4$ steel was used to produce two non-standard grades with 125 Ksi and 140 Ksi of minimum yield strength (the highest grade described in API 5ST has 110 Ksi of SMYS). Tests were performed on tube pieces with and without the bias weld (in all cases the longitudinal ERW line is included in the samples). The severity of the test mainly depends on two parameters: bend radius and inner pressure. In this study the bend radius was 48 inches, which corresponds to a plastic strain of about 2%. Inner pressures between 1600 psi and 13500 psi were considered, producing hoop stresses that ranged from about 10% to 60% of the minimum yield strength of the grades.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	Grade
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	90
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	110
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	90, 110
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	125, 140

Table E1: Steel chemistries and coiled tube grades analyzed in this study.

[0117] In Figure 16 is presented some results regarding the comparison between the fatigue life measured in samples with and without the Bias Weld (BW). The values shown in the figure correspond to the averages obtained when testing conventional and non-conventional coiled tubes grades. In the case of the conventional material there is clearly a reduction in fatigue life when testing samples containing the bias weld. On the other hand, the coiled tubes produced according to this disclosure do not present an important change in

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

fatigue life when the tests are performed on BW samples. This is a consequence of the tube homogeneous structure, with almost no differences in mechanical properties between base metal, ERW line and bias weld.

[0118] In Figure 17 is shown the coiled tube fatigue life improvements obtained with chemistries and processing conditions as disclosed by this disclosure. For Grades 80, 90 and 110 the comparison was made against the equivalent grade produced by the conventional route. In the case of grades 125 and 140, which are non-standard, the fatigue life comparison was performed against STD3 steel in Grade 110 tested under the similar conditions (pipe geometry, bend radius and inner pressure). The results presented in the figure correspond to average values for each grade, the error bars represent the dispersion obtained when using different inner pressures.

[0119] In Figure 17 it is clear that a notorious improvement of fatigue life is observed when using chemistries and processing conditions according to this disclosure. For example, in Grade 110 there was an improvement of about 100% in fatigue life. This is a consequence of the fact that in conventional coiled tubing the fatigue performance is limited to that of the bias weld (which is generally the weak point regarding low cycle fatigue, because its microstructural heterogeneities and brittle constituents). In coiled tubes produced according to this disclosure there is no important fatigue life reduction at bias welds, which strongly increases the overall performance of the tube. Regarding the non-standard grades, the large improvement in fatigue life is due to the fact that the comparison is made against a conventional 110 grade tested under similar processing conditions. However, for the same inner pressures the applied hoop stresses are closer to the minimum yield strength of the lower grade, and the test severity increases for grade 110 in comparison to grades 125 and 140. These results show that by using higher grades (not achievable with the conventional method) fatigue life is strongly increased for the same service conditions.

Example F: Sulfide stress cracking resistance

[0120] Material performance in regards to hydrogen embrittlement in H_2S containing environments is related to the combined effects of corrosive environments, presence of traps (e.g. precipitates and dislocations) that could locally increase hydrogen concentration, as well as the presence of brittle areas, in which cracks could easily propagate. A possible source of critical brittle regions in conventional coiled tubing material is the

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

segregation pattern of substitutional elements, such us Mn, in the raw material. Regions of differential concentrations tend to respond in a distinct way to thermal cycles imposed during bias weld, PWHT, ERW and seam annealing, and could lead to the local formation of brittle constituents. In particular, when the material is seam annealed after the ERW process, the pipe body quickly extracts heat from the weld area. If the segregation is high enough, elongated high hardness areas with the possible presence of martensite may be formed as a consequence of the cooling conditions. These areas will remain in the tube to become easy paths for crack propagation. The fact that the new process is applied as the last stage of manufacturing, allows for the minimization of the excessively hardened areas. Other relevant differences are: a) the dislocations introduced during pipe cold forming are not present in the new product, b) the carbides in new product are smaller and isolated in comparison with the typical pearlite/bainite long brittle carbides. As a consequence the coiled tube produced with chemistries and processing conditions according to this disclosure presents an improved performance to cracking in H_2S containing environments.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	Grade
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80

Table F1: Steel chemistries and coiled tube grades analyzed in this study.

[0121] In order to perform a first analysis on resistance to SSC cracking, coiled tube Grade 80 samples produced by i) the standard process and ii) the new chemistry-process were evaluated using method C (C-ring) of NACE TM0177. Steel chemistries are shown in Table F1. Both materials (3 specimens in each case) were tested with the ERW seam at center of C-ring sample, using the following conditions:

[0122] Load: 90 % of 80Ksi, Solution A, 1 bar H_2S, Test Time: 720 hs

[0123] In the case of the standard coiled tube all 3 specimens failed. On the other hand, the 3 samples corresponding to the new chemistry-process passed the test (Figures 5A-B with pictures of C-rings). Although more tests are ongoing to analyze embrittlement resistance of different grades, as well as the effect of the bias weld, this first result shows a clear improvement in comparison with the standard condition, ascribed to a more homogeneous microstructure of base metal and ERW line in the case of the new process route.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0124] As shown in Figures 18A-B, the C ring formed by the conventional process has a large crack down the middle, whereas the C ring formed by embodiments of the disclosed process did not crack.

[0125] In some embodiments, B-Ti and Cr-Mo additions can reduce maximum Mn. In some embodiments, grades may be higher than 110 that are difficult to achieve using the standard method.

[0126] Features, materials, characteristics, or groups described in conjunction with a particular aspect, embodiment, or example are to be understood to be applicable to any other aspect, embodiment or example described herein unless incompatible therewith. All of the features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), and/or all of the steps of any method or process so disclosed, may be combined in any combination, except combinations where at least some of such features and/or steps are mutually exclusive. The protection is not restricted to the details of any foregoing embodiments. The protection extends to any novel one, or any novel combination, of the features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), or to any novel one, or any novel combination, of the steps of any method or process so disclosed.

[0127] While certain embodiments have been described, these embodiments have been presented by way of example only, and are not intended to limit the scope of protection. Indeed, the novel methods and apparatuses described herein may be embodied in a variety of other forms. Furthermore, various omissions, substitutions and changes in the form of the methods, compositions and apparatuses described herein may be made. Those skilled in the art will appreciate that in some embodiments, the actual steps taken in the processes illustrated and/or disclosed may differ from those shown in the figures. Depending on the embodiment, certain of the steps described above may be removed, others may be added. Furthermore, the features and attributes of the specific embodiments disclosed above may be combined in different ways to form additional embodiments, all of which fall within the scope of the present disclosure.

[0128] Although the present disclosure includes certain embodiments, examples and applications, it will be understood by those skilled in the art that the present disclosure extends beyond the specifically disclosed embodiments to other alternative embodiments

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

and/or uses and obvious modifications and equivalents thereof, including embodiments which do not provide all of the features and advantages set forth herein. Accordingly, the scope of the present disclosure is not intended to be limited by the specific disclosures of preferred embodiments herein, and may be defined by claims as presented herein or as presented in the future.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A coiled steel tube formed from a plurality of welded strips, wherein the tube includes base metal regions, weld joints, and their heat affected zones, comprising:

a yield strength greater than about 80 ksi;

a composition comprising iron and:

0.17-0.35 wt. % carbon;

0.30-2.00 wt. % manganese;

0.10-0.30 wt. % silicon;

0.010-0.040 wt. % aluminum;

up to 0.010 wt. % sulfur; and

up to 0.015 wt. % phosphorus; and

a final microstructure comprising a mixture of tempered martensite and bainite;

wherein the final microstructure of the coiled tube comprises more than 90 volume % tempered martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones;

wherein the final microstructure across all base metal regions, weld joints, and heat affected zones is homogeneous; and

wherein the final microstructure comprises a uniform distribution of fine carbides across the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

2. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the composition further comprises:

up to 1.0 wt. % chromium;

up to 0.5 wt. % molybdenum;

up to 0.0030 wt. % boron;

up to 0.030 wt. % titanium;

up to 0.50 wt. % copper;

up to 0.50 wt. % nickel;

up to 0.1 wt. % niobium;

up to 0.15 wt. % vanadium;

up to 0.0050 wt. % oxygen; and

up to 0.05 wt. % calcium.

3. The coiled steel tube of Claim 2, wherein the composition comprises:

0.17 to 0.30 wt. % carbon;

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

0.30 to 1.60 wt. % manganese;

0.10 to 0.20 wt. % silicon;

up to 0.7 wt. % chromium;

up to 0.5 wt. % molybdenum;

0.0005 to 0.0025 wt. % boron;

0.010 to 0.025 wt. % titanium;

0.25 to 0.35 wt. % copper;

0.20 to 0.35 wt. % nickel;

up to 0.04 wt. % niobium;

up to 0.10 wt. % vanadium;

up to 0.0015 wt. % oxygen;

up to 0.03 wt. % calcium;

up to 0.003 wt. % sulfur; and

up to 0.010 wt. % phosphorus.

4. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the tube has a minimum yield strength of 125 ksi.

5. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the tube has a minimum yield strength of 140 ksi.

6. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the tube has a minimum yield strength of between 125 ksi and 140 ksi.

7. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the final microstructure comprises at least 95 volume % tempered martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

8. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the tube has a final grain size of below 20 μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

9. The coiled steel tube of Claim 8, wherein the tube has a final grain size of below 15 μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

10. The coiled steel tube of Claim 1, wherein the weld joints comprise bias welds.

11. The coiled steel tube of Claim 10, wherein the fatigue life at the bias welds is at least about 80% of the base metal regions.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

12. The coiled steel tube of Claim 1, wherein a percent hardness of a weld joint, including its heat affected zone, is 110% or less than a hardness of the base metal.

13. A method of forming a coiled steel tube comprising:

providing strips having a composition comprising iron and:

0.17-0.35 wt. % carbon;

0.30-2.00 wt. % manganese;

0.10-0.30 wt. % silicon;

0.010-0.040 wt. % aluminum;

up to 0.010 wt. % sulfur;

up to 0.015 wt. % phosphorus; and

welding the strips together;

forming a tube from the welded strips, wherein the tube comprises base metal regions, joint welds, and their heat affected zones;

austenitizing the tube between 900-1000°C;

quenching the tube to form a final as quenched microstructure of martensite and bainite, wherein the as quenched microstructure comprises at least 90% martensite in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones; and

tempering the quenched tube between 550-720°C, wherein tempering of the quenched tube results in a yield strength greater than about 80 ksi;

wherein the microstructure across all base metal regions, weld joints, and the heat affected zones is homogeneous; and

wherein the microstructure comprises a uniform distribution of fine carbides across the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

14. The method of Claim 13, wherein welding the strips comprises bias welding.

15. The method of Claim 13, wherein forming the tube comprises forming a line joint.

16. The method of Claim 13, further comprising coiling the tempered tube on a spool.

17. The method of Claim 13, wherein austenitizing forms a grain size below 20μm in the base metal regions, the weld joints, and the heat affected zones.

18. The method of Claim 13, wherein the composition further comprises:

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

up to 1.0 wt. % chromium;

up to 0.5 wt. % molybdenum;

up to 0.0030 wt. % boron;

up to 0.030 wt. % titanium;

up to 0.50 wt. % copper;

up to 0.50 wt. % nickel;

up to 0.1 wt. % niobium;

up to 0.15 wt. % vanadium;

up to 0.0050 wt. % oxygen; and

up to 0.05 wt. % calcium.

19. The method of Claim 18, wherein the composition comprises:

0.17 to 0.30 wt. % carbon;

0.30 to 1.60 wt. % manganese;

0.10 to 0.20 wt. % silicon;

up to 0.7 wt. % chromium;

up to 0.5 wt. % molybdenum;

0.0005 to 0.0025 wt. % boron;

0.010 to 0.025 wt. % titanium;

0.25 to 0.35 wt. % copper;

0.20 to 0.35 wt. % nickel;

up to 0.04 wt. % niobium;

up to 0.10 wt. % vanadium;

up to 0.00015 wt. % oxygen;

up to 0.03 wt. % calcium;

up to 0.003 wt. % sulfur; and

up to 0.010 wt. % phosphorus.

20. The method of Claim 13, wherein the tempered tube has a yield strength greater than or equal to 125 ksi.

21. The method of Claim 13, wherein the tempered tube has a minimum yield strength of 140 ksi.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

22. The method of Claim 13, wherein the tempered tube has a minimum yield strength between 125 and 140 ksi.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME

ABSTRACT

Embodiments of the present disclosure are directed to coiled steel tubes and methods of manufacturing coiled steel tubes. In some embodiments, the final microstructures of the coiled steel tubes across all base metal regions, weld joints, and heat affected zones can be homogeneous. Further, the final microstructure of the coiled steel tube can be a mixture of tempered martensite and bainite.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

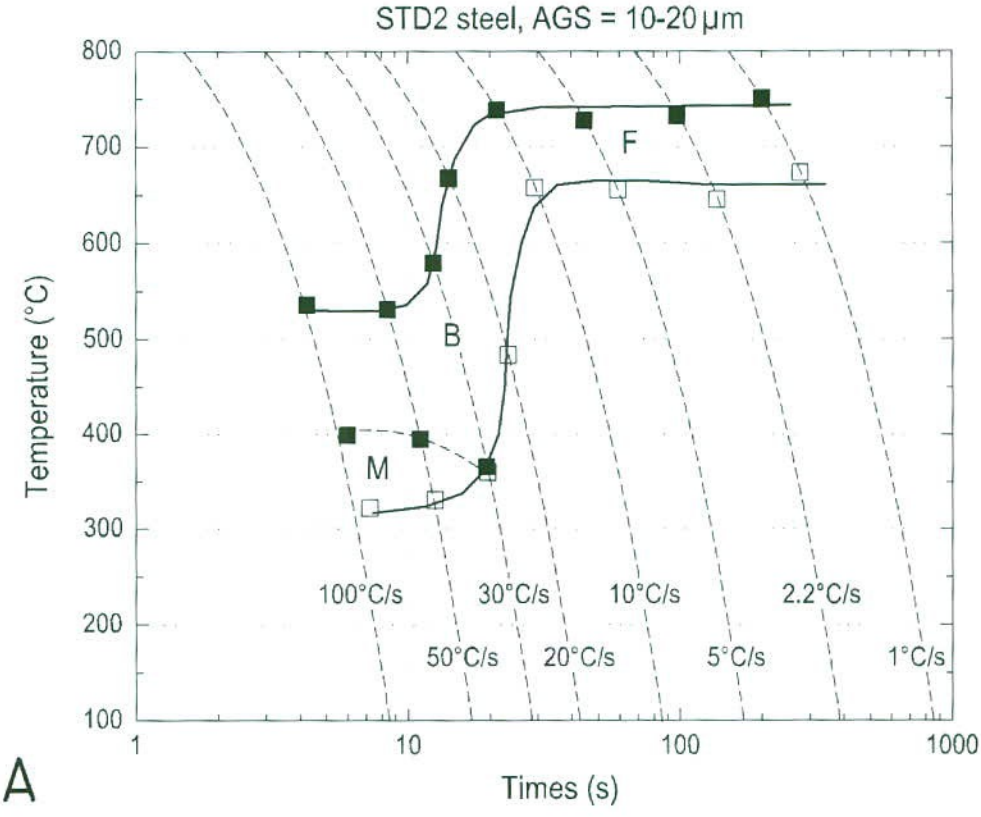


FIG. 1A

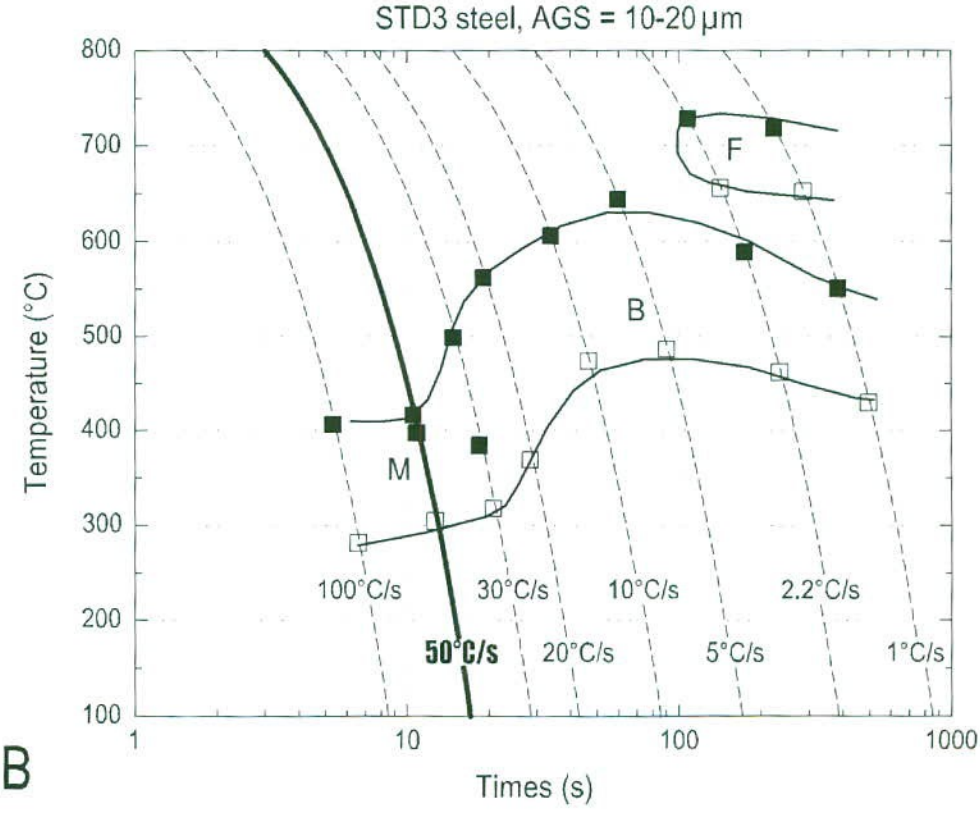


FIG. 1B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

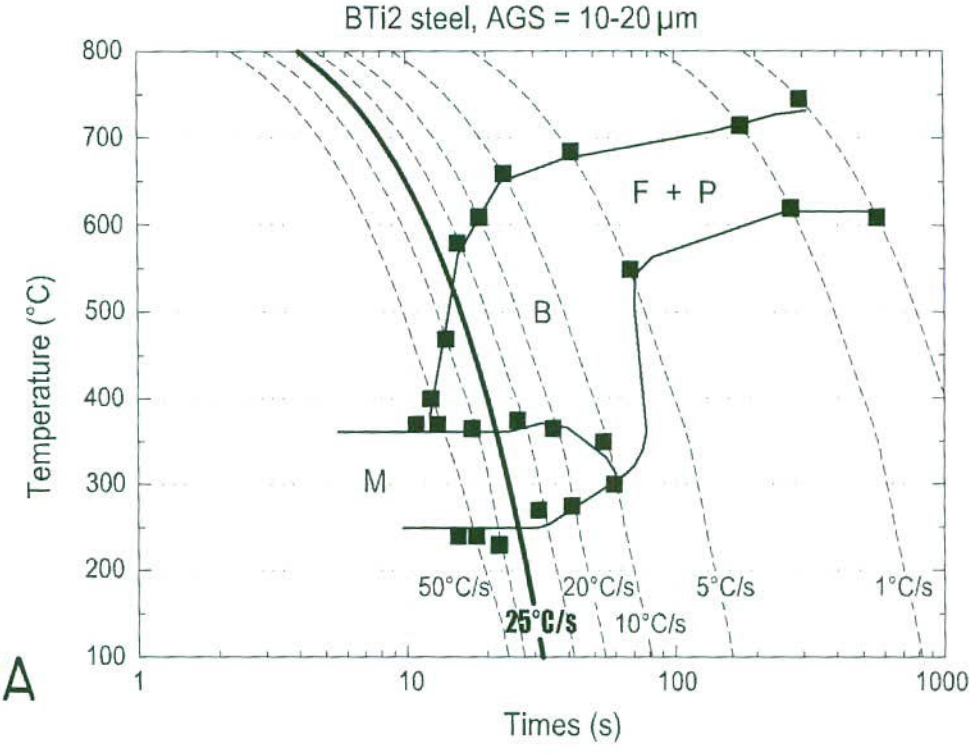


FIG. 2A

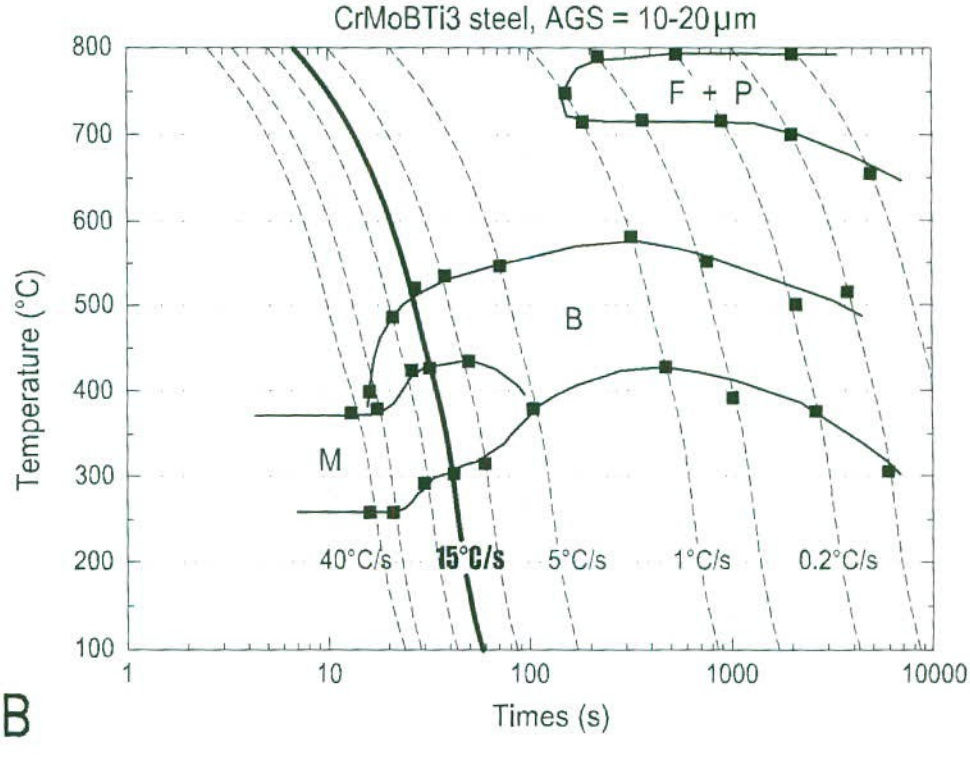


FIG. 2B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

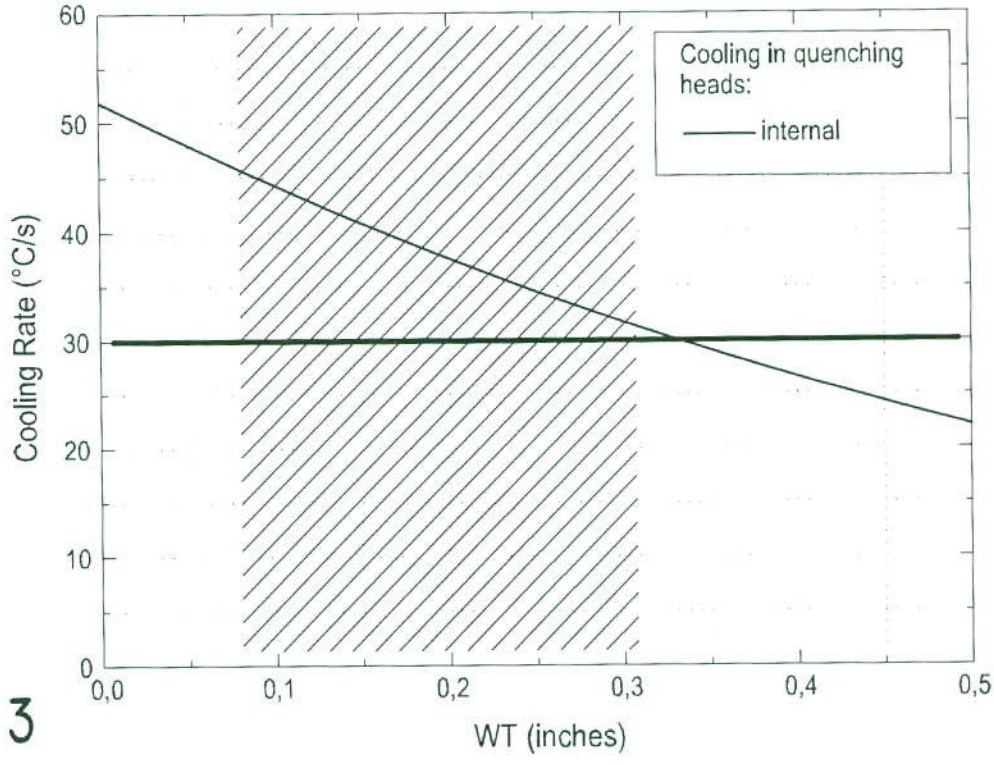


FIG. 3

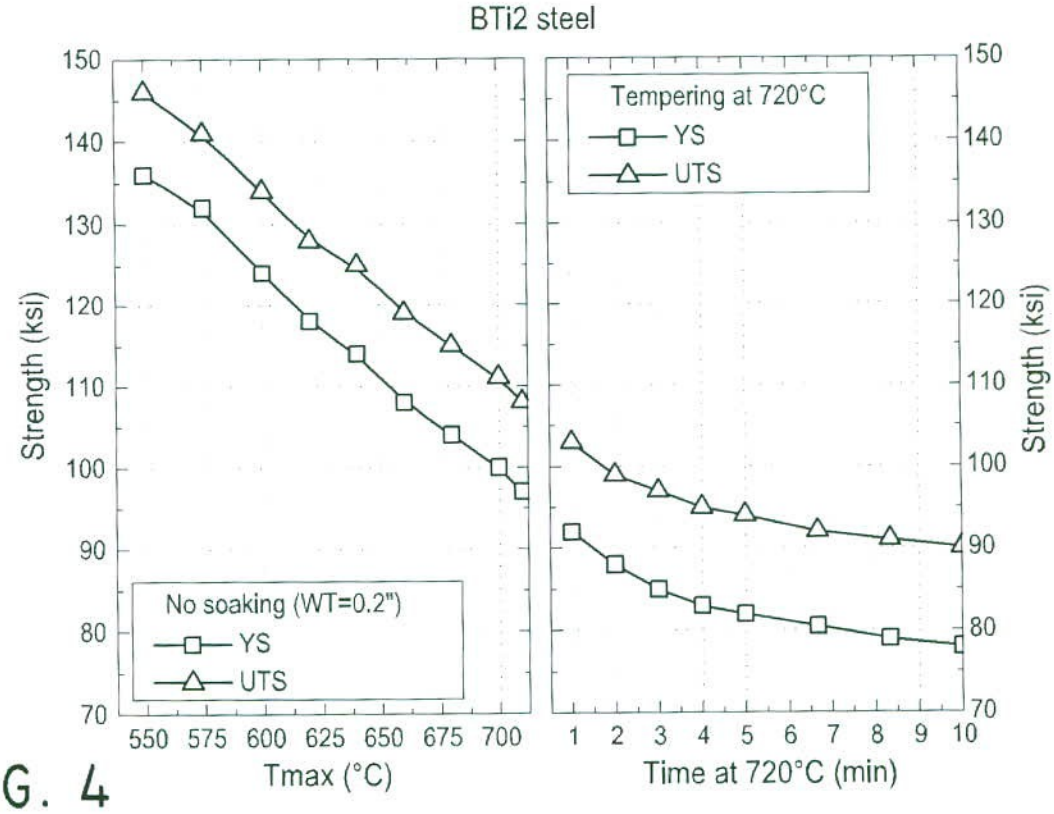


FIG. 4

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

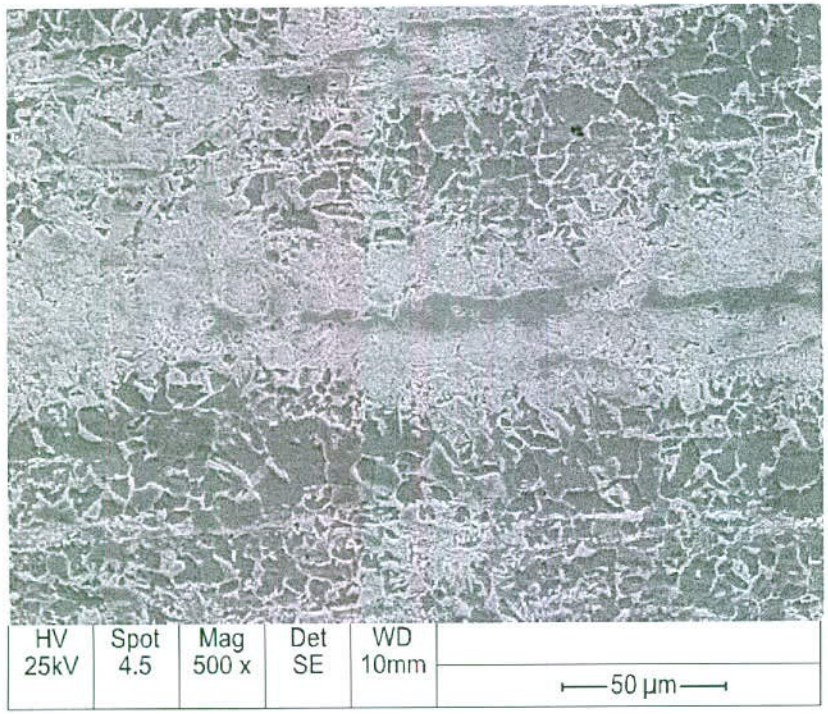


FIG. 5A

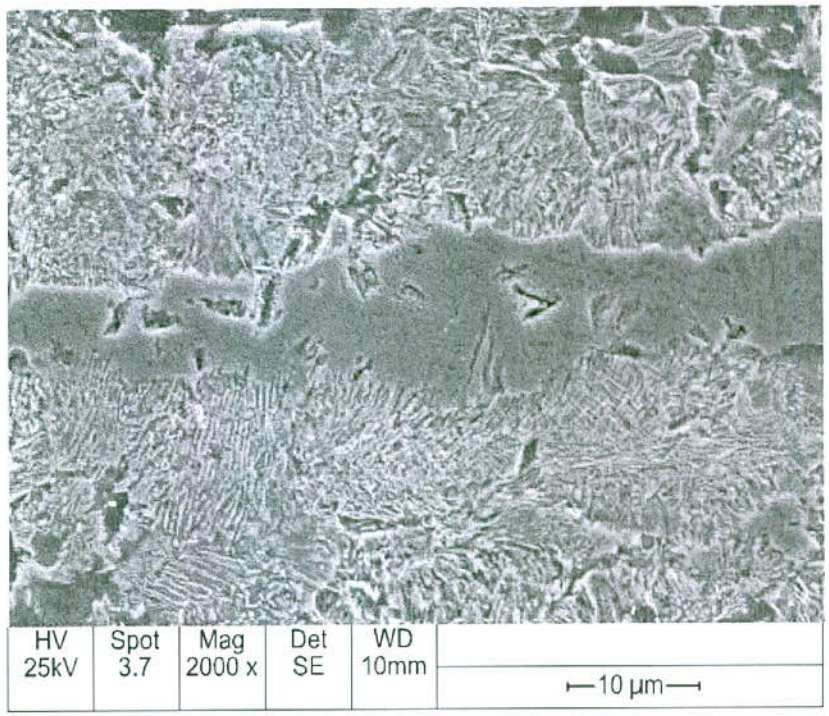


FIG. 5B

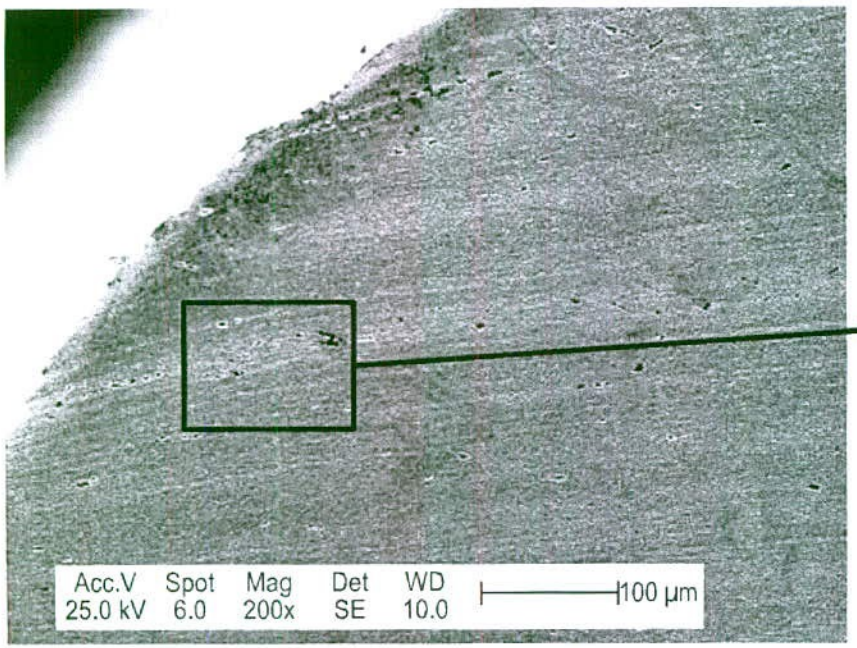


FIG. 6A

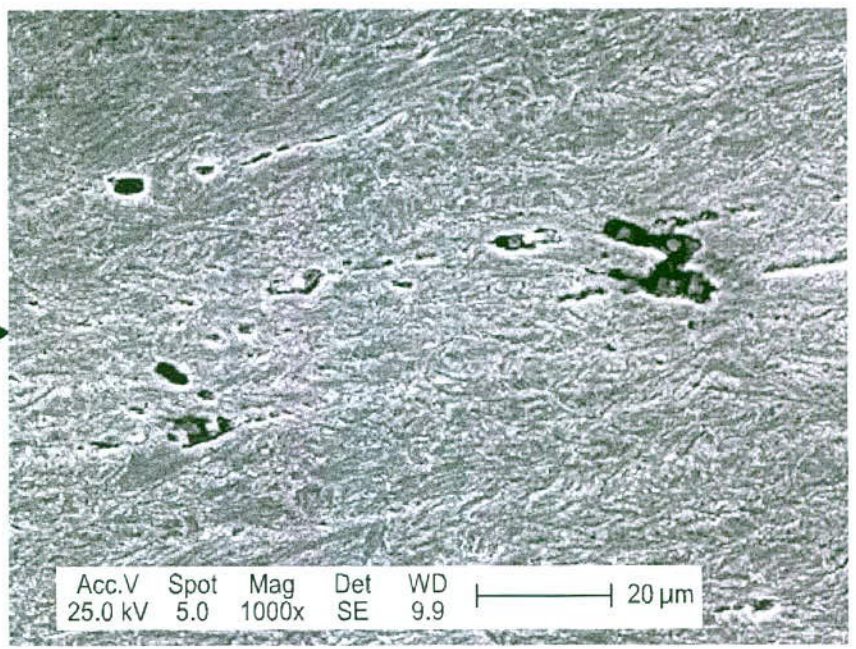


FIG. 6B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

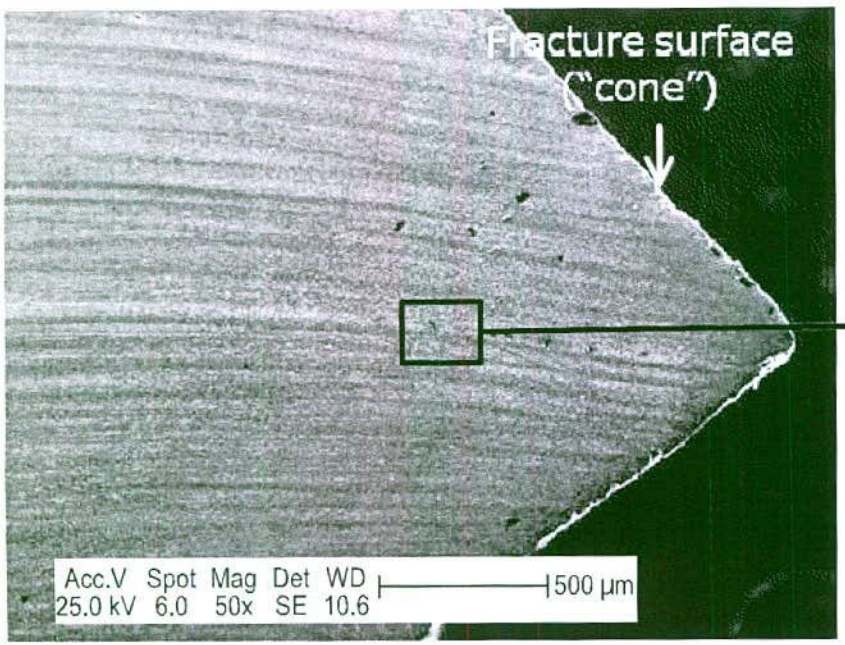


FIG. 7A

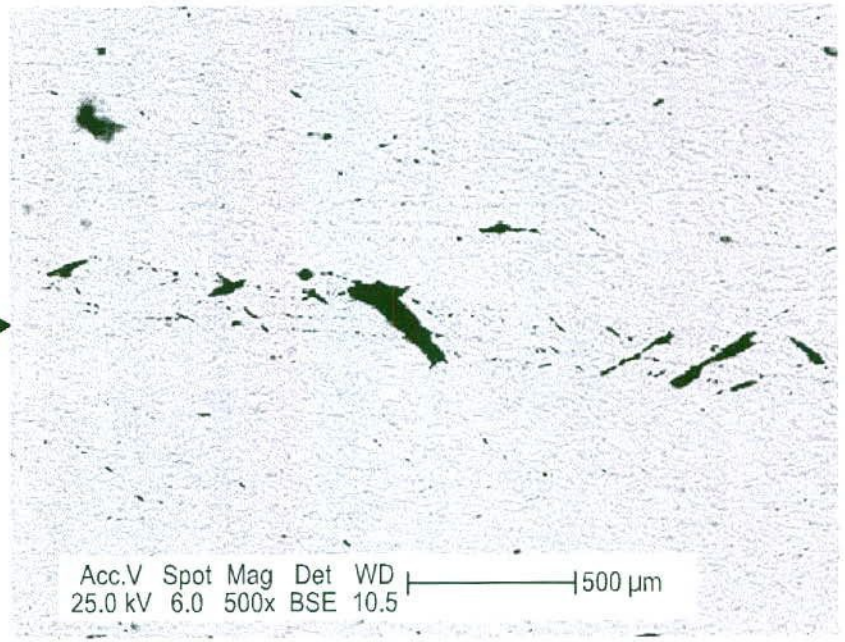


FIG. 7B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

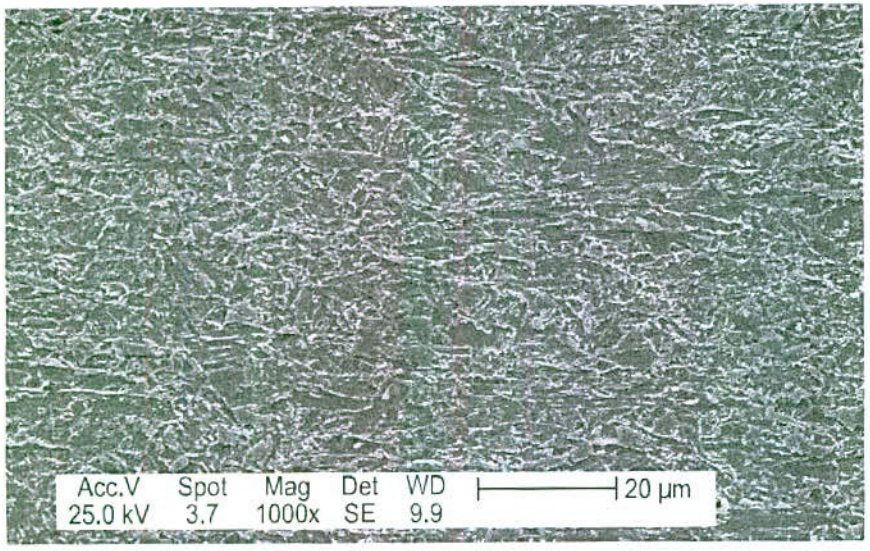


FIG. 8A

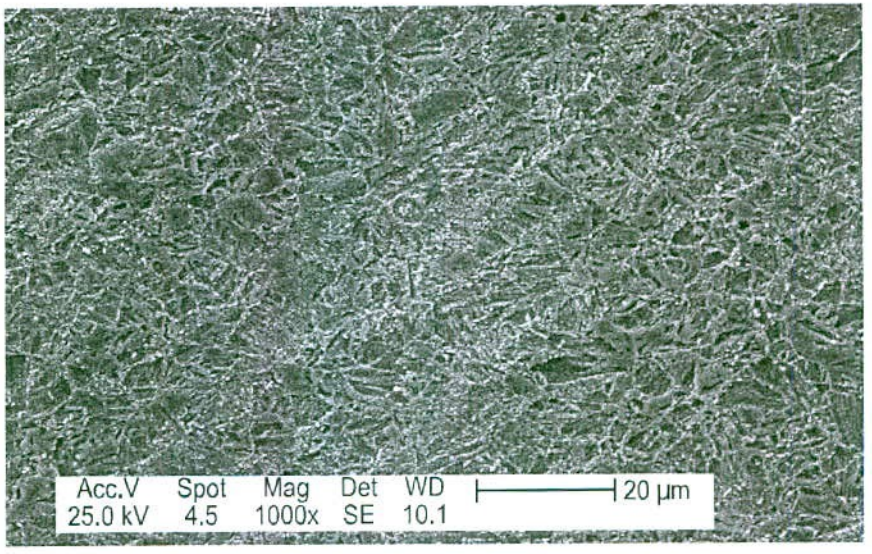


FIG. 8B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

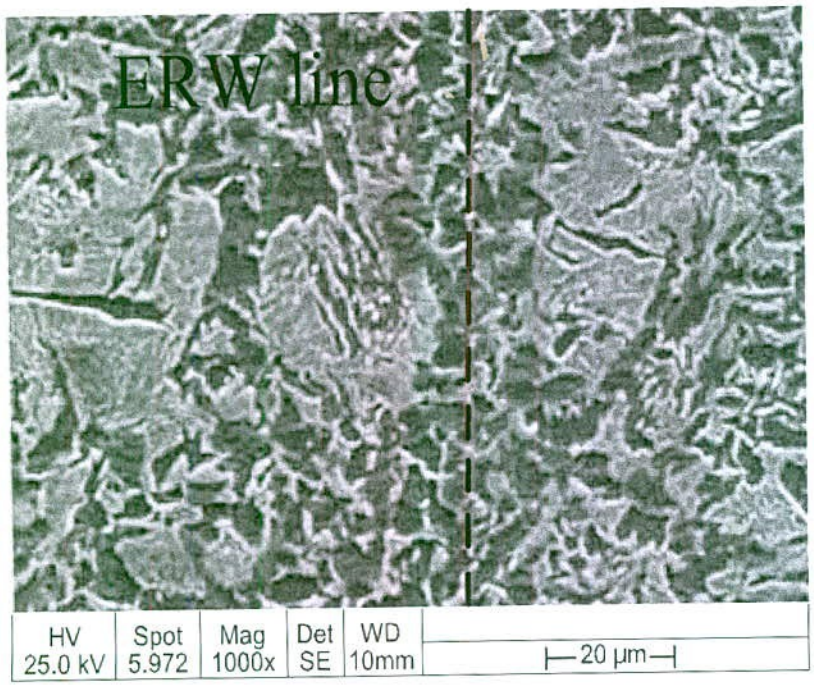


FIG. 9A

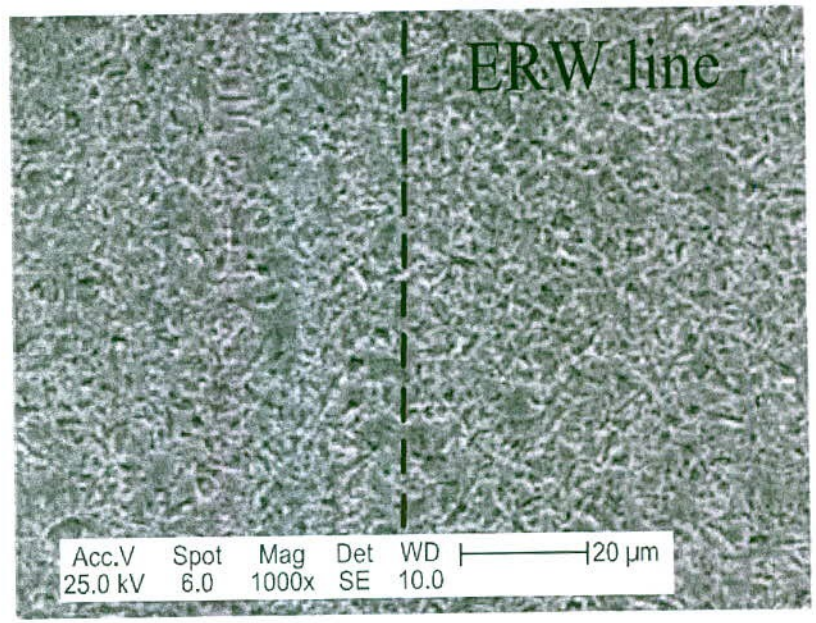


FIG. 9B

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

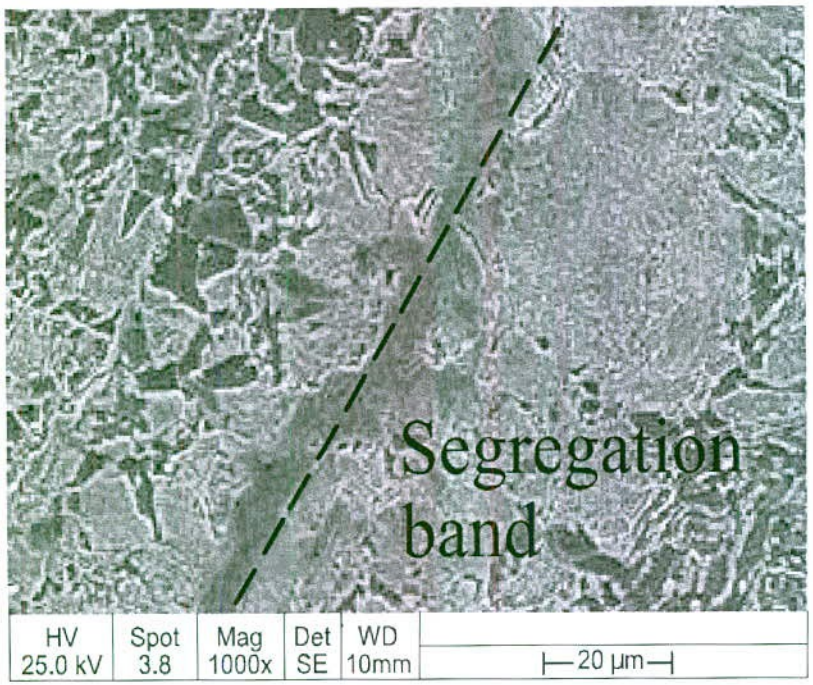


FIG. 10A

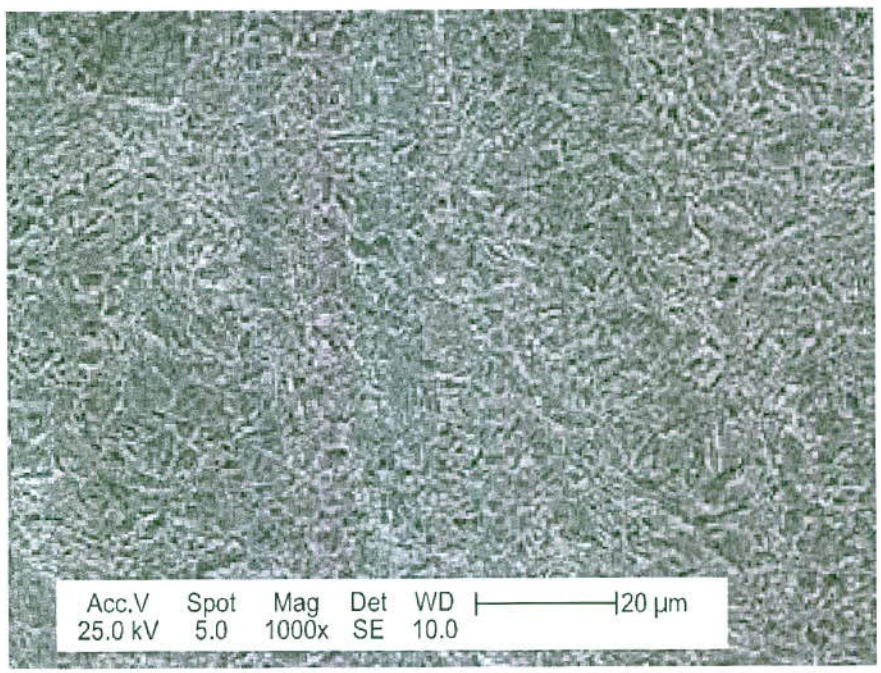


FIG. 10B

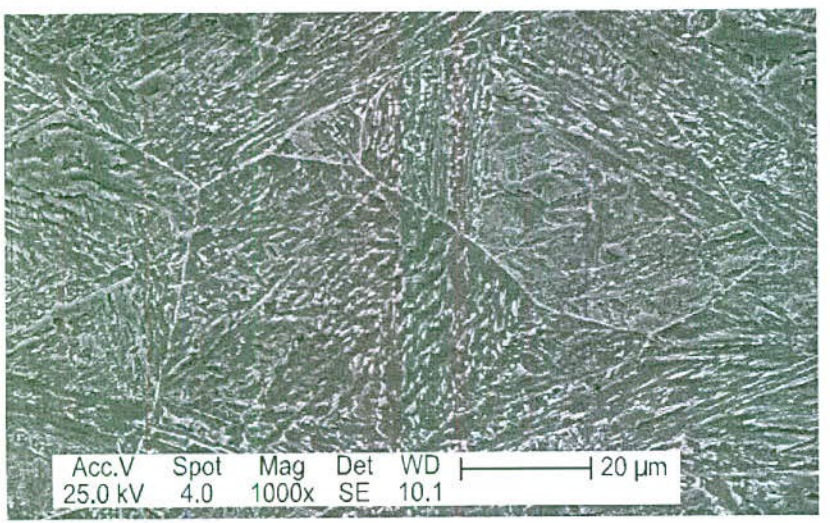


FIG. IIA

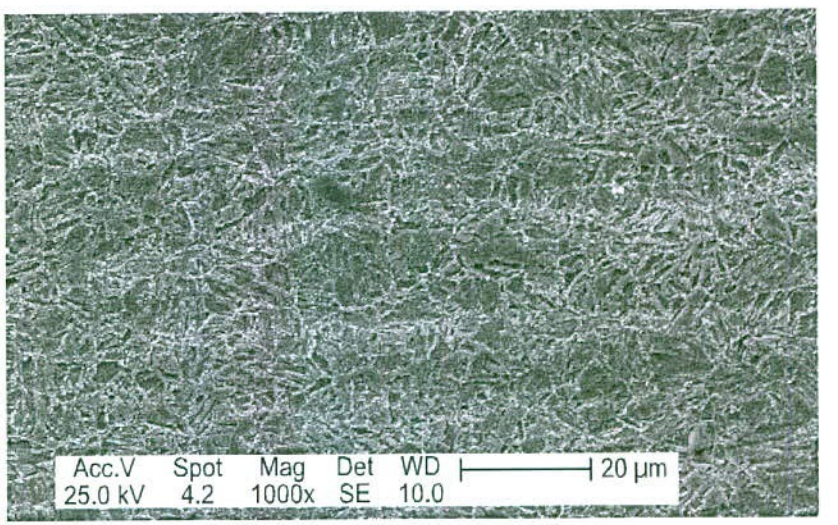


FIG. IIB

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

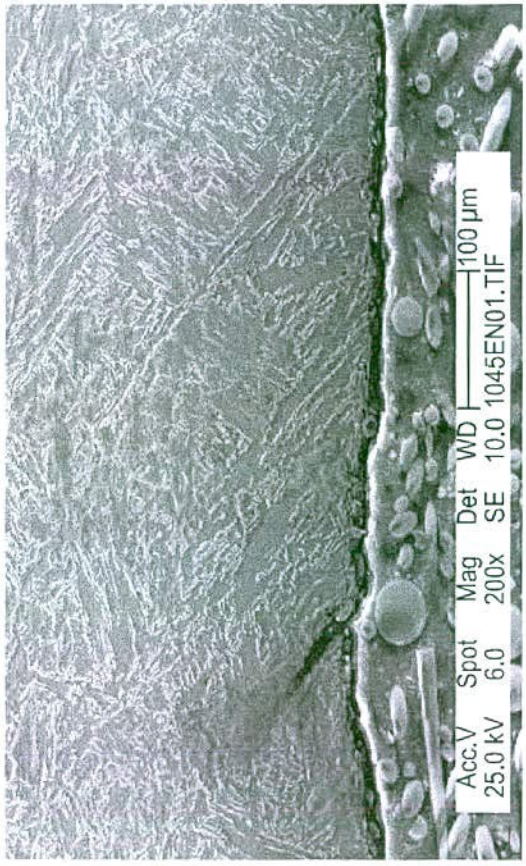


FIG. 12

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

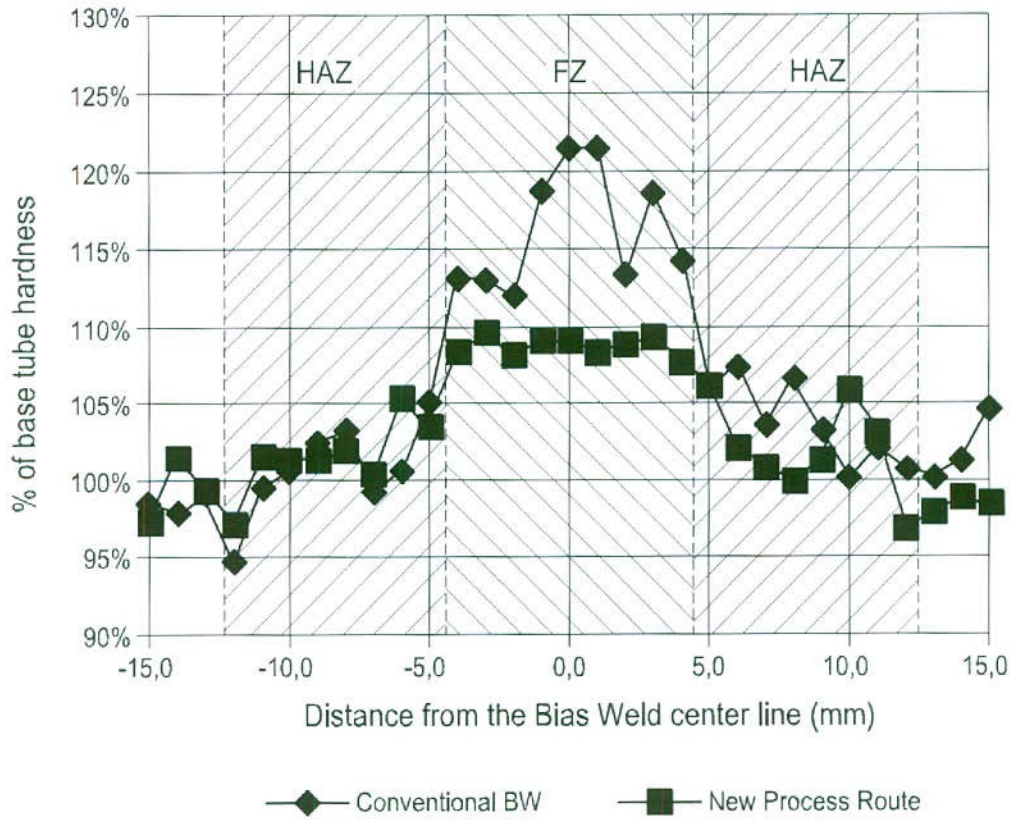


FIG. 13

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

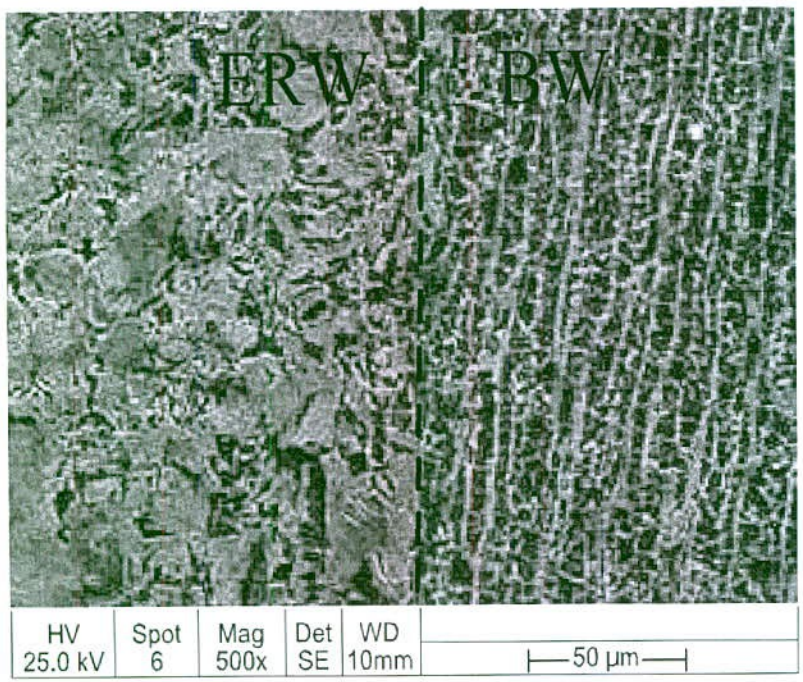


FIG. 14A

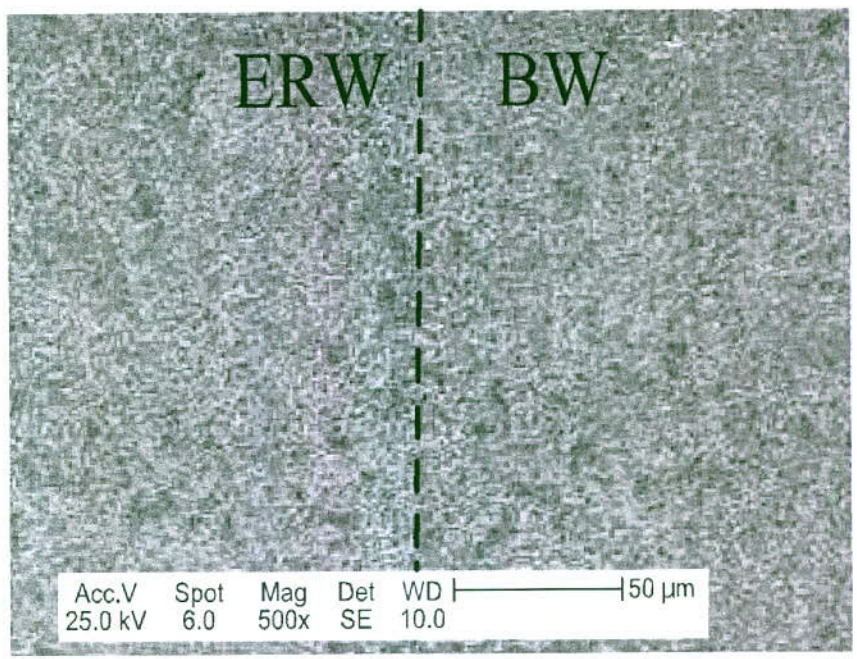


FIG. 14B

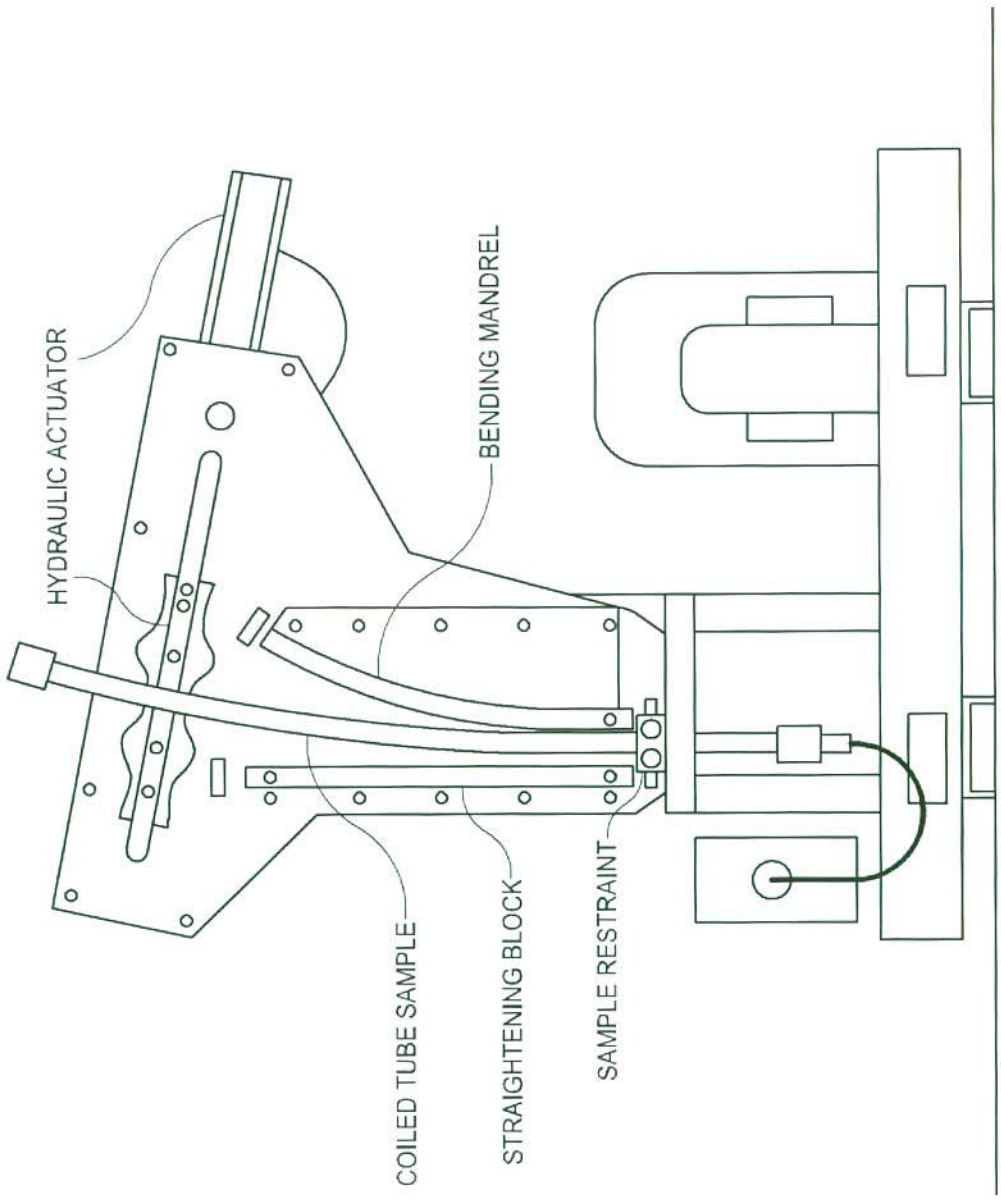


FIG. 15

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

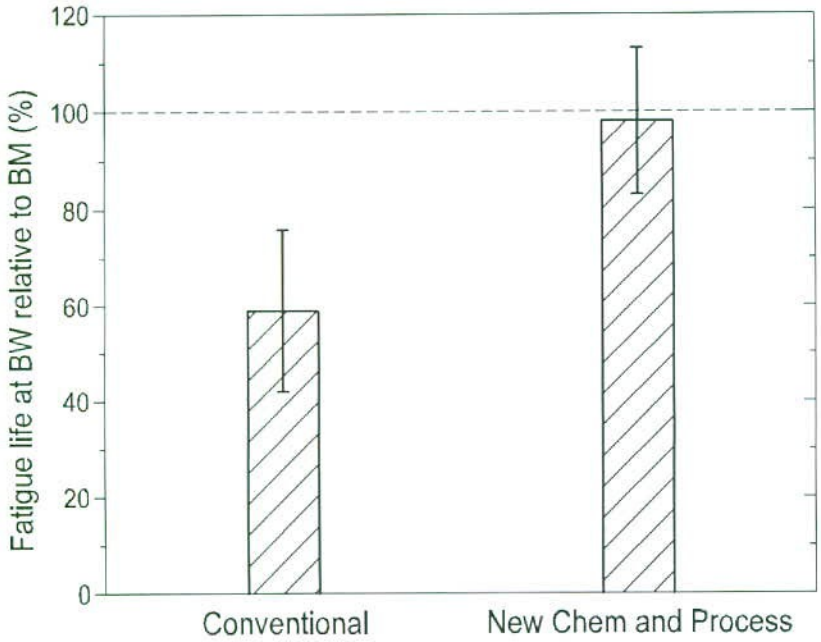


FIG. 16

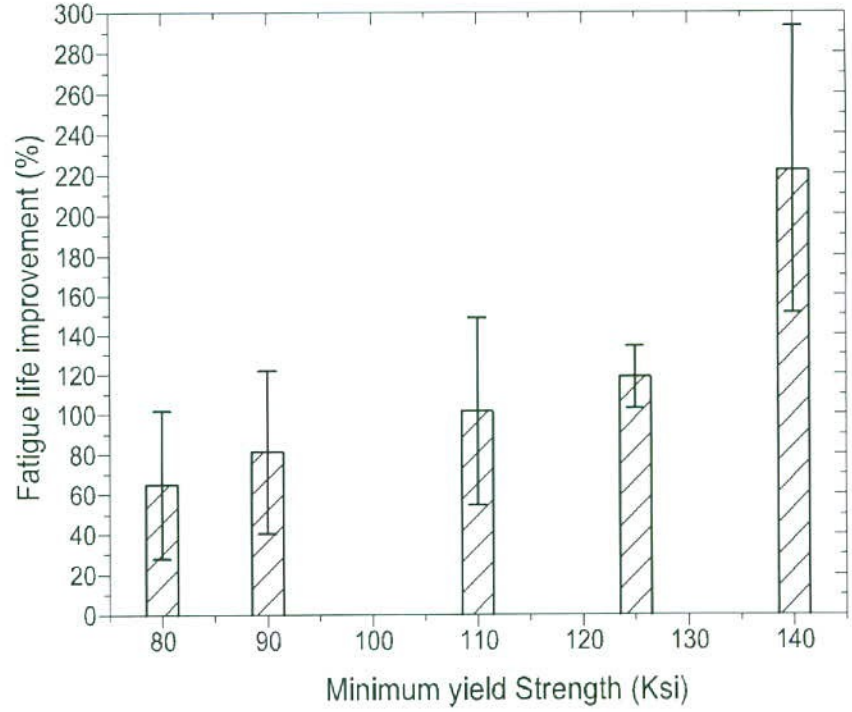


FIG. 17



FIG. 18B

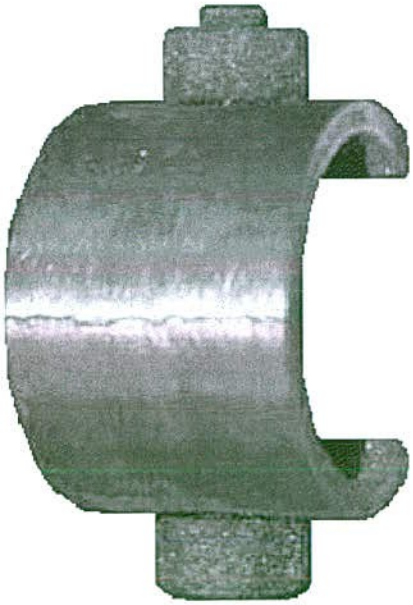


FIG. 18A

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1 — Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Martín		Valdez	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Buenos Aires	Country of Residence [i]	AR

Mailing Address of Inventor:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	State/Province	TX
Postal Code	77044	Country [i]	US

Inventor 2 — Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Gonzalo		Gomez	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Buenos Aires	Country of Residence [i]	AR

Mailing Address of Inventor:

Address 1	Dr. Simini 250, B2804MHA-CAMPANA		
Address 2			
City	Buenos Aires	State/Province	
Postal Code		Country [i]	AR

Inventor 3 — Remove

Legal Name

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Jorge		Mitre	

Residence Information (Select One) (•) US Residency ( ) Non US Residency ( ) Active US Military Service

City	Houston	State/Province	TX	Country of Residence	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	State/Province	TX
Postal Code	77044	Country	US

Inventor 4 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Bruce	A.	Reichert	

Residence Information (Select One) (•) US Residency ( ) Non US Residency ( ) Active US Military Service

City	Houston	State/Province	TX	Country of Residence	US

Mailing Address of Inventor:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	State/Province	TX
Postal Code	77044	Country	US

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ An Address is being provided for the correspondence Information of this application.

Customer Number	20995		
Email Address	efiling@knobbe.com	Add Email	Remove Email

62 60

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Application Information:

Title of the Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME		
Attorney Docket Number	TCT.004A	**Small Entity Status Claimed** ☐	
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	16	**Suggested Figure for Publication (if any)**	

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	◉ Customer Number	○ US Patent Practitioner	○ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	20995		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.

Prior Application Status	Pending		Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	non provisional of	61/783701	2013-03-14

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button.

Foreign Priority Information:

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(d). When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)[i] the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(h)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove

Application Number	Country[i]	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code[i] (if applicable)

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button.

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Authorization to Permit Access:

☐ Authorization to Permit Access to the Instant Application by the Participating Offices

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

If checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed access to the instant patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, WIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed to have access to the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the instant patent application with respect to: 1) the instant patent application-as-filed; 2) any foreign application to which the instant patent application claims priority under 35 U.S.C. 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the instant patent application; and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date o f filing this Authorization.

pplicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

◉ Assignee	○ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	○ Joint Inventor
○ Person to whom the inventor is obligated to assign.	○ Person who shows sufficient proprietary interest	

'' applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor :	
If the Applicant is an Organization check here.	☒
Organization Name	Tenaris Coiled Tubes, LLC

Mailing Address Information For Applicant:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	**State/Province**	TX
Country	US	Postal Code	77044
Phone Number		Fax Number	

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Email Address	

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button.

Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not subsitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Assignee 1

Complete this section only if non-applicant assignee information is desired to be included on the patent application publication in accordance with 37 CFR 1.215(b). Do not include in this section an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the entor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest), as the patent application publication will include the name of the applicant(s).

If the Assignee is an Organization check here. ☐

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix

Mailing Address Information For Non-Applicant Assignee:

Address 1			
Address 2			
City		**State/Province**	
Country		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button.

Signature:

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Signature	/Daniel J. Fischer/			Date (YYYY-MM-DD)	2014-02-26
First Name	Daniel	Last Name	Fischer	Registration Number	68043

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004A
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent C o o p eration Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Estados Unidos de América. Conste por el presente. Departamento de Comercio de los Estados Unidos. Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos. 27 de Marzo de 2014.

La presente certifica que el documento adjunto es copia fiel de los registros de la Oficina de Patentes y Marcas correspondientes a la documentación de la solicitud de patente que se identifica en adelante la cual cumple con los requisitos de otorgamiento de una fecha de presentación según 35 USC 111.

Número de Solicitud: 14/190,886

Fecha de Presentación: 26 de Febrero de 2014

El código de país y número de su solicitud de prioridad a ser empleados para realizar presentaciones en el extranjero conforme la Convención de París es US 14/190,886.

En nombre del Secretario de Comercio para la Propiedad Intelectual y Director de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos (sigue una firma ilegible y la aclaración T. WALLACE, oficial certificante).

Acuse de Recibo Electrónico

ID EFS: 18309911

Número de solicitud: 14190886

Número de solicitud internacional:

Número de confirmación: 5984

Título de la invención:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Primer inventor mencionado/solicitante: Martín Valdez

Número de usuario: 20995

Presentante: Daniel J. Fischer/Daniela López

Presentante autorizado por: Daniel J. Fischer

Número de expediente del agente: TCT.004A

Fecha de recepción: 26 de Febrero de 2014

Fecha de presentación:

Hora de cargo: 16:41:36

Tipo de solicitud: Utilidad conforme 35 USC 111(a)

Información de pago:

Presentación con pago: sí

Tipo de pago: Tarjeta de crédito

Pago recibido con éxito en RAM: $ 1900

Número de confirmación en RAM: 3333

Cuenta de depósito:

Usuario autorizado

Listado de presentación

Número de documento: 1

Descripción: Hoja de datos de la solicitud

Nombre del archivo: ADS.pdf

Tamaño en bytes: 351164

Múltiples partes: NO

Páginas 8

Advertencias:

Información: *No es un formulario para completar provisto por la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos*

Número de documento: 2

Descripción: Dibujos en blanco y negro

Nombre del archivo: Drawings.pdf

Tamaño en bytes: 6468165

Múltiples partes: No

Páginas 16

70

78

Advertencias:

Información:

Número de documento: 3

Descripción:

Nombre del archivo: Specification.pdf

Tamaño en bytes: 2591448

Múltiples partes: sí

Páginas 38

Descripción del Documento – Inicio/Fin

Memoria: 1 a 32

Reivindicaciones: 33 a 37

Resumen: 38 a 38

Advertencias:

Información:

Número de documento: 4

Descripción: Planilla de aranceles (SB06)

Nombre del archivo: fee-info.pdf

Tamaño en bytes: 38048

Múltiples partes: No

Páginas 2

Advertencias:

Información:

Tamaño del total de archivos (en bytes): 9448825

El presente acuse de recibo electrónico demuestra la recepción de los documentos indicados por parte de la Oficina, caracterizados por el solicitante, e incluyendo recuento de páginas, en su caso. Se asimila al acuse de recibo previsto por MPEP 503.

Solicitudes nuevas conforme USC Título 35 111

En caso de presentarse una solicitud nueva y que ésta incluya los elementos necesarios para el otorgamiento de una fecha de presentación (ver CFR Título 37 1.53(b)-(d) y MPEP 506), se emitirá un recibo de presentación (CFR 37 1.54) y la fecha del presente acuse de recibo establecerá la fecha de presentación de la solicitud.

Etapa nacional de una solicitud internacional conforme USC Título 35, 371

En caso de verificarse una presentación en tiempo y forma para ingresar en la etapa nacional de una solicitud internacional conforme lo dispuesto por el USC, Título 35, 371 y demás regulaciones aplicables, se emitirá un formulario PCT/DO/EO/903 indicando la aceptación de la solicitud como etapa nacional de acuerdo al USC 35, 371 además del Recibo de Presentación.

Solicitud internacional nueva presentada ante la USITO como oficina de recepción

En caso de presentarse una solicitud internacional que cuente con los componentes necesarios para obtener una fecha de presentación internacional (consultar art. 11 PCT y MPEP 1810), se notificará el Número de Solicitud Internacional y la Fecha de Presentación Internacional (Formulario PCT/RO/105), en el marco de las disposiciones de la seguridad

nacional, y la fecha indicada en el presente Recibo de Reconocimiento establecerá la fecha de presentación internacional de la solicitud.

72
70

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Incorporación como referencia de prioridades

[0001] Todas y cada una de las solicitudes respecto de las cuales se reivindique una prioridad extranjera o nacional identificadas en la Hoja de Datos de la Solicitud adjunta a la presente solicitud, quedan incorporadas como referencia conforme lo dispuesto por 37 CFR 1.57.

Solicitud relacionada

[0002] La presente solicitud está relacionada con la solicitud pendiente del solicitante titulada TUBO BOBINADO CON PROPIEDADES MECÁNICAS VARIABLES PARA ALTO RENDIMIENTO Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL MISMO MEDIANTE UN TRATAMIENTO CON CALOR CONTINUO, Número de Serie 13/229517, presentada en Septiembre 9, 2011 y publicada como US 2012/0186686 A1 en Julio 26, 2012, la cual se incorpora a la presente por completo como referencia.

Antecedentes de la invención

Descripción de la técnica relacionada

[0003] En los últimos años el uso tubos de conducción bobinados se ha ampliado para aplicaciones que requieren alta presión y operaciones de largo alcance. Como consecuencia, se necesitan producir tubos bobinados con altas propiedades de tracción con el fin de soportar: i) las cargas axiales sobre tramos largos colgantes o sumergidos, y ii) las presiones elevadas aplicadas durante la operación.

[0004] La producción estándar de tubos de conducción bobinados usa como materia prima, tiras laminadas en caliente con propiedades mecánicas que se logran a través del refinamiento microestructural durante el laminado. Este refinamiento se logra con el uso de distintas adiciones de microaleaciones (Ti, N, V) así como también con la selección adecuada de las condiciones del procesamiento de laminado en caliente. El objetivo es controlar la recristalización material y el crecimiento del grano con el fin de lograr una microestructura ultra-fina. El material está limitado en el uso de elementos de aleación en solución de sólidos y el endurecimiento por precipitación, ya que el refinamiento es el único mecanismo que permite una alta resistencia y tenacidad, de forma simultánea.

[0005] Esta materia prima se especifica para cada proveedor, y puede requerir diferentes propiedades mecánicas en el acero laminado en caliente con

el fin de producir tubos en espiral con diferentes propiedades mecánicas. A medida que las propiedades aumentan, el costo de producción y por lo tanto el costo de materia prima también se incrementa. Se sabe que en el proceso de soldadura tira con tira usado durante el ensamble de la tira larga que será formada/soldada por ERW en un tubo bobinado, se deteriora la zona de unión. A partir de entonces, los tubos bobinados con mejores propiedades, tienden a tener un rendimiento relativamente inferior en la zona de las soldaduras de la tira. Este deterioro es causado por el hecho de que los procesos de soldadura destruyen el refinamiento introducido durante la laminación en caliente, y no hay un tratamiento térmico sencillo posterior a la soldadura capaz de regenerar las propiedades elasticidad y tenacidad. En general la elasticidad se recupera pero la tensión y la resistencia a la fatiga asociadas se deterioran en esta zona. La industria actual puede producir tubos bobinados de alta resistencia solamente a un costo elevado y con bajo rendimiento en las soldaduras de la tira con respecto al cuerpo del tubo.

[0006] Una alternativa para la producción de un tubo bobinado es a través de un tratamiento de calor del cuerpo completo. Este tratamiento se aplica a un material formado en un tubo en el llamado estado "verde", debido a que sus propiedades aún no se han definido por las condiciones del tratamiento de calor. En este caso, las principales variables que afectan a las propiedades del producto final son la química del acero y las condiciones de los tratamientos de calor. A partir de ello, combinando apropiadamente composición de acero con el material de soldadura y el tratamiento térmico, los tubos bobinados se podrían producir con propiedades uniformes a través de su longitud eliminando el enlace débil de la unión tira con tira que es crítico en los tubos bobinados convencionales de alta resistencia. Este concepto general ha sido descripto antes, pero nunca aplicado con éxito a la producción de tubos bobinados de alta resistencia (límite elástico de 80 a 140 ksi). La razón radica en que el tratamiento térmico a una velocidad de línea elevada (necesaria para lograr alta productividad) generalmente dará como resultado la necesidad de instalaciones complicadas y grandes. Este proceso podría simplificarse si se seleccionan las condiciones químicas y de tratamiento térmico apropiadas.

[0007] La selección de la química compatible con una instalación de tratamiento por calor industrial de dimensiones razonables requiere de una comprensión de las muchas variables que afectan al rendimiento del tubo bobinado medidas como: a) Propiedades Mecánicas Axiales, b) Uniformidad de

Microestructura y Propiedades, c) Tenacidad, d) Resistencia a la Fatiga, e) Resistencia a la Acidez, entre otras.

Resumen de la invención

[0008] A continuación se describe la química diseñada para producir un tubo bobinado tratado con calor que en su mayor parte cae fuera de los límites para tubos bobinados impuestos por la norma API 5ST. (Max.C:0.16%, Max.Mn:1.2% (CT70-90) Max.Mn:1.65 (CT100-110), Max.P:0.02% (CT70-90) Max.P:0.025 (CT100-CT110), Max.S:0.005, Si.Max:0.5).

[0009] Las realizaciones de la presente invención hacen referencia a un tubo de acero bobinado y métodos de producción del mismo. El tubo en algunas realizaciones puede comprender una límite elástico superior a aproximadamente 80 Ksi. La composición del tubo puede comprender 0.16-0.35 en peso de carbono, 0.30-2.00 en peso de manganeso, 0.10-0.35 en peso de silicio, hasta 0.005 en peso de azufre, hasta 0.018 en peso de fósforo, estando el resto constituido por hierro e impurezas inevitables. El tubo también puede comprender una microestructura final que comprende una mezcla de martensita y bainita templada, en tanto la microestructura final del tubo bobinado comprende más de 90 % en volumen de martensita templada, en tanto la microestructura es homogénea en el cuerpo del tubo, la línea ERW y los empalmes de las tiras extremo con extremo.

[0010] Se revela un tubo de acero bobinado formado a partir de una pluralidad de tiras soldadas, en tanto el tubo puede incluir regiones de metal base, uniones soldadas, y sus zonas afectadas por calor, y puede comprender un límite elástico superior a aproximadamente 80 ksi, una composición que comprende hierro y, 0.17-0.35 en peso de carbono, 0.30-2.00 en peso de manganeso, 0.10-0.30 en peso de silicio, 0.010-0.040 en peso de aluminio, hasta 0.010 en peso de azufre, y hasta 0.015 en peso de fósforo, y una microestructura final que comprende una mezcla de martensita y bainita templada, en tanto la microestructura final del tubo bobinado comprende más de 90 % en volumen martensita templada en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor, en tanto la microestructura final a través de todas las regiones de metal base, uniones soldadas, y zonas afectadas por el calor es homogénea, en tanto la microestructura final comprende una distribución uniforme de carburos finos a través de las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

[0011] En algunas realizaciones, la composición además comprende, hasta 1.0 en peso de cromo, hasta 0.5 en peso de molibdeno, hasta 0.0030 en

peso de boro, hasta 0.030 en peso de titanio, hasta 0.50 en peso de cobre, hasta 0.50 en peso de níquel, hasta 0.1 en peso de niobio, hasta 0.15 en peso de vanadio, hasta 0.0050 en peso de oxígeno, y hasta 0.05 en peso de calcio.

[0012] En algunas realizaciones, la composición puede comprender 0.17 a 0.30 en peso de carbono, 0.30 a 1.60 en peso de manganeso, 0.10 a 0.20 en peso de silicio, hasta 0.7 en peso de cromo, hasta 0.5 en peso de molibdeno, 0.0005 a 0.0025 en peso de boro, 0.010 a 0.025 en peso de titanio, 0.25 a 0.35 en peso de cobre, 0.20 a 0.35 en peso de níquel, hasta 0.04 en peso de niobio, hasta 0.10 en peso de vanadio, hasta 0.0015 en peso de oxígeno, hasta 0.03 en peso de calcio, hasta 0.003 en peso de azufre; y hasta 0.010 en peso de fósforo.

[0013] En algunas realizaciones, el tubo puede tener un límite elástico mínimo de 125 ksi. En algunas realizaciones, el tubo puede tener un límite elástico mínimo de 140 ksi. En algunas realizaciones, el tubo puede tener un límite elástico mínimo de entre 125 ksi y 140 ksi.

[0014] En algunas realizaciones, la microestructura final puede comprender por lo menos 95 % en volumen de martensita templada en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor. En algunas realizaciones, el tubo puede tener un tamaño de grano final de menos de 20 µm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor. En algunas realizaciones, el tubo puede tener un tamaño de grano final de menos de 15 µm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

[0015] En algunas realizaciones, las uniones soldadas pueden comprender soldaduras oblicuas. En algunas realizaciones, la resistencia a la fatiga en las soldaduras oblicuas puede ser por lo menos de aproximadamente 80% de las regiones de metal base. En algunas realizaciones, el porcentaje de dureza de un empalme soldado, incluyendo su zona afectada por calor, puede ser de 110% o menos que la dureza del metal básico.

[0016] Además se revela un método de conformación de un tubo de acero bobinado que puede comprender proveer tiras que poseen una composición que comprende hierro y 0.17-0.35 en peso de carbono, 0.30-2.00 en peso de manganeso, 0.10-0.30 en peso de silicio, 0.010-0.040 en peso de aluminio, hasta 0.010 en peso de azufre, hasta 0.015 en peso de fósforo, y soldar las tiras entre su, obteniendo un tubo a partir de las tiras soldadas, en tanto el tubo comprende regiones de metal base, uniones soldadas, y sus zonas afectadas por calor, austenizar el tubo entre 900-1000°C, enfriar el tubo para

formar un microestructura final enfriada de martensita y bainita, en tanto la microestructura enfriada comprende por lo menos 90% de martensita en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor, y templar el tubo enfriado entre 550-720°C, en tanto el templado del tubo enfriado da como resultado un límite elástico superior a aproximadamente 80 ksi, en tanto la microestructura a través de todas las regiones de metal base, uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor es homogénea, en tanto la microestructura comprende una distribución uniforme de carburos finos a través de las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

[0017] En algunas realizaciones, la soldadura de las tiras puede comprender soldadura oblicua. En algunas realizaciones, la formación del tubo puede comprender formar una unión lineal. En algunas realizaciones, el método puede además comprender bobinar el tubo templado en una bobina. En algunas realizaciones, la austenización puede formar un tamaño de grano inferior a 20µm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

[0018] En algunas realizaciones, la composición puede además comprender hasta 1.0 en peso de cromo hasta 0.5 en peso de molibdeno hasta 0.0030 en peso de boro, hasta 0.030 en peso de titanio, hasta 0.50 en peso de cobre, hasta 0.50 en peso de níquel, hasta 0.1 en peso de niobio, hasta 0.15 en peso de vanadio, hasta 0.0050 en peso de oxígeno, y hasta 0.05 en peso de calcio.

[0019] En algunas realizaciones, la composición puede comprender 0.17 a 0.30 en peso de carbono, 0.30 a 1.60 en peso de manganeso, 0.10 a 0.20 en peso de silicio, hasta 0.7 en peso de cromo, hasta 0.5 en peso de molibdeno, 0.0005 a 0.0025 en peso de boro, 0.010 a 0.025 en peso de titanio, 0.25 a 0.35 en peso de cobre, 0.20 a 0.35 en peso de níquel, hasta 0.04 en peso de niobio, hasta 0.10 en peso de vanadio, hasta 0.00015 en peso de oxígeno, hasta 0.03 en peso de calcio, hasta 0.003 en peso de azufre, y hasta 0.010 en peso de fósforo.

[0020] En algunas realizaciones, el tubo templado puede tener un límite elástico superior o igual a 125 ksi. En algunas realizaciones, el tubo templado puede tener un límite elástico mínimo de 140 ksi. En algunas realizaciones, el tubo templado puede tener un límite elástico mínimo entre 125 y 140 ksi.

Breve descripción de los dibujos

[0021] Las Figuras 1A-B ilustran diagramas CCT que corresponden a aceros STD2 (A) y STD3 (B).

[0022] Las Figuras 2A-B ilustran diagramas CCT que corresponden a aceros BTi_2 (A) y $CrMoBTi_3$ (B).

[0023] La Figura 3 ilustra la velocidad de enfriamiento en una superficie interna del caño en función del espesor de la pared (WT) para un tubo bobinado enfriado desde el exterior con chorros de agua.

[0024] La Figura 4 ilustra las propiedades de tracción del acero BTi_2 en función de la temperatura de templado máxima (Tmax). Se usaron ciclos tipo pico en estas simulaciones de Gleeble®. (derecha) Propiedades de tensión del mismo acero en función del tiempo de retención a 720°C (ciclos de templado isotérmico).

[0025] Las Figuras 5A-B ilustran martensita no templada que aparece en la banda de segregación central cerca de la línea de ERW luego del recocido de la costura (PWHT). Las Figuras 5A-B corresponden a un tubo bobinado convencional Grado 90.

[0026] Las Figuras 6A-B ilustran el daño localizado en la banda de segregación central producido durante el ensayo de fatiga de un tubo bobinado Grado 110.

[0027] Las Figuras 7A-B ilustran el daño localizado en la banda de segregación central producido durante un ensayo de fatiga con una alta presión interna (9500 psi) de un tubo bobinado Grado 100.

[0028] Las Figuras 8A-B ilustran las microestructuras de metal base que corresponden al tubo bobinado estándar (A) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (B). En ambos casos el tubo bobinado posee propiedades de tracción que corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0029] Las Figuras 9A-B ilustran las microestructuras de la línea ERW que corresponden al tubo bobinado estándar (A) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (B). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0030] Las Figuras 10A-B ilustran las microestructuras que corresponden a la HAZ de la ERW para el tubo bobinado estándar (A) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (B). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0031] Las Figuras 11A-B ilustran las microestructuras que corresponden a la HAZ de la soldadura oblicua para el tubo bobinado estándar (A) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (B). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0032] La Figura 12 ilustra una grieta formada en servicio en la zona de fusión de una soldadura oblicua (que crece desde la cara interna del tubo). La grieta corre en la dirección de los grandes listones de bainita superior.

[0033] La Figura 13 ilustra las variantes en dureza (dureza metal base = 100%) a través de típicas soldaduras oblicuas que se obtienen con el procesamiento convencional y el procesamiento de acuerdo a las realizaciones de la presente invención. La zona de fusión (FZ) se dispone aproximadamente en el área entre ≈ +/- 5 mm del centro de la soldadura.

[0034] Las Figuras 14A-B ilustran las microestructuras que corresponden a la intersección entre la soldadura oblicua y la línea ERW para el tubo bobinado estándar (A) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (B). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0035] La Figura 15 ilustra un dibujo esquemático de una máquina de ensayo de fatiga.

[0036] La Figura 16 ilustra la resistencia a la fatiga medida para muestras BW con relación a aquellas que corresponden a muestras de BM. Los resultados son valores promedio de diferentes condiciones de ensayo y grados de tubos bobinados (80, 90 y 110 para los tubos convencionales y 80, 90, 110, 125 y 140 para tubos bobinados producidos de acuerdo a la presente invención).

[0037] La Figura 17 ilustra la mejora en la resistencia a la fatiga en tubos bobinados producidos con una realización de la química y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. La mejora se determina por comparación contra la resistencia a la fatiga medida para tubos bobinados convencionales del mismo grado sometidos a ensayo bajo condiciones similares. Los resultados se promediaron para cada grado en diferentes condiciones de prueba. En el caso de los grados 125 y 140, que no son estándar, la comparación de resistencia a la fatiga fue realizada contra acero STD3 en Grado 110.

79
77

[0038] Las Figuras 18A-B ilustran muestras de anillos en C luego de probar material grado 80 de acuerdo a NACE TM0177 (90% SMYS, Solución A, 1 bar H_2S). A: proceso convencional. B: realización del proceso de la invención.

Descripción detallada

[0039] El material para tubos bobinados se produce en una acería como tiras laminadas en caliente. Se usa laminado controlado para garantizar una alta resistencia y buena tenacidad por refinamiento microestructural. Las tiras son longitudinalmente cortadas al ancho para la producción del tubo, y luego y luego se empalman extremo con extremo a través de un proceso de empalme (por ejemplo, Soldadura por arco de plasma o Soldadura por fricción-agitación) a fin de obtener una tira más larga. Luego, el tubo se forma mediante el proceso ERW. El rendimiento del producto final se mide en términos de: a) propiedades mecánicas axiales, b) uniformidad de microestructura y propiedades, c) tenacidad, d) resistencia a la fatiga, e) resistencia a la acidez, entre otras. Usando el método del procesamiento tradicional, las propiedades mecánicas del tubo bobinado son el resultado de la combinación de las propiedades de las tiras laminadas en caliente y las modificaciones introducidas durante las operaciones de soldadura y formación de los tubos. Las propiedades así obtenidas se limitan cuando el rendimiento del tubo bobinado se mide según se ha expuesto. La razón radica en que el proceso de soldadura utilizado para unir las tiras modifica la microestructura laminada refinada de una manera que, incluso si se aplican tratamientos térmicos post soldadura, las propiedades aún se ven afectadas. La menor resistencia a la fatiga y pobre rendimiento en acidez se asocian a heterogeneidades en la microestructura y la presencia de componentes frágiles a través de las soldaduras. Se ha propuesto que un nuevo método debe por lo menos comprender un tratamiento térmico sobre todo el cuerpo. Este método ha sido descripto en términos generales, pero nunca se ha especificado. La invención describe las químicas y características del material, que combinadas con ciertos procesos de soldadura, y las condiciones del tratamiento de calor adecuadas, darán como resultado un producto enfriado y templado con alto rendimiento tanto en el cuerpo del tubo como en la soldadura de los empalmes en las tiras. Este material está diseñado para tubos bobinados dado que se selecciona no solamente en términos del costo relativo, sino preferentemente en orden a maximizar la resistencia a la fatiga bajo las condiciones especiales que se aplican a la operación de tubos bobinados (fatiga de ciclo bajo en flexión con carga axial y presiones internas simultáneas).

FO
78

[0040] La presente invención se refiere a un tubo bobinado de alta resistencia (límite elástico mínimo que oscila entre 80 ksi y 140 ksi) con una mayor resistencia a la fatiga de ciclo bajo con respecto a los productos estándar, de acuerdo a lo definido por API 5ST. Además, también se mejora la Tenso fisura por sulfuro (SSC) en la presente invención. Esta excelente combinación de propiedades se obtiene a través de una selección apropiada de las condiciones de procesamiento y química del acero. El procesamiento industrial difiere del método estándar en la aplicación de un Tratamiento con Calor sobre Cuerpo Completo (FBHT), según lo revelado en la Solicitud de Patente Estadounidense Número US2012/0186686 A1. Este FBHT se ejecuta una vez que el tubo bobinado se forma por ERW (Soldadura por Resistencia Eléctrica) y está integrado por al menos un ciclo de austenización, enfriamiento y templado. La revelación antes mencionada está más específicamente relacionada con los parámetros de procesamiento y las químicas del acero para producir un tubo bobinado enfriado y templado con las propiedades mencionadas anteriormente. Aunque la generación de ciertas propiedades mecánicas a través de un tratamiento térmico en un material de base con una composición dada es parte del conocimiento general, la aplicación particular para tubos bobinados utiliza materia prima con la química específica con el fin de minimizar el efecto perjudicial de las variables particulares, tales como los patrones de segregación, sobre las propiedades específicas de esta aplicación.

[0041] Una de las propiedades más importantes para el tubo bobinado es un aumento de la resistencia a la fatiga de bajo ciclo. Esto se debe a que durante la operación en campo estándar los tubos bobinados son enrollados y desenrollados con frecuencia, introduciendo deformaciones plásticas que pueden eventualmente producir fallas. Durante la fatiga de bajo ciclo, la deformación se localiza preferentemente en la escala microscópica en las regiones materiales más blandos. Cuando los constituyentes frágiles están presentes en o cerca de estas regiones de concentración de esfuerzo, las grietas pueden concentrarse fácilmente y propagarse. Por lo tanto, una reducción de la resistencia a la fatiga se asocia con las microestructuras heterogéneas (que tienen regiones más blandas que localizan la deformación) en combinación con componentes frágiles (que nuclean y/o propagan grietas). Todas estas características micro-estructurales aparecen en la zona afectada por el calor de las soldaduras (HAZ). Hay algunos tipos de cuerpos de tubos en que las microestructuras también presentan las características anteriormente mencionadas. Esto se debe a que están compuestos de una mezcla de

constituyentes blandos y duros, por ejemplo ferrita, perlita y bainita. En este caso la tensión se localiza en la ferrita más blanda, cerca de la frontera con bainita, donde las grietas son nucleadas y propagadas. Los tubos de alta resistencia bobinados tienen actualmente este tipo de microestructura.

[0042] Con el fin de evitar la localización de la tensión durante la fatiga de ciclo bajo la microestructura tiene que ser no sólo homogénea a lo largo del cuerpo de tubo y las uniones, sino también en la escala microscópica. Para los aceros con bajo contenido de carbono una microestructura compuesta de martensita templada, que es básicamente una matriz de ferrita con una distribución homogénea y fina de carburos, es ideal. A partir de ello, el objetivo de la selección de la química y las condiciones de procesamiento descriptas en la presente es lograr con el FBHT una microestructura homogénea (en el cuerpo del tubo, la soldadura oblicua y la Línea ERW) compuesta de por lo menos 90% de martensita templada, preferiblemente más de 95 % de martensita templada.

[0043] Además, la martensita templada es más adecuada para producir grados de resistencia ultra alta que microestructuras de tubos bobinados estándar (compuestas de ferrita, perlita y bainita), para las cuales adiciones de aleación extremadamente costosas son necesarias a fin de alcanzar límites elásticos superiores a aproximadamente 125 Ksi.

[0044] Cuando se compara con estructuras que contienen bainita, otros beneficios importantes de la martensita templada es su mejor resistencia a SSC.

[0045] La química del acero se ha definido como el medio más adecuado para la producción de tubos bobinados tratados con calor usando un FBHT, y puede describirse en términos de concentración de Carbono (% en peso de C), Manganeso (% en peso de Mn), Silicio (% en peso de Si), Cromo (% en peso de Cr), Molibdeno (% en peso de Mo), así como elementos de microaleación como Boro (% en peso de B), Titanio (% en peso de Ti), Aluminio (% en peso de Al), Niobio (% en peso de Nb) y Vanadio (% en peso de V). También, límites superiores pueden darse en impurezas inevitables como Azufre (% en peso de S), Fósforo (% en peso de P) y Oxígeno (% en peso de O).

[0046] Con el fin de producir una estructura final compuesta de martensita templada, la química del acero de la presente invención se diferencia principalmente de los tubos bobinados del arte previo en razón del mayor contenido de carbono (véase por ejemplo API 5ST donde el contenido máximo

de carbono permitido para los tubos bobinados es de 0.16%), lo cual permite obtener la microestructura deseada a través de un FBHT compuesto por lo menos de un ciclo de austenización, enfriamiento y templado.

[0047] Los términos "aproximadamente", "alrededor", y "sustancialmente" tal como se utilizan en la presente memoria representan una cantidad cercana a la cantidad indicada que todavía cumple la función deseada o logra un resultado deseado. Por ejemplo, los términos "aproximadamente", "alrededor", y "sustancialmente" pueden referirse a una cantidad que está dentro de menos de 10% de, dentro de menos de 5% de, dentro de menos de 1% de, dentro de menos de 0,1% de, y dentro de menos de 0,01% de la cantidad indicada.

[0048] El carbono es un elemento cuya adición eleva sin incurrir en altos costos la resistencia del acero a través de una mejora de la templabilidad y la promoción de la precipitación de carburo durante los tratamientos térmicos. Si el carbono se reduce por debajo del 0,17% el endurecimiento no podría ser garantizado y se pueden formar grandes fracciones de bainita durante los tratamientos térmicos. La aparición de bainita dificulta alcanzar un límite elástico superior a 80 ksi con la deseada resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. El método de fabricación de tubos bobinados actual no es adecuado para el tratamiento por calor dado que el contenido máximo de carbono permitido por API5ST es 0.16%. Las microestructuras de los tubos bobinados convencionales presentan grandes fracciones de bainita que afectan la tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a SSC en los grados más resistentes, es decir, tubos bobinados con un límite elástico mínimo superior a 110 Ksi.

[0049] Por otra parte, los aceros con más de 0.35% de carbono tendrán poca soldabilidad, siendo susceptibles a presentar constituyentes frágiles y grietas durante la soldadura y las operaciones de tratamiento térmico posteriores a la soldadura. Además, los contenidos de carbono más altos pueden resultar en importantes cantidades de austenita retenida después de enfriamiento que se transforman en componentes frágiles ante el templado. Estos constituyentes frágiles perjudican la resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. En consecuencia, el contenido de C de la composición de acero oscila aproximadamente entre 0.17% y aproximadamente 0.35%, preferentemente entre aproximadamente 0.17% y aproximadamente 0.30%.

[0050] La adición de manganeso además mejora la capacidad de endurecimiento y la resistencia. Mn también contribuye a la desoxidación y el control de azufre durante el proceso de fabricación de acero. Si el contenido de

67
81

Mn es inferior a aproximadamente 0.30%, puede ser difícil de obtener el nivel de resistencia deseada. Sin embargo, a medida que el contenido de Mn aumenta, grandes patrones de segregación se pueden formar. Las áreas segregadas de Mn tenderán a formar constituyentes frágiles durante el tratamiento térmico que deterioran la tenacidad y reducen la fatiga. Además, estas áreas segregadas aumentan la susceptibilidad del material a la tenso fisura por sulfuro (SSC). En consecuencia, el contenido de Mn de la composición de acero oscila entre 0.30% y 2.0%, preferentemente entre 0.30% y 1.60%, y más aún entre 0.30% y 0.80% en una aplicación para la cual se usa una resistencia mejorada a SSC.

[0051] El silicio es un elemento cuya adición tiene un efecto desoxidante durante el proceso de fabricación de acero y también aumenta la resistencia del acero. En algunas realizaciones, si Si excede aproximadamente 0.30%, la tenacidad puede reducirse. Además, grandes patrones de segregación pueden formarse. En consecuencia, el contenido de Si de la composición de acero oscila entre aproximadamente 0.10% y 0.30%, preferentemente aproximadamente entre 0.10% y aproximadamente 0.20%.

[0052] La adición de cromo incrementa la capacidad de endurecimiento y templado del acero. Cr puede emplearse para reemplazar parcialmente Mn en la composición de acero con el fin de lograr una alta resistencia sin producir grandes patrones de segregación que perjudican la resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. Sin embargo, Cr es una adición costosa que hace más difícil la producción del tubo bobinado a causa de sus efectos sobre las cargas de formación en caliente. En consecuencia, en algunas realizaciones Cr se limita a aproximadamente 1.0%, preferentemente a aproximadamente 0.7%.

[0053] Molibdeno es un elemento cuya adición es efectiva para incrementar la resistencia del acero y además ayuda a retardar el ablandamiento durante el templado. La resistencia al templado permite la producción de aceros de alta resistencia con un contenido reducido de Mn incrementando la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC. Las adiciones de Mo pueden además reducir la segregación de fósforo a los límites del grano, mejorando la resistencia a la fractura intergranular. Sin embargo, esta ferroaleación es cara, por lo que es deseable reducir el contenido máximo de Mo dentro de la composición de acero. En consecuencia, en ciertas realizaciones, el contenido de Mo máximo es de aproximadamente 0.5%.

84
82

[0054] Boro es un elemento cuya adición es fuertemente eficaz en el aumento de la capacidad de endurecimiento del acero. Por ejemplo, B puede mejorar la capacidad de endurecimiento inhibiendo la formación de ferrita durante el enfriamiento. En algunas realizaciones, B se usa para lograr una buena capacidad de endurecimiento (es decir, una estructura enfriada compuesta de por lo menos 90% martensita) en aceros con un contenido de Mn reducido con el fin de mejorar la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC. Si el contenido de B es inferior a aproximadamente 0.0005 en peso puede ser difícil en estas realizaciones obtener la capacidad de endurecimiento deseada del acero. Sin embargo, si el contenido de B es demasiado alto, es posible que se formen carburos de boro gruesos en los límites de grano, perjudicándose la tenacidad. En consecuencia, en una realización, la concentración de B en la composición es inferior a aproximadamente 0.0030%, en otra realización el contenido de B oscila aproximadamente entre 0.0005% y 0.0025%.

[0055] Titanio es un elemento cuya adición es efectiva para incrementar la efectividad de B en el acero, fijando las impurezas de nitrógeno como Nitruros de Titanio (TiN) e inhibiendo la formación de Nitruros de Boro. Si el contenido de Ti es demasiado bajo puede ser difícil en algunas realizaciones obtener el efecto deseado del boro sobre la capacidad de endurecimiento del acero. Por otra parte, si el contenido de Ti es superior a 0.03 % en peso es posible que se formen nitruros y carburos de titanio gruesos (TiN y TiC), afectando adversamente la ductilidad y tenacidad. En consecuencia, en ciertas realizaciones, la concentración de Ti puede limitarse a aproximadamente 0.030%. En otras realizaciones, la concentración de Ti puede oscilar entre aproximadamente 0.010% y aproximadamente 0.025%.

[0056] Considerando que la producción de tubos bobinados de propiedades mecánicas bajas aprovecha la baja resistencia al templado, las adiciones de B y Ti mejoran la capacidad de endurecimiento sin incrementar la resistencia al templado. Así se posibilita la producción de grado 80 ksi sin tiempos de períodos de remojo prolongados durante el templado, con la subsecuente mejora en la productividad. Dado que una de las limitaciones para la producción de un tubo bobinado en una línea de tratamiento con calor es la longitud de la línea para remojar adecuadamente el material durante el templado, el uso de B y Ti es particularmente relevante para la producción de un tubo bobinado con un bajo límite elástico.

[0057] El cobre es un elemento que no es necesario en ciertas realizaciones de la composición del acero. Sin embargo, en algunas

aplicaciones de tubos bobinados el Cu puede ser necesario con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica. Así, en ciertas realizaciones, el contenido de Cu de la composición de acero puede limitarse a menos de aproximadamente 0.50%. En otras realizaciones, la concentración de Cu puede oscilar entre aproximadamente 0.25% y aproximadamente 0.35%.

[0058] El níquel es un elemento cuya adición incrementa la resistencia y tenacidad del acero. Si se agrega Cu a la composición del acero, Ni puede usarse para evitar los defectos del laminado en caliente conocidos como fragilidad en caliente. Sin embargo, Ni es muy costoso y, en ciertas realizaciones, el contenido de Ni de la composición de acero se limita a menos de o es igual a aproximadamente 0.50%. En otras realizaciones, la concentración de Ni puede oscilar entre aproximadamente 0.20% y aproximadamente 0.35%.

[0059] El niobio es un elemento cuya adición a la composición de acero puede refinar el tamaño de grano austenítico del acero durante el recalentamiento en la región austenítica, con el subsecuente aumento de la resistencia y tenacidad. Nb además puede precipitarse durante el templado, incrementando la resistencia del acero por el endurecimiento de la dispersión de partículas. En una realización, el contenido de Nb de la composición de acero puede oscilar entre aproximadamente 0% y aproximadamente 0.10%, preferentemente aproximadamente entre 0% y aproximadamente 0.04%.

[0060] El vanadio es un elemento cuya adición puede usarse para incrementar la resistencia del acero por precipitaciones de carburo durante el templado. Sin embargo si el contenido de V de la composición de acero es superior a aproximadamente 0.15%, puede formarse una fracción de volumen grande de vanadio, con la consiguiente reducción en la tenacidad del acero. En consecuencia, en ciertas realizaciones, el contenido de V del acero se limita a aproximadamente 0.15%, preferentemente a aproximadamente 0.10%.

[0061] El aluminio es un elemento cuya adición a la composición de acero posee un efecto desoxidante durante el proceso de fabricación del acero y además refina el tamaño de grano del acero. En una realización, si el contenido de Al de la composición de acero es inferior a aproximadamente 0.010%, el acero puede ser susceptible a la oxidación, exhibiendo altos niveles de inclusiones. En otras realizaciones, si el contenido de Al de la composición de acero es superior a aproximadamente 0.040%, es posible que se formen precipitados gruesos que perjudiquen la tenacidad del acero. En consecuencia,

el contenido de Al de la composición de acero puede oscilar entre aproximadamente 0.010% y aproximadamente 0.040%.

[0062] El azufre es un elemento que provoca la reducción de la tenacidad y maleabilidad del acero. En consecuencia, en algunas realizaciones, el contenido de S de la composición de acero se limita a un máximo de aproximadamente 0.010%, preferentemente aproximadamente 0.003%.

[0063] El fósforo es un elemento provoca la reducción de la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de P de la composición de acero se limita a un máximo de aproximadamente 0.015%, preferentemente aproximadamente 0.010%.

[0064] El oxígeno puede ser una impureza dentro de la composición de acero que está presente fundamentalmente en forma de óxidos. En una realización de la composición del acero, a medida que el contenido de O aumenta, las propiedades de impacto del acero se deterioran. En consecuencia, en ciertas realizaciones de la composición del acero, se desea un contenido de O relativamente bajo, menor o igual a aproximadamente 0.0050 % en peso; preferentemente menor o igual a aproximadamente 0.0015 % en peso.

[0065] El calcio es un elemento cuya adición a la composición de acero puede mejorar la tenacidad modificando la forma de las inclusiones de sulfuro. En una realización, la composición de acero puede comprender una relación mínima de contenido de Ca a S de Ca/S > 1.5. En otras realizaciones de la composición del acero, un exceso de Ca es innecesario y la composición de acero puede comprender un contenido máximo de Ca de aproximadamente 0.05%, preferentemente aproximadamente 0.03%.

[0066] El contenido de impurezas inevitables que incluyen, entre otras N, Pb, Sn, As, Sb, Bi y similares preferentemente se mantiene lo más bajo posible. Sin embargo, las propiedades (por ejemplo, resistencia, tenacidad) de los aceros obtenidos de las realizaciones de las composiciones de acero de la presente invención pueden no ser sustancialmente deterioradas en la medida en que tales impurezas se mantengan por debajo de niveles seleccionados. En una realización, el contenido de N de la composición de acero puede ser inferior a aproximadamente 0.010%, preferentemente menor o igual a aproximadamente 0.008%. En otra realización, el contenido de Pb de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.005%. En una realización adicional, el contenido de Sn de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.02%. En una realización adicional, el contenido de As de la composición de acero puede ser menor o igual a

aproximadamente 0.012%. En otra realización, el contenido de Sb de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.008%. En una realización adicional, el contenido de Bi de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.003%.

[0067] La selección de una química de acero específica de la presente invención dependerá de la especificación del producto final y las limitaciones de la planta industrial (por ejemplo en las líneas de tratamiento por calor por inducción es difícil lograr tiempos de remojo prolongados durante el templado). La adición de Mn se reducirá cuando sea posible debido a que afecta la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC a través de la formación de grandes patrones de segregación. Cr y en menor medida Mo serán usados para reemplazar Mn, y el tratamiento con calor del cuerpo completo se mantendrá lo más simple posible. Ambos elementos aumentan la estabilidad del carburo y la resistencia al ablandamiento, lo cual puede conducir a tiempos de remojo prolongados durante el templado. Por lo tanto, estos elementos son preferidos en los grados de mayor resistencia (por ejemplo Grado 110 y superiores) para los cuales se desea resistencia al templado, y se evitan en los inferiores (Grado 80) para los cuales largas y poco prácticas líneas de tratamiento con calor serían necesarias.

[0068] En el caso de los grados menores (Grado 80), se preferirá la adición de B y Ti en microaleaciones en combinación con adecuados contenidos de C. Estos elementos permiten lograr una buena capacidad de endurecimiento sin el uso de altas adiciones de Mn. Por otra parte, B y Ti no incrementan la resistencia al templado. Por lo tanto, es posible emplear un tratamiento de templado simple y breve para lograr el nivel de resistencia deseado.

[0069] El procesamiento industrial correspondiente a la presente invención se describe en los siguientes párrafos, concentrándonos en las condiciones del Tratamiento con Calor del Cuerpo Completo (FBHT).

[0070] La materia prima para los tubos bobinados se produce en una acería en forma de tiras laminadas en caliente con un espesor de pared que puede oscilar entre aproximadamente 0.08 pulgadas y aproximadamente 0.30 pulgadas. El proveedor del acero puede utilizar laminación controlada para refinar la microestructura laminada. Sin embargo, no se necesita un refinamiento microestructural importante de las tiras laminadas, dado que en la presente invención la microestructura y las propiedades mecánicas están definidas en su mayor parte por el FBHT final. Esta flexibilidad en el proceso de

laminación en caliente ayuda a reducir el costo de materias primas, y permite utilizar químicas de acero no disponibles cuando se pueden usar procedimientos de laminación en caliente complejos (en general la laminación controlada sólo se puede aplicar a los aceros microaleados de bajo carbono).

[0071] Las tiras de acero son cortadas longitudinalmente al ancho para la producción de los tubos. Luego, las tiras son empalmadas extremo con extremo a través de un proceso de soldadura (por ejemplo, Soldadura por arco de plasma o Soldadura por fricción-agitación) a fin de obtener una tira más larga que permite alcanzar la longitud del tubo. Estas tiras soldadas se transforman en un tubo usando, por ejemplo, un proceso ERW. Los diámetros externos de los tubos bobinados típicos oscilan entre 1 pulgada y 5 pulgadas. Las longitudes de los tubos son de aproximadamente 15,000 pies, a pesar que pueden oscilar entre aproximadamente 10,000 pies y aproximadamente 40,000 pies.

[0072] Obtenido el tubo, se aplica el Tratamiento con Calor del Cuerpo Completo (FBHT). El objetivo de este tratamiento térmico es producir una microestructura final homogénea compuesta de por lo menos 90% de martensita templada, siendo el resto bainita. Esta microestructura, que posee una distribución de carburo uniforme y un tamaño de grano inferior a 20 um – preferentemente inferior a 15 um- garantiza buenas combinaciones de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga de ciclo bajo. Además, según se ha mencionado, seleccionando adecuadamente la química del acero este tipo de microestructura es adecuada para mejorar la resistencia a la Tenso fisura por Sulfuro (SSC) en comparación con las estructuras convencionales, compuestas de ferrita, perlita y grandes fracciones en volumen de bainita superior.

[0073] El FBHT está compuesto de por lo menos un ciclo de austenización y enfriamiento (Q) seguido de un tratamiento de templado (T). La austenización se realiza a temperaturas entre 900°C y 1000°C. Durante esta etapa, el tiempo total de permanencia por encima de la temperatura de equilibrio Ae3 debería ser seleccionada para garantizar una disolución completa de los carburos de hierro sin tener un excesivo crecimiento de grano austenítico. El tamaño de grano buscado es inferior a 20 um, preferentemente inferior a 15 um. El enfriamiento debe realizarse controlando la velocidad de enfriamiento mínima con el fin de lograr una microestructura final enfriada compuesta de por lo menos 90% de martensita en todo el tubo.

[0074] El templado se lleva a cabo a temperaturas entre 550°C y 720°C. El tratamiento con calor por sobre 720°C puede conducir a la

transformación de martensita parcial en austenita con alto contenido de carbono. Este constituyente debe ser evitado dado que tiende a transformarse en constituyentes frágiles, que pueden deteriorar la tenacidad y resistencia a la fatiga. Por otra parte, si el templado se realiza por debajo de 550°C el proceso de recuperación de la estructura enfriada dislocada no es completo. Por lo tanto, la tenacidad puede nuevamente reducirse fuertemente. El ciclo de templado debe ser seleccionado, dentro del rango térmico mencionado, con el fin de alcanzar las propiedades mecánicas deseadas. El límite elástico mínimo puede oscilar entre 80 ksi y 140 ksi. El tiempo adecuado de permanencia a la temperatura debe seleccionarse para garantizar una distribución de carburo homogénea en el tubo base y las áreas soldadas (la línea ERW y los empalmes tira con tira). En algunos casos, con el fin de mejorar la combinación de resistencia y tenacidad es posible ejecutar más de un ciclo de austenización, enfriamiento y templado. Luego del FBHT el tubo puede ser sometido a un proceso de dimensionamiento, con el fin de garantizar las tolerancias dimensionales específicas, liberado de tensiones, y bobinado en una bobina.

Ejemplos:

Ejemplo A: Selección de la química con el fin de mejorar capacidad de endurecimiento

[0075] Según se ha mencionado, la microestructura de la presente invención está compuesta de por lo menos 90% de martensita templada con una distribución homogénea de carburos finos, mientras que el resto es bainita. Esta microestructura permite la producción de un tubo bobinado con la combinación deseada de alta resistencia, resistencia a la fatiga de bajo ciclo extendida y resistencia mejorada a SSC.

[0076] La martensita templada se obtiene mediante por lo menos un tratamiento con calor de enfriamiento y templado, que se ejecuta una vez que el tubo se forma por ERW. El tratamiento con calor puede ser repetido dos o más veces si se desea un refinamiento adicional para mejorar la resistencia a SSC. Esto se debe a que los ciclos subsecuentes de austenización y enfriamiento reducen no solamente el tamaño de grano austenítico previo, sino además el bloque de martensita y los tamaños de paquete.

[0077] Para obtener la microestructura buscada con buena capacidad de endurecimiento, por lo menos 90% de martensita debe formarse al final del proceso de enfriamiento. Una selección adecuada de la química es vital para lograr tal fracción en volumen de martensita. La selección de las composiciones de acero adecuadas se basan en los resultados de los experimentos ejecutados

80
88

con un simulador termo-mecánico Gleeble® 3500. Los ensayos industriales fueron ejecutados con posterioridad para confirmar los descubrimientos en el laboratorio.

[0078] Algunas químicas de acero analizadas en laboratorio se listan en la Tabla A1. Para todas estas químicas se realizaron ensayos dilatométricos en el equipo Gleeble® con el fin de construir diagramas de Transformación de Enfriamiento Continuo (CCT). Los diagramas CCT fueron usados, en combinación con los análisis metalográficos de las muestras obtenidas de las simulaciones, para determinar la velocidad de enfriamiento mínima tenga más de 90% de martensita. Esta velocidad de enfriamiento crítica, principalmente dependiente de la química del acero, será denominada CR90.

Acero	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Otros
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	0.15	0.28	Ti
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	0.17	0.27	Nb-Ti
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	0.22	0.28	Nb-Ti
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	-	-
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	-	-
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	-	-	B-Ti
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	-	-	B-Ti
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	-	-
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	-
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	-	-	B-Ti
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.15	0.50	0.25			B-Ti

Tabla A1: Composición química de los aceros estudiados experimentalmente. Las concentraciones de elementos se expresan en porcentaje en peso (% en peso).

[0079] Los ejemplos de los diagramas CCT obtenidos se presentan en las Figuras 1-2. En todos los casos la austenización fue ejecutada a 900-950°C con el fin de obtener un tamaño de grano austenítico fino (AGS) de 10-20 um. Los aceros STD1, STD2 y STD3 poseen químicas dentro de API 5ST, pero fuera del rango de la presente invención a causa de su baja adición de carbono (Tabla A1). El enfriamiento crítico CR90 fue superior a 100°C/s en el caso de STD1 y STD2, y aproximadamente 50°C/s para STD3.

[0080] Las Figuras 1A-B ilustran diagramas CCT que corresponden a los aceros STD2 (A) y STD3 (B). Se indican en negritas las condiciones de enfriamiento críticas para producir una microestructura final compuesta de aproximadamente 90% de martensita, mientras que el resto es bainita. Las Figuras 2A-B ilustran los diagramas CCT que corresponden aceros BTi_2 y

$CrMoBTi_3$. Se ilustran en negritas las condiciones de enfriamiento críticas para producir las microestructuras finales compuestas de aproximadamente 90% de martensita, mientras que el resto es bainita. El primero es un acero C-Mn microaleado con B-Ti (véase la Tabla A1). $CrMoBTi_2$ es un acero al carbono intermedio que posee adiciones de Cr y Mo, también microaleado con B-Ti. Las velocidades de enfriamiento críticas medidas (que corresponden a las curvas de enfriamiento que se indican en negritas en los diagramas CCT) fueron de 25°C/s y 15°C/s para BTi_2 y $CrMoBTi_3$, respectivamente.

[0081] En la Figura 3 se presenta la velocidad de enfriamiento promedio de tubos tratados en una planta de enfriamiento industrial (chorros de agua que enfrían el tubo desde la superficie externa). Los valores se ilustran en función del Espesor de Pared (WT) del tubo. El área sombreada en la curva corresponde al rango de espesor de pared típico de aplicaciones de tubos bobinados. Es claro que cuando se seleccionan las químicas de acero adecuadas para tener más del 90% de martensita templada, la velocidad de enfriamiento crítica de la aleación debería ser igual o inferior a 30°C/s. De lo contrario, se formaría más de 10% de bainita durante el enfriamiento del tubo más grueso (WT = 0.3 pulgadas) en la planta mencionada.

[0082] STD1, STD2 y STD3 poseen velocidades de enfriamiento críticas superiores a 30°C/s, en consecuencia estos aceros no son adecuados para la presente invención. Por otra parte, la capacidad de endurecimiento es adecuada en los aceros BTi_2 y $CrMoBTi_3$. La mejora en la capacidad de endurecimiento se debe a un incremento en el contenido de carbono y la adición de B-Ti.

[0083] En la Tabla A2 se indican las velocidades de enfriamiento críticas medidas para los aceros de la Tabla A1. STD1, STD2 y STD3 son químicas actualmente usadas para tubos bobinados grados 80, 90 y 110; y cumplen con API 5ST. Sin embargo, aún el más aleado STD3 posee una velocidad de enfriamiento crítica para garantizar más de 90% de martensita templada en tubos con un WT en el rango de interés. Es claro que los materiales estándar no son adecuados para producir la microestructura buscada de la presente invención y la capacidad de endurecimiento debe mejorarse. En los aceros poco aleados el elemento más importante que afecta la capacidad de endurecimiento es el Carbono. Por lo tanto, C fue incrementado por sobre el máximo especificado por API 5ST (0.16 % en peso) para producir velocidades de enfriamiento críticas no superiores a 30°C/s. En la presente invención la adición de carbono oscila entre 0.17% y 0.35% (el nivel máximo

fue seleccionado para garantizar una buena capacidad de soldadura y tenacidad). Según recién se ha mencionado, el resto de la química debe ser ajustado para lograr valores de CR90 iguales o inferiores a 30°C/s.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	CR90 (°C/s)	¿Capacidad de endurecimiento adecuada?
STD1	0.13	0 80	0.35	0.52	0.13	Ni, Cu, Ti	>100	No
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	>100	No
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	50	No
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30	Sí
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30	Sí
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30	Sí
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25	Sí
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25	Sí
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23	Sí
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25	Sí
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25	Sí
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15	Sí
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30	Sí

Tabla A2: Velocidades de enfriamiento críticas para obtener más de 90% de martensita (CR90) medidas para los aceros analizados. Los valores se determinaron en base a ensayos dilatométricos y análisis metalográficos con un dispositivo Gleeble®.

[0084] Las siguientes pautas para la selección de las químicas de acero adecuadas se obtuvieron del análisis de los resultados experimentales en la Tabla A2:

[0085] Aceros al C-Mn: La capacidad de endurecimiento depende fundamentalmente de las adiciones de Carbono y Manganeso. Aproximadamente 2% de Mn puede usarse para lograr la capacidad de endurecimiento deseada cuando C se encuentra en el límite inferior (acero CMn1). Sin embargo, Mn es un elemento que produce fuertes patrones de segregación que pueden reducir la resistencia a la fatiga. Por lo tanto, la adición de Mn se reduce en las formulaciones con mayor contenido de Carbono. Por ejemplo, cuando la concentración de carbono es de aproximadamente 0.25%, 1.6% Mn es suficiente para lograr la capacidad de endurecimiento (acero CMn2).

[0086] Aceros al B-Ti: estas aleaciones son aceros al carbono microaleado con Boro y Titanio. Debido al incremento en la capacidad de endurecimiento asociada al efecto del Boro, Mn puede ser adicionalmente reducido, Para el carbono en el límite inferior, aproximadamente 1.6% Mn

puede usarse para lograr la capacidad de endurecimiento. Cuando la concentración de carbono es de aproximadamente 0.25%, 1.3% Mn es suficiente para lograr la capacidad de endurecimiento (acero BTi_2).

[0087] Aceros al Cr-Mo: estos aceros poseen adiciones de Cr y Mo que son de utilidad para incrementar la resistencia al templado, lo cual los hace adecuados para grados de ultra alta resistencia. Además, Cr y Mo son elementos que mejoran la capacidad de endurecimiento; por lo tanto la adición de Mn puede ser adicionalmente reducida. Sin embargo, Cr y Mo son adiciones costosas que reducen la maleabilidad en caliente del acero, y su contenido máximo se limita a 1% y 0.5%, respectivamente. En un ejemplo con carbono en el límite inferior, aproximadamente 1% de Mn puede usarse para lograr la CR90 (CrMo1). Si el acero además está microaleado con B-Ti, es posible realizar una reducción adicional del Mn a 0.6% (CrMoBTi1).

Ejemplo B: Selección de la química para distintos grados de tubos bobinados

[0088] Para analizar el comportamiento del templado de los aceros presentados en la Tabla A1, se realizaron simulaciones de tratamientos con calor industriales en Gleeble®. Las simulaciones comprendieron una austenización a 900-950°C, enfriamiento a 30°C/s y templado. En el caso particular de los aceros STD1, STD2 y STD3 se usaron velocidades de enfriamiento más altas con el fin de lograr por lo menos 90% de martensita durante el enfriamiento. Para STD1 y STD2 se usó una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 150°C/s, mientras que para STD3 el enfriamiento se ejecutó a 50°C/s. Estas velocidades de enfriamiento más altas pueden lograrse en pequeñas muestras en el Gleeble® cuando se aplica enfriamiento con agua externa. Luego del enfriamiento las muestras fueron templadas usando dos tipos de ciclos:

-Ciclo tipo poco: Calentamiento a 50°C/s hasta una temperatura máxima (Tmax) entre 550°C y 720°C. Enfriamiento a aproximadamente 1.5°C/s hasta temperatura ambiente. Estos ciclos tuvieron por objeto simular las condiciones reales de templado en los hornos de inducción, que se caracterizan por una alta velocidad de calentamiento, ausencia de tiempo de remojo a la temperatura máxima y enfriamiento con aire.

-Ciclo isotérmico: Calentamiento a 50°C/s hasta 710°C, remojo a esta temperatura durante un lapso entre 1 min a 1 hora y enfriamiento a aproximadamente 1.5°C/s. Este ciclo fue usado para simular el templado en una línea industrial con varios inductores de remojo o con un horno de túnel.

[0089] En todos los casos la temperatura de templado osciló entre 550°C y 720°C. Las temperaturas superiores a 720°C fueron evitadas dado que se produce una re-austenización no deseada. Por otra parte, si el templado se realiza por debajo de 550°C, la recuperación de la estructura dislocada no es completa, y el material presente constituyentes frágiles que pueden afectar negativamente la resistencia a la fatiga.

[0090] Los ciclos de templado tipo pico son preferidos para reducir la longitud de la línea y con el fin de mejorar la productividad. Por lo tanto, la posibilidad de obtener un grado dado con una química de acero específica estuvo fundamentalmente determinada por la curva de templado obtenida usando este tipo de ciclos. Si luego de un templado tipo pico a 720°C la resistencia aún es alta para el grado, remojo a la temperatura máxima puede realizarse. Sin embargo, a medida que el tiempo de remojo aumenta, es posible que se necesiten líneas industriales más grandes, caras y menos productivas.

[0091] En la Figura 4 (a la izquierda) se presenta la curva de templado medida para el acero BTi_2. Las propiedades de tensión se ilustran en función de la temperatura de templado máxima. Ciclos térmicos tipo pico fueron usados en las simulaciones. A partir de la Figura se observa que los Grados 90 a 125 pueden ser obtenidos cambiando la temperatura pico máxima de aproximadamente 710°C a 575°C, respectivamente. Con esta química no es posible alcanzar 140 Ksi de límite elástico sin reducir la temperatura de templado por debajo de 550°C. Con relación a los grados menores, es posible usar 3 minutos de remojo a 710°C para obtener el Grado 80 (a la derecha de la Figura 4).

[0092] En base a los resultados obtenidos de las simulaciones Gleeble®, se preparó la Tabla B1. Esta Tabla ilustra, para cada acero analizado, la posibilidad de producir diferentes grados, de 80 Ksi a 140 Ksi de límite elástico mínimo. Por ejemplo, en el caso de BTi_2 es posible lograr grados 90 a 125 usando templado de ciclos tipo pico. Sin embargo es posible usar 2 minutos de remojo a 720°C en el caso del Grado 80, razón por la cual se marca la celda correspondiente a "remojo".

Acero	Grado 80	Grado 90	Grado 110	Grado 125	Grado 140
	Límite elástico (Ksi)				
	80-90	90-100	110-125	125-140	140-155
STD1	Sí	Sí	No	No	no
STD2	Sí	Sí	Sí	No	no

STD3	Remojo	Remojo	Sí	Sí	no
CMn1	Remojo	Sí	Sí	Sí	no
CMn2	Remojo	Remojo	Sí	Sí	no
BTi1	Sí	Sí	Sí	No	no
BTi2	Remojo	Sí	Sí	Sí	no
CrMo1	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMo2	Remojo	Remojo	remojo	Sí	Sí
CrMoBTi1	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMoBTi2	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMoBTi3	Remojo	Remojo	remojo	Sí	Sí
CrMoBTi4	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí

Tabla B1: Posibilidad de producir industrialmente los Grados 80 a 140 usando las químicas de acero analizadas. Cuando se observa "remojo" en la celda, significa que es posible usar más de 1 minuto de remojo a 720°C para alcanzar el grado.

[0093] A partir de los resultados obtenidos queda claro que con el fin de obtener los grados más altos, es posible usar mayores adiciones de Carbono y Cr-Mo. Particularmente, el Grado 140 no puede lograrse con las químicas estándar, según API5ST, dado el bajo contenido de carbono. Por otra parte, para lograr el Grado 80 una química con bajo, sin adiciones de Cr o Mo es la mejor opción. En este caso, es posible usar microaleaciones de B-Ti para garantizar una buena capacidad de endurecimiento (por ejemplo, una química como BTi_1 es una buena alternativa).

[0094] Es importante destacar que con el fin de producir estructuras martensíticas con los aceros estándar (STD1, STD2 y STD3) fue necesario usar velocidades de enfriamiento más altas en laboratorio que las que pueden alcanzarse en la acería. Por lo tanto, si limitamos la velocidad de enfriamiento a la industrialmente alcanzable, ninguno de los grados de tubos bobinados puede obtenerse con los aceros convencionales usando el método de procesamiento FBHT.

Ejemplo C: Selección de la química para reducir los efectos negativos de la segregación durante la solidificación

[0095] Durante la solidificación del acero los elementos de aleación tienden a permanecer diluídos en el líquido dada su más alta solubilidad respecto del sólido (§ ferrita o austenita). Las áreas ricas en solutos forman dos tipos de patrones de composiciones químicas no uniformes ante la solidificación: micro segregación y macro segregación.

[0096] La micro segregación es el resultado del congelamiento del líquido enriquecido con el soluto en las estaciones interdendríticas. Pero no

constituye un problema importante, ya que los efectos de la micro segregación se pueden eliminar durante el trabajo en caliente posterior. Por otra parte, la macro segregación es la no uniformidad de la composición química en la sección de colada a una mayor escala. No se puede eliminar completamente por remojo a alta temperatura y/o el trabajo en caliente. En el caso de interés para esta descripción, que es la colada continua, produce una banda de segregación central.

[0097] Una banda de segregación central pronunciada debe evitarse a causa de:

- Es posible que aparezcan constituyentes frágiles como martensita no templada en esta región como resultado de las operaciones de soldadura (soldadura oblicua y ERW, véanse por ejemplo las Figuras 5A-B). Estos componentes no deseados se eliminan durante el tratamiento térmico posterior de todo el cuerpo. Sin embargo, el tubo puede ser plásticamente deformado por flexión entre la soldadura y el tratamiento con calor, generándose una falla durante la producción industrial.

- Luego del FBHT el resto de la banda de segregación central es una región enriquecida en solutos de sustitución (como Mn, Si, Mo) con una alta densidad de carburos más gruesos que el resto del material. Esta región es susceptible a las grietas que se concentran durante la fatiga de bajo ciclo, según se observa en las Figuras 6-7. Además, las bandas de segregación prominentes están asociadas a una pobre resistencia a SSC.

[0098] A pesar de no ser posible eliminar la macro segregación, sus efectos negativos sobre la tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a SSC pueden ser reducidos mediante una selección adecuada de la química del acero.

[0099] En base a las mediciones EDX sobre las muestras que corresponden a una amplia gama de químicas de acero, se estimaron factores de enriquecimiento en la banda de segregación central para distintos elementos de aleación. Los resultados se ilustran en la Tabla C1. Los factores de enriquecimiento (EF) son las proporciones entre cada concentración de elemento en la banda central y que corresponden al promedio en la matriz. Estos factores son fundamentalmente dependientes del coeficiente de partición termodinámica entre líquido y sólido; y la difusión durante la solidificación.

Elemento	EF
Mn	1.6

Si	3.2
Cr	1.2
Mo	2.1
Ni	1.3
Cu	3.4

Tabla C1: Factores de enriquecimiento (EF) en la banda de segregación central que corresponden distintos elementos de aleación sustitutivos.

[0100] La Tabla C1 muestra claramente que hay algunos elementos que tienen una fuerte tendencia a segregarse durante la solidificación, como Si y Cu. Por otra parte Cr y Ni poseen bajos factores de enriquecimiento. Ni es una adición costosa, pero Cr puede usarse cuando se desee un aumento en la capacidad de endurecimiento y/o resistencia al templado sin producir fuertes patrones de segregación.

[0101] Los factores de enriquecimiento brindan información acerca del aumento en la concentración que puede esperarse para cada elemento en la banda de segregación central. Sin embargo, no todos estos elementos tienen el mismo efecto sobre la tendencia material a formar componentes frágiles durante la soldadura o el tratamiento térmico. Se observa que cuanto mayor es la mejora sobre la capacidad de endurecimiento, mayor será la tendencia a formar componentes frágiles durante el procesamiento. Es importante mencionar que los elementos con altos coeficientes de difusión como Carbono y Boro pueden segregarse durante la solidificación, pero son homogeneizados durante la laminación en caliente. Por lo tanto, no contribuyen a formar los componentes frágiles localizados en la banda de la segregación.

[0102] A partir del análisis de los diagramas CCT (Ejemplo A) se puede concluir que el Manganeso produce el aumento más fuerte en la capacidad de endurecimiento. Esto es aparte del Carbono y Boro, que no presentan grandes patrones de segregación luego del laminado en caliente. Por otra parte, Si y Cu, que tienen una fuerte tendencia a segregarse, no juegan un papel importante en la capacidad de endurecimiento. Debido a su alto factor de enriquecimiento y gran efecto Sobre la capacidad de endurecimiento, las adiciones de Mn tienen que reducirse tanto como sea posible cuando se trate de disminuir los efectos negativos de la macro-segregación, como la reducción en la resistencia a la fatiga de ciclo bajo.

[0103] Por lo general se incorporan altas cantidades de Mn a la composición de acero a causa de su efecto sobre la capacidad de endurecimiento. En la presente invención la capacidad de endurecimiento se

96

logra principalmente a través de la mayor adición de Carbono, por lo que la concentración de Mn se puede reducir en general. Otras reducciones de manganeso se pueden lograr utilizando adiciones de Boro y/o Cromo. Los ejemplos pueden observarse en la Tabla C2, que ilustra la velocidad de enfriamiento crítica (CR90) para distintas composiciones de acero obtenidas de los diagramas CCT (datos tomados del Ejemplo A previo). En orden a lograr la capacidad de endurecimiento en un acero con aproximadamente 0.25% de Carbono, es posible reducir Mn de 1.6% a 1.3% cuando se agrega Boro, y a 0.4% si además se usa Cr-Mo.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	CR90 (°C/s)
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30

Tabla C2: Velocidades de enfriamiento críticas para obtener más de 90% de martensita (CR90) medidas para los aceros analizados. Los valores se determinaron en base a ensayos dilatométricos y análisis metalográficos con un dispositivo Gleeble®.

Ejemplo D: Homogenización de la microestructura

[0104] Según se ha mencionado la resistencia a la fatiga de los tubos bobinados es fuertemente dependiente de las características microscópicas como las heterogeneidades micro estructurales. La combinación de micro-constituyentes blandos y duros tiende a producir localización de la deformación plástica, que es la fuerza motriz para la concentración de grietas y su propagación. En esta sección se comparan las microestructuras de tubos bobinados que se obtienen con el método de producción estándar aplicado a las químicas de API 5ST, y aquellas que corresponden a la química y condiciones de procesamiento dentro de los rangos de la presente invención.

[0105] Como material de referencia se usó un tubo bobinado estándar grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi) con la química denominada STD2 en la Tabla A1, que cae dentro de la norma API 5ST. Este material

estándar fue comparado con un tubo bobinado del mismo grado producido con la química BTi_2 y aplicando el FBHT.

[0106] En esta comparación se considerarán diferentes porciones del tubo:

-Metal Base (BM): microestructura del tubo bobinado separada de la línea ERW y las soldaduras oblicuas, "separada" significa que no se incluyen en esta región las Zonas Afectadas por Calor (HAZ) producidas durante las operaciones de soldadura y el posible Tratamiento con Calor Post-Soldadura (PWHT).

-Soldadura Oblicua (BW): región microestructural que corresponde a la unión tira con tira que puede obtenerse mediante una Soldadura por Arco de Plasma (PAW), Soldadura por fricción-agitación (FSW) o cualquier otra técnica de soldadura. Además se incluye en esta región la correspondiente zona afectada por calor durante la soldadura y PWHT.

- línea ERW: microestructura que resulta de la soldadura ERW longitudinal durante la formación del tubo y su PWHT localizado, que es en general un recocido de costura. Como en los casos previos, esta región además incluye la correspondiente zona afectada por calor.

[0107] En las Figuras 8A-B se presentan las microestructuras de metal base que corresponden al tubo bobinado estándar (A) y la presente invención (B). En el primer caso se observa una matriz de ferrita con una fina distribución de los carburos Esta matriz y la estructura fina es el resultado de un proceso de laminado en caliente controlado. La microestructura de la presente (Figura 8B) fundamentalmente está compuesta por martensita templada. La fracción en volumen de bainita es inferior a 5% en este caso. La estructura de martensita templada también es una distribución fina de carburos hierro en una matriz de ferrita. La diferencia principal entre las estructuras convencional y nueva se relaciona con la morfología de los granos y sub-granos de ferrita, y la densidad de dislocación. Sin embargo, con relación al refinamiento y homogeneidad, ambas estructuras son muy similares.

[0108] En las Figuras 9A-B se muestran micrografías electrónicas de barrido que corresponden a la línea ERW. Es claro que en la estructura convencional aparecen dos micro-constituyentes: hay granos de ferrita blandos y bloques duros compuestos de una mezcla de perlita fina, martensita y algo de austenita retenida. En este tipo de estructura la deformación plástica se localiza en la ferrita, y las grietas pueden nuclearse y propagarse en los componentes frágiles vecinos (martensita no templada y austenita retenida con un alto

100

98

contenido de carbono). Por otra parte, la microestructura de la línea ERW obtenida con la química y condiciones de procesamiento dentro de los rangos de la presente invención es homogénea y muy similar a la estructura de metal base correspondiente.

[0109] Las microestructuras que corresponden a la HAZ de la ERW se presentan en las Figuras 10A-B. En el material estándar es evidente la aparición de los restos de la segregación central una vez que el recocido de la costura se transforma parcialmente en martensita no templada. Una vez más, estos son componentes frágiles se localizan a lo largo de la línea ERW, y pueden concentrar y propagar grietas durante el servicio. El riesgo de fallas es superior que el caso previo dado el mayor tamaño de los constituyentes recién mencionados. Por otra parte, en el tubo enfriado y templado la estructura cerca de la línea ERW es homogénea, y no se observan restos de la banda de segregación central.

[0110] En las Figuras 11A-B se presentan algunas micrografías electrónicas de barrido que corresponden a la soldadura oblicua de la HAZ de un tubo bobinado convencional y de la presente invención. Para el material convencional, la microestructura es muy diferente que en el Metal Base (BM). Fundamentalmente está compuesta por bainita superior y el tamaño de grano es grande (50 micrones en comparación con menos de 15 micrones del BM). Este tipo de estructura hueca no es adecuada para la fatiga de ciclo bajo dado que las grietas pueden propagarse con facilidad a lo largo de los listones bainíticos. Un ejemplo de una grieta por fatiga que corre a través de bainita gruesa en la soldadura oblicua se ilustra en la Figura 12. Esta es una grieta secundaria ubicada cerca de la falla principal producida durante el servicio de un tubo bobinado estándar grado 110.

[0111] Por otra parte, la microestructura de la soldadura oblicua en la presente invención es nuevamente muy similar a aquella que corresponde al metal base. No se observaron granos de bainita superior. Es importante destacar que algo de bainita puede aparecer luego del tratamiento con calor del cuerpo completo, pero a causa de la selección de la química y condiciones de procesamiento adecuadas, la fracción en volumen correspondiente de este constituyente es inferior a 10%. Esta es la razón principal de la buena capacidad de endurecimiento en las químicas descriptas en la presente invención. Además, debido al límite superior en la temperatura de austenización el tamaño de grano final es pequeño (inferior a 20 micrones), entonces los

grandes listones bainíticos que pueden propagar las grietas se evitan completamente

[0112] Otros ejemplos de la homogeneidad microestructural alcanzable por la combinación de la química del acero y las condiciones de procesamiento descriptas en la presente invención se presentan en las Figuras 13-14. En la Figura 13 se muestra la variación típica de la dureza a través de la soldadura oblicua para tubos bobinados producidos convencionalmente respecto de aquellos obtenidos usando la nueva química y método de procesamiento. Queda claro que cuando se usa la presente invención la variación en la dureza se reduce fuertemente. En consecuencia, la tendencia del material a acumular esfuerzo en regiones localizadas (en este caso la HAZ de la soldadura oblicua) también se reduce, mejorándose la resistencia a la fatiga.

[0113] En las Figuras 14A-B se ilustran algunas de las microestructuras que corresponden a la intersección entre la soldadura oblicua y la línea ERW. Queda claro que se obtienen grandes heterogeneidades micro estructurales siguiendo el método convencional. Estas heterogeneidades se eliminan con éxito utilizando la química y condiciones de procesamiento reveladas en la presente invención.

Ejemplo E: Ensayo de fatiga de tubo bobinado

[0114] Con el fin de comparar el rendimiento del tubo bobinado producido de acuerdo a la presente invención con el que corresponde a los productos estándar, se realizaron una serie de pruebas en laboratorio. Las muestras de tubos bobinados fueron probadas en una máquina de fatiga que esquemáticamente se ilustra en la Figura 15. Esta máquina es capaz de simular las deformaciones por flexión durante las operaciones de bobinado y desenrollado, aplicando al mismo tiempo presiones internas. En consecuencia, los ensayos resultan de utilidad para clasificar los materiales bajo condiciones de fatiga de ciclo bajo que son cercanas a las experimentadas durante la operación en campo real.

[0115] Durante la prueba, las muestras de fatiga (trozos de tubos de 5 o 6 pies de largo) se fijan por un extremo mientras se aplica una fuerza alternativa con un accionador hidráulico sobre el extremo opuesto. Los ciclos de deformación son aplicados sobre las muestras de prueba sobre un mandril curvo de radio fijo, y luego se enderezan contra un respaldo recto, Se sueldan tapas de acero en los extremos de la muestra y se conectan a una bomba

102
100

hidráulica, de manera que el ciclo se conduce con la muestra llena de agua a una presión interna constante hasta que se produce la falla. El ensayo termina al producirse una pérdida de presión interna, debido al desarrollo de una grieta a través del espesor de la pared.

[0116] El ensayo fue realizado sobre un tubo bobinado con diferentes químicas y grados, según se ilustra en la Tabla E1. La geometría del caño fue la misma en todos los casos (OD 2", WT 0.19"). STD1, STD2 y STD3 son aceros dentro de los límites descriptos en API 5ST, que se procesan siguiendo el método estándar. BTi_1, BTi_2 y $CrMoBTi_4$ son químicas seleccionadas y procesadas de acuerdo a la presente invención. Es importante mencionar que el acero $CrMoBTi_4$ fue usado para producir dos grados no estándar con 125 Ksi y 140 Ksi de límite elástico mínimo (el grado más alto descripto en API 5ST posee 110 Ksi de SMYS). Los ensayos fueron ejecutados sobre trozos de tubos con y sin la soldadura oblicua (en todos los casos la línea longitudinal ERW se incluye en las muestras). La severidad de la prueba depende principalmente de dos parámetros: radio de curvatura y presión interna. En este estudio, el radio de curvatura fue de 48 pulgadas, lo cual corresponde a una deformación plástica de aproximadamente 2%. Se consideraron presiones internas entre 1600 psi y 13500 psi, produciendo tensiones circunferenciales que oscilaron entre aproximadamente 10% y 60% del límite elástico mínimo de los grados.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	Grado
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	90
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	110
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	90, 110
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	125, 140

Tabla E1: Químicas del acero y grados de tubos bobinados analizados en este estudio

[0117] En la Figura 16 se presentan algunos resultados con relación a la comparación entre la resistencia a la fatiga medida en muestras con y sin la Soldadura Oblicua (BW). Los valores ilustrados en la Figura corresponden a los promedios obtenidos al probar grados de tubos bobinados convencionales y no convencionales. En el caso del material convencional, claramente hay una reducción de la resistencia a la fatiga al probar muestras de prueba conteniendo la soldadura oblicua. Por otra parte, los tubos bobinados producidos de acuerdo

a la presente invención no presentan un cambio importante en la resistencia a la fatiga cuando los ensayos son ejecutados sobre muestras BW. Esto es consecuencia de la estructura homogénea del tubo, sin prácticamente ninguna diferencia en las propiedades mecánicas entre el metal base, la línea ERW y la soldadura oblicua.

[0118] En la Figura 17 se ilustran las mejoras en la resistencia a la fatiga del tubo bobinado que se obtienen con las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. Para los Grados 80, 90 y 110 la comparación se hizo contra el grado equivalente producido mediante el método convencional. En el caso de los grados 125 y 140, que no son estándar, la comparación de resistencia a la fatiga fue realizada contra acero STD3 en Grado 110 sometido a un ensayo bajo condiciones similares (geometría del tubo, radio de curvatura y presión interna). Los resultados presentados en esta figura corresponden a los valores promedio para cada grado, las barras de error representan la dispersión obtenida cuando se usan diferentes presiones internas.

[0119] En la Figura 17 es claro que se observa una notoria mejora en la resistencia a la fatiga cuando se usan las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. Por ejemplo, en el Grado 110 hubo una mejora de aproximadamente 100% en la resistencia a la fatiga. Esto es una consecuencia del hecho que en los tubos bobinados convencionales el rendimiento de fatiga se limita a aquél de la soldadura oblicua (que en general es el punto débil en relación con la fatiga de bajo ciclo, considerando sus heterogeneidades micro estructurales y constituyentes frágiles). En los tubos bobinados producidos de acuerdo a la presente invención no hay una importante reducción en la resistencia a la fatiga en las soldaduras oblicuas, lo cual mejora fuertemente el rendimiento general del tubo. Con relación a los grados no estándar, la importante mejora en la resistencia a la fatiga se debe al hecho que la comparación se realiza contra un grado 110 convencional testeado bajo condiciones de procesamiento similares. Sin embargo, para las mismas presiones internas las tensiones circunferenciales aplicadas están más cerca del límite elástico mínimo del grado inferior, y la severidad de la prueba aumenta para el grado 110 con respecto a los grados 125 y 140. Estos resultados ilustran que mediante el uso de grados más altos (no se logra con el método convencional) la resistencia a la fatiga aumenta fuertemente para las mismas condiciones de servicio.

Ejemplo F: Resistencia a la tenso fisura por sulfuro

[0120] El rendimiento del material en lo que respecta a la fragilización por hidrógeno en entornos que contienen H2S se relaciona con los efectos combinados de ambientes corrosivos, presencia de trampas (por ejemplo, precipitados y dislocaciones) que podrían aumentar localmente la concentración de hidrógeno, así como la presencia de zonas frágiles, en que las grietas podrían propagarse fácilmente. Una fuente posible de regiones frágiles críticas en el material de los tubos bobinados convencionales es el patrón de segregación de los elementos sustitutivos, como Mn, en la materia prima. Las regiones de concentraciones diferenciales tienden a responder de manera distinta a los ciclos térmicos impuestos durante la soldadura oblicua, PWHT, ERW y el recocido de costuras, y podrían conducir a la formación local de constituyentes frágiles. En particular, cuando el material es recocido luego del proceso de ERW, el cuerpo del tubo extrae rápidamente calor del área de la soldadura. Si la segregación es suficientemente alta, es posible que se formen áreas de alta dureza alargadas con posible presencia de martensita como consecuencia de las condiciones de enfriamiento. Estas áreas permanecerán en el tubo transformándose en trayectorias sencillas para la propagación de las grietas. El hecho que el nuevo proceso se aplique como la última etapa de fabricación, permite la minimización de las áreas excesivamente endurecidas. Otras diferencias relevantes son: a) las dislocaciones introducidas durante la formación en frío del caño no están presentes en el producto nuevo, b) los carburos en el producto nuevo son más pequeños y aislados en comparación con los típicos carburos quebradizos largos de perlita/bainita. En consecuencia el tubo bobinado producido con las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención presenta un rendimiento mejorado a las fisuras en entornos que contienen H_2S.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	Grado
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80

Tabla F1: Químicas del acero y grados de los tubos bobinados analizados en este estudio.

[0121] Con el fin de realizar un primer análisis sobre la resistencia a las fisuras por SSC, se evaluaron muestras de tubos bobinados Grado 80 producidas mediante i) el proceso convencional y ii) las nuevas químicas/proceso usando el método C (anillo en C) de NACE TM0177. Las

químicas del acero se ilustran en la Tabla F1. Ambos materiales (3 muestras en cada caso) fueron testeados con la costura ERW en el centro de la muestra de anillo en C, usando las siguientes condiciones:

[0122] Carga: 90 % de 80Ksi, Solución A, 1 bar H_2S, Tiempo de ensayo: 720 horas

[0123] En el caso del tubo bobinado estándar las 3 muestras fallaron. Por otra parte, las 3 muestras que corresponden a las nuevas químicas-proceso pasaron la prueba (Figuras 5A-B con imágenes de los anillos en C). A pesar de estar realizándose más pruebas para analizar la resistencia a la fragilización de diferentes grados, así como el efecto de la soldadura oblicua, este primer resultado indica una clara mejora en comparación con la condición estándar, que se atribuye a una microestructura más homogénea del metal base y la línea ERW en el caso del nuevo método del proceso.

[0124] Según se ilustra en las Figuras 18A-B, el anillo en C formado por el proceso convencional tiene una grieta grande en el medio, mientras en anillo en C formado mediante las realizaciones del proceso de la invención que se quebraron.

[0125] En algunas realizaciones, las adiciones de B-Ti y Cr-Mo pueden reducir el máximo Mn. En algunas realizaciones, los grados pueden ser superiores a 110 que pueden ser difíciles de alcanzar con el método estándar.

[0126] Las funciones, materiales, características o grupos descriptos junto con un aspecto particular, forma de realización, o ejemplo deben entenderse como aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descripto en el presente documento a menos que sean incompatibles con el mismo. Todas las características descriptas en esta memoria (incluyendo las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), y/o todos los pasos de cualquier método o proceso así revelados, se pueden combinar de cualquier forma, excepto bajo combinaciones en las que por lo menos algunas de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes. La protección no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores. La protección se extiende a cualquier característica nueva o combinación de características nuevas reveladas en la presente memoria descriptiva (incluyendo las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), o a cualquier etapa nueva o combinación de etapas nuevas de cualquier método o proceso así revelado.

[0127] A pesar de haberse descripto ciertas realizaciones, las mismas se han presentado a título ejemplificativo solamente, y no pretenden limitar el alcance de protección. De hecho, los nuevos métodos y aparatos descriptos en

la presente pueden llevarse a la práctica de otras formas. Además, es posible implementar varias omisiones, sustituciones y cambios en la forma de los métodos, composiciones y aparatos descriptos. Los expertos en el arte advertirán que en algunas realizaciones, las etapas reales ejecutadas en los procesos ilustrados y/o descriptos pueden diferir de aquellas ilustradas en las Figuras. De acuerdo a la realización, ciertas etapas de las descriptas pueden ser eliminadas, otras pueden agregarse. Además, las características y atributos de las realizaciones específicas antes descriptas pueden combinarse de distintas formas para obtener realizaciones adicionales, todas las cuales caen dentro del alcance de la presente invención.

[0128] A pesar que la presente invención incluye ciertas realizaciones, ejemplos y aplicaciones, el experto en el arte entenderá que excede las realizaciones específicamente descriptas lográndose otras realizaciones alternativas y/o usos y modificaciones obvias y equivalentes, incluso realizaciones que no provean todas las características y beneficios de la misma. En consecuencia, el alcance de la presente invención no pretende limitarse a las divulgaciones específicas de las realizaciones preferidas, sino que estará definido por las reivindicaciones presentadas a la fecha o aquellas que se presenten en el futuro.

Reivindicaciones

1. Un tubo de acero bobinado formado por una pluralidad de tiras soldadas, el tubo incluye regiones de metal base, uniones soldadas, y sus zonas afectadas por calor, que comprende:

un límite elástico superior a aproximadamente 80 ksi;

una composición que comprende hierro y:

0.17-0.35 en peso de carbono;

0.30-2.00 en peso de manganeso;

0.10-0.30 en peso de silicio;

0.010-0.040 en peso de aluminio;

hasta 0.010 en peso de azufre; y

hasta 0.015 en peso de fósforo; y

una microestructura final que comprende una mezcla de martensita y bainita templada;

en tanto la microestructura final del tubo bobinado comprende más de 90 % en volumen martensita templada en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor;

la microestructura final a través de todas las regiones de metal base, uniones soldadas, y zonas afectadas por el calor es homogénea; y

la microestructura final comprende una distribución uniforme de carburos finos a través de las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

2. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual la composición además comprende:

hasta 1.0 en peso de cromo;

hasta 0.5 en peso de molibdeno;

hasta 0.0030 en peso de boro;

hasta 0.030 en peso de titanio;

hasta 0.50 en peso de cobre;

hasta 0.50 en peso de níquel;

hasta 0.1 en peso de niobio;

hasta 0.15 en peso de vanadio;

hasta 0.0050 en peso de oxígeno; y

hasta 0.05 en peso de calcio.

3. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 2, en el cual la composición comprende:

0.17 a 0.30 en peso de carbono;

0.30 a 1.60 en peso de manganeso;
0.10 a 0.20 en peso de silicio;
hasta 0.7 en peso de cromo;
hasta 0.5 en peso de molibdeno;
0.0005 a 0.0025 en peso de boro;
0.010 a 0.025 en peso de titanio;
0.25 a 0.35 en peso de cobre;
0.20 a 0.35 en peso de níquel;
hasta 0.04 en peso de niobio;
hasta 0.10 en peso de vanadio;
hasta 0.0015 en peso de oxígeno;
hasta 0.03 en peso de calcio;
hasta 0.003 en peso de azufre; y
hasta 0.010 en peso de fósforo.

4. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual el tubo posee un límite elástico mínimo de 125 ksi.

5. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual el tubo posee un límite elástico mínimo de 140 ksi.

6. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual el tubo posee un límite elástico mínimo de entre 125 ksi y 140 ksi.

7. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual la microestructura final comprende por lo menos 95 % en volumen martensita templada en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

8. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual el tubo posee un tamaño de grano final inferior a 20 µm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

9. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 8, en el cual el tubo posee un tamaño de grano final inferior a 15 µm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

10. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual las uniones soldadas comprenden soldaduras oblicuas.

11. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 10, en el cual la resistencia a la fatiga en las soldaduras oblicuas es de por lo menos aproximadamente 80% de las regiones de metal base.

12. El tubo de acero bobinado de la Reivindicación 1, en el cual el porcentaje de dureza de un empalme soldado, incluyendo su zona afectada por calor, es de 110% o menos que la dureza del metal base.

13. Un método de conformación de un tubo de acero bobinado que comprende:

proveer tiras que poseen una composición que comprende hierro y:

0.17-0.35 en peso de carbono;

0.30-2.00 en peso de manganeso;

0.10-0.30 en peso de silicio;

0.010-0.040 en peso de aluminio;

hasta 0.010 en peso de azufre;

hasta 0.015 en peso de fósforo; y

soldar las tiras entre si;

formar un tubo a partir de las tiras soldadas, en tanto el tubo comprende regiones de metal base, uniones soldadas, y sus zonas afectadas por calor;

austenizar el tubo entre 900-1000°C;

enfriar el tubo para obtener una microestructura final de martensita y bainita, en tanto la microestructura enfriada comprende por lo menos 90% de martensita en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor; y

templar el tubo enfriado entre 550-720°C, en tanto el templado del tubo enfriado da como resultado un límite elástico superior a aproximadamente 80 ksi;

en tanto la microestructura a través de todas las regiones de metal base, uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor es homogénea; y

en tanto la microestructura comprende una distribución uniforme de carburos finos a través de las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

14. El método de la Reivindicación 13, en el cual la soldadura de las tiras comprende soldadura oblicua.

15. El método de la Reivindicación 13, en el cual la formación del tubo comprende formar un empalme lineal.

16. El método de la Reivindicación 13, que comprende además enfriar el tubo templado en una bobina.

17. El método de la Reivindicación 13, en el cual la austenización forma un tamaño de grano inferior a 20μm en las regiones de metal base, las uniones soldadas, y las zonas afectadas por el calor.

18. El método de la Reivindicación 13, en el cual la composición además comprende:

hasta 1.0 en peso de cromo;

hasta 0.5 en peso de molibdeno;

hasta 0.0030 en peso de boro;

hasta 0.030 en peso de titanio;

hasta 0.50 en peso de cobre;

hasta 0.50 en peso de níquel;

hasta 0.1 en peso de niobio;

hasta 0.15 en peso de vanadio;

hasta 0.0050 en peso de oxígeno; y

hasta 0.05 en peso de calcio.

19. El método de la Reivindicación 18, en el cual la composición comprende:

0.17 a 0.30 en peso de carbono;

0.30 a 1.60 en peso de manganeso;

0.10 a 0.20 en peso de silicio;

hasta 0.7 en peso de cromo;

hasta 0.5 en peso de molibdeno;

0.0005 a 0.0025 en peso de boro;

0.010 a 0.025 en peso de titanio;

0.25 a 0.35 en peso de cobre;

0.20 a 0.35 en peso de níquel;

hasta 0.04 en peso de niobio;

hasta 0.10 en peso de vanadio;

hasta 0.00015 en peso de oxígeno;

hasta 0.03 en peso de calcio;

hasta 0.003 en peso de azufre; y

hasta 0.010 en peso de fósforo.

20. El método de la Reivindicación 13, en el cual el tubo templado posee un límite elástico superior o igual a 125 ksi.

21. El método de la Reivindicación 13, en el cual el tubo templado posee un límite elástico mínimo de 140 ksi.

22. El método de la Reivindicación 13, en el cual el tubo templado posee un límite elástico mínimo entre 125 y 140 ksi.

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Resumen de la invención

Las realizaciones de la presente invención se refieren a tubos de acero bobinados y métodos de fabricación de los mismos. En algunas realizaciones, las microestructuras finales de los tubos de acero bobinados a través de todas las regiones de metal base, uniones soldadas, y zonas afectadas por el calor pueden ser homogéneas. Además. la microestructura final del tubo de acero bobinado puede ser una mezcla de martensita y bainita templada.

112
HD

Referencias de las Figuras:

Figura 1A, 1B, 2A, 2B
... Steel: Acero ...
Temperature: Temperatura
Times (s): Tiempos (segundos)

Figura 3:
Cooling rate: Velocidad de enfriamiento
Cooling in quenching heads: Enfriamiento en cabezales de enfriamiento
Internal: interno
WT (inches): pulgadas

Figura 4:
... Steel: Acero ...
Strength: Límite elástico
No soaking: Sin remojo
Tempering at ...: Templado a
Time at ... (min): Tiempo a .... (mínimo)

Figura 9B.
ERW line: Línea de ERW

Figura 10A
Segregation band: Banda de segregación

Figura 13
% of base tube hardness: % de dureza del tubo base
Distance from the bias weld center line: Distancia desde la línea central de la soldadura oblicua
Conventional BW: Soldadura oblicua convencional
New process route: Nuevo método de procesamiento

Figura 15
Hydraulic actuator: Accionador hidráulico
Coiled tube sample: Muestra de tubo bobinado
Straightening block: Bloque de enderezamiento
Sample restraint: Límite de la muestra
Bending mandrel: Mandril de doblado

Figura 16
Fatigue life at BW relative to BM: Resistencia a la fatiga en la soldadura oblicua con relación al metal base.
Conventional: convencional
New Chem and Process: Nueva química y proceso

Figura 17
Fatigue life improvement: Mejora en la resistencia a la fatiga
Minimum yield strength: Limite elástico mínimo

PTO/AIA/14 (03-13) Aprobado para uso hasta el 01/31/2014. OMB 0651-0032
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos; Departamento de Comercio
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Según la Ley de Reducción de Papeleo de 1995, ninguna persona está obligada a responder a una solicitud de información a menos que muestre un número de control OMB válido.

HOJA DE DATOS DE LA SOLICITUD (37 CFR 1.76)

Expediente del Agente: TCT.004A

Número de solicitud: (en blanco)

Título de la invención:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

N. del T. (El encabezamiento que antecede aparece en todas las páginas que siguen del documento).

La hoja de datos es parte de la solicitud provisional o no provisional para la cual se presenta. El siguiente formulario contiene los datos bibliográficos dispuestos según lo exige la USPTO conforme CFR 37, 1.76. Este documento puede ser completado electrónicamente y presentada ante la oficina en formato electrónico usando el Sistema de Presentación Electrónica (EFS) o puede ser impreso e incluido en una solicitud presentada en papel.

Orden de Secreto según CFR Título 37 5.2 ( ) Parte o toda la solicitud asociada a esta planilla puede ser secreta conforme CFR 37 5.3 (Presentantes en papel solamente. Estas solicitudes no pueden ser presentadas por vía electrónica). (en blanco)

Información del solicitante

Inventor 1.

Nombre: **Martín**

Apellido: **VALDEZ**

Residencia – Seleccionar una opción: ( ) residente de los Estados Unidos – (x) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Buenos Aires. País de residencia: Argentina

Domicilio postal del inventor: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Inventor 2.

Nombre: **Gonzalo**

Apellido: **GOMEZ**

Residencia – Seleccionar una opción: ( ) residente de los Estados Unidos – (x) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Buenos Aires. País de residencia: Argentina

Domicilio postal del inventor: Dr. Simini 250, B2804MHA, Campana, Buenos Aires, Argentina.

Inventor 3.

Nombre: **Jorge**

Apellido: **MITRE**

Residencia – Seleccionar una opción: (x) residente de los Estados Unidos – ( ) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Houston. Estado/Provincia: TX. País de residencia: Estados Unidos

Domicilio postal del inventor: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Inventor 4.

Nombre: **Bruce A.**

Apellido: **REICHERT**

Residencia – Seleccionar una opción: (x) residente de los Estados Unidos – ( ) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Houston. Estado/Provincia: TX. País de residencia: Estados Unidos

Domicilio postal del inventor: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Deben indicarse todos los inventores. Pueden generarse bloques de información para inventores adicionales dentro de este formulario seleccionando el botón Agregar. Agregar.

Información postal

Ingrese el número de usuario o complete la información postal a continuación. Para mayor información ver CFR 37 1.33(a)

115
113

( ) Se informa domicilio postal para esta solicitud.

Número de usuario: 20995. Dirección de correo electrónico: efiling@knobbe.com

Información de la solicitud:

Título:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Expediente del agente: TCT.004A

Tipo de solicitud: No provisional

Materia: utilidad

Se solicita régimen para PYME ( )

Total de láminas de dibujos (en su caso): 16

Figura seleccionada para publicación (en su caso):

Información de Publicación:

Solicita publicación previa (se exige arancel al momento de la petición CFR 37 1.219)

Solicitud de no publicación: Solicito que la solicitud adjunta no sea publicada conforme USC 35 1.22(b) y certifico que la invención revelada en la misma no ha sido ni será objeto de una solicitud presentada en otro país, o bajo un convenio internacional multilateral, que exija la publicación 18 meses luego de la presentación.

Información del representante

La información sobre representantes debe estar provista para todos profesionales con poder en la solicitud. Proporcionar esta información en la Hoja de Datos no constituye un poder en la solicitud (ver 37 CFR 1.32). Ingrese el número de usuario o complete la sección Nombre del representante a continuación. Si las dos secciones se completan el número de usuario será usado para la Información sobre Representantes durante el procesamiento.

Favor de seleccionar una opción: Número de usuario / Agente de la Propiedad Industrial / Reconocimiento limitado (37 CFR 119)

Número de usuario: 20995

Información de prioridad doméstica :

La presente sección le permite al solicitante reclamar el beneficio dispuesto en el Título 35 del USC, 119(e), 120, 121, o 365 (c) o indicar el ingreso de la etapa nacional de una solicitud por el PCT. La provisión de esta información constituye la referencia específica exigida por el Título 35 del USC 119(e) o 120 y el Título 37 del CFR, 1.78.

Estado de la solicitud previa: Pendiente

Número de solicitud: (en blanco)

Tipo de continuidad: no provisional de

Número de solicitud previa: 61/783,701

Fecha de presentación: 14-03-2013

Pueden generarse datos adicionales para Prioridad Doméstica / Etapa Nacional dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Información de prioridad internacional:

La presente sección le permite al solicitante reivindicar prioridad de una solicitud extranjera e identificar aquellas respecto de las cuales no se reivindique prioridad. La provisión de esta información en la hoja de datos constituye la reivindicación de prioridad conforme 35 USC 119(b) y 37 CFR 1.55(a). Cuando se reivindique prioridad de una solicitud extranjera elegible para recuperación conforme el programa de intercambio de documentos de prioridad (PDX) la información será usada por la Oficina para intentar la recuperación automática dispuesta por 37 CFR 1.55(h)(1) y (2). Bajo el programa PDX, el solicitante será el responsable último de garantizar que una copia de la solicitud extranjera sea recibida por la Oficina desde la oficina internacional participante, o que se presente una copia certificada de la solicitud de prioridad extranjera, dentro del plazo dispuesto por 37 CFR 1.55(g)(1).

Número de solicitud. País. Fecha de presentación. Código de acceso (en su caso) (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Prioridad internacional dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Declaración conforme CFR Título 37 1.55 o 1.78 para solicitudes de transición AIA (primer inventor en presentar)

La presente solicitud (1) reivindica prioridad o el beneficio de una solicitud presentada antes del 16 de Marzo de 2013 y (2) además contiene, o contuvo, una reivindicación a una invención reivindicada con fecha de presentación 16 de Marzo de 2013 o anterior. (en blanco)

Autorización de acceso a la solicitud a Oficinas Participantes ( )

En caso de marcarse, el firmante autoriza a la USPTO que provea a la EPO, JPO, KIPO, OMPI y toda otra oficina de propiedad intelectual donde se presente una solicitud extranjera que reivindique prioridad respecto de esta solicitud, acceso a la misma. Véase 37 CFR 1.14 (c) y (h). Este casillero no debe marcarse si el solicitante no desea que la EPO, JPO, KIPO, OMPI y toda otra oficina de propiedad intelectual donde se presente una solicitud extranjera que reivindique prioridad respecto de esta solicitud, tenga acceso a la misma.

Conforme 37 CFR 1.14(h)(3) se proveerá acceso a una copia de la presente solicitud respecto de: 1. La solicitud presentada. 2. Toda solicitud extranjera respecto de la cual se reivindique prioridad conforme 35 USC 119(a)-(d) en caso de haberse presentado copia de ésta conforme 37 CFR 1.55; y 3. toda solicitud estadounidense respecto de la cual se reivindique prioridad.

Conforme 37 CFR 1.14 (c), es posible acceder a la fecha de presentación de esta Autorización.

Información del solicitante

La información de cesión provista en esta sección no obsta al cumplimiento de la parte 3 del Título 37 del CFR en cuanto a la inscripción de la misma.

Solicitante 1. Si el solicitante es inventor (o inventor/es conjunto/s conforme CFR 37 1.45), esta sección no debe completarse. La información a proveer en esta sección es el nombre y domicilio del representante legal que tiene el carácter de solicitante conforme CFR 37 1.43 o el nombre y domicilio del cesionario, persona a la que el inventor debe ceder la invención, o la persona con derecho sobre la materia que se reivindica conforme CFR 37 1.46. Si el solicitante adquiere tal carácter conforme el CFR 37 1.46 (cesionario, persona a la que el inventor debe ceder la invención, o la persona con derecho sobre la materia que se reivindica) junto a uno o más inventores conjuntos, luego éstos que también son solicitantes deberán ser identificados en esta sección.

(x) Cesionario. Representante legal conforme 35 USC 117. Inventor conjunto. Persona a quien el inventor está obligado a ceder. Persona que demuestre un interés legítimo suficiente.

Si el solicitante es el representante legal, indicar las facultades para presentar patentes, el inventor es: (en blanco)

Nombre del inventor fallecido o incapaz (en blanco).

116
116

Si el solicitante es una sociedad, marque aquí: (x)

Denominación del ente: Tenaris Coiled Tubes, LLC

Domicilio postal: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Teléfono. Fax. Dirección de correo electrónico (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Solicitantes dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Información de cesionario no solicitante

La provisión de información en esta sección no obsta al cumplimiento de las disposiciones de la parte 3 del Título 37 del CFR respecto de la inscripción de una cesión ante la Oficina.

Cesionario 1

Completar si se desea incluir información de un cesionario no solicitante en la publicación de la patente conforme el Título 37 del CFR 1.215(b). No incluya en esta sección un solicitante conforme el Título 37 del CFR 1.46 (cesionario, persona a quien el inventor está obligado a ceder, o persona que por otra causa demuestra in interés legítimo suficiente), dado que la publicación de la solicitud de patente incluirá el nombre del/los solicitante/s.

Si la cesionaria es una sociedad, marque aquí: (en blanco)

Prefijo. Nombre Completo. Sufijo (en blanco).

Domicilio postal:

Domicilio 1 / Domicilio 2 : (en blanco).

Ciudad. Estado/Provincia. Código postal. País. Teléfono. Fax. Dirección de correo electrónico: (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Cesionarios dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Firma:

Nota: Se exige la firma conforme CFR 37 1.33. Véase por favor CFR 37 1.4(d) acerca de la forma de la firma y certificaciones.

Fdo. Daniel J. Fischer, Matrícula 68043, Fecha: 26 de Febrero de 2014.

La firma puede generarse en el formulario seleccionando el botón Add

Esta información es exigida por el CFR Título 37, 1.76. La información es utilizada por el público para presentar (y por la Oficina para procesar) una solicitud provisional. La confidencialidad está gobernada por el Título 35 del USC, 122 y el Título 37 del CFR 1.14. Se estima que para completar este formulario se necesitan 8 horas, incluyendo la recolección,

preparación y presentación de la solicitud provisional completa a la Oficina. El tiempo dependerá de las necesidades del caso. Cualquier comentario acerca del tiempo necesario para completar este formulario y/o sugerencia al efecto de reducir esta carga debe ser enviado a Chief Information Officer, Oficina de Patentes y Marcas, Departamento de Comercio de los Estados Unidos, PO BOX 1450, Alexandria VA 22313-1450. No envíe aranceles o formularios completos a esta dirección. Envíelos a: Comisario de Patentes, PO BOX 1450, Alexandria VA 22313-1450.

Copia Provista por la USPTO de la Base de Datos de Imágenes IFW en 24-03-2014 (Esta referencia aparece al pie de cada una de las páginas)

120
118

PA 1945637

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

March 27, 2014

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: *61/783,701*
FILING DATE: *March 14, 2013*

THE COUNTRY CODE AND NUMBER OF YOUR PRIORITY APPLICATION, TO BE USED FOR FILING ABROAD UNDER THE PARIS CONVENTION, IS *US61/783,701*

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

M. Tarver

M. TARVER
Certifying Officer

12
1/9

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	15225792
Application Number:	61783701
International Application Number:	
Confirmation Number:	9868
Title of Invention:	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME
First Named Inventor/Applicant Name:	Martín Valdez
Customer Number:	20995
Filer:	Daniel J. Fischer/Lori Larson
Filer Authorized By:	Daniel J. Fischer
Attorney Docket Number:	TCT.004PR
Receipt Date:	14-MAR-2013
Filing Date:	
Time Stamp:	17:01:35
Application Type:	Provisional

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$250
RAM confirmation Number	8549
Deposit Account	111410
Authorized User	KNOBBE MARTENS OLSON AND BEAR

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.16 (National application filing, search, and examination fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

122
120

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Specification.pdf	5921592 5c158d1dac67dcc342377138873bc21e5e542b73	yes	37

Multipart Description/PDF files in .zip description		
Document Description	**Start**	**End**
Specification	1	36
Claims	37	37

Warnings:

Information:

2	Application Data Sheet	ADS.pdf	328198 87744f53842d4cd1871cf26e9f4ebbf47824ef03	no	7

Warnings:

Information:

This is not an USPTO supplied ADS fillable form

3	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	29432 2a0c5e0cf99fb36c1649ab7f12ac5f6bd0045566	no	2

Warnings:

Information:

Total Files Size (in bytes):	6279222

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

123
121

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME

INCORPORATION BY REFERENCE TO ANY PRIORITY APPLICATIONS

[0001] Any and all applications for which a foreign or domestic priority claim is identified in the Application Data Sheet as filed with the present application are hereby incorporated by reference under 37 CFR 1.57.

RELATED APPLICATION

[0002] This application is related to Applicant's co-pending application entitled COILED TUBE WITH VARYING MECHANICAL PROPERTIES FOR SUPERIOR PERFORMANCE AND METHODS TO PRODUCE THE SAME BY A CONTINUOUS HEAT TREATMENT, Serial No. 13/229517, filed September 9, 2011 and published as US 2012/0186686 A1 on July 26, 2012, and Applicant's co-pending application entitled COILED TUBE WITH VARYING MECHANICAL PROPERTIES FOR SUPERIOR PERFORMANCE AND METHODS TO PRODUCE THE SAME BY A CONTINUOUS HEAT TREATMENT, Serial No. _____[Attorney Docket No. TCT.003PR], filed March 14, 2013, the entirety of each which is hereby incorporated by reference.

BACKGROUND

Description of the Related Art

[0003] In recent years the use of coiled tubing has been expanded to applications that require high pressure and extended reach operations. As a consequence, there is a need to produce coiled tubing with elevated tensile properties in order to withstand: i) axial loads on hanging or pooling long strings, and ii) elevated pressures applied during operation.

[0004] The standard production of coiled tubing uses as raw material, hot rolled strips with mechanical properties achieved through microstructural refinement during rolling. This refinement is obtained with the use of different microalloying additions (Ti, N, V) as well as appropriate selection of hot rolling processing conditions. The objective is to control material recrystalization and grain growth in order to achieve an ultra-fine microstructure. The

124 122

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

material is limited in the use of solid solution alloying elements and precipitation hardening, since refinement is the only mechanism that allows for high strength and toughness, simultaneously.

[0005] This raw material is specified to each supplier, and may require varying mechanical properties in the hot rolled steel in order to produce coiled tubes with varying mechanical properties as well. As the properties increase, the cost of production and hence the raw material cost also increases. It is known that the strip-to-strip welding process used during the assembly of the "long strip" that will be ERW formed/welded into the coiled tubing, deteriorates the joining area. Thereafter, the coiled tubing with increasing properties, tend to have a relatively lower performance on the area of the strip welds. This deterioration is caused by the fact that the welding processes destroys the refinement introduced during hot rolling, and there is no simple post weld heat treatment capable of regenerating both tensile and toughness properties. In general tensile is restored but toughness and its associated fatigue life are deteriorated in this zone. Current industrial route can produce high strength coiled tubing, only at elevated cost and with poor relative performance of strip welds joins with respect to pipe body.

[0006] One alternative for producing a coiled tubing is through a full body heat treatment. This treatment is applied to a material that has been formed into a pipe in the so called "green" state, because its properties are yet to be defined by the heat treatment conditions. In this case the main variables affecting the final product properties are the steel chemistry and the heat treatments conditions. Thereafter, by appropriately combining steel composition with welding material and heat treatment, the coiled tubing could be produce with uniform properties across the length eliminating the weak link of the strip-to-strip join that is critical on high strength conventional coiled tubing. This general concept has been described before but never applied successfully to the production of high strength coiled tubing (yield strength in the range from 80 to 140 ksi). The reason being that the heat treatment at elevated line speed (need to achieve high productivity), will generally result in the need for complicated and extended facilities. This process could be simplified if the appropriated chemistry and heat treatment conditions are selected.

125
123

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0007] The selection of the chemistry that is compatible with an industrial heat treatment facility of reasonable dimensions requires of an understanding of the many variables that affect coiled tubing performance measured as: a) Axial Mechanical Properties, b) Uniformity of Microstructure and Properties, c) Toughness, d) Fatigue Resistance, e) Sour Resistance, among other. In this work we described the chemistry designed to produce a heat treated coiled tubing which is mostly outside current limits for coiled tubing as set by API 5ST standard. (Max.C:0.16%, Max.Mn:1.2% (CT70-90) Max.Mn:1.65 (CT100-110), Max.P:0.02% (CT70-90) Max.P:0.025 (CT100-CT110), Max.S:0.005, Si.Max:0.5).

SUMMARY

[0008] Embodiments of this disclosure are for a coiled steel tube and methods of producing the same. The tube in some embodiments can comprise a yield strength higher than about 80 Ksi. The composition of the tube can comprise 0.16-0.35 wt. % carbon, 0.30-2.00 wt. % manganese, 0.10-0.35 wt. % silicon, up to 0.005 wt. % sulfur, up to 0.018 wt. % phosphorus, the remainder being iron and inevitable impurities. The tube can also comprise a final microstructure comprising a mixture of tempered martensite and bainite, wherein the final microstructure of the coiled tube comprises more than 90 volume % tempered martensite, wherein the microstructure is homogenous in pipe body, ERW line and strip end-to-end joints.

DETAILED DESCRIPTION

[0009] Coiled Tubing raw material is produced in a Steel Shop as hot rolled strips. Controlled rolling is used to guarantee high strength and good toughness through microstructural refinement. The strips are longitudinally cut to the width for pipe production, and then spliced end to end through a joining process (e.g. Plasma Arc Welding or Friction Stir Welding) to form a longer strip. Afterwards, the tube is formed using the ERW process. The final product performance is measured in terms of: a) axial mechanical properties, b) uniformity of microstructure and properties, c) toughness, d) fatigue resistance, e) sour resistance, among others. Using the traditional processing route, the coiled tubing mechanical properties result from the combination of the hot-rolled strip properties and the modifications introduced during welding operations and tube forming. The properties thus obtained are limited when coiled tube performance is measured as listed above. The reason being that the

126
124

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

welding process used to join the strips, modifies the refined as-rolled microstructure in a way that, even if a post weld heat treatments is applied, final properties are still impaired. Reduced fatigue life and poor sour performance is associated to heterogeneities in microstructure and presence of brittle constituents across the welds. It has been proposed that a new route should at least comprise a full body heat treatment. This route has been described in general terms but never specified. This documents describes the specific chemistries and raw material characteristics, that combined with appropriated welding processes, and heat treatment conditions, will yield a quenched and tempered product with high performance in both pipe body and strip joining welds. This material is specifically designed for coiled tubing since it is selected not only in terms of relative cost, but preferably in order to maximize fatigue life under the particular conditions that apply to the operation of coiled tubing (low cycle fatigue under bending with simultaneous axial load and internal pressures).

[0010] This disclosure is related to a high strength coiled tubing (minimum yield strength ranging from 80 ksi to 140 ksi) having increased low-cycle fatigue life in comparison with standard products, as defined by API 5ST. Additionally, Sulfide Stress Cracking (SSC) resistance is also improved in this disclosure. This outstanding combination of properties is obtained through an appropriate selection of steel chemistry and processing conditions. Industrial processing differs from the standard route in the application of a Full Body Heat Treatment (FBHT), as was disclosed in previous document [US2012/0186686 A1]. This FBHT is performed after the coiled tubed is formed by ERW (Electrical Resistance Welding) and is composed of at least one cycle of austenitization, quenching and tempering. The disclosure is more specifically related to the steel chemistries and processing parameters to produce a quenched and tempered coiled tubing with the above mentioned properties. Although the generation of certain mechanical properties through a heat treatment on a base material with a given composition are part of the general knowledge, the particular application for coiled tubing uses raw material with specific chemistry in order to minimize the detrimental effect of particular variables, such us segregation patterns, on the specific properties of this application.

[0011] One of the most important properties to the coiled tube is an increased resistance to low cycle fatigue. This is because during standard field operation coiled tubes are

122
125

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

spooled and unspooled frequently, introducing cyclic plastic deformations that may eventually produce failures. During low cycle fatigue, deformation is preferentially localized at the microscopical scale in softer material regions. When brittle constituents are present at or close to these strain concentration regions, cracks can easily nucleate and propagate. Therefore, a reduction in fatigue life is associated with heterogeneous microstructures (having softer regions that localize deformation) in combination with brittle constituents (that nucleate and/or propagate cracks). All these micro-structural features appear in the Heat Affected Zone of the welds (HAZ). There are some types of pipe body microstructures that also present the above mentioned characteristics. This is because they are composed of a mixture of hard and soft constituents, for example ferrite, pearlite and bainite. In this case strain is localized in the softer ferrite, close to the boundary with bainite, in which cracks are nucleated and propagated. High strength coiled tubes have currently this type of microstructure.

[0012] In order to avoid strain localization during low cycle fatigue the microstructure has to be not only homogeneous throught pipe body and joints, but also in the microscopical scale. For low carbon steels a microstructure composed of tempered martensite, which is basically a ferrite matrix with an homogeneous and fine distribution of carbides, is ideal. Thereafter, the objective of the chemistry selection and processing conditions described in this disclosure is to achieve with the FBHT an homogeneous microstructure (in tube body, bias weld and ERW line) composed of at least 90% tempered martensite, preferably more than 95% tempered martensite.

[0013] Additionally, tempered martensite is more suitable to produce ultra-high strength grades than standard coiled tube microstructures (composed of ferrite, pearlite and bainite), for which extremely costly alloying additions are needed to reach yield strengths higher than about 125 Ksi.

[0014] When compared with structures containing bainite, other important benefit of tempered martensite is its improved SSC resistance.

[0015] Steel chemistry has been defined as the most suitable for production of heat treated coiled tubing using a FBHT, and can be described in terms of concentration of Carbon (wt% C), Manganese (w% Mn), Silicon (w% Si), Chromium (wt% Cr), Molybdenum (w% Mo), as well as micro-alloying elements as Boron (w% B), Titanium (w% Ti), Aluminum

12 & 26

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

(w% Al), Niobium (w% Nb) and Vanadium (w% V). Also upper limits are can be on unavoidable impurities as Sulfur (w%S), Phosphorus (w%P) and Oxygen (w%O).

[0016] In order to produce a final structure composed of tempered martensite, the steel chemistry of this disclosure differs mainly from previous coiled tube art because of the higher Carbon content (see for example API 5ST in which maximum Carbon allowed for Coiled tubing is 0.16%), which allows to obtain the desired microstructure through a FBHT composed of at least one cycle of austenitization, quenching and tempering.

[0017] The terms "approximately", "about", and "substantially" as used herein represent an amount close to the stated amount that still performs a desired function or achieves a desired result. For example, the terms "approximately", "about", and "substantially" may refer to an amount that is within less than 10% of, within less than 5% of, within less than 1% of, within less than 0.1% of, and within less than 0.01% of the stated amount.

[0018] Carbon is an element whose addition inexpensively raises the strength of the steel through an improvement in hardenability and the promotion of carbide precipitation during heat treatments. If carbon is reduced below 0.17% hardenability could not be guaranteed, and large fractions of bainite may be formed during heat treatments. The appearance of bainite makes difficult to reach yield strength above 80 ksi with the desired fatigue life and SSC resistance. Current coiled tubing route is not suitable for heat treatment since maximum Carbon allowed by API5ST is 0.16%. Conventional coiled tubing microstructures present large fractions of bainite that impair toughness, fatigue life and SSC resistance in the higher strength grades, i.e. coiled tubings with minimum yield strength above 110 Ksi.

[0019] On the other hand, steels with more than 0.35% carbon will have poor weldability, being susceptible to present brittle constituents and cracks during welding and post-weld heat treatment operations. Additionally, higher carbon contents may result in significant amounts of retained austenite after quenching that transform into brittle constituents upon tempering. These brittle constituents impair fatigue life and SSC resistance. Therefore, the C content of the steel composition varies within the range from about 0.17% to about 0.35%, preferably from about 0.17% to about 0.30%.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0020] Manganese addition improves hardenability and strength. Mn also contributes to the deoxidation and sulfur control during the steelmaking process. If Mn content is less than about 0.30%, it may be difficult to obtain the desired strength level. However, as Mn content increases, large segregation patterns may be formed. Mn segregated areas will tend to form brittle constituents during heat treatment that impair toughness and reduce fatigue. Additionally, these segregated areas increase the material susceptibility to sulfide stress cracking (SSC). Accordingly, the Mn content of the steel composition varies within the range from 0.30% to 2.0%, preferably from 0.30% to 1.60%, and more preferably from 0.30% to 0.80% in application for which an improved SSC resistance is used.

[0021] Silicon is an element whose addition has a deoxidizing effect during steel making process and also raises the strength of the steel. In some embodiments, if Si exceeds about 0.30%, the toughness may decrease. Additionally, large segregation patterns may be formed. Therefore, the Si content of the steel composition varies within the range between about 0.10% to 0.30%, preferably about 0.10% to about 0.20%.

[0022] Chromium addition increases hardenability and tempering resistance of the steel. Cr can be used to partially replace Mn in the steel composition in order to achieve high strength without producing large segregation patterns that impair fatigue life and SSC resistance. However, Cr is a costly addition that makes the coiled tubing more difficult to produce because of its effects on hot forming loads. Therefore, in some embodiments Cr is limited to about 1.0%, preferably to about 0.7%.

[0023] Molybdenum is an element whose addition is effective in increasing the strength of the steel and further assists in retarding softening during tempering. The resistance to tempering allows the production of high strength steels with reduced Mn content increasing fatigue life and SSC resistance. Mo additions may also reduce the segregation of phosphorous to grain boundaries, improving resistance to inter-granular fracture. However, this ferroalloy is expensive, making desirable to reduce the maximum Mo content within the steel composition. Therefore, in certain embodiments, maximum Mo is about 0.5%.

[0024] Boron is an element whose addition is strongly effective in increasing the hardenability of the steel. For example, B may improve hardenability by inhibiting the formation of ferrite during quenching. In some embodiments, B is used to achieve good

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

hardenability (i.e. as quenched structure composed of at least 90% martensite) in steels with Mn content reduced to improve fatigue life and SSC resistance. If the B content is less than about 0.0005 wt. % it may be difficult in these embodiments to obtain the desired hardenability of the steel. However, if the B content too high, coarse boron carbides may be formed at grain boundaries adversely affecting toughness. Accordingly, in an embodiment, the concentration of B in the composition lower than about 0.0030%, in another embodiment B content is from about 0.0005% to 0.0025%.

[0025] Titanium is an element whose addition is effective in increasing the effectiveness of B in the steel, by fixing nitrogen impurities as Titanium Nitrides (TiN) and inhibiting the formation of Boron nitrides. If the Ti content is too low it may be difficult in some embodiments to obtain the desired effect of boron on hardenability of the steel. On the other hand, if the Ti content is higher than 0.03 wt% coarse Titanium nitrides and carbides (TiN and TiC) may be formed, adversely affecting ductility and toughness. Accordingly, in certain embodiments, the concentration of Ti may be limited to about 0.030%. In other embodiments, the concentration of Ti may range from about 0.010% to about 0.025%.

[0026] Considering that the production of coiled tubing of low mechanical properties benefits from low tempering resistance, B and Ti additions improve hardenability without increasing tempering resistance. Thereafter it allows to produce the 80 ksi grade without significant large soaking times during tempering, with the subsequent improvement in productivity. Since one of the limitations for the production of Coiled Tubing in a Heat Treatment line is the length of the line to adequately soak the material during tempering, the use of B and Ti is particularly relevant to the production of low Yield Strength Coiled tubing.

[0027] Copper is an element that is not required in certain embodiments of the steel composition. However, in some coiled tubing applications Cu may be needed to improve atmospheric corrosion resistance. Thus, in certain embodiments, the Cu content of the steel composition may be limited to less than about 0.50%. In other embodiments, the concentration of Cu may range from about 0.25% to about 0.35%.

[0028] Nickel is an element whose addition increases the strength and toughness of the steel. If Cu is added to the steel composition Ni can be used to avoid hot rolling defects known as hot shortness. However, Ni is very costly and, in certain embodiments, the Ni

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

content of the steel composition is limited to less than or equal to about 0.50%. In other embodiments, the concentration of Ni may range from about 0.20% to about 0.35%.

[0029] Niobium is an element whose addition to the steel composition may refine the austenitic grain size of the steel during reheating into the austenitic region, with the subsequent increase in both strength and toughness. Nb may also precipitate during tempering, increasing the steel strength by particle dispersion hardening. In an embodiment, the Nb content of the steel composition may vary within the range between about 0% to about 0.10%, preferably about 0% to about 0.04%.

[0030] Vanadium is an element whose addition may be used to increase the strength of the steel by carbide precipitations during tempering. However if V content of the steel composition is greater than about 0.15%, a large volume fraction of vanadium carbide particles may be formed, with an attendant reduction in toughness of the steel. Therefore, in certain embodiments, the V content of the steel is limited to about 0.15%, preferably to about 0.10%.

[0031] Aluminum is an element whose addition to the steel composition has a deoxidizing effect during the steel making process and further refines the grain size of the steel. In an embodiment, if the Al content of the steel composition is less than about 0.010%, the steel may be susceptible to oxidation, exhibiting high levels of inclusions. In other embodiments, if the Al content of the steel composition greater than about 0.040%, coarse precipitates may be formed that impair the toughness of the steel. Therefore, the Al content of the steel composition may vary within the range between about 0.010% to about 0.040%.

[0032] Sulfur is an element that causes the toughness and workability of the steel to decrease. Accordingly, in some embodiments, the S content of the steel composition is limited to a maximum of about 0.010%, preferably about 0.003%.

[0033] Phosphorus is an element that causes the toughness of the steel to decrease. Accordingly, the P content of the steel composition limited to a maximum of about 0.015%, preferably about 0.010%.

[0034] Oxygen may be an impurity within the steel composition that is present primarily in the form of oxides. In an embodiment of the steel composition, as the O content increases, impact properties of the steel are impaired. Accordingly, in certain embodiments of

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

the steel composition, a relatively low O content is desired, less than or equal to about 0.0050 wt%; preferably less than or equal to about 0.0015 wt%.

[0035] Calcium is an element whose addition to the steel composition may improve toughness by modifying the shape of sulfide inclusions. In an embodiment, the steel composition may comprise a minimum Ca to S content ratio of Ca/S > 1.5. In other embodiments of the steel composition, excessive Ca is unnecessary and the steel composition may comprise a maximum content Ca of about 0.05%, preferably about 0.03%.

[0036] The contents of unavoidable impurities including, but not limited to N, Pb, Sn, As, Sb, Bi and the like are preferably kept as low as possible. However, properties (e.g., strength, toughness) of steels formed from embodiments of the steel compositions of the present disclosure may not be substantially impaired provided these impurities are maintained below selected levels. In one embodiment, the N content of the steel composition may be less than about 0.010%, preferably less than or equal to about 0.008%. In another embodiment, the Pb content of the steel composition may be less than or equal to about 0.005%. In a further embodiment, the Sn content of the steel composition may be less than or equal to about 0.02%. In an additional embodiment, the As content of the steel composition may be less than or equal to about 0.012%. In another embodiment, the Sb content of the steel composition may be less than or equal to about 0.008%. In a further embodiment, the Bi content of the steel composition may be less than or equal to about 0.003%.

[0037] The specific steel chemistry of this disclosure will depend on product specification and industrial facility constrains (for example in induction heat treatment lines it is difficult to achieve large soaking times during tempering). Mn addition will be reduced when possible because it impairs fatigue life and SSC resistance through the formation of large segregation patterns. Cr and to a less extent Mo will be used to replace Mn, keeping the full body heat treatment as simple as possible. Both elements increase carbide stability and softening resistance, which may led to large soaking times during tempering. Thereafter, these elements are preferred for the higher strength grades (for example Grade 110 and above) for which tempering resistance is desired, and avoided in the lower ones (Grade 80) for which long and impractical industrial heat treatment lines would be needed.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0038] In the case of the lower grades (Grade 80), it will be preferred B and Ti microalloyed additions in combination with suitable C contents. These elements allow to achieve good hardenability without the use of high Mn additions. Moreover, B and Ti do not increase tempering resistance. Thereafter, simple and short tempering treatment can be used to achieve the desired strength level.

[0039] The industrial processing route corresponding to this disclosure is described in the following paragraphs, making focus on the Full Body Heat Treatment (FBHT) conditions.

[0040] Raw material for coiled tubing is produced in a steel shop as hot rolled strips with wall thickness that may vary from about 0.08 inches to about 0.30 inches. Controlled rolling may be used by the steel supplier to refine the as rolled microstructure. However, an important microstructural refinement of the as rolled strips is not needed, because in this disclosure microstructure and mechanical properties are mostly defined by the final FBHT. This flexibility in the hot rolling process helps to reduce raw- material cost, and allows to use steel chemistries not available when complex hot rolling procedures can be used (in general controlled rolling can be applied only to low carbon micro-alloyed steels).

[0041] The steel strips are longitudinally cut to the width for pipe production. Afterwards, the strips are joined end to end through a welding process (e.g. Plasma Arc Welding or Friction Stir Welding) to form a longer strip that allows to achieve the pipe length. These welded strips are formed into a pipe using an ERW process. Typical coiled tube outer diameters are between 1 inch and 5 inches. Pipe lengths are about 15,000 feet, but lengths can be between about 10,000 feet to about 40,000 feet.

[0042] After forming the pipe, the Full Body Heat Treatment (FBHT) is applied. The objective of this heat treatment is to produce an homogeneous final microstructure composed of at least 90% tempered martensite, the rest being bainite. This microstructure, having uniform carbide distribution and grain size below 20 μm -preferably below 15 μm- guarantees good combinations of strength, ductility, toughness and low cycle fatigue life. Furthermore, as was previously mentioned, by properly selecting the steel chemistry this type of microstructure is suitable to improve Sulfide Stress Cracking (SSC) resistance in

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

comparison with conventional structures, composed of ferrite, pearlite and large volume fractions of upper bainite.

[0043] The FBHT is composed of at least one austenitization and quenching cycle (Q) followed by a tempering treatment (T). The austenitization is performed at temperatures between 900°C and 1000°C. During this stage the total time of permanence above the equilibrium temperature Ae3 should be selected to guarantee a complete dissolution of iron carbides without having excessive austenitic grain growth. The target grain size is below 20 μm, preferably below 15 μm. Quenching has to be performed controlling the minimum cooling rate in order to achieve a final as quenched microstructure composed of at least 90% martensite throughout the pipe.

[0044] Tempering is carried out at temperatures between 550°C and 720°C. Heat treatment above 720°C may led to partial martensite transformation to high carbon austenite. This constituent has to be avoided because tends to transform into brittle constituents, which may impair toughness and fatigue life. On the other hand, if tempering is performed below 550°C the recovery process of the dislocated as quenched structure is not complete. Thereafter, toughness may be again strongly reduced. The tempering cycle has to be selected, within the above mentioned temperature range, in order to achieve the desired mechanical properties. Minimum yield strength may vary from 80 ksi to 140 ksi. An appropriate time of permanence at temperature has to be selected to guarantee an homogeneous carbide distribution in both base tube and weld areas (ERW line and strip to strip joints). In some cases, in order to improve the combination of strength and toughness more than one austenitization, quenching and tempering cycles may be performed. After FBHT the pipe may be subjected to a sizing process, in order to guarantee specified dimensional tolerances, stress relieved and spooled into a coil.

Examples:

Example A: Chemistry selection to improve hardenability

[0045] As was previously mentioned, the microstructure of this disclosure is composed of at least 90% tempered martensite with an homogenous distribution of fine carbides, the rest being bainite. This microstructure allows to produce a coiled tube with the

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

desired combination of high strength, extended low cycle fatigue life and improved SSC resistance.

[0046] The tempered martensite is obtained by at least one heat treatment of quenching and tempering, performed after the pipe is formed by ERW. The heat treatment may be repeated two or more times if additional refinement is desired for improving SSC resistance. This is because subsequent cycles of austenization and quenching reduce not only prior austenitic grain size, but also martensite block and packet sizes.

[0047] To obtain the target microstructure a good hardenability can be used: at least 90% martensite has to be formed at the end of the quenching process. An adequate chemistry selection is paramount to achieve such volume fraction of martensite. The selection of suitable steel compositions was based on results from experiments performed with a thermo-mechanical simulator Gleeble 3500®. Industrial trials were performed afterwards to confirm laboratory findings.

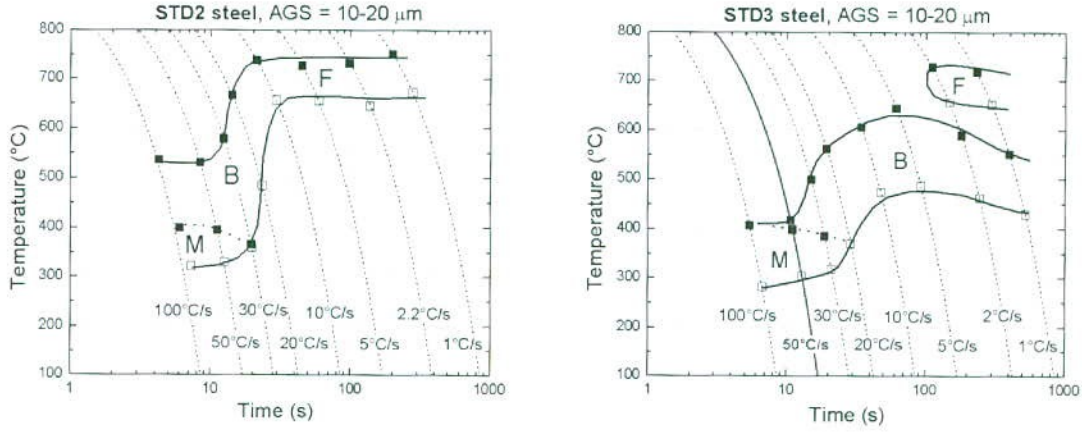
[0048] Some of the steel chemistries analyzed in laboratory are listed in Table A1. For all these chemistries dilatometric tests were carried out at Gleeble® to construct Continuous Cooling Transformation (CCT) diagrams. The CCT diagrams were used, in combination with metallographic analysis of the samples obtained from the simulations, to determine the minimum cooling rate to have more than 90% martensite. This critical cooling rate, mainly dependent on steel chemistry, will be referred as CR90.

Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Other
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	0.15	0.28	Ti
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	0.17	0.27	Nb-Ti
STD2	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	0.22	0.28	Nb-Ti
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	-	-
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	-	-
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	-	-	B-Ti
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	-	-	B-Ti
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	-	-
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	-
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	-	-	B-Ti
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.15	0.50	0.25			B-Ti

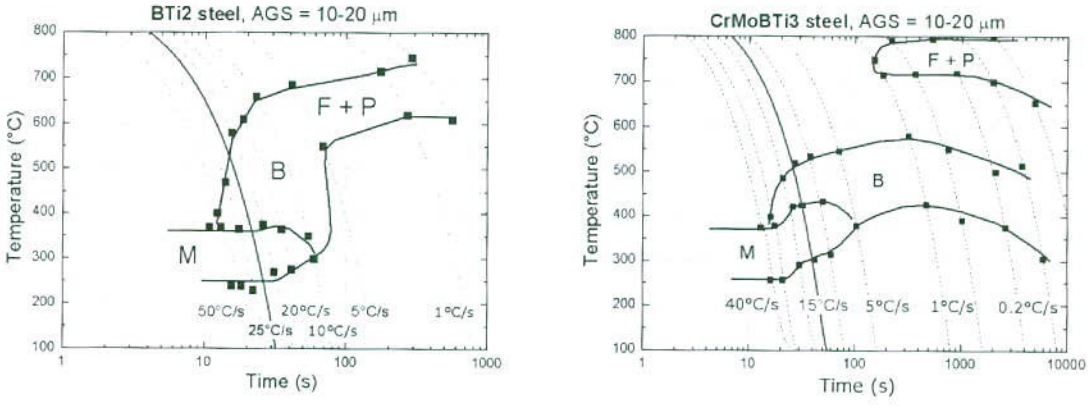
Table A1: Chemical composition of the steels experimentally studied. Element concentrations are in weight percent (wt%).

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0049] Examples of obtained CCT diagrams are presented in Figures A1-A2. In all cases the austenitization was performed at 900-950°C in order to obtain a fine austenitic grain size (AGS) of 10-20 μm. STD1, STD2 and STD3 steels have chemistries within API 5ST specification, but outside the range of this disclosure because of their low carbon addition (Table A1). The critical cooling CR90 was greater than 100°C/sec in the case of STD1 and STD2, and about 50°C/sec for STD3.



[0050] **Figure A1**: CCT diagrams corresponding to STD2 (left) and STD3 (right) steels. In red is shown the critical cooling conditions to produce a final microstructure composed of about 90% martensite, the rest being bainite.



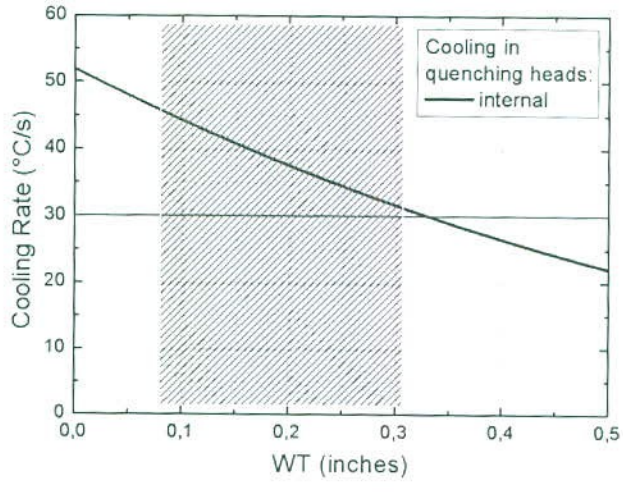
[0051] **Figure A2**: CCT diagrams corresponding to BTi2 (left) and CrMoBTi3 (right) steels. In red are shown the critical cooling conditions to produce final microstructures composed of about 90% martensite, the rest being bainite.

[0052] Figure A2 shows the CCT diagrams corresponding to BTi2 and CrMoBTi3 steels. The first one is a C-Mn steel microalloyed with B-Ti (see Table A1). CrMoBTi2 is a

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

medium carbon steel having Cr and Mo additions, also microalloyed with B-Ti. The measured critical cooling rates (corresponding to the cooling curves shown in red in the CCT diagrams) were 25°C/s and 15°C/s for BTi2 and CrMoBTi3, respectively.

[0053] In Figure A3 is presented the average cooling rate of pipes treated in an industrial quenching heads facility (sprays of water cooling the tube from the external surface). Values are shown as a function of the pipe Wall Thickness (WT). The shaded area in the plot corresponds to the wall thickness range typical of coiled tube applications. It is clear that when selecting steel chemistries suitable to have more than 90% tempered martensite, the critical cooling rate of the alloy should be equal or lower than 30°C/s. Otherwise, more than 10% bainite will be formed during quenching the thicker tube (WT = 0.3 inches) in the above mentioned facility.



[0054] **Figure A3**: Cooling rate at the internal pipe surface as a function of the wall thickness (WT) for a coiled tube quenched from the external with water sprays.

[0055] STD1, STD2 and STD3 have critical cooling rates above 30°C/s, thereafter these steels are not suitable for this disclosure. On the other hand, hardenability is adequate in BTi2 and CrMoBTi3 steels. The hardenability improvement is due to an increased carbon content and the B-Ti addition.

[0056] In Table A2 are shown the critical cooling rates measured for the steels of Table A1. STD1, STD2 and STD3 are chemistries currently used for coiled tubes grades 80, 90 and 110; and fulfill API 5ST. However, even the more alloyed STD3 have a critical

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

cooling rate to guarantee more than 90% tempered martensite in pipes with WT in the range of interest. It is clear that standard materials are not adequate to produce the target microstructure of this disclosure and hardenability has to be improved. In low alloy steels the most important element affecting hardenability is Carbon. Thereafter, C was increased above the maximum specified by API 5ST (0.16 wt%) to have critical cooling rates not higher than 30°C/s. In this disclosure Carbon addition is in the range from 0.17% to 0.35% (the maximum level was selected to guarantee good weldability and toughness). As was just mentioned, the rest of the chemistry has to be adjusted to have CR90 values equal or lower than 30°C/s.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	CR90 (°C/s)	Adequate hardenability?
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	0.13	Ni, Cu, Ti	>100	No
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	>100	No
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	50	No
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30	Yes
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30	Yes
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30	Yes
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25	Yes
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25	Yes
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23	Yes
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25	Yes
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25	Yes
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15	Yes
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30	Yes

Table A2: Critical cooling rates to have more than 90% martensite (CR90) measured for the analyzed steels. Values determined from Gleeble® dilatometric tests and metallographic analysis.

[0057] The following guidelines for selecting adequate steel chemistries were obtained from the analysis of experimental results in Table A2:

[0058] C-Mn steels: hardenability depends mainly on Carbon and Manganese additions. About 2%Mn can be used to achieve the desired hardenability when C is in the lower limit (CMn1 steel). However, Mn is an element which produces strong segregation patterns that may decrease fatigue life. Thereafter, Mn addition is decreased in higher Carbon formulations. For example, when carbon concentration is about 0.25%, 1.6% Mn is enough to achieve the hardenability (CMn2 steel).

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0059] B-Ti steels: these alloys are plain carbon steels microalloyed with Boron and Titanium. Due to the increase in hardenability associated to the Boron effect, Mn can be further reduced. For Carbon in the lower limit, about 1.6% Mn can be used to achieve the hardenability. When carbon concentration is about 0.25%, 1.3% Mn is enough to achieve the hardenability (BTi2 steel).

[0060] Cr-Mo steels: these steels have Cr and Mo additions that are useful to increase tempering resistance, which make them suitable for ultra-high strength grades. Additionally, Cr and Mo are elements that improve hardenability; so Mn addition may be further reduced. However, Cr and Mo are costly additions that reduce the steel hot workability, then their maximum content is limited to 1% and 0.5%, respectively. In one example with Carbon in the lower limit, about 1%Mn can be used to achieve the CR90 (CrMo1). If the steel is also microalloyed with B-Ti, a further reduction in Mn to 0.6% can be performed (CrMoBTi1).

Example B: Chemistry selection for different coiled tube grades

[0061] To analyze tempering behavior of the steels presented in Table A1, simulations of industrial heat treatments were performed at Gleeble®. Simulations consisted in an austenitization at 900-950°C, quenching at 30°C/sec and tempering. In the particular case of STD1, STD2 and STD3 steels higher cooling rates were used in order to achieve at least 90% martensite during quenching. For STD1 and STD2 a quenching rate of about 150°C/s was used, while for STD3 cooling was at 50°C/s. These higher cooling rates can be achieved in small samples at Gleeble® when external water cooling is applied. After quenching the samples were tempered using two types of cycles:

-Peak like cycle: Heating at 50°C/s up to a maximum temperature (Tmax) that was in the range from 550°C to 720°C. Cooling at about 1.5°C/s down to room temperature. These cycles were intended to simulate actual tempering conditions at induction furnaces, which are characterized by high heating rate, no soaking time at maximum temperature and air cooling.

-Isothermal cycle: Heating at 50°C/s up to 710°C, soaking at this temperature during a time that ranged from 1 min to 1 hour and cooling at about 1.5°C/s. This cycle was used to

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

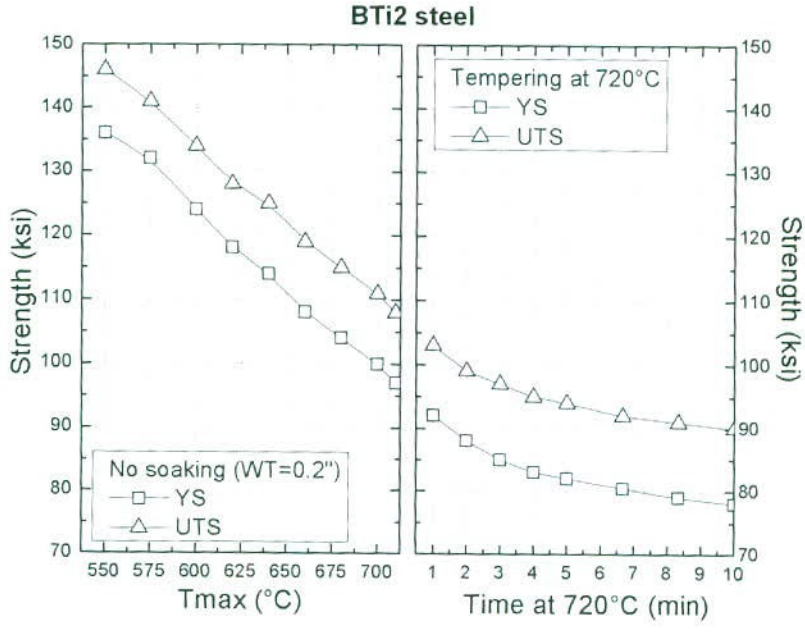
simulate tempering in an industrial line with several soaking inductors or with a tunnel furnace.

[0062] In all cases tempering temperature ranged from 550°C to 720°C. Temperatures higher than 720°C were avoided because non-desired re-austenitization takes place. On the other hand, if tempering is performed below 550°C recovery of the dislocated structure is not complete, and the material presents brittle constituents that may impair fatigue life.

[0063] Peak-like tempering cycles are preferred to reduce line length and to improve productivity. Thereafter, the feasibility of obtaining a given grade with a specific steel chemistry was mainly determined by the tempering curve obtaining using this type of cycles. If after a peak-like tempering at 720°C strength is still high for the grade, soaking at maximum temperature can be performed. However, as soaking time increases, larger, more expensive and less productive industrial lines may be needed.

[0064] In Figure B1 (inset on the left) is presented the tempering curve measured for BTi2 steel. Tensile properties are shown as a function of maximum tempering temperature. Peak-like thermal cycles were used in the simulations. From the Figure it is seen that Grades 90 to 125 can be obtained by changing maximum peak temperature from about 710°C to 575°C, respectively. With this chemistry is not possible to reach 140 Ksi of yield strength without reducing the tempering temperature below 550°C. Regarding the lower grades, 3 minutes of soaking at 710°C can be used to obtain Grade 80 (inset on the right of Figure B1).

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014



[0065] **Figure B1** (left): Tensile properties of BTi2 steel as a function of the maximum tempering temperature (Tmax). Peak-like tempering cycles were used in these Gleeble simulations. (right) Tensile properties of the same steel as a function of the holding time at 720°C (isothermal tempering cycles).

[0066] Based on the results obtained from Gleeble® simulations, Table B1 was constructed. This Table shows for each analyzed steel the feasibility of producing different grades, which ranged from 80 Ksi to 140 Ksi of minimum yield strength. For example, in the case of BTi2 it is feasible to reach grades 90 to 125 using peak-like tempering cycles. But 2 minutes of soaking at 720°C can be used in the case of Grade 80, that is why the in corresponding cell "soaking" is indicated.

Steel	Grade 80	Grade 90	Grade 110	Grade 125	Grade 140
	Yield Strength (Ksi)				
	80-90	90-100	110-125	125-140	140-155
STD1	yes	Yes	no	no	no
STD2	yes	Yes	yes	no	no
STD3	soaking	Soaking	yes	yes	no
CMn1	soaking	Yes	yes	yes	no
CMn2	soaking	Soaking	yes	yes	no
BTi1	yes	Yes	yes	no	no
BTi2	soaking	Yes	yes	yes	no

142
140

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

CrMo1	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMo2	soaking	Soaking	soaking	Yes	Yes
CrMoBTi1	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMoBTi2	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes
CrMoBTi3	soaking	Soaking	soaking	Yes	Yes
CrMoBTi4	soaking	Soaking	yes	Yes	Yes

Table B1: Feasibility of industrially producing Grades 80 to 140 using the steel chemistries analyzed. When "soaking" appears in the cell, it means that more than 1 minute of soaking at 720°C can be used to reach the grade.

[0067] From the results obtained is clear that in order to obtain the higher grades, increased Carbon and Cr-Mo additions can be used. Particularly, Grade 140 cannot be achieved with standard chemistries, as described in API5ST, because of the low Carbon content. On the other hand, to reach Grade 80 a lean chemistry with low carbon, and no Cr or Mo additions is the best option. In this case, B-Ti microalloying additions may used to guarantee good hardenability (for example, a chemistry like BTi1 is a good alternative).

[0068] It is important to mention that in order to produce martensitic structures with the standard steels (STD1, STD2 and STD3) it was necessary to use at laboratory higher quenching rates than achievable at the mill. Thereafter, if we limit the cooling rate to that industrially achievable, none of the coiled tube grades can be obtained with conventional steels using the FBHT processing route.

Example C: Chemistry selection to reduce negative effects of segregation during solidification

[0069] During steel solidification alloying elements tend to remain diluted in the liquid because of its higher solubility in comparison with the solid (δ ferrite or austenite). Solute rich areas form two types of non-uniform chemical composition patterns upon solidification: microsegregation and macrosegregation.

[0070] Microsegregation results from freezing the solute-enriched liquid in the interdendritic spaces. But it does not constitute a major problem, since the effects of microsegregation can be removed during subsequent hot working. On the other hand, macrosegregation is non-uniformity of chemical composition in the cast section on a larger scale. It cannot be completely eliminated by soaking at high temperature and/or hot working.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

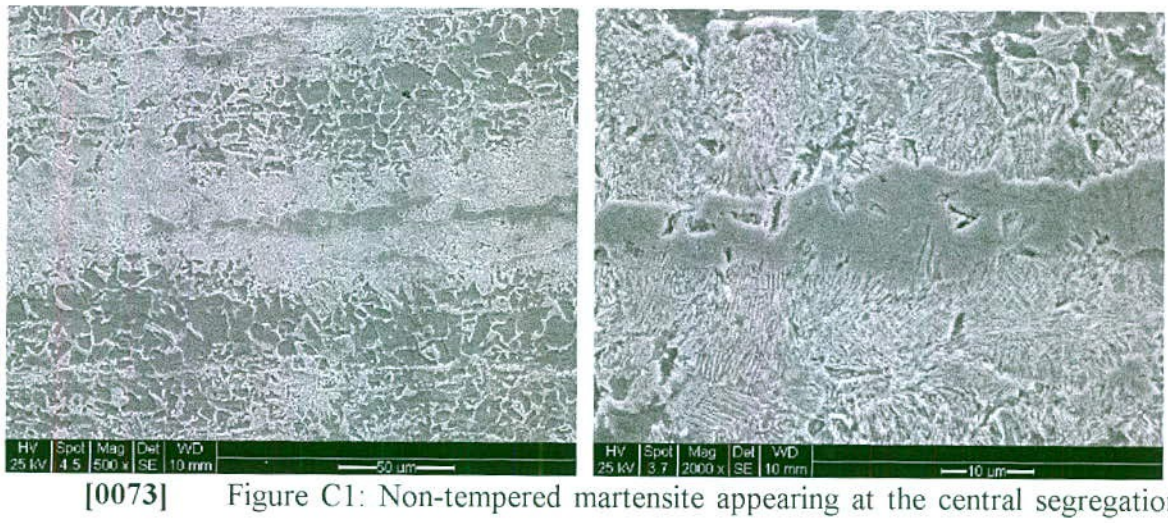
In the case of interest for this disclosure, which is the continuous slab cast, it produces the centerline segregation band.

[0071] A pronounced central segregation band has to be avoided because:

-Brittle constituents as non-tempered martensite may appear in this region as a result of welding operations (bias weld and ERW, see for example Figure C1). These non-desired constituents are removed during the subsequent full body heat treatment. However, the tube may be plastically deformed by bending between welding and heat treatment operations, producing a failure during industrial production.

-After FBHT the remnant of the central segregation band is a region enriched in substitutional solutes (as Mn, Si, Mo) with a higher density of coarse carbides than the rest of the material. This region is susceptible to nucleate cracks during low cycle fatigue, as it is observed in Figures C2-C3. Additionally, prominent segregation bands are associated to poor SSC resistance.

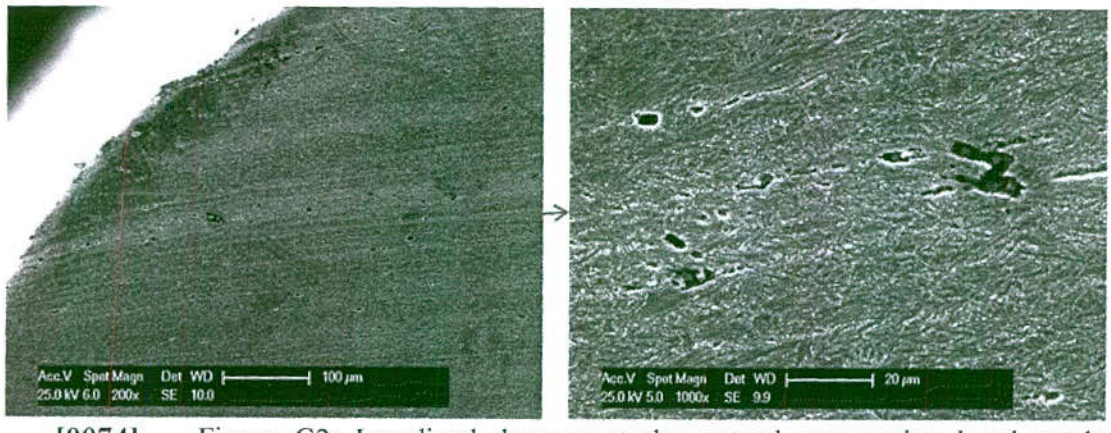
[0072] Although it is not possible to remove macrosegregation, its negative effects on toughness, fatigue life and SSC resistance can be reduced by a proper selection of steel chemistry.



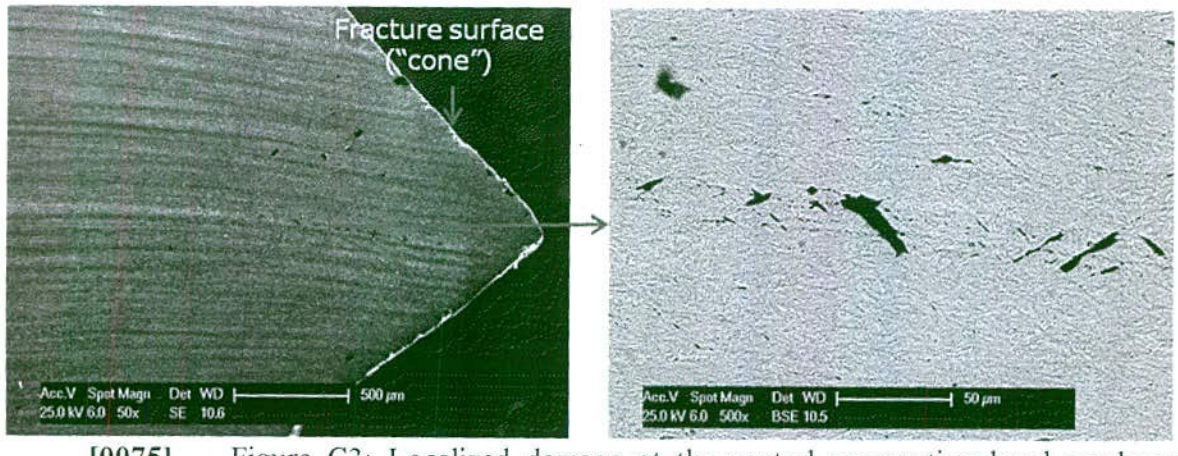
[0073] Figure C1: Non-tempered martensite appearing at the central segregation band close to the ERW line after the seam annealing (PWHT). These micrographs correspond to a conventional coiled tube Grade 90.

144
142

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014



[0074] Figure C2: Localized damage at the central segregation band produced during fatigue testing of a coiled tubing Grade 110.



[0075] Figure C3: Localized damage at the central segregation band produced during fatigue testing with high inner pressure (9500 psi) of a coiled tubing Grade 100.

[0076] Based on EDX measurements on samples corresponding to a wide range of steel chemistries, enrichment factors at the central segregation band were estimated for different alloying elements. The results are shown in Table C1. The enrichment factors (EF) are the ratios between each element concentration at the central band and that corresponding to the average in the matrix. These factors are mainly dependent on thermodynamic partition coefficient between liquid and solid; and diffusivities during solidification.

Element	EF
Mn	1.6
Si	3.2
Cr	1.2
Mo	2.1
Ni	1.3
Cu	3.4

145
143

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Table C1: Enrichement factors (EF) at the central segregation band corresponding to different substitutional alloying elements.

[0077] Table C1 shows clearly that there are some elements that have a strong tendency to segregate during solidification, like Si and Cu. On the other hand Cr and Ni have low enrichment factors. Ni is a costly addition, but Cr may be used when an increase in hardenability and/or tempering resistance is desired without producing strong segregation patterns.

[0078] The enrichment factors give information about the increase in concentration that can be expected for each element at the central segregation band. However, not all these elements have the same effect regarding the material tendency to form brittle constituents during welding or heat treatment. It is observed that the higher the improvement on hardenability, the higher the tendency to form brittle constituents during processing. It is important to mention that elements with high diffusion coefficients as Carbon and Boron may segregate during solidification, but are homogenized during hot rolling. Thereafter, they do not contribute to form brittle constituents localized at the segregation band.

[0079] From the analysis of the CCT diagrams (Example A) it can be concluded that Manganese produces the strongest increase in hardenability. This is apart from Carbon and Boron, which do not present large segregation patterns after hot rolling. On the other hand, Si and Cu, which have an strong tendency to segregate, do not play a major role on hardenability. Because of its high enrichment factor and large effect on hardenability, Mn addition has to be reduced as much as possible when trying to diminish the negative effects of macro-segregation, as the reduction in low-cycle fatigue life.

[0080] High Mn contents are ordinary added to the steel composition because of its effect on hardenability. In this disclosure the hardenability is mostly achieved through the higher Carbon addition, so Mn concentration can be generally reduced. Further Manganese reductions can be achieved using Boron and/or Chromium additions. Examples can be seen in Table C2, which shows the critical cooling rate (CR90) for different steels composition obtained from CCT diagrams (data taken from a previous Example A). In order to achieve the hardenability in a steel with about 0.25% Carbon, Mn can be reduced from 1.6% to 1.3% when adding Boron, and further reduced to 0.4% if Cr-Mo is additionally used.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	CR90 (°C/s)
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30

Table C2: Critical cooling rates to have more than 90% martensite (CR90) measured for the analyzed steels. Values determined from Gleeble® dilatometric tests and metallographic analysis.

Example D: Homogenization of microstructure

[0081] As was previously mentioned the fatigue life of coiled tubing is strongly dependent on microscopical features as microstructural heterogeneities. The combination of soft and hard micro-constituents tends to produce plastic strain localization, which is the driving force for crack nucleation and propagation. In this section are compared the coiled tubing microstructures obtained with the standard production method applied to chemistries within API 5ST, and those corresponding to a chemistry and processing conditions within the ranges disclosed in this disclosure.

[0082] As reference material was used a standard coiled tubing grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi) with chemistry named STD2 in Table A1, which is within API 5ST specification. This standard material was compared to a coiled tubed of the same grade produced with chemistry BTi2 and applying the FBHT.

[0083] In this comparison different pipe locations will be considered:

-Base Metal (BM): coiled tubing microstructure apart from the ERW line and bias welds, when "apart" means that are not included in this region the Heat Affected Zones (HAZ) produced during the any welding operation and their possible Post-Weld Heat Treatment (PWHT).

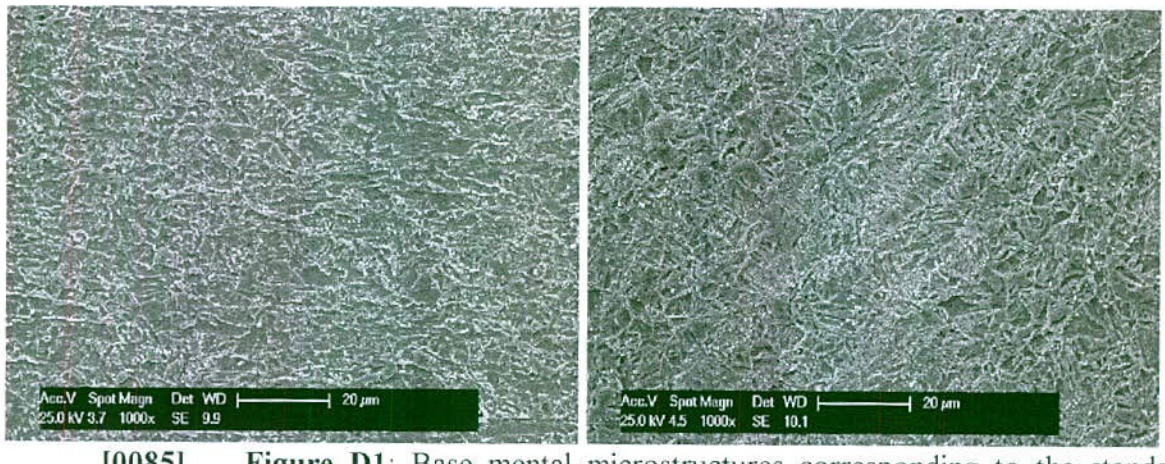
-Bias Weld (BW): microstructural region corresponding to the strip-to-strip joint that can be performed by Plasma Arc Welding (PAW), Friction Stir Welding (FSW) or any other

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

welding techniques. It is also included in this region the corresponding heat affected zone during welding and PWHT.

-ERW line: microstructure resulting from the longitudinal ERW welding during tube forming and its localized PWHT, which is generally a seam annealing. As in previous cases, this region also includes the corresponding heat affected zone.

[0084] In Figure D1 are presented the base metal microstructures corresponding to the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In the first case it is observed a ferrite matrix with a fine distribution of carbides. This homogeneous and fine structure results from the controlled hot rolling process. This disclosure microstructure (Figure D1, right) is mainly composed of tempered martensite. The bainite volume fraction is lower than 5% in this case. The tempered martensite structure is also a fine distribution of iron carbides in a ferrite matrix. The main difference between conventional and new structures is related to the morphology of the ferrite grains and sub-grains, and the dislocation density. However, regarding refinement and homogeneity, both structures are very similar.



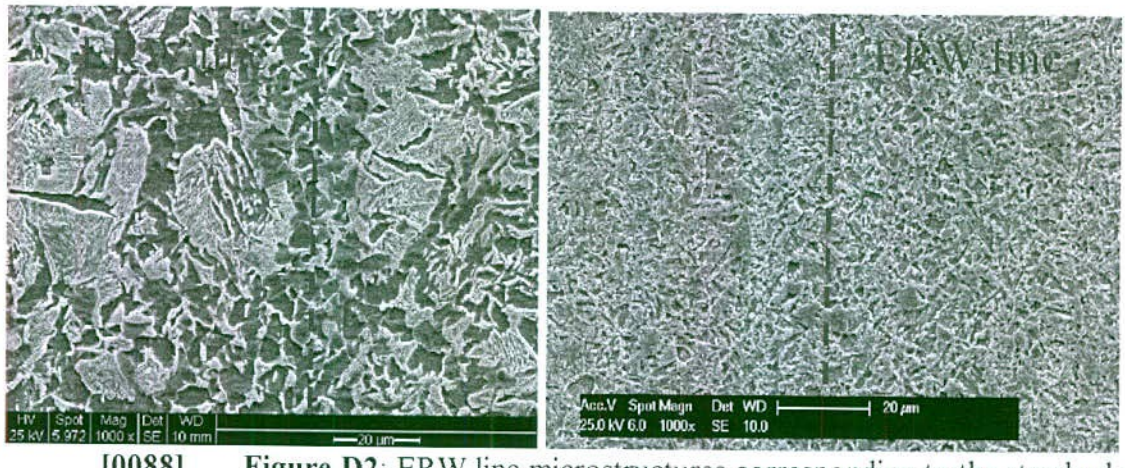
[0085] **Figure D1**: Base mental microstructures corresponding to the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In both cases the coiled tubing has tensile properties corresponding to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0086] In Figure D2 are shown scanning electron micrographs corresponding to the ERW line. It is clear that in the conventional structure two micro-constituents appear: there are soft ferrite grains and hard blocks composed of a mixture of fine pearlite, martensite and some retained austenite. In this type of structure plastic strain is localized in the ferrite, and cracks can nucleate and propagate in the neighboring brittle constituents (non-tempered martensite and high carbon retained austenite). On the other hand, the ERW line

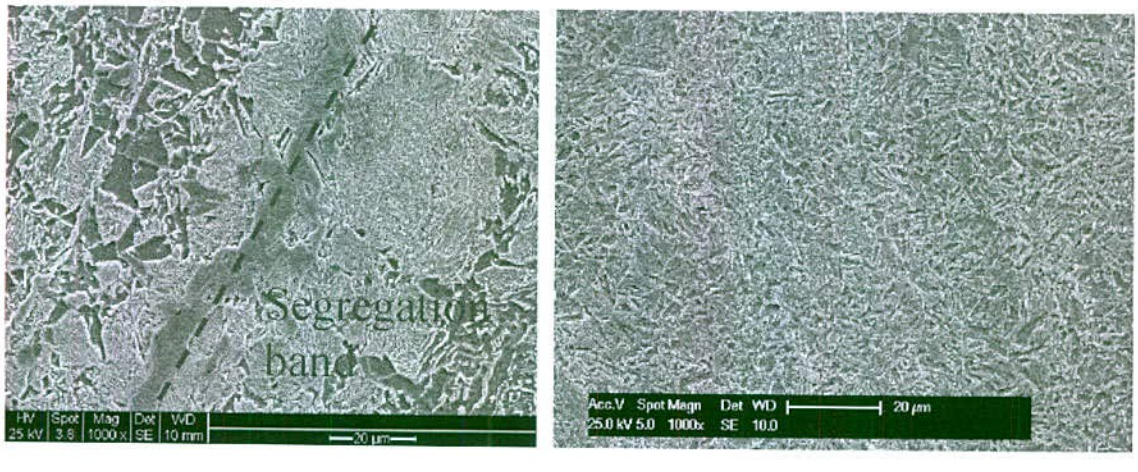
Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

microstructure obtained with chemistry and processing conditions within the ranges of this disclosure is homogeneous and very similar to the corresponding base metal structure.

[0087] Microstructures corresponding to the HAZ of the ERW are presented in Figure D3. In the standard material it is clear the appearance of the remnant of the central segregation band, which after seam annealing is partially transformed into non-tempered martensite. Again, these are brittle constituents that are localized along the ERW line, and can nucleate and propagate cracks during service. The risk of failure is higher than in previous case because of the larger size of the just mentioned constituents. On the other hand, in the quenched and tempered coiled tubing the structure close to the ERW line is homogeneous, and the remnants of the central segregation band are not observed.



[0088] **Figure D2**: ERW line microstructures corresponding to the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).



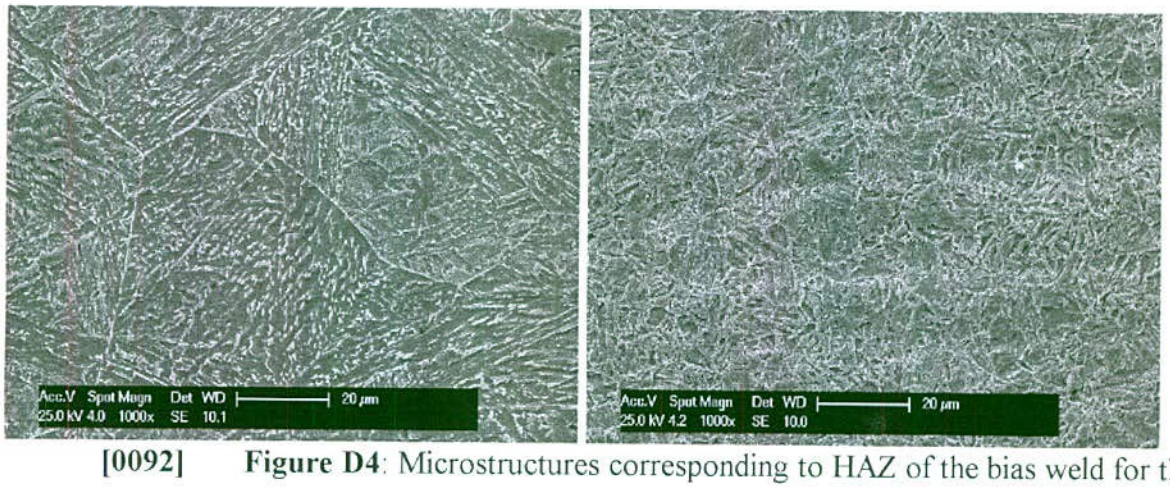
149
147

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0089] **Figure D3**: Microstructures corresponding to HAZ of the ERW for the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

[0090] In Figure D4 are presented some scanning electron micrographs corresponding to the bias-weld HAZ of both conventional coiled tube and this disclosure. For the conventional material the microstructure is very different than in Base Metal (BM). It is mainly composed of upper bainite and the grain size is large (50 microns in comparison of less than 15 microns for the BM). This type of coarse structure is not adequate for low cycle fatigue because cracks can easily propagate along bainitic laths. An example of a fatigue crack running across coarse bainite in the bias weld is shown in Figure D5. This is a secondary crack located close to the main failure occurred during service of a standard coiled tubing grade 110.

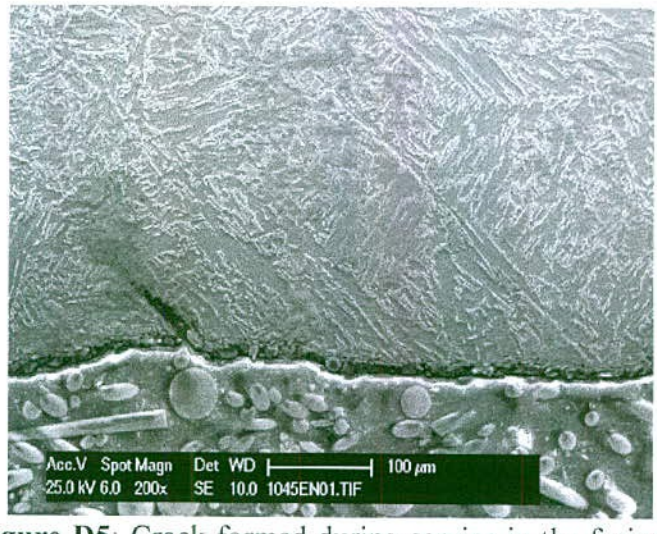
[0091] On the other hand, the bias weld microstructure in this disclosure is again very similar to that corresponding to the base metal. No upper bainite grains were observed. It is important to mention that some bainite may appear after the full body heat treatment, but because of the selection of adequate chemistry and processing conditions, the corresponding volume fraction of this constituent is lower than 10%. This is the main reason for the good hardenability to the chemistries described in this disclosure. Additionally, due to the upper limit in the austenitization temperature the final grain size is small (lower than 20 microns), then large bainitic laths that can propagate cracks are completely avoided.



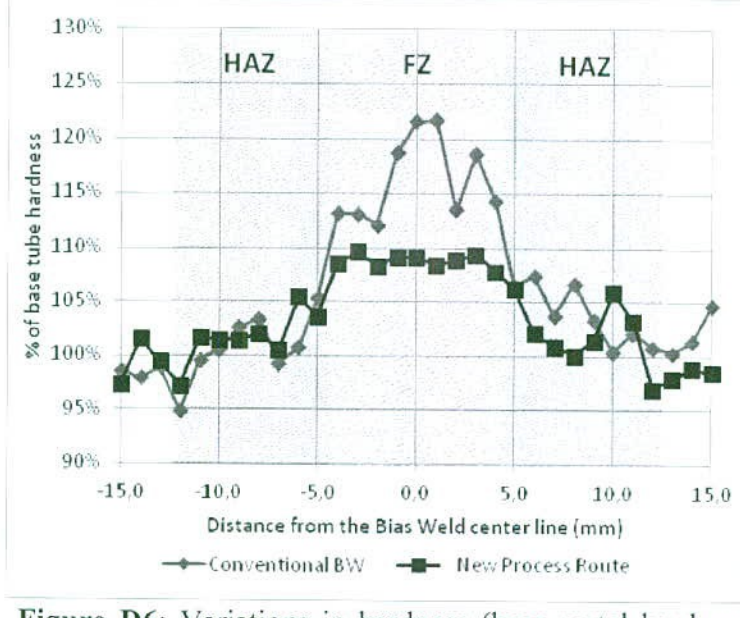
[0092] **Figure D4**: Microstructures corresponding to HAZ of the bias weld for the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

150
148

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014



[0093] **Figure D5**: Crack formed during service in the fusion zone of a bias weld (growing from the internal tube face). The crack is running in the direction of the large upper bainite laths.



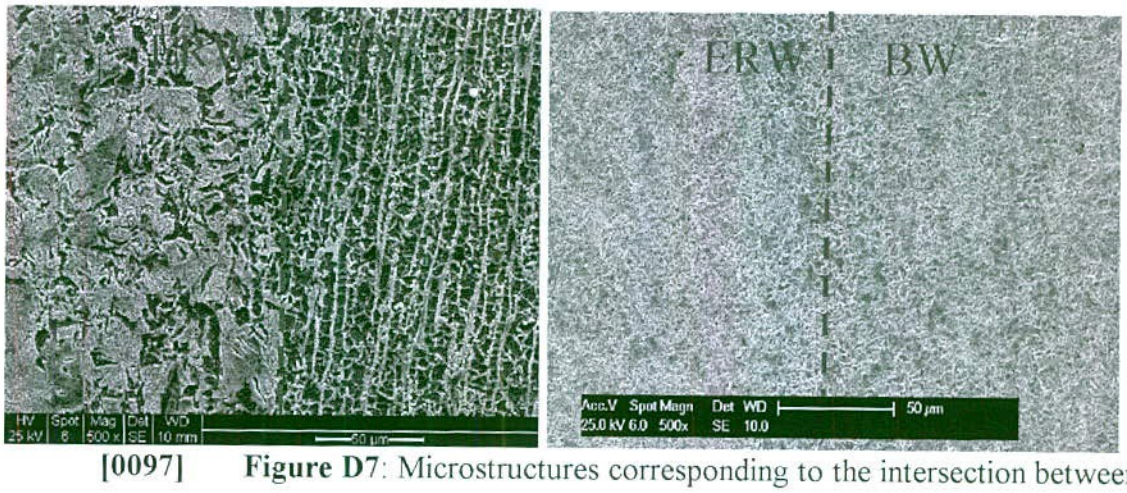
[0094] **Figure D6**: Variations in hardness (base metal hardness = 100%) across typical bias welds obtained with the two process routes. Fusion zone (FZ) is approximately located in the area between ≈ +/- 5 mm from the weld center.

[0095] Other examples of the microstructural homogeneity achievable by the combination of steel chemistry and processing conditions disclosed in this disclosure are presented in Figures D6-D7. In Figure D6 is shown the typical variation in hardness across the

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

bias weld for coiled tubes produced conventionally compared to that obtained using the new chemistry and processing route. It is clear that when using this disclosure the hardness variation is strongly reduced. As a consequence, the tendency of the material to accumulate strain in localized regions (in this case the HAZ of the bias weld) is also reduced, and the fatigue life improved.

[0096] In this Figure D7 are shown some microstructures corresponding to the intersection between the bias weld and the ERW line. It is clear that large microstructural heterogeneities are obtained following the conventional route. These heterogeneities are successfully eliminated using the chemistry and processing conditions disclosed in this disclosure.



[0097] **Figure D7**: Microstructures corresponding to the intersection between bias weld and ERW line for the standard coiled tube (left) and this disclosure (right). In both cases the coiled tubing tensile properties correspond to a Grade 110 (yield strength from 110 Ksi to 120 Ksi).

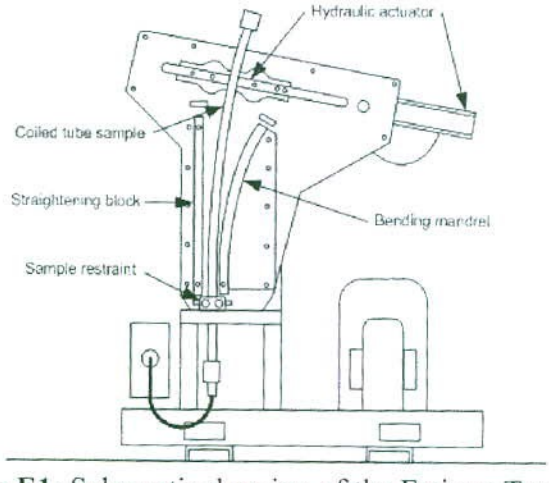
Example E: coiled tube fatigue testing

[0098] In order to compare the performance of coiled tubing produced according to this disclosure with that corresponding to standard products, a series of test were performed at laboratory. Coiled tube samples were tested in a fatigue machine schematically shown in Figure E1. This machine is able to simulate the bending deformations during spooling and un-spooling operations, applying at the same time internal pressures. Therefore,

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

the tests is useful to rank materials under low-cycle fatigue conditions that are close to those experienced during actual field operation.

[0099] During testing the fatigue specimens (tube pieces 5 or 6 feet long) are clamped on one end while an alternative force is applied by a hydraulic actuator on the opposite end. Deformation cycles are applied on the test specimens by bending samples over a curved mandrel of fixed radius, and then straightening them against a straight backup. Steel caps are welded at the ends of the specimen and connected to a hydraulic pump, so that cycling is conducted with the specimen filled with water at a constant internal pressure until it fails. The test ends when a loss of internal pressure occurs, due to the development of a crack through the wall thickness.



[0100] **Figure E1**: Schematic drawing of the Fatigue Testing Machine.

[0101] Testing was performed on coiled tubing with different chemistries and grades, as shown in Table E1. The pipe geometry was the same in all cases (OD 2", WT 0.19"). STD1, STD2 and STD3 are steels within the limits described in API 5ST, processed following the standard route. BTi1, BTi2 and CrMoBTi4 are chemistries selected and processed according to this disclosure. It is important to mention that CrMoBTi4 steel was used to produce two non-standard grades with 125 Ksi and 140 Ksi of minimum yield strength (the highest grade described in API 5ST has 110 Ksi of SMYS). Tests were performed on tube pieces with and without the bias weld (in all cases the longitudinal ERW line is included in the samples). The severity of the test mainly depends on two parameters: bend radius and inner pressure. In this study the bend radius was 48 inches, which corresponds to a plastic strain of about 2%. Inner pressures between 1600 psi and 13500 psi

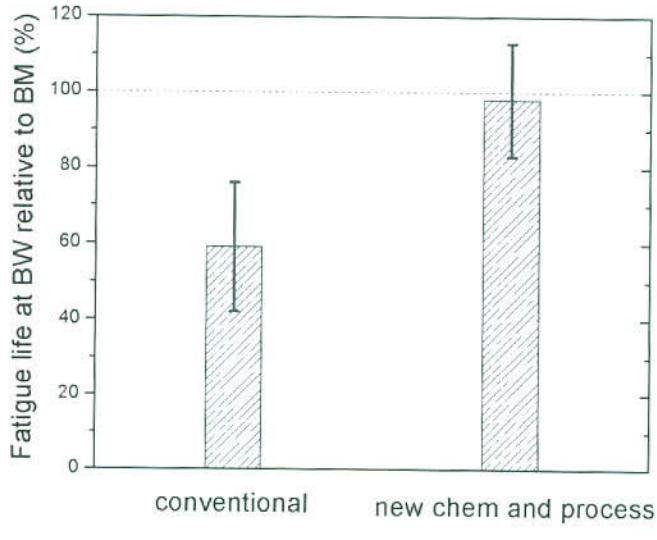
Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

were considered, producing hoop stresses that ranged from about 10% to 60% of the minimum yield strength of the grades.

Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	Grade
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	90
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	110
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	90, 110
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	125, 140

Table E1: Steel chemistries and coiled tube grades analyzed in this study.

[0102] In Figure E1 are presented some results regarding the comparison between the fatigue life measured in samples with and without the Bias Weld (BW). The values shown in the figure correspond to the averages obtained when testing conventional and non-conventional coiled tubes grades. In the case of the conventional material there is clearly a reduction in fatigue life when testing samples containing the bias weld. On the other hand, the coiled tubes produced according to this disclosure do not present an important change in fatigue life when the tests are performed on BW samples. This is a consequence of the tube homogeneous structure, with almost no differences in mechanical properties between base metal, ERW line and bias weld.

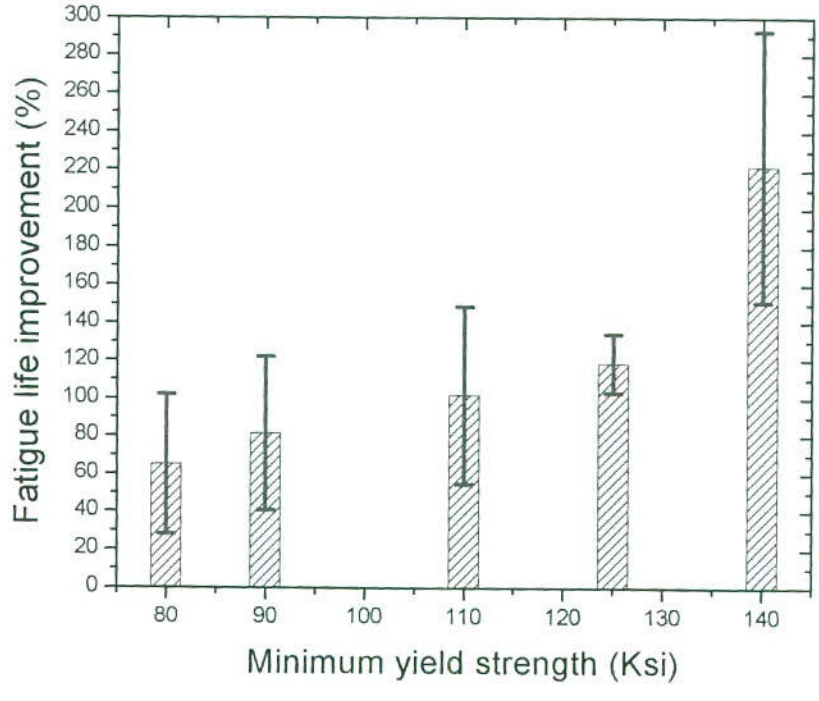


[0103] **Figure E1**: Fatigue life measured for BW samples relative to the that corresponding to the BM samples. Results are average values over different testing conditions

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

and coiled tube grades (80, 90 and 110 for conventional tubes and 80, 90, 110, 125 and 140 for coiled tubes produced according to this disclosure).

[0104] In Figure E2 are shown the coiled tube fatigue life improvements obtained with chemistries and processing conditions as disclosed by this disclosure. For Grades 80, 90 and 110 the comparison was made against the equivalent grade produced by the conventional route. In the case of grades 125 and 140, which are non-standard, the fatigue life comparison was performed against STD3 steel in Grade 110 tested under the similar conditions (pipe geometry, bend radius and inner pressure). The results presented in the figure correspond to average values for each grade, the error bars represent the dispersion obtained when using different inner pressures.



[0105] **Figure E2**: Fatigue life improvement in coiled tubes produced with chemistry and processing conditions according to this disclosure. The improvement is determined by comparison against fatigue life measured for conventional coiled tubing of the same grade tested under similar conditions. Results are averaged for each grade over different testing conditions. In the case of grades 125 and 140, which are non-standard, the fatigue life comparison was performed against STD3 steel in Grade 110

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0106] In Figure E2 is clear a notorious improvement of fatigue life when using chemistries and processing conditions according to this disclosure. For example, in Grade 110 there was an improvement of about 100% in fatigue life. This is a consequence of the fact that in conventional coiled tubing the fatigue performance is limited to that of the bias weld (which is generally the weak point regarding low cycle fatigue, because its microstructural heterogeneities and brittle constituents). In coiled tubes produced according to this disclosure there is no important fatigue life reduction at bias welds, which strongly increases the overall performance of the tube. Regarding the non-standard grades, the large improvement in fatigue life is due to the fact that the comparison is made against a conventional 110 grade tested under similar processing conditions. However, for the same inner pressures the applied hoop stresses are closer to the minimum yield strength of the lower grade, and the test severity increases for grade 110 in comparison to grades 125 and 140. These results show that by using higher grades (not achievable with the conventional method) fatigue life is strongly increased for the same service conditions.

Example F: Sulfide stress cracking resistance

[0107] Material performance in regards to hydrogen embrittlement in H_2S containing environments is related to the combined effects of corrosive environments, presence of traps (e.g. precipitates and dislocations) that could locally increase hydrogen concentration, as well as the presence of brittle areas, in which cracks could easily propagate. A possible source of critical brittle regions in conventional coiled tubing material is the segregation pattern of sustitutional elements, such us Mn, in the raw material. Regions of differential concentration tend to respond in a distinct way to thermal cycles imposed during bias weld, PWHT, ERW and seam annealing, and could lead to the local formation of brittle constituents. In particular, when the material is seam annealed after the ERW process, the pipe body quickly extracts heat from the weld area. If the segregation is high enough, elongated high hardness areas with the possible presence of martensite may be formed as a consequence of the cooling conditions. These areas will remain in the tube to become easy paths for crack propagation. The fact that the new process is applied as the last stage of manufacturing, allows for the minimization of the excessively hardened areas. Other relevant

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

differences are: a) the dislocations introduced during pipe cold forming are not present in the new product, b) the carbides in new product are smaller and isolated in comparison with the typical pearlite/bainite long brittle carbides. As a consequence the coiled tube produced with chemistries and processing conditions according to this disclosure presents an improved performance to cracking in H_2S containing environments.

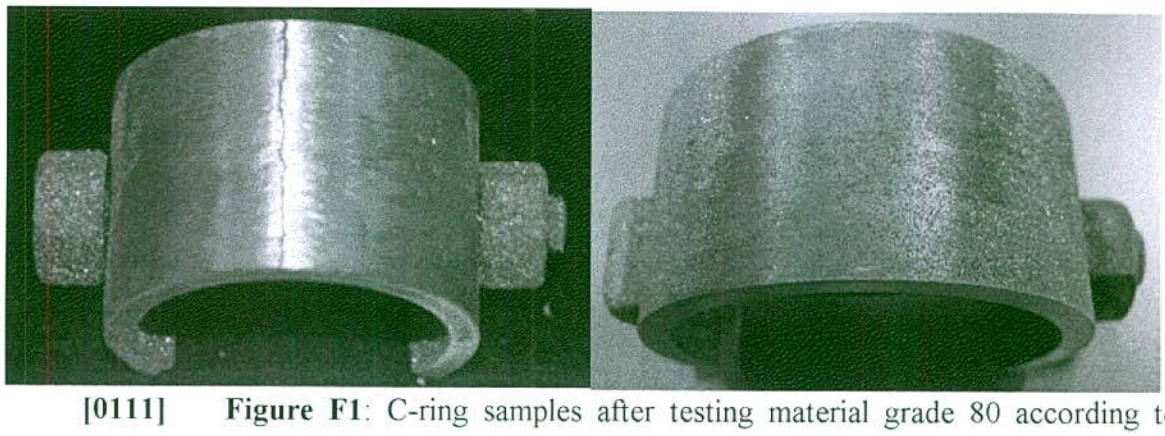
Steel	C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)	Other	Grade
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80

Table F1: Steel chemistries and coiled tube grades analyzed in this study.

[0108] In order to perform a first analysis on resistance to SSC cracking, coiled tube Grade 80 samples produced by i) the standard process and ii) the new chemistry-process were evaluated using method C (C-ring) of NACE TM0177. Steel chemistries are shown in Table F1. Both materials (3 specimens in each case) were tested with the ERW seam at center of C-ring sample, using the following conditions:

[0109] Load: 90 % of 80Ksi, Solution A, 1 bar H_2S, Test Time: 720 hs

[0110] In the case of the standard coiled tube all 3 specimens failed. On the other hand, the 3 samples corresponding to the new chemistry-process, passed the test (Figure C1 with pictures of C-rings). Although more tests are ongoing to analyze embrittlement resistance of different grades, as well as the effect of the bias weld, this first result shows a clear improvement in comparison with the standard condition, ascribed to a more homogeneous microstructure of base metal and ERW line in the case of the new process route.



[0111] **Figure F1**: C-ring samples after testing material grade 80 according to NACE TM0177 (90% SMYS, Solution A, 1 bar H_2S). Left: conventional process. Right: New process .

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

[0112] In some embodiments, B-Ti and Cr-Mo additions can reduce maximum Mn. In some embodiments, grades may be higher than 110 that are difficult to achieve using the standard method.

[0113] Features, materials, characteristics, or groups described in conjunction with a particular aspect, embodiment, or example are to be understood to be applicable to any other aspect, embodiment or example described herein unless incompatible therewith. All of the features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), and/or all of the steps of any method or process so disclosed, may be combined in any combination, except combinations where at least some of such features and/or steps are mutually exclusive. The protection is not restricted to the details of any foregoing embodiments. The protection extends to any novel one, or any novel combination, of the features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), or to any novel one, or any novel combination, of the steps of any method or process so disclosed.

[0114] While certain embodiments have been described, these embodiments have been presented by way of example only, and are not intended to limit the scope of protection. Indeed, the novel methods and apparatuses described herein may be embodied in a variety of other forms. Furthermore, various omissions, substitutions and changes in the form of the methods, compositions and apparatuses described herein may be made. Those skilled in the art will appreciate that in some embodiments, the actual steps taken in the processes illustrated and/or disclosed may differ from those shown in the figures. Depending on the embodiment, certain of the steps described above may be removed, others may be added. Furthermore, the features and attributes of the specific embodiments disclosed above may be combined in different ways to form additional embodiments, all of which fall within the scope of the present disclosure.

[0115] Although the present disclosure includes certain embodiments, examples and applications, it will be understood by those skilled in the art that the present disclosure extends beyond the specifically disclosed embodiments to other alternative embodiments and/or uses and obvious modifications and equivalents thereof, including embodiments which do not provide all of the features and advantages set forth herein. Accordingly, the scope of

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

the present disclosure is not intended to be limited by the specific disclosures of preferred embodiments herein, and may be defined by claims as presented herein or as presented in the future.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A coiled steel tube comprising:

yield strength higher than about 80 Ksi;

a composition comprising:

0.16-0.35 wt. % carbon;

0.30-2.00 wt. % manganese;

0.10-0.35 wt. % silicon;

up to 0.005 wt. % sulfur;

up to 0.018 wt. % phosphorus;

the remainder being iron and inevitable impurities; and

a final microstructure comprising a mixture of tempered martensite and bainite;

wherein the final microstructure of the coiled tube comprises more than 90 volume % tempered martensite; and

wherein the microstructure is homogenous in pipe body, ERW line and strip end-to-end joints.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Martín		Valdez	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Buenos Aires	Country of Residence [i]	AR

Mailing Address of Inventor:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North
Address 2	

City	Houston	State/Province	TX
Postal Code	77044	Country [i]	US

Inventor 2 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Gonzalo		Gomez	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Buenos Aires	Country of Residence [i]	AR

Mailing Address of Inventor:

Address 1	Dr. Simini 250, B2804MHA-CAMPANA
Address 2	

City	Buenos Aires	State/Province	
Postal Code		Country [i]	AR

Inventor 3 Remove

Legal Name

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Jorge		Mitre	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City		Country of Residence [i]	CA

Mailing Address of Inventor:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	**State/Province**	TX
Postal Code	77044	**Country** [i]	US

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below. For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	20995		
Email Address	efiling@knobbe.com	Add Email	Remove Email

Application Information:

Title of the Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME		
Attorney Docket Number	TCT.004PR	**Small Entity Status Claimed**	☐
Application Type	Provisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)		**Suggested Figure for Publication (if any)**	

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

762
761

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	(●) Customer Number	( ) US Patent Practitioner	( ) Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	20995		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.

Prior Application Status			Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button.

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(d). When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)[i] the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(h)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

			Remove
Application Number	Country[i]	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code[i] (if applicable)

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button.

163
162

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.

Authorization to Permit Access:

☐ Authorization to Permit Access to the Instant Application by the Participating Offices

checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed access to the instant patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, WIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed to have access to the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the instant patent application with respect to: 1) the instant patent application-as-filed; 2) any foreign application to which the instant patent application claims priority under 35 U.S.C. 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the instant patent application; and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date o f filing this Authorization.

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

◉ Assignee	○ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	○ Joint Inventor
○ Person to whom the inventor is obligated to assign.	○ Person who shows sufficient proprietary interest	

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor :

If the Applicant is an Organization check here. ☒

Organization Name	Tenaris Coiled Tubes, LLC

Mailing Address Information For Applicant:

Address 1	8615 East Sam Houston Parkway North		
Address 2			
City	Houston	**State/Province**	TX
Country	US	Postal Code	77044
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button.

Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not subsitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Assignee 1

Complete this section only if non-applicant assignee information is desired to be included on the patent application publication in accordance with 37 CFR 1.215(b). Do not include in this section an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest), as the patent application publication will include the name of the applicant(s).

If the Assignee is an Organization check here. ☐

Prefix	**Given Name**	Middle Name	**Family Name**	Suffix

165
164

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

PTO/AIA/14 (03-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	TCT.004PR
	Application Number	
Title of Invention	HIGH PERFORMANCE MATERIAL FOR COILED TUBING APPLICATIONS AND THE METHOD OF PRODUCING THE SAME	

Mailing Address Information For Non-Applicant Assignee:			
Address 1			
Address 2			
City		State/Province	
Country i		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button.

Signature:

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Signature	/Daniel J. Fischer/			Date (YYYY-MM-DD)	2013-03-14
First Name	Daniel	Last Name	Fischer	Registration Number	68043

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button.

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Co o p eration Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Copy provided by USPTO from the IFW Image Database on 03/24/2014

Estados Unidos de América. Conste por el presente. Departamento de Comercio de los Estados Unidos. Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos. 27 de Marzo de 2014.

La presente certifica que el documento adjunto es copia fiel de los registros de la Oficina de Patentes y Marcas correspondientes a la documentación de la solicitud de patente que se identifica en adelante la cual cumple con los requisitos de otorgamiento de una fecha de presentación según 35 USC 111.

Número de Solicitud: 61/783,701

Fecha de Presentación: 14 de Marzo de 2013

El código de país y número de su solicitud de prioridad a ser empleados para realizar presentaciones en el extranjero conforme la Convención de París es US 61/783,701.

En nombre del Secretario de Comercio para la Propiedad Intelectual y Director de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos (sigue una firma ilegible y la aclaración M. TARVER, oficial certificante).

Acuse de Recibo Electrónico

ID EFS: 15225792

Número de solicitud: 61783701

Número de solicitud internacional:

Número de confirmación: 9668

Título de la invención:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Primer inventor mencionado/solicitante: Martín Valdez

Número de usuario: 20995

Presentante: Daniel J. Fischer/Lori Larson

Presentante autorizado por: Daniel J. Fischer

Número de expediente del agente: TCT.004PR

Fecha de recepción: 14 de Marzo de 2013

Fecha de presentación:

Hora de cargo: 17:01:35

Tipo de solicitud: Provisional

Información de pago:

Presentación con pago: sí

Tipo de pago: Tarjeta de crédito

Pago recibido con éxito en RAM: $ 250

Número de confirmación en RAM: 8549

Cuenta de depósito: 111410

Usuario autorizado: Knobbe Martens Olson and Bear

Se autoriza al director de la Oficina a debitar y acreditar las sumas que correspondan de acuerdo al siguiente detalle:

Débito de aranceles adicionales conforme CFR Título 37, Sección 1.16 (presentación de solicitud nacional, aranceles por búsqueda y examinación).

Débito de aranceles adicionales conforme CFR Título 37, Sección 1.17 (Aranceles de procesamiento de solicitud de patente y re-examinación).

Listado de presentación

Número de documento: 1

Descripción:

Nombre del archivo: Specification.pdf

Tamaño en bytes: 5921592

Múltiples partes: sí

Páginas 37

Descripción del Documento – Inicio/Fin

Memoria: 1 a 36

Reivindicaciones: 37 a 37

Advertencias:

Información:

Número de documento: 2

Descripción: Hoja de datos de la solicitud

Nombre del archivo: ADS.pdf

Tamaño en bytes: 328198

Múltiples partes: NO

Páginas 7

Advertencias:

Información: *No es un formulario para completar provisto por la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos*

Número de documento: 3

Descripción: Planilla de aranceles (SB06)

Nombre del archivo: fee-info.pdf

Tamaño en bytes: 29432

Múltiples partes: No

Páginas 2

Advertencias:

Información:

Tamaño del total de archivos (en bytes): 6279222

El presente acuse de recibo electrónico demuestra la recepción de los documentos indicados por parte de la Oficina, caracterizados por el solicitante, e incluyendo recuento de páginas, en su caso. Se asimila al acuse de recibo previsto por MPEP 503.

Solicitudes nuevas conforme USC Título 35 111

En caso de presentarse una solicitud nueva y que ésta incluya los elementos necesarios para el otorgamiento de una fecha de presentación (ver CFR Título 37 1.53(b)-(d) y MPEP 506), se emitirá un recibo de presentación (CFR 37 1.54) y la fecha del presente acuse de recibo establecerá la fecha de presentación de la solicitud.

Etapa nacional de una solicitud internacional conforme USC Título 35, 371

En caso de verificarse una presentación en tiempo y forma para ingresar en la etapa nacional de una solicitud internacional conforme lo dispuesto por el USC, Título 35, 371 y demás regulaciones aplicables, se emitirá un formulario PCT/DO/EO/903 indicando la aceptación de la solicitud como etapa nacional de acuerdo al USC 35, 371 además del Recibo de Presentación.

Solicitud internacional nueva presentada ante la USITO como oficina de recepción

En caso de presentarse una solicitud internacional que cuente con los componentes necesarios para obtener una fecha de presentación internacional (consultar art. 11 PCT y MPEP 1810), se notificará el Número de Solicitud Internacional y la Fecha de Presentación Internacional (Formulario PCT/RO/105), en el marco de las disposiciones de la seguridad nacional, y la fecha indicada en el presente Recibo de Reconocimiento establecerá la fecha de presentación internacional de la solicitud.

170

T99

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Incorporación como referencia de prioridades

[0001] Todas y cada una de las solicitudes respecto de las cuales se reivindique una prioridad extranjera o nacional identificadas en la Hoja de Datos de la Solicitud adjunta a la presente solicitud, quedan incorporadas como referencia conforme lo dispuesto por 37 CFR 1.57.

Solicitud relacionada

[0002] La presente solicitud está relacionada con la solicitud pendiente del solicitante titulada TUBO BOBINADO CON PROPIEDADES MECÁNICAS VARIABLES PARA ALTO RENDIMIENTO Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL MISMO MEDIANTE UN TRATAMIENTO CON CALOR CONTINUO, Número de Serie 13/229517, presentada en Septiembre 9, 2011 y publicada como US 2012/0186686 A1 en Julio 26, 2012, y con la solicitud pendiente del solicitante titulada TUBO BOBINADO CON PROPIEDADES MECÁNICAS VARIABLES PARA ALTO RENDIMIENTO Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL MISMO MEDIANTE UN TRATAMIENTO CON CALOR CONTINUO, Número de Serie (en blanco) (Expediente del Agente Nro. TCT.003PR), presentada en 14 de Marzo de 2013, las cuales se incorporan a la presente por completo como referencia.

Antecedentes de la invención

Descripción de la técnica relacionada

[0003] En los últimos años el uso tubos de conducción bobinados se ha ampliado para aplicaciones que requieren alta presión y operaciones de largo alcance. Como consecuencia, se necesitan producir tubos bobinados con altas propiedades de tracción con el fin de soportar: i) las cargas axiales sobre tramos largos colgantes o sumergidos, y ii) las presiones elevadas aplicadas durante la operación.

[0004] La producción estándar de tubos de conducción bobinados usa como materia prima, tiras laminadas en caliente con propiedades mecánicas que se logran a través del refinamiento microestructural durante el laminado. Este refinamiento se logra con el uso de distintas adiciones de microaleaciones (Ti, N, V) así como también con la selección adecuada de las condiciones del procesamiento de laminado en caliente. El objetivo es controlar la recristalización material y el crecimiento del grano con el fin de lograr una microestructura ultra-fina. El material está limitado en el uso de elementos de

171
~~170~~

aleación en solución de sólidos y el endurecimiento por precipitación, ya que el refinamiento es el único mecanismo que permite una alta resistencia y tenacidad, de forma simultánea.

[0005] Esta materia prima se especifica para cada proveedor, y puede requerir diferentes propiedades mecánicas en el acero laminado en caliente con el fin de producir tubos en espiral con diferentes propiedades mecánicas. A medida que las propiedades aumentan, el costo de producción y por lo tanto el costo de materia prima también se incrementa. Se sabe que en el proceso de soldadura tira con tira usado durante el ensamble de la tira larga que será formada/soldada por ERW en un tubo bobinado, se deteriora la zona de unión. A partir de entonces, los tubos bobinados con mejores propiedades, tienden a tener un rendimiento relativamente inferior en la zona de las soldaduras de la tira. Este deterioro es causado por el hecho de que los procesos de soldadura destruyen el refinamiento introducido durante la laminación en caliente, y no hay un tratamiento térmico sencillo posterior a la soldadura capaz de regenerar las propiedades elasticidad y tenacidad. En general la elasticidad se recupera pero la tensión y la resistencia a la fatiga asociadas se deterioran en esta zona. La industria actual puede producir tubos bobinados de alta resistencia solamente a un costo elevado y con bajo rendimiento en las soldaduras de la tira con respecto al cuerpo del tubo.

[0006] Una alternativa para la producción de un tubo bobinado es a través de un tratamiento de calor del cuerpo completo. Este tratamiento se aplica a un material formado en un tubo en el llamado estado "verde", debido a que sus propiedades aún no se han definido por las condiciones del tratamiento de calor. En este caso, las principales variables que afectan a las propiedades del producto final son la química del acero y las condiciones de los tratamientos de calor. A partir de ello, combinando apropiadamente composición de acero con el material de soldadura y el tratamiento térmico, los tubos bobinados se podrían producir con propiedades uniformes a través de su longitud eliminando el enlace débil de la unión tira con tira que es crítico en los tubos bobinados convencionales de alta resistencia. Este concepto general ha sido descripto antes, pero nunca aplicado con éxito a la producción de tubos bobinados de alta resistencia (límite elástico de 80 a 140 ksi). La razón radica en que el tratamiento térmico a una velocidad de línea elevada (necesaria para lograr alta productividad) generalmente dará como resultado la necesidad de instalaciones complicadas y grandes. Este proceso podría simplificarse si se seleccionan las condiciones químicas y de tratamiento térmico apropiadas.

172
~~171~~

[0007] La selección de la química compatible con una instalación de tratamiento por calor industrial de dimensiones razonables requiere de una comprensión de las muchas variables que afectan al rendimiento del tubo bobinado medidas como: a) Propiedades Mecánicas Axiales, b) Uniformidad de Microestructura y Propiedades, c) Tenacidad, d) Resistencia a la Fatiga, e) Resistencia a la Acidez, entre otras. En este trabajo se describe la química diseñada para producir un tubo bobinado tratado con calor que en su mayor parte cae fuera de los límites para tubos bobinados impuestos por la norma API 5ST. (Max.C:0.16%, Max.Mn:1.2% (CT70-90) Max.Mn:1.65 (CT100-110), Max.P:0.02% (CT70-90) Max.P:0.025 (CT100-CT110), Max.S:0.005, Si.Max:0.5).

Resumen de la invención

[0008] Las realizaciones de la presente invención hacen referencia a un tubo de acero bobinado y métodos de producción del mismo. El tubo en algunas realizaciones puede comprender una límite elástico superior a aproximadamente 80 Ksi. La composición del tubo puede comprender 0.16-0.35 en peso de carbono, 0.30-2.00 en peso de manganeso, 0.10-0.35 en peso de silicio, hasta 0.005 en peso de azufre, hasta 0.018 en peso de fósforo, estando el resto constituido por hierro e impurezas inevitables. El tubo también puede comprender una microestructura final que comprende una mezcla de martensita y bainita templada, en tanto la microestructura final del tubo bobinado comprende más de 90 % en volumen de martensita templada, en tanto la microestructura es homogénea en el cuerpo del tubo, la línea ERW y los empalmes de las tiras extremo con extremo.

Descripción detallada

[0009] El material para tubos bobinados se produce en una acería como tiras laminadas en caliente. Se usa laminado controlado para garantizar una alta resistencia y buena tenacidad por refinamiento microestructural. Las tiras son longitudinalmente cortadas al ancho para la producción del tubo, y luego y luego se empalman extremo con extremo a través de un proceso de empalme (por ejemplo, Soldadura por arco de plasma o Soldadura por fricción-agitación) a fin de obtener una tira más larga. Luego, el tubo se forma mediante el proceso ERW. El rendimiento del producto final se mide en términos de: a) propiedades mecánicas axiales, b) uniformidad de microestructura y propiedades, c) tenacidad, d) resistencia a la fatiga, e) resistencia a la acidez, entre otras. Usando el método del procesamiento tradicional, las propiedades mecánicas del tubo bobinado son el resultado de la combinación de las

propiedades de las tiras laminadas en caliente y las modificaciones introducidas durante las operaciones de soldadura y formación de los tubos. Las propiedades así obtenidas se limitan cuando el rendimiento del tubo bobinado se mide según se ha expuesto. La razón radica en que el proceso de soldadura utilizado para unir las tiras modifica la microestructura laminada refinada de una manera que, incluso si se aplican tratamientos térmicos post soldadura, las propiedades aún se ven afectadas. La menor resistencia a la fatiga y pobre rendimiento en acidez se asocian a heterogeneidades en la microestructura y la presencia de componentes frágiles a través de las soldaduras. Se ha propuesto que un nuevo método debe por lo menos comprender un tratamiento térmico sobre todo el cuerpo. Este método ha sido descripto en términos generales, pero nunca se ha especificado. La invención describe las químicas y características del material, que combinadas con ciertos procesos de soldadura, y las condiciones del tratamiento de calor adecuadas, darán como resultado un producto enfriado y templado con alto rendimiento tanto en el cuerpo del tubo como en la soldadura de los empalmes en las tiras. Este material está diseñado para tubos bobinados dado que se selecciona no solamente en términos del costo relativo, sino preferentemente en orden a maximizar la resistencia a la fatiga bajo las condiciones especiales que se aplican a la operación de tubos bobinados (fatiga de ciclo bajo en flexión con carga axial y presiones internas simultáneas).

[0010] La presente invención se refiere a un tubo bobinado de alta resistencia (límite elástico mínimo que oscila entre 80 ksi y 140 ksi) con una mayor resistencia a la fatiga de ciclo bajo con respecto a los productos estándar, de acuerdo a lo definido por API 5ST. Además, también se mejora la Tenso fisura por sulfuro (SSC) en la presente invención. Esta excelente combinación de propiedades se obtiene a través de una selección apropiada de las condiciones de procesamiento y química del acero. El procesamiento industrial difiere del método estándar en la aplicación de un Tratamiento con Calor sobre Cuerpo Completo (FBHT), según lo revelado en la Solicitud de Patente Estadounidense Número US2012/0186686 A1. Este FBHT se ejecuta una vez que el tubo bobinado se forma por ERW (Soldadura por Resistencia Eléctrica) y está integrado por al menos un ciclo de austenización, enfriamiento y templado. La revelación antes mencionada está más específicamente relacionada con los parámetros de procesamiento y las químicas del acero para producir un tubo bobinado enfriado y templado con las propiedades mencionadas anteriormente. Aunque la generación de ciertas propiedades

mecánicas a través de un tratamiento térmico en un material de base con una composición dada es parte del conocimiento general, la aplicación particular para tubos bobinados utiliza materia prima con la química específica con el fin de minimizar el efecto perjudicial de las variables particulares, tales como los patrones de segregación, sobre las propiedades específicas de esta aplicación.

[0011] Una de las propiedades más importantes para el tubo bobinado es un aumento de la resistencia a la fatiga de bajo ciclo. Esto se debe a que durante la operación en campo estándar los tubos bobinados son enrollados y desenrollados con frecuencia, introduciendo deformaciones plásticas que pueden eventualmente producir fallas. Durante la fatiga de bajo ciclo, la deformación se localiza preferentemente en la escala microscópica en las regiones materiales más blandos. Cuando los constituyentes frágiles están presentes en o cerca de estas regiones de concentración de esfuerzo, las grietas pueden concentrarse fácilmente y propagarse. Por lo tanto, una reducción de la resistencia a la fatiga se asocia con las microestructuras heterogéneas (que tienen regiones más blandas que localizan la deformación) en combinación con componentes frágiles (que nuclean y/o propagan grietas). Todas estas características micro-estructurales aparecen en la zona afectada por el calor de las soldaduras (HAZ). Hay algunos tipos de cuerpos de tubos en que las microestructuras también presentan las características anteriormente mencionadas. Esto se debe a que están compuestos de una mezcla de constituyentes blandos y duros, por ejemplo ferrita, perlita y bainita. En este caso la tensión se localiza en la ferrita más blanda, cerca de la frontera con bainita, donde las grietas son nucleadas y propagadas. Los tubos de alta resistencia bobinados tienen actualmente este tipo de microestructura.

[0012] Con el fin de evitar la localización de la tensión durante la fatiga de ciclo bajo la microestructura tiene que ser no sólo homogénea a lo largo del cuerpo de tubo y las uniones, sino también en la escala microscópica. Para los aceros con bajo contenido de carbono una microestructura compuesta de martensita templada, que es básicamente una matriz de ferrita con una distribución homogénea y fina de carburos, es ideal. A partir de ello, el objetivo de la selección de la química y las condiciones de procesamiento descriptas en la presente es lograr con el FBHT una microestructura homogénea (en el cuerpo del tubo, la soldadura oblicua y la Línea ERW) compuesta de por lo menos 90% de martensita templada, preferiblemente más de 95 % de martensita templada.

[0013] Además, la martensita templada es más adecuada para producir grados de resistencia ultra alta que microestructuras de tubos bobinados estándar (compuestas de ferrita, perlita y bainita), para las cuales adiciones de aleación extremadamente costosas son necesarias a fin de alcanzar límites elásticos superiores a aproximadamente 125 Ksi.

[0014] Cuando se compara con estructuras que contienen bainita, otros beneficios importantes de la martensita templada es su mejor resistencia a SSC.

[0015] La química del acero se ha definido como el medio más adecuado para la producción de tubos bobinados tratados con calor usando un FBHT, y puede describirse en términos de concentración de Carbono (% en peso de C), Manganeso (% en peso de Mn), Silicio (% en peso de Si), Cromo (% en peso de Cr), Molibdeno (% en peso de Mo), así como elementos de microaleación como Boro (% en peso de B), Titanio (% en peso de Ti), Aluminio (% en peso de Al), Niobio (% en peso de Nb) y Vanadio (% en peso de V). También, límites superiores pueden darse en impurezas inevitables como Azufre (% en peso de S), Fósforo (% en peso de P) y Oxígeno (% en peso de O).

[0016] Con el fin de producir una estructura final compuesta de martensita templada, la química del acero de la presente invención se diferencia principalmente de los tubos bobinados del arte previo en razón del mayor contenido de carbono (véase por ejemplo API 5ST donde el contenido máximo de carbono permitido para los tubos bobinados es de 0.16%), lo cual permite obtener la microestructura deseada a través de un FBHT compuesto por lo menos de un ciclo de austenización, enfriamiento y templado.

[0017] Los términos "aproximadamente", "alrededor", y "sustancialmente" tal como se utilizan en la presente memoria representan una cantidad cercana a la cantidad indicada que todavía cumple la función deseada o logra un resultado deseado. Por ejemplo, los términos "aproximadamente", "alrededor", y "sustancialmente" pueden referirse a una cantidad que está dentro de menos de 10% de, dentro de menos de 5% de, dentro de menos de 1% de, dentro de menos de 0,1% de, y dentro de menos de 0,01% de la cantidad indicada.

[0018] El carbono es un elemento cuya adición eleva sin incurrir en altos costos la resistencia del acero a través de una mejora de la templabilidad y la promoción de la precipitación de carburo durante los tratamientos térmicos. Si el carbono se reduce por debajo del 0,17% el endurecimiento no podría ser

176
175

garantizado y se pueden formar grandes fracciones de bainita durante los tratamientos térmicos. La aparición de bainita dificulta alcanzar un límite elástico superior a 80 ksi con la deseada resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. El método de fabricación de tubos bobinados actual no es adecuado para el tratamiento por calor dado que el contenido máximo de carbono permitido por API5ST es 0.16%. Las microestructuras de los tubos bobinados convencionales presentan grandes fracciones de bainita que afectan la tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a SSC en los grados más resistentes, es decir, tubos bobinados con un límite elástico mínimo superior a 110 Ksi.

[0019] Por otra parte, los aceros con más de 0.35% de carbono tendrán poca soldabilidad, siendo susceptibles a presentar constituyentes frágiles y grietas durante la soldadura y las operaciones de tratamiento térmico posteriores a la soldadura. Además, los contenidos de carbono más altos pueden resultar en importantes cantidades de austenita retenida después de enfriamiento que se transforman en componentes frágiles ante el templado. Estos constituyentes frágiles perjudican la resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. En consecuencia, el contenido de C de la composición de acero oscila aproximadamente entre 0.17% y aproximadamente 0.35%, preferentemente entre aproximadamente 0.17% y aproximadamente 0.30%.

[0020] La adición de manganeso además mejora la capacidad de endurecimiento y la resistencia. Mn también contribuye a la desoxidación y el control de azufre durante el proceso de fabricación de acero. Si el contenido de Mn es inferior a aproximadamente 0.30%, puede ser difícil de obtener el nivel de resistencia deseada. Sin embargo, a medida que el contenido de Mn aumenta, grandes patrones de segregación se pueden formar. Las áreas segregadas de Mn tenderán a formar constituyentes frágiles durante el tratamiento térmico que deterioran la tenacidad y reducen la fatiga. Además, estas áreas segregadas aumentan la susceptibilidad del material a la tenso fisura por sulfuro (SSC). En consecuencia, el contenido de Mn de la composición de acero oscila entre 0.30% y 2.0%, preferentemente entre 0.30% y 1.60%, y más aún entre 0.30% y 0.80% en una aplicación para la cual se usa una resistencia mejorada a SSC.

[0021] El silicio es un elemento cuya adición tiene un efecto desoxidante durante el proceso de fabricación de acero y también aumenta la resistencia del acero. En algunas realizaciones, si Si excede aproximadamente 0.30%, la tenacidad puede reducirse. Además, grandes patrones de segregación pueden formarse. En consecuencia, el contenido de Si de la

composición de acero oscila entre aproximadamente 0.10% y 0.30%, preferentemente aproximadamente entre 0.10% y aproximadamente 0.20%.

[0022] La adición de cromo incrementa la capacidad de endurecimiento y templado del acero. Cr puede emplearse para reemplazar parcialmente Mn en la composición de acero con el fin de lograr una alta resistencia sin producir grandes patrones de segregación que perjudican la resistencia a la fatiga y resistencia a SSC. Sin embargo, Cr es una adición costosa que hace más difícil la producción del tubo bobinado a causa de sus efectos sobre las cargas de formación en caliente. En consecuencia, en algunas realizaciones Cr se limita a aproximadamente 1.0%, preferentemente a aproximadamente 0.7%.

[0023] Molibdeno es un elemento cuya adición es efectiva para incrementar la resistencia del acero y además ayuda a retardar el ablandamiento durante el templado. La resistencia al templado permite la producción de aceros de alta resistencia con un contenido reducido de Mn incrementando la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC. Las adiciones de Mo pueden además reducir la segregación de fósforo a los límites del grano, mejorando la resistencia a la fractura intergranular. Sin embargo, esta ferroaleación es cara, por lo que es deseable reducir el contenido máximo de Mo dentro de la composición de acero. En consecuencia, en ciertas realizaciones, el contenido de Mo máximo es de aproximadamente 0.5%.

[0024] Boro es un elemento cuya adición es fuertemente eficaz en el aumento de la capacidad de endurecimiento del acero. Por ejemplo, B puede mejorar la capacidad de endurecimiento inhibiendo la formación de ferrita durante el enfriamiento. En algunas realizaciones, B se usa para lograr una buena capacidad de endurecimiento (es decir, una estructura enfriada compuesta de por lo menos 90% martensita) en aceros con un contenido de Mn reducido con el fin de mejorar la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC. Si el contenido de B es inferior a aproximadamente 0.0005 en peso puede ser difícil en estas realizaciones obtener la capacidad de endurecimiento deseada del acero. Sin embargo, si el contenido de B es demasiado alto, es posible que se formen carburos de boro gruesos en los límites de grano, perjudicándose la tenacidad. En consecuencia, en una realización, la concentración de B en la composición es inferior a aproximadamente 0.0030%, en otra realización el contenido de B oscila aproximadamente entre 0.0005% y 0.0025%.

[0025] Titanio es un elemento cuya adición es efectiva para incrementar la efectividad de B en el acero, fijando las impurezas de nitrógeno

176
177

como Nitruros de Titanio (TiN) e inhibiendo la formación de Nitruros de Boro. Si el contenido de Ti es demasiado bajo puede ser difícil en algunas realizaciones obtener el efecto deseado del boro sobre la capacidad de endurecimiento del acero. Por otra parte, si el contenido de Ti es superior a 0.03 % en peso es posible que se formen nitruros y carburos de titanio gruesos (TiN y TiC), afectando adversamente la ductilidad y tenacidad. En consecuencia, en ciertas realizaciones, la concentración de Ti puede limitarse a aproximadamente 0.030%. En otras realizaciones, la concentración de Ti puede oscilar entre aproximadamente 0.010% y aproximadamente 0.025%.

[0026] Considerando que la producción de tubos bobinados de propiedades mecánicas bajas aprovecha la baja resistencia al templado, las adiciones de B y Ti mejoran la capacidad de endurecimiento sin incrementar la resistencia al templado. Así se posibilita la producción de grado 80 ksi sin tiempos de períodos de remojo prolongados durante el templado, con la subsecuente mejora en la productividad. Dado que una de las limitaciones para la producción de un tubo bobinado en una línea de tratamiento con calor es la longitud de la línea para remojar adecuadamente el material durante el templado, el uso de B y Ti es particularmente relevante para la producción de un tubo bobinado con un bajo límite elástico.

[0027] El cobre es un elemento que no es necesario en ciertas realizaciones de la composición del acero. Sin embargo, en algunas aplicaciones de tubos bobinados el Cu puede ser necesario con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica. Así, en ciertas realizaciones, el contenido de Cu de la composición de acero puede limitarse a menos de aproximadamente 0.50%. En otras realizaciones, la concentración de Cu puede oscilar entre aproximadamente 0.25% y aproximadamente 0.35%.

[0028] El níquel es un elemento cuya adición incrementa la resistencia y tenacidad del acero. Si se agrega Cu a la composición del acero, Ni puede usarse para evitar los defectos del laminado en caliente conocidos como fragilidad en caliente. Sin embargo, Ni es muy costoso y, en ciertas realizaciones, el contenido de Ni de la composición de acero se limita a menos de o es igual a aproximadamente 0.50%. En otras realizaciones, la concentración de Ni puede oscilar entre aproximadamente 0.20% y aproximadamente 0.35%.

[0029] El niobio es un elemento cuya adición a la composición de acero puede refinar el tamaño de grano austenítico del acero durante el recalentamiento en la región austenítica, con el subsecuente aumento de la

resistencia y tenacidad. Nb además puede precipitarse durante el templado, incrementando la resistencia del acero por el endurecimiento de la dispersión de partículas. En una realización, el contenido de Nb de la composición de acero puede oscilar entre aproximadamente 0% y aproximadamente 0.10%, preferentemente aproximadamente entre 0% y aproximadamente 0.04%.

[0030] El vanadio es un elemento cuya adición puede usarse para incrementar la resistencia del acero por precipitaciones de carburo durante el templado. Sin embargo si el contenido de V de la composición de acero es superior a aproximadamente 0.15%, puede formarse una fracción de volumen grande de vanadio, con la consiguiente reducción en la tenacidad del acero. En consecuencia, en ciertas realizaciones, el contenido de V del acero se limita a aproximadamente 0.15%, preferentemente a aproximadamente 0.10%.

[0031] El aluminio es un elemento cuya adición a la composición de acero posee un efecto desoxidante durante el proceso de fabricación del acero y además refina el tamaño de grano del acero. En una realización, si el contenido de Al de la composición de acero es inferior a aproximadamente 0.010%, el acero puede ser susceptible a la oxidación, exhibiendo altos niveles de inclusiones. En otras realizaciones, si el contenido de Al de la composición de acero es superior a aproximadamente 0.040%, es posible que se formen precipitados gruesos que perjudiquen la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de Al de la composición de acero puede oscilar entre aproximadamente 0.010% y aproximadamente 0.040%.

[0032] El azufre es un elemento que provoca la reducción de la tenacidad y maleabilidad del acero. En consecuencia, en algunas realizaciones, el contenido de S de la composición de acero se limita a un máximo de aproximadamente 0.010%, preferentemente aproximadamente 0.003%.

[0033] El fósforo es un elemento provoca la reducción de la tenacidad del acero. En consecuencia, el contenido de P de la composición de acero se limita a un máximo de aproximadamente 0.015%, preferentemente aproximadamente 0.010%.

[0034] El oxígeno puede ser una impureza dentro de la composición de acero que está presente fundamentalmente en forma de óxidos. En una realización de la composición del acero, a medida que el contenido de O aumenta, las propiedades de impacto del acero se deterioran. En consecuencia, en ciertas realizaciones de la composición del acero, se desea un contenido de O relativamente bajo, menor o igual a aproximadamente 0.0050 % en peso; preferentemente menor o igual a aproximadamente 0.0015 % en peso.

180
179

[0035] El calcio es un elemento cuya adición a la composición de acero puede mejorar la tenacidad modificando la forma de las inclusiones de sulfuro. En una realización, la composición de acero puede comprender una relación mínima de contenido de Ca a S de Ca/S > 1.5. En otras realizaciones de la composición del acero, un exceso de Ca es innecesario y la composición de acero puede comprender un contenido máximo de Ca de aproximadamente 0.05%, preferentemente aproximadamente 0.03%.

[0036] El contenido de impurezas inevitables que incluyen, entre otras N, Pb, Sn, As, Sb, Bi y similares preferentemente se mantiene lo más bajo posible. Sin embargo, las propiedades (por ejemplo, resistencia, tenacidad) de los aceros obtenidos de las realizaciones de las composiciones de acero de la presente invención pueden no ser sustancialmente deterioradas en la medida en que tales impurezas se mantengan por debajo de niveles seleccionados. En una realización, el contenido de N de la composición de acero puede ser inferior a aproximadamente 0.010%, preferentemente menor o igual a aproximadamente 0.008%. En otra realización, el contenido de Pb de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.005%. En una realización adicional, el contenido de Sn de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.02%. En una realización adicional, el contenido de As de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.012%. En otra realización, el contenido de Sb de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.008%. En una realización adicional, el contenido de Bi de la composición de acero puede ser menor o igual a aproximadamente 0.003%.

[0037] La selección de una química de acero específica de la presente invención dependerá de la especificación del producto final y las limitaciones de la planta industrial (por ejemplo en las líneas de tratamiento por calor por inducción es difícil lograr tiempos de remojo prolongados durante el templado). La adición de Mn se reducirá cuando sea posible debido a que afecta la resistencia a la fatiga y la resistencia a SSC a través de la formación de grandes patrones de segregación. Cr y en menor medida Mo serán usados para reemplazar Mn, y el tratamiento con calor del cuerpo completo se mantendrá lo más simple posible. Ambos elementos aumentan la estabilidad del carburo y la resistencia al ablandamiento, lo cual puede conducir a tiempos de remojo prolongados durante el templado. Por lo tanto, estos elementos son preferidos en los grados de mayor resistencia (por ejemplo Grado 110 y superiores) para los cuales se desea resistencia al templado, y se evitan en los

inferiores (Grado 80) para los cuales largas y poco prácticas líneas de tratamiento con calor serían necesarias.

[0038] En el caso de los grados menores (Grado 80), se preferirá la adición de B y Ti en microaleaciones en combinación con adecuados contenidos de C. Estos elementos permiten lograr una buena capacidad de endurecimiento sin el uso de altas adiciones de Mn. Por otra parte, B y Ti no incrementan la resistencia al templado. Por lo tanto, es posible emplear un tratamiento de templado simple y breve para lograr el nivel de resistencia deseado.

[0039] El procesamiento industrial correspondiente a la presente invención se describe en los siguientes párrafos, concentrándonos en las condiciones del Tratamiento con Calor del Cuerpo Completo (FBHT).

[0040] La materia prima para los tubos bobinados se produce en una acería en forma de tiras laminadas en caliente con un espesor de pared que puede oscilar entre aproximadamente 0.08 pulgadas y aproximadamente 0.30 pulgadas. El proveedor del acero puede utilizar laminación controlada para refinar la microestructura laminada. Sin embargo, no se necesita un refinamiento microestructural importante de las tiras laminadas, dado que en la presente invención la microestructura y las propiedades mecánicas están definidas en su mayor parte por el FBHT final. Esta flexibilidad en el proceso de laminación en caliente ayuda a reducir el costo de materias primas, y permite utilizar químicas de acero no disponibles cuando se pueden usar procedimientos de laminación en caliente complejos (en general la laminación controlada sólo se puede aplicar a los aceros microaleados de bajo carbono).

[0041] Las tiras de acero son cortadas longitudinalmente al ancho para la producción de los tubos. Luego, las tiras son empalmadas extremo con extremo a través de un proceso de soldadura (por ejemplo, Soldadura por arco de plasma o Soldadura por fricción-agitación) a fin de obtener una tira más larga que permite alcanzar la longitud del tubo. Estas tiras soldadas se transforman en un tubo usando, por ejemplo, un proceso ERW. Los diámetros externos de los tubos bobinados típicos oscilan entre 1 pulgada y 5 pulgadas. Las longitudes de los tubos son de aproximadamente 15,000 pies, a pesar que pueden oscilar entre aproximadamente 10,000 pies y aproximadamente 40,000 pies.

[0042] Obtenido el tubo, se aplica el Tratamiento con Calor del Cuerpo Completo (FBHT). El objetivo de este tratamiento térmico es producir una microestructura final homogénea compuesta de por lo menos 90% de martensita templada, siendo el resto bainita. Esta microestructura, que posee

182
181

una distribución de carburo uniforme y un tamaño de grano inferior a 20 um – preferentemente inferior a 15 um- garantiza buenas combinaciones de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga de ciclo bajo. Además, según se ha mencionado, seleccionando adecuadamente la química del acero este tipo de microestructura es adecuada para mejorar la resistencia a la Tenso fisura por Sulfuro (SSC) en comparación con las estructuras convencionales, compuestas de ferrita, perlita y grandes fracciones en volumen de bainita superior.

[0043] El FBHT está compuesto de por lo menos un ciclo de austenización y enfriamiento (Q) seguido de un tratamiento de templado (T). La austenización se realiza a temperaturas entre 900°C y 1000°C. Durante esta etapa, el tiempo total de permanencia por encima de la temperatura de equilibrio Ae3 debería ser seleccionada para garantizar una disolución completa de los carburos de hierro sin tener un excesivo crecimiento de grano austenítico. El tamaño de grano buscado es inferior a 20 um, preferentemente inferior a 15 um. El enfriamiento debe realizarse controlando la velocidad de enfriamiento mínima con el fin de lograr una microestructura final enfriada compuesta de por lo menos 90% de martensita en todo el tubo.

[0044] El templado se lleva a cabo a temperaturas entre 550°C y 720°C. El tratamiento con calor por sobre 720°C puede conducir a la transformación de martensita parcial en austenita con alto contenido de carbono. Este constituyente debe ser evitado dado que tiende a transformarse en constituyentes frágiles, que pueden deteriorar la tenacidad y resistencia a la fatiga. Por otra parte, si el templado se realiza por debajo de 550°C el proceso de recuperación de la estructura enfriada dislocada no es completo. Por lo tanto, la tenacidad puede nuevamente reducirse fuertemente. El ciclo de templado debe ser seleccionado, dentro del rango térmico mencionado, con el fin de alcanzar las propiedades mecánicas deseadas. El límite elástico mínimo puede oscilar entre 80 ksi y 140 ksi. El tiempo adecuado de permanencia a la temperatura debe seleccionarse para garantizar una distribución de carburo homogénea en el tubo base y las áreas soldadas (la línea ERW y los empalmes tira con tira). En algunos casos, con el fin de mejorar la combinación de resistencia y tenacidad es posible ejecutar más de un ciclo de austenización, enfriamiento y templado. Luego del FBHT el tubo puede ser sometido a un proceso de dimensionamiento, con el fin de garantizar las tolerancias dimensionales específicas, liberado de tensiones, y bobinado en una bobina.

Ejemplos:

Ejemplo A: Selección de la química con el fin de mejorar capacidad de endurecimiento

[0045] Según se ha mencionado, la microestructura de la presente invención está compuesta de por lo menos 90% de martensita templada con una distribución homogénea de carburos finos, mientras que el resto es bainita. Esta microestructura permite la producción de un tubo bobinado con la combinación deseada de alta resistencia, resistencia a la fatiga de bajo ciclo extendida y resistencia mejorada a SSC.

[0046] La martensita templada se obtiene mediante por lo menos un tratamiento con calor de enfriamiento y templado, que se ejecuta una vez que el tubo se forma por ERW. El tratamiento con calor puede ser repetido dos o más veces si se desea un refinamiento adicional para mejorar la resistencia a SSC. Esto se debe a que los ciclos subsecuentes de austenización y enfriamiento reducen no solamente el tamaño de grano austenítico previo, sino además el bloque de martensita y los tamaños de paquete.

[0047] Para obtener la microestructura buscada con buena capacidad de endurecimiento, por lo menos 90% de martensita debe formarse al final del proceso de enfriamiento. Una selección adecuada de la química es vital para lograr tal fracción en volumen de martensita. La selección de las composiciones de acero adecuadas se basan en los resultados de los experimentos ejecutados con un simulador termo-mecánico Gleeble® 3500. Los ensayos industriales fueron ejecutados con posterioridad para confirmar los descubrimientos en el laboratorio.

[0048] Algunas químicas de acero analizadas en laboratorio se listan en la Tabla A1. Para todas estas químicas se realizaron ensayos dilatométricos en el equipo Gleeble® con el fin de construir diagramas de Transformación de Enfriamiento Continuo (CCT). Los diagramas CCT fueron usados, en combinación con los análisis metalográficos de las muestras obtenidas de las simulaciones, para determinar la velocidad de enfriamiento mínima tenga más de 90% de martensita. Esta velocidad de enfriamiento crítica, principalmente dependiente de la química del acero, será denominada CR90.

Acero	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Otros
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	0.15	0.28	Ti
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	0.17	0.27	Nb-Ti
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	0.22	0.28	Nb-Ti
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	-	-
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	-	-
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	-	-	B-Ti
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	-	-	B-Ti

CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	-	-
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	-
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	-	-	B-Ti
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	-	-	B-Ti
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.15	0.50	0.25			B-Ti

Tabla A1: Composición química de los aceros estudiados experimentalmente. Las concentraciones de elementos se expresan en porcentaje en peso (% en peso).

[0049] Los ejemplos de los diagramas CCT obtenidos se presentan en las Figuras A1-A2. En todos los casos la austenización fue ejecutada a 900-950°C con el fin de obtener un tamaño de grano austenítico fino (AGS) de 10-20 um. Los aceros STD1, STD2 y STD3 poseen químicas dentro de API 5ST, pero fuera del rango de la presente invención a causa de su baja adición de carbono (Tabla A1). El enfriamiento crítico CR90 fue superior a 100°C/s en el caso de STD1 y STD2, y aproximadamente 50°C/s para STD3.

N. del T: Siguen dos Figuras

Referencias:

Steel: Acero

Temperature: Temperatura

Time (s): Tiempo (segundos)

[0050] Figura A1: diagramas CCT que corresponden a los aceros STD2 (A) y STD3 (B). Se indican en rojo las condiciones de enfriamiento críticas para producir una microestructura final compuesta de aproximadamente 90% de martensita, mientras que el resto es bainita.

N. del T: Siguen dos Figuras

Referencias:

Steel: Acero

Temperature: Temperatura

Time (s): Tiempo (segundos)

[0051] Figura A2: diagramas CCT que corresponden aceros BTi_2 y $CrMoBTi_3$. Se ilustran en negritas las condiciones de enfriamiento críticas para producir las microestructuras finales compuestas de aproximadamente 90% de martensita, mientras que el resto es bainita.

[0052] La Figura A2 ilustra los diagramas CCT que corresponden aceros BTi_2 y $CrMoBTi_3$. El primero es un acero C-Mn microaleado con B-Ti (véase la Tabla A1). $CrMoBTi_2$ es un acero al carbono intermedio que posee adiciones de Cr y Mo, también microaleado con B-Ti. Las velocidades de

enfriamiento críticas medidas (que corresponden a las curvas de enfriamiento que se indican en negritas en los diagramas CCT) fueron de 25°C/s y 15°C/s para BTi_2 y $CrMoBTi_3$, respectivamente.

[0053] En la Figura A3 se presenta la velocidad de enfriamiento promedio de tubos tratados en una planta de enfriamiento industrial (chorros de agua que enfrían el tubo desde la superficie externa). Los valores se ilustran en función del Espesor de Pared (WT) del tubo. El área sombreada en la curva corresponde al rango de espesor de pared típico de aplicaciones de tubos bobinados. Es claro que cuando se seleccionan las químicas de acero adecuadas para tener más del 90% de martensita templada, la velocidad de enfriamiento crítica de la aleación debería ser igual o inferior a 30°C/s. De lo contrario, se formaría más de 10% de bainita durante el enfriamiento del tubo más grueso (WT = 0.3 pulgadas) en la planta mencionada.

N. del T: Sigue Figura

Referencias:

Cooling rate: Velocidad de enfriamiento
Cooling in quenching heads: Enfriamiento en cabezales de enfriamiento
Internal: interno
WT (inches): pulgadas

[0054] Figura A3. Velocidad de enfriamiento en una superficie interna del caño en función del espesor de la pared (WT) para un tubo bobinado enfriado desde el exterior con chorros de agua.

[0055] STD1, STD2 y STD3 poseen velocidades de enfriamiento críticas superiores a 30°C/s, en consecuencia estos aceros no son adecuados para la presente invención. Por otra parte, la capacidad de endurecimiento es adecuada en los aceros BTi_2 y $CrMoBTi_3$. La mejora en la capacidad de endurecimiento se debe a un incremento en el contenido de carbono y la adición de B-Ti.

[0056] En la Tabla A2 se indican las velocidades de enfriamiento críticas medidas para los aceros de la Tabla A1. STD1, STD2 y STD3 son químicas actualmente usadas para tubos bobinados grados 80, 90 y 110; y cumplen con API 5ST. Sin embargo, aún el más aleado STD3 posee una velocidad de enfriamiento crítica para garantizar más de 90% de martensita templada en tubos con un WT en el rango de interés. Es claro que los materiales estándar no son adecuados para producir la microestructura buscada de la presente invención y la capacidad de endurecimiento debe mejorarse. En los aceros poco aleados el elemento más importante que afecta la capacidad de endurecimiento es el Carbono. Por lo tanto, C fue incrementado

por sobre el máximo especificado por API 5ST (0.16 % en peso) para producir velocidades de enfriamiento críticas no superiores a 30°C/s. En la presente invención la adición de carbono oscila entre 0.17% y 0.35% (el nivel máximo fue seleccionado para garantizar una buena capacidad de soldadura y tenacidad). Según recién se ha mencionado, el resto de la química debe ser ajustado para lograr valores de CR90 iguales o inferiores a 30°C/s.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	CR90 (°C/s)	¿Capacidad de endurecimiento adecuada?
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	0.13	Ni, Cu, Ti	>100	No
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	>100	No
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	50	No
CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30	Sí
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30	Sí
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30	Sí
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25	Sí
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25	Sí
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23	Sí
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25	Sí
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25	Sí
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15	Sí
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30	Sí

Tabla A2: Velocidades de enfriamiento críticas para obtener más de 90% de martensita (CR90) medidas para los aceros analizados. Los valores se determinaron en base a ensayos dilatométricos y análisis metalográficos con un dispositivo Gleeble®.

[0057] Las siguientes pautas para la selección de las químicas de acero adecuadas se obtuvieron del análisis de los resultados experimentales en la Tabla A2:

[0058] Aceros al C-Mn: La capacidad de endurecimiento depende fundamentalmente de las adiciones de Carbono y Manganeso. Aproximadamente 2% de Mn puede usarse para lograr la capacidad de endurecimiento deseada cuando C se encuentra en el límite inferior (acero CMn1). Sin embargo, Mn es un elemento que produce fuertes patrones de segregación que pueden reducir la resistencia a la fatiga. Por lo tanto, la adición de Mn se reduce en las formulaciones con mayor contenido de Carbono. Por ejemplo, cuando la concentración de carbono es de aproximadamente 0.25%, 1.6% Mn es suficiente para lograr la capacidad de endurecimiento (acero CMn2).

[0059] Aceros al B-Ti: estas aleaciones son aceros al carbono microaleado con Boro y Titanio. Debido al incremento en la capacidad de endurecimiento asociada al efecto del Boro, Mn puede ser adicionalmente reducido, Para el carbono en el límite inferior, aproximadamente 1.6% Mn puede usarse para lograr la capacidad de endurecimiento. Cuando la concentración de carbono es de aproximadamente 0.25%, 1.3% Mn es suficiente para lograr la capacidad de endurecimiento (acero BTi_2).

[0060] Aceros al Cr-Mo: estos aceros poseen adiciones de Cr y Mo que son de utilidad para incrementar la resistencia al templado, lo cual los hace adecuados para grados de ultra alta resistencia. Además, Cr y Mo son elementos que mejoran la capacidad de endurecimiento; por lo tanto la adición de Mn puede ser adicionalmente reducida. Sin embargo, Cr y Mo son adiciones costosas que reducen la maleabilidad en caliente del acero, y su contenido máximo se limita a 1% y 0.5%, respectivamente. En un ejemplo con carbono en el límite inferior, aproximadamente 1% de Mn puede usarse para lograr la CR90 (CrMo1). Si el acero además está microaleado con B-Ti, es posible realizar una reducción adicional del Mn a 0.6% (CrMoBTi1).

Ejemplo B: Selección de la química para distintos grados de tubos bobinados

[0061] Para analizar el comportamiento del templado de los aceros presentados en la Tabla A1, se realizaron simulaciones de tratamientos con calor industriales en Gleeble®. Las simulaciones comprendieron una austenización a 900-950°C, enfriamiento a 30°C/s y templado. En el caso particular de los aceros STD1, STD2 y STD3 se usaron velocidades de enfriamiento más altas con el fin de lograr por lo menos 90% de martensita durante el enfriamiento. Para STD1 y STD2 se usó una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 150°C/s, mientras que para STD3 el enfriamiento se ejecutó a 50°C/s. Estas velocidades de enfriamiento más altas pueden lograrse en pequeñas muestras en el Gleeble® cuando se aplica enfriamiento con agua externa. Luego del enfriamiento las muestras fueron templadas usando dos tipos de ciclos:

-Ciclo tipo poco: Calentamiento a 50°C/s hasta una temperatura máxima (Tmax) entre 550°C y 720°C. Enfriamiento a aproximadamente 1.5°C/s hasta temperatura ambiente. Estos ciclos tuvieron por objeto simular las condiciones reales de templado en los hornos de inducción, que se caracterizan por una alta velocidad de calentamiento, ausencia de tiempo de remojo a la temperatura máxima y enfriamiento con aire.

-Ciclo isotérmico: Calentamiento a 50°C/s hasta 710°C, remojo a esta temperatura durante un lapso entre 1 min a 1 hora y enfriamiento a aproximadamente 1.5°C/s. Este ciclo fue usado para simular el templado en una línea industrial con varios inductores de remojo o con un horno de túnel.

[0062] En todos los casos la temperatura de templado osciló entre 550°C y 720°C. Las temperaturas superiores a 720°C fueron evitadas dado que se produce una re-austenización no deseada. Por otra parte, si el templado se realiza por debajo de 550°C, la recuperación de la estructura dislocada no es completa, y el material presente constituyentes frágiles que pueden afectar negativamente la resistencia a la fatiga.

[0063] Los ciclos de templado tipo pico son preferidos para reducir la longitud de la línea y con el fin de mejorar la productividad. Por lo tanto, la posibilidad de obtener un grado dado con una química de acero específica estuvo fundamentalmente determinada por la curva de templado obtenida usando este tipo de ciclos. Si luego de un templado tipo pico a 720°C la resistencia aún es alta para el grado, remojo a la temperatura máxima puede realizarse. Sin embargo, a medida que el tiempo de remojo aumenta, es posible que se necesiten líneas industriales más grandes, caras y menos productivas.

[0064] En la Figura B1 (a la izquierda) se presenta la curva de templado medida para el acero BTi_2. Las propiedades de tensión se ilustran en función de la temperatura de templado máxima. Ciclos térmicos tipo pico fueron usados en las simulaciones. A partir de la Figura se observa que los Grados 90 a 125 pueden ser obtenidos cambiando la temperatura pico máxima de aproximadamente 710°C a 575°C, respectivamente. Con esta química no es posible alcanzar 140 Ksi de límite elástico sin reducir la temperatura de templado por debajo de 550°C. Con relación a los grados menores, es posible usar 3 minutos de remojo a 710°C para obtener el Grado 80 (a la derecha de la Figura B1).

N. del T: Sigue Figura

Referencias:

... Steel: Acero ...
Strength: Límite elástico
No soaking: Sin remojo
Tempering at ...: Templado a
Time at ... (min): Tiempo a .... (mínimo)

[0065] Figura B1 (izquierda). Propiedades de tracción del acero BTi_2 en función de la temperatura de templado máxima (Tmax). Se usaron ciclos tipo pico en estas simulaciones de Gleeble®. (derecha) Propiedades de tensión del

mismo acero en función del tiempo de retención a 720°C (ciclos de templado isotérmico).

[0066] En base a los resultados obtenidos de las simulaciones Gleeble®, se preparó la Tabla B1. Esta Tabla ilustra, para cada acero analizado, la posibilidad de producir diferentes grados, de 80 Ksi a 140 Ksi de límite elástico mínimo. Por ejemplo, en el caso de BTi_2 es posible lograr grados 90 a 125 usando templado de ciclos tipo pico. Sin embargo es posible usar 2 minutos de remojo a 720°C en el caso del Grado 80, razón por la cual se marca la celda correspondiente a "remojo".

Acero	Grado 80	Grado 90	Grado 110	Grado 125	Grado 140
	Límite elástico (Ksi)				
	80-90	90-100	110-125	125-140	140-155
STD1	Sí	Sí	No	No	no
STD2	Sí	Sí	Sí	No	no
STD3	Remojo	Remojo	Sí	Sí	no
CMn1	Remojo	Sí	Sí	Sí	no
CMn2	Remojo	Remojo	Sí	Sí	no
BTi1	Sí	Sí	Sí	No	no
BTi2	Remojo	Sí	Sí	Sí	no
CrMo1	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMo2	Remojo	Remojo	remojo	Sí	Sí
CrMoBTi1	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMoBTi2	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí
CrMoBTi3	Remojo	Remojo	remojo	Sí	Sí
CrMoBTi4	Remojo	Remojo	Sí	Sí	Sí

Tabla B1: Posibilidad de producir industrialmente los Grados 80 a 140 usando las químicas de acero analizadas. Cuando se observa "remojo" en la celda, significa que es posible usar más de 1 minuto de remojo a 720°C para alcanzar el grado.

[0067] A partir de los resultados obtenidos queda claro que con el fin de obtener los grados más altos, es posible usar mayores adiciones de Carbono y Cr-Mo. Particularmente, el Grado 140 no puede lograrse con las químicas estándar, según API5ST, dado el bajo contenido de carbono. Por otra parte, para lograr el Grado 80 una química con bajo, sin adiciones de Cr o Mo es la mejor opción. En este caso, es posible usar microaleaciones de B-Ti para garantizar una buena capacidad de endurecimiento (por ejemplo, una química como BTi_1 es una buena alternativa).

[0068] Es importante destacar que con el fin de producir estructuras martensíticas con los aceros estándar (STD1, STD2 y STD3) fue necesario usar

190
199

velocidades de enfriamiento más altas en laboratorio que las que pueden alcanzarse en la acería. Por lo tanto, si limitamos la velocidad de enfriamiento a la industrialmente alcanzable, ninguno de los grados de tubos bobinados puede obtenerse con los aceros convencionales usando el método de procesamiento FBHT.

Ejemplo C: Selección de la química para reducir los efectos negativos de la segregación durante la solidificación

[0069] Durante la solidificación del acero los elementos de aleación tienden a permanecer diluídos en el líquido dada su más alta solubilidad respecto del sólido (§ ferrita o austenita). Las áreas ricas en solutos forman dos tipos de patrones de composiciones químicas no uniformes ante la solidificación: micro segregación y macro segregación.

[0070] La micro segregación es el resultado del congelamiento del líquido enriquecido con el soluto en las estaciones interdendríticas. Pero no constituye un problema importante, ya que los efectos de la micro segregación se pueden eliminar durante el trabajo en caliente posterior. Por otra parte, la macro segregación es la no uniformidad de la composición química en la sección de colada a una mayor escala. No se puede eliminar completamente por remojo a alta temperatura y/o el trabajo en caliente. En el caso de interés para esta descripción, que es la colada continua, produce una banda de segregación central.

[0071] Una banda de segregación central pronunciada debe evitarse a causa de:

- Es posible que aparezcan constituyentes frágiles como martensita no templada en esta región como resultado de las operaciones de soldadura (soldadura oblicua y ERW, véanse por ejemplo la Figura C1). Estos componentes no deseados se eliminan durante el tratamiento térmico posterior de todo el cuerpo. Sin embargo, el tubo puede ser plásticamente deformado por flexión entre la soldadura y el tratamiento con calor, generándose una falla durante la producción industrial.

- Luego del FBHT el resto de la banda de segregación central es una región enriquecida en solutos de sustitución (como Mn, Si, Mo) con una alta densidad de carburos más gruesos que el resto del material. Esta región es susceptible a las grietas que se concentran durante la fatiga de bajo ciclo, según se observa en las Figuras C2-C3. Además, las bandas de segregación prominentes están asociadas a una pobre resistencia a SSC.

19/200

[0072] A pesar de no ser posible eliminar la macro segregación, sus efectos negativos sobre la tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a SSC pueden ser reducidos mediante una selección adecuada de la química del acero.

N. de T.: Sigue Figura

[0073] Martensita no templada que aparece en la banda de segregación central cerca de la línea de ERW luego del recocido de la costura (PWHT). Estas micrografías corresponden a un tubo bobinado convencional Grado 90.

N. de T.: Sigue Figura.

[0074] Daño localizado en la banda de segregación central producido durante el ensayo de fatiga de un tubo bobinado Grado 110.

N. de T.: Sigue Figura.

[0075] Daño localizado en la banda de segregación central producido durante un ensayo de fatiga con una alta presión interna (9500 psi) de un tubo bobinado Grado 100.

[0076] En base a las mediciones EDX sobre las muestras que corresponden a una amplia gama de químicas de acero, se estimaron factores de enriquecimiento en la banda de segregación central para distintos elementos de aleación. Los resultados se ilustran en la Tabla C1. Los factores de enriquecimiento (EF) son las proporciones entre cada concentración de elemento en la banda central y que corresponden al promedio en la matriz. Estos factores son fundamentalmente dependientes del coeficiente de partición termodinámica entre líquido y sólido; y la difusión durante la solidificación.

Elemento	EF
Mn	1.6
Si	3.2
Cr	1.2
Mo	2.1
Ni	1.3
Cu	3.4

Tabla C1: Factores de enriquecimiento (EF) en la banda de segregación central que corresponden distintos elementos de aleación sustitutivos.

[0077] La Tabla C1 muestra claramente que hay algunos elementos que tienen una fuerte tendencia a segregarse durante la solidificación, como Si y Cu. Por otra parte Cr y Ni poseen bajos factores de enriquecimiento. Ni es una adición costosa, pero Cr puede usarse cuando se desee un aumento en la

capacidad de endurecimiento y/o resistencia al templado sin producir fuertes patrones de segregación.

[0078] Los factores de enriquecimiento brindan información acerca del aumento en la concentración que puede esperarse para cada elemento en la banda de segregación central. Sin embargo, no todos estos elementos tienen el mismo efecto sobre la tendencia material a formar componentes frágiles durante la soldadura o el tratamiento térmico. Se observa que cuanto mayor es la mejora sobre la capacidad de endurecimiento, mayor será la tendencia a formar componentes frágiles durante el procesamiento. Es importante mencionar que los elementos con altos coeficientes de difusión como Carbono y Boro pueden segregarse durante la solidificación, pero son homogeneizados durante la laminación en caliente. Por lo tanto, no contribuyen a formar los componentes frágiles localizados en la banda de la segregación.

[0079] A partir del análisis de los diagramas CCT (Ejemplo A) se puede concluir que el Manganeso produce el aumento más fuerte en la capacidad de endurecimiento. Esto es aparte del Carbono y Boro, que no presentan grandes patrones de segregación luego del laminado en caliente. Por otra parte, Si y Cu, que tienen una fuerte tendencia a segregarse, no juegan un papel importante en la capacidad de endurecimiento. Debido a su alto factor de enriquecimiento y gran efecto Sobre la capacidad de endurecimiento, las adiciones de Mn tienen que reducirse tanto como sea posible cuando se trate de disminuir los efectos negativos de la macro-segregación, como la reducción en la resistencia a la fatiga de ciclo bajo.

[0080] Por lo general se incorporan altas cantidades de Mn a la composición de acero a causa de su efecto sobre la capacidad de endurecimiento. En la presente invención la capacidad de endurecimiento se logra principalmente a través de la mayor adición de Carbono, por lo que la concentración de Mn se puede reducir en general. Otras reducciones de manganeso se pueden lograr utilizando adiciones de Boro y/o Cromo. Los ejemplos pueden observarse en la Tabla C2, que ilustra la velocidad de enfriamiento crítica (CR90) para distintas composiciones de acero obtenidas de los diagramas CCT (datos tomados del Ejemplo A previo). En orden a lograr la capacidad de endurecimiento en un acero con aproximadamente 0.25% de Carbono, es posible reducir Mn de 1.6% a 1.3% cuando se agrega Boro, y a 0.4% si además se usa Cr-Mo.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	CR90 (°C/s)

CMn1	0.17	2.00	0.20	-	-	-	30
CMn2	0.25	1.60	0.20	-	-	-	30
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	30
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	25
CrMo1	0.17	1.00	0.25	1.00	0.50	-	25
CrMo2	0.25	0.60	0.20	1.00	0.50	-	23
CrMoBTi1	0.17	0.60	0.20	1.00	0.50	B-Ti	25
CrMoBTi2	0.24	0.40	0.15	1.00	0.25	B-Ti	25
CrMoBTi3	0.24	0.40	0.15	1.00	0.50	B-Ti	15
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	30

Tabla C2: Velocidades de enfriamiento críticas para obtener más de 90% de martensita (CR90) medidas para los aceros analizados. Los valores se determinaron en base a ensayos dilatométricos y análisis metalográficos con un dispositivo Gleeble®.

Ejemplo D: Homogenización de la microestructura

[0081] Según se ha mencionado la resistencia a la fatiga de los tubos bobinados es fuertemente dependiente de las características microscópicas como las heterogeneidades micro estructurales. La combinación de micro-constituyentes blandos y duros tiende a producir localización de la deformación plástica, que es la fuerza motriz para la concentración de grietas y su propagación. En esta sección se comparan las microestructuras de tubos bobinados que se obtienen con el método de producción estándar aplicado a las químicas de API 5ST, y aquellas que corresponden a la química y condiciones de procesamiento dentro de los rangos de la presente invención.

[0082] Como material de referencia se usó un tubo bobinado estándar grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi) con la química denominada STD2 en la Tabla A1, que cae dentro de la norma API 5ST. Este material estándar fue comparado con un tubo bobinado del mismo grado producido con la química BTi_2 y aplicando el FBHT.

[0083] En esta comparación se considerarán diferentes porciones del tubo:

-Metal Base (BM): microestructura del tubo bobinado separada de la línea ERW y las soldaduras oblicuas, "separada" significa que no se incluyen en esta región las Zonas Afectadas por Calor (HAZ) producidas durante las operaciones de soldadura y el posible Tratamiento con Calor Post-Soldadura (PWHT).

-Soldadura Oblicua (BW): región microestructural que corresponde a la unión tira con tira que puede obtenerse mediante una Soldadura por Arco de

Plasma (PAW), Soldadura por fricción-agitación (FSW) o cualquier otra técnica de soldadura. Además se incluye en esta región la correspondiente zona afectada por calor durante la soldadura y PWHT.

- línea ERW: microestructura que resulta de la soldadura ERW longitudinal durante la formación del tubo y su PWHT localizado, que es en general un recocido de costura. Como en los casos previos, esta región además incluye la correspondiente zona afectada por calor.

[0084] En la Figura D1 se presentan las microestructuras de metal base que corresponden al tubo bobinado estándar (izquierda) y la presente invención (derecha). En el primer caso se observa una matriz de ferrita con una fina distribución de los carburos Esta matriz y la estructura fina es el resultado de un proceso de laminado en caliente controlado. La microestructura de la presente (Figura D1, derecha) fundamentalmente está compuesta por martensita templada. La fracción en volumen de bainita es inferior a 5% en este caso. La estructura de martensita templada también es una distribución fina de carburos hierro en una matriz de ferrita. La diferencia principal entre las estructuras convencional y nueva se relaciona con la morfología de los granos y sub-granos de ferrita, y la densidad de dislocación. Sin embargo, con relación al refinamiento y homogeneidad, ambas estructuras son muy similares.

N. de T.: Sigue Figura.

[0085] Figura D1. Microestructuras de metal base que corresponden al tubo bobinado estándar (izquierda) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (derecha). En ambos casos el tubo bobinado posee propiedades de tracción que corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0086] En la Figura D2 se muestran micrografías electrónicas de barrido que corresponden a la línea ERW. Es claro que en la estructura convencional aparecen dos micro-constituyentes: hay granos de ferrita blandos y bloques duros compuestos de una mezcla de perlita fina, martensita y algo de austenita retenida. En este tipo de estructura la deformación plástica se localiza en la ferrita, y las grietas pueden nuclearse y propagarse en los componentes frágiles vecinos (martensita no templada y austenita retenida con un alto contenido de carbono). Por otra parte, la microestructura de la línea ERW obtenida con la química y condiciones de procesamiento dentro de los rangos de la presente invención es homogénea y muy similar a la estructura de metal base correspondiente.

[0087] Las microestructuras que corresponden a la HAZ de la ERW se presentan en la Figura D3. En el material estándar es evidente la aparición de los restos de la segregación central una vez que el recocido de la costura se transforma parcialmente en martensita no templada. Una vez más, estos son componentes frágiles se localizan a lo largo de la línea ERW, y pueden concentrar y propagar grietas durante el servicio. El riesgo de fallas es superior que el caso previo dado el mayor tamaño de los constituyentes recién mencionados. Por otra parte, en el tubo enfriado y templado la estructura cerca de la línea ERW es homogénea, y no se observan restos de la banda de segregación central.

N. de T.: Sigue Figura.

[0088] Figura D2. Microestructuras de la línea ERW que corresponden al tubo bobinado estándar (izquierda) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (derecha). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

N. de T.: Sigue Figura.

[0089] Figura D3. Microestructuras que corresponden a la HAZ de la ERW para el tubo bobinado estándar (izquierda) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (derecha). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

[0090] En la Figura D4 se presentan algunas micrografías electrónicas de barrido que corresponden a la soldadura oblicua de la HAZ de un tubo bobinado convencional y de la presente invención. Para el material convencional, la microestructura es muy diferente que en el Metal Base (BM). Fundamentalmente está compuesta por bainita superior y el tamaño de grano es grande (50 micrones en comparación con menos de 15 micrones del BM). Este tipo de estructura hueca no es adecuada para la fatiga de ciclo bajo dado que las grietas pueden propagarse con facilidad a lo largo de los listones bainíticos. Un ejemplo de una grieta por fatiga que corre a través de bainita gruesa en la soldadura oblicua se ilustra en la Figura D5. Esta es una grieta secundaria ubicada cerca de la falla principal producida durante el servicio de un tubo bobinado estándar grado 110.

[0091] Por otra parte, la microestructura de la soldadura oblicua en la presente invención es nuevamente muy similar a aquella que corresponde al metal base. No se observaron granos de bainita superior. Es importante

destacar que algo de bainita puede aparecer luego del tratamiento con calor del cuerpo completo, pero a causa de la selección de la química y condiciones de procesamiento adecuadas, la fracción en volumen correspondiente de este constituyente es inferior a 10%. Esta es la razón principal de la buena capacidad de endurecimiento en las químicas descriptas en la presente invención. Además, debido al límite superior en la temperatura de austenización el tamaño de grano final es pequeño (inferior a 20 micrones), entonces los grandes listones bainíticos que pueden propagar las grietas se evitan completamente.

N. de T.: Sigue Figura.

[0092] Figura D4. Microestructuras que corresponden a la HAZ de la soldadura oblicua para el tubo bobinado estándar (izquierda) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (derecha). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

N. de T.: Sigue Figura.

[0093] Figura D5. Grieta formada en servicio en la zona de fusión de una soldadura oblicua (que crece desde la cara interna del tubo). La grieta corre en la dirección de los grandes listones de bainita superior.

N. de T.: Sigue Figura.

Referencias:

% of base tube hardness: % de dureza del tubo base
Distance from the bias weld center line: Distancia desde la línea central de la soldadura oblicua
Conventional BW: Soldadura oblicua convencional
New process route: Nuevo método de procesamiento

[0094] Figura D6. variantes en dureza (dureza metal base = 100%) a través de típicas soldaduras oblicuas que se obtienen con dos procesos. La zona de fusión (FZ) se dispone aproximadamente en el área entre ≈ +/- 5 mm del centro de la soldadura.

[0095] Otros ejemplos de la homogeneidad microestructural alcanzable por la combinación de la química del acero y las condiciones de procesamiento descriptas en la presente invención se presentan en las Figuras D6-D7. En la Figura D6 se muestra la variación típica de la dureza a través de la soldadura oblicua para tubos bobinados producidos convencionalmente respecto de aquellos obtenidos usando la nueva química y método de procesamiento. Queda claro que cuando se usa la presente invención la variación en la dureza se reduce fuertemente. En consecuencia, la tendencia del material a acumular

esfuerzo en regiones localizadas (en este caso la HAZ de la soldadura oblicua) también se reduce, mejorándose la resistencia a la fatiga.

[0096] En esta Figura D7 se ilustran algunas de las microestructuras que corresponden a la intersección entre la soldadura oblicua y la línea ERW. Queda claro que se obtienen grandes heterogeneidades micro estructurales siguiendo el método convencional. Estas heterogeneidades se eliminan con éxito utilizando la química y condiciones de procesamiento reveladas en la presente invención.

N. de T.: Sigue Figura.

[0097] Microestructuras que corresponden a la intersección entre la soldadura oblicua y la línea ERW para el tubo bobinado estándar (izquierda) y un tubo bobinado fabricado a partir de las realizaciones de la presente invención (derecha). En ambos casos las propiedades de tracción del tubo bobinado corresponden a un Grado 110 (límite elástico de 110 Ksi a 120 Ksi).

Ejemplo E: Ensayo de fatiga de tubo bobinado

[0098] Con el fin de comparar el rendimiento del tubo bobinado producido de acuerdo a la presente invención con el que corresponde a los productos estándar, se realizaron una serie de pruebas en laboratorio. Las muestras de tubos bobinados fueron probadas en una máquina de fatiga que esquemáticamente se ilustra en la Figura E1. Esta máquina es capaz de simular las deformaciones por flexión durante las operaciones de bobinado y desenrollado, aplicando al mismo tiempo presiones internas. En consecuencia, los ensayos resultan de utilidad para clasificar los materiales bajo condiciones de fatiga de ciclo bajo que son cercanas a las experimentadas durante la operación en campo real.

[0099] Durante la prueba, las muestras de fatiga (trozos de tubos de 5 o 6 pies de largo) se fijan por un extremo mientras se aplica una fuerza alternativa con un accionador hidráulico sobre el extremo opuesto. Los ciclos de deformación son aplicados sobre las muestras de prueba sobre un mandril curvo de radio fijo, y luego se enderezan contra un respaldo recto, Se sueldan tapas de acero en los extremos de la muestra y se conectan a una bomba hidráulica, de manera que el ciclo se conduce con la muestra llena de agua a una presión interna constante hasta que se produce la falla. El ensayo termina al producirse una pérdida de presión interna, debido al desarrollo de una grieta a través del espesor de la pared.

N. de T.: Sigue Figura.

Hydraulic actuator: Accionador hidráulico
Coiled tube sample: Muestra de tubo bobinado
Straightening block: Bloque de enderezamiento

Sample restraint: Límite de la muestra
Bending mandrel: Mandril de doblado

[0100] Figura E1: Dibujo esquemático de una máquina de ensayo de fatiga.

[0101] El ensayo fue realizado sobre un tubo bobinado con diferentes químicas y grados, según se ilustra en la Tabla E1. La geometría del caño fue la misma en todos los casos (OD 2", WT 0.19"). STD1, STD2 y STD3 son aceros dentro de los límites descriptos en API 5ST, que se procesan siguiendo el método estándar. BTi_1, BTi_2 y $CrMoBTi_4$ son químicas seleccionadas y procesadas de acuerdo a la presente invención. Es importante mencionar que el acero $CrMoBTi_4$ fue usado para producir dos grados no estándar con 125 Ksi y 140 Ksi de límite elástico mínimo (el grado más alto descripto en API 5ST posee 110 Ksi de SMYS). Los ensayos fueron ejecutados sobre trozos de tubos con y sin la soldadura oblicua (en todos los casos la línea longitudinal ERW se incluye en las muestras). La severidad de la prueba depende principalmente de dos parámetros: radio de curvatura y presión interna. En este estudio, el radio de curvatura fue de 48 pulgadas, lo cual corresponde a una deformación plástica de aproximadamente 2%. Se consideraron presiones internas entre 1600 psi y 13500 psi, produciendo tensiones circunferenciales que oscilaron entre aproximadamente 10% y 60% del límite elástico mínimo de los grados.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	Grado
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
STD2	0.14	0.80	0.33	0.55	0.10	Ni,Cu, Nb-Ti	90
STD3	0.14	0.80	0.34	0.57	0.32	Ni,Cu,Nb-Ti	110
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80
BTi2	0.25	1.30	0.20	-	-	B-Ti	90, 110
CrMoBTi4	0.26	0.60	0.16	0.50	0.25	B-Ti	125, 140

Tabla E1: Químicas del acero y grados de tubos bobinados analizados en este estudio

[0102] En la Figura E1 se presentan algunos resultados con relación a la comparación entre la resistencia a la fatiga medida en muestras con y sin la Soldadura Oblicua (BW). Los valores ilustrados en la Figura corresponden a los promedios obtenidos al probar grados de tubos bobinados convencionales y no convencionales. En el caso del material convencional, claramente hay una reducción de la resistencia a la fatiga al probar muestras de prueba conteniendo la soldadura oblicua. Por otra parte, los tubos bobinados producidos de acuerdo a la presente invención no presentan un cambio importante en la resistencia a la fatiga cuando los ensayos son ejecutados sobre muestras BW. Esto es

consecuencia de la estructura homogénea del tubo, sin prácticamente ninguna diferencia en las propiedades mecánicas entre el metal base, la línea ERW y la soldadura oblicua.

N. de T.: Sigue Figura.

Referencias

Fatigue life at BW relative to BM: Resistencia a la fatiga en la soldadura oblicua con relación al metal base.
Conventional: convencional
New Chem and Process: Nueva química y proceso

[0103] Resistencia a la fatiga medida para muestras BW con relación a aquellas que corresponden a muestras de BM. Los resultados son valores promedio de diferentes condiciones de ensayo y grados de tubos bobinados (80, 90 y 110 para los tubos convencionales y 80, 90, 110, 125 y 140 para tubos bobinados producidos de acuerdo a la presente invención).

[0104] En la Figura E2 se ilustran las mejoras en la resistencia a la fatiga del tubo bobinado que se obtienen con las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. Para los Grados 80, 90 y 110 la comparación se hizo contra el grado equivalente producido mediante el método convencional. En el caso de los grados 125 y 140, que no son estándar, la comparación de resistencia a la fatiga fue realizada contra acero STD3 en Grado 110 sometido a un ensayo bajo condiciones similares (geometría del tubo, radio de curvatura y presión interna). Los resultados presentados en esta figura corresponden a los valores promedio para cada grado, las barras de error representan la dispersión obtenida cuando se usan diferentes presiones internas.

N. de T.: Sigue Figura.

Referencias

Fatigue life improvement: Mejora en la resistencia a la fatiga
Minimum yield strength: Limite elástico mínimo

[0105] Figura E2. Mejora en la resistencia a la fatiga en tubos bobinados producidos con una realización de la química y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. La mejora se determina por comparación contra la resistencia a la fatiga medida para tubos bobinados convencionales del mismo grado sometidos a ensayo bajo condiciones similares. Los resultados se promediaron para cada grado en diferentes condiciones de prueba. En el caso de los grados 125 y 140, que no son estándar, la comparación de resistencia a la fatiga fue realizada contra acero STD3 en Grado 110.

[0106] En la Figura E2 es claro que se observa una notoria mejora en la resistencia a la fatiga cuando se usan las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención. Por ejemplo, en el Grado 110 hubo una mejora de aproximadamente 100% en la resistencia a la fatiga. Esto es una consecuencia del hecho que en los tubos bobinados convencionales el rendimiento de fatiga se limita a aquél de la soldadura oblicua (que en general es el punto débil en relación con la fatiga de bajo ciclo, considerando sus heterogeneidades micro estructurales y constituyentes frágiles). En los tubos bobinados producidos de acuerdo a la presente invención no hay una importante reducción en la resistencia a la fatiga en las soldaduras oblicuas, lo cual mejora fuertemente el rendimiento general del tubo. Con relación a los grados no estándar, la importante mejora en la resistencia a la fatiga se debe al hecho que la comparación se realiza contra un grado 110 convencional testeado bajo condiciones de procesamiento similares. Sin embargo, para las mismas presiones internas las tensiones circunferenciales aplicadas están más cerca del límite elástico mínimo del grado inferior, y la severidad de la prueba aumenta para el grado 110 con respecto a los grados 125 y 140. Estos resultados ilustran que mediante el uso de grados más altos (no se logra con el método convencional) la resistencia a la fatiga aumenta fuertemente para las mismas condiciones de servicio.

Ejemplo F: Resistencia a la tenso fisura por sulfuro

[0107] El rendimiento del material en lo que respecta a la fragilización por hidrógeno en entornos que contienen H2S se relaciona con los efectos combinados de ambientes corrosivos, presencia de trampas (por ejemplo, precipitados y dislocaciones) que podrían aumentar localmente la concentración de hidrógeno, así como la presencia de zonas frágiles, en que las grietas podrían propagarse fácilmente. Una fuente posible de regiones frágiles críticas en el material de los tubos bobinados convencionales es el patrón de segregación de los elementos sustitutivos, como Mn, en la materia prima. Las regiones de concentraciones diferenciales tienden a responder de manera distinta a los ciclos térmicos impuestos durante la soldadura oblicua, PWHT, ERW y el recocido de costuras, y podrían conducir a la formación local de constituyentes frágiles. En particular, cuando el material es recocido luego del proceso de ERW, el cuerpo del tubo extrae rápidamente calor del área de la soldadura. Si la segregación es suficientemente alta, es posible que se formen áreas de alta dureza alargadas con posible presencia de martensita como consecuencia de las condiciones de enfriamiento. Estas áreas permanecerán

en el tubo transformándose en trayectorias sencillas para la propagación de las grietas. El hecho que el nuevo proceso se aplique como la última etapa de fabricación, permite la minimización de las áreas excesivamente endurecidas. Otras diferencias relevantes son: a) las dislocaciones introducidas durante la formación en frío del caño no están presentes en el producto nuevo, b) los carburos en el producto nuevo son más pequeños y aislados en comparación con los típicos carburos quebradizos largos de perlita/bainita. En consecuencia el tubo bobinado producido con las químicas y condiciones de procesamiento de acuerdo a la presente invención presenta un rendimiento mejorado a las fisuras en entornos que contienen H_2S.

Acero	C (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Cr (% en peso)	Mo (% en peso)	Otros	Grado
STD1	0.13	0.80	0.35	0.52	-	Ni, Cu, Ti	80
BTi1	0.17	1.60	0.20	-	-	B-Ti	80

Tabla F1: Químicas del acero y grados de los tubos bobinados analizados en este estudio.

[0108] Con el fin de realizar un primer análisis sobre la resistencia a las fisuras por SSC, se evaluaron muestras de tubos bobinados Grado 80 producidas mediante i) el proceso convencional y ii) las nuevas químicas/proceso usando el método C (anillo en C) de NACE TM0177. Las químicas del acero se ilustran en la Tabla F1. Ambos materiales (3 muestras en cada caso) fueron testeados con la costura ERW en el centro de la muestra de anillo en C, usando las siguientes condiciones:

[0109] Carga: 90 % de 80Ksi, Solución A, 1 bar H_2S, Tiempo de ensayo: 720 horas

[0119] En el caso del tubo bobinado estándar las 3 muestras fallaron. Por otra parte, las 3 muestras que corresponden a las nuevas químicas-proceso pasaron la prueba (Figura C1 con imágenes de los anillos en C). A pesar de estar realizándose más pruebas para analizar la resistencia a la fragilización de diferentes grados, así como el efecto de la soldadura oblicua, este primer resultado indica una clara mejora en comparación con la condición estándar, que se atribuye a una microestructura más homogénea del metal base y la línea ERW en el caso del nuevo método del proceso.

N. de T.: Sigue Figura.

[0111] Figura F1. Muestras de anillos en C luego de probar material grado 80 de acuerdo a NACE TM0177 (90% SMYS, Solución A, 1 bar H_2S). Izquierda: proceso convencional. Derecha: proceso nuevo.

202
211

[0112] En algunas realizaciones, las adiciones de B-Ti y Cr-Mo pueden reducir el máximo Mn. En algunas realizaciones, los grados pueden ser superiores a 110 que pueden ser difíciles de alcanzar con el método estándar.

[0113] Las funciones, materiales, características o grupos descriptos junto con un aspecto particular, forma de realización, o ejemplo deben entenderse como aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descripto en el presente documento a menos que sean incompatibles con el mismo. Todas las características descriptas en esta memoria (incluyendo las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), y/o todos los pasos de cualquier método o proceso así revelados, se pueden combinar de cualquier forma, excepto bajo combinaciones en las que por lo menos algunas de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes. La protección no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores. La protección se extiende a cualquier característica nueva o combinación de características nuevas reveladas en la presente memoria descriptiva (incluyendo las reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), o a cualquier etapa nueva o combinación de etapas nuevas de cualquier método o proceso así revelado.

[0114] A pesar de haberse descripto ciertas realizaciones, las mismas se han presentado a título ejemplificativo solamente, y no pretenden limitar el alcance de protección. De hecho, los nuevos métodos y aparatos descriptos en la presente pueden llevarse a la práctica de otras formas. Además, es posible implementar varias omisiones, sustituciones y cambios en la forma de los métodos, composiciones y aparatos descriptos. Los expertos en el arte advertirán que en algunas realizaciones, las etapas reales ejecutadas en los procesos ilustrados y/o descriptos pueden diferir de aquellas ilustradas en las Figuras. De acuerdo a la realización, ciertas etapas de las descriptas pueden ser eliminadas, otras pueden agregarse. Además, las características y atributos de las realizaciones específicas antes descriptas pueden combinarse de distintas formas para obtener realizaciones adicionales, todas las cuales caen dentro del alcance de la presente invención.

[0115] A pesar que la presente invención incluye ciertas realizaciones, ejemplos y aplicaciones, el experto en el arte entenderá que excede las realizaciones específicamente descriptas lográndose otras realizaciones alternativas y/o usos y modificaciones obvias y equivalentes, incluso realizaciones que no provean todas las características y beneficios de la misma. En consecuencia, el alcance de la presente invención no pretende limitarse a las divulgaciones específicas de las realizaciones preferidas, sino que estará

definido por las reivindicaciones presentadas a la fecha o aquellas que se presenten en el futuro.

204
213

Reivindicaciones

1. Un tubo de acero bobinado que comprende:

un límite elástico superior a aproximadamente 80 ksi;

una composición que comprende hierro y:

0.16-0.35 en peso de carbono;

0.30-2.00 en peso de manganeso;

0.10-0.35 en peso de silicio;

hasta 0.005 en peso de azufre; y

hasta 0.018 en peso de fósforo; en tanto el resto es hierro e impurezas inevitables; y

una microestructura final que comprende una mezcla de martensita y bainita templada;

en tanto la microestructura final del tubo bobinado comprende más de 90 % en volumen martensita templada; y

la estructura es homogénea en el cuerpo del tubo, la línea de Soldadura por Resistencia Eléctrica y los empalmes de las tiras extremo con extremo.

PTO/AIA/14 (03-13) Aprobado para uso hasta el 01/31/2014. OMB 0651-0032
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos; Departamento de Comercio
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Según la Ley de Reducción de Papeleo de 1995, ninguna persona está obligada a responder a una solicitud de información a menos que muestre un número de control OMB válido.

HOJA DE DATOS DE LA SOLICITUD (37 CFR 1.76)

Expediente del Agente: TCT.004PR

Número de solicitud: (en blanco)

Título de la invención:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

N. del T. (El encabezamiento que antecede aparece en todas las páginas que siguen del documento).

La hoja de datos es parte de la solicitud provisional o no provisional para la cual se presenta. El siguiente formulario contiene los datos bibliográficos dispuestos según lo exige la USPTO conforme CFR 37, 1.76. Este documento puede ser completado electrónicamente y presentada ante la oficina en formato electrónico usando el Sistema de Presentación Electrónica (EFS) o puede ser impreso e incluido en una solicitud presentada en papel.

Orden de Secreto según CFR Título 37 5.2 ( ) Parte o toda la solicitud asociada a esta planilla puede ser secreta conforme CFR 37 5.3 (Presentantes en papel solamente. Estas solicitudes no pueden ser presentadas por vía electrónica). (en blanco)

Información del solicitante

Inventor 1.

Nombre: **Martín**

Apellido: **VALDEZ**

Residencia – Seleccionar una opción: ( ) residente de los Estados Unidos – (x) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Buenos Aires. País de residencia: Argentina

Domicilio postal del inventor: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Inventor 2.

Nombre: **Gonzalo**

Apellido: **GOMEZ**

Residencia – Seleccionar una opción: ( ) residente de los Estados Unidos – (x) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Buenos Aires. País de residencia: Argentina

Domicilio postal del inventor: Dr. Simini 250, B2804MHA, Campana, Buenos Aires, Argentina.

Inventor 3.

Nombre: **Jorge**

Apellido: **MITRE**

Residencia – Seleccionar una opción: (x) residente de los Estados Unidos – ( ) No residente de los Estados Unidos – ( ) Servicio activo en la milicia de los Estados Unidos.

Ciudad: Houston. Estado/Provincia: TX. País de residencia: Estados Unidos

Domicilio postal del inventor: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Deben indicarse todos los inventores. Pueden generarse bloques de información para inventores adicionales dentro de este formulario seleccionando el botón Agregar. Agregar.

Información postal

Ingrese el número de usuario o complete la información postal a continuación. Para mayor información ver CFR 37 1.33(a)

( ) Se informa domicilio postal para esta solicitud.

Número de usuario: 20995. Dirección de correo electrónico: efiling@knobbe.com

Información de la solicitud:

Título:

MATERIAL DE ALTO RENDIMIENTO PARA APLICACIONES DE TUBOS DE CONDUCCIÓN BOBINADOS Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN

Expediente del agente: TCT.004PR

Tipo de solicitud: provisional

Materia: utilidad

Se solicita régimen para PYME ( )

Total de láminas de dibujos (en su caso):

Figura seleccionada para publicación (en su caso):

Información de Publicación:

Solicita publicación previa (se exige arancel al momento de la petición CFR 37 1.219)

Solicitud de no publicación: Solicito que la solicitud adjunta no sea publicada conforme USC 35 1.22(b) y certifico que la invención revelada en la misma no ha sido ni será objeto de una solicitud presentada en otro país, o bajo un convenio internacional multilateral, que exija la publicación 18 meses luego de la presentación.

Información del representante

La información sobre representantes debe estar provista para todos profesionales con poder en la solicitud. Proporcionar esta información en la Hoja de Datos no constituye un poder en la solicitud (ver 37 CFR 1.32). Ingrese el número de usuario o complete la sección Nombre del representante a continuación. Si las dos secciones se completan el número de usuario será usado para la Información sobre Representantes durante el procesamiento.

Favor de seleccionar una opción: Número de usuario / Agente de la Propiedad Industrial / Reconocimiento limitado (37 CFR 119)

Número de usuario: 20995

Información de prioridad doméstica :

La presente sección le permite al solicitante reclamar el beneficio dispuesto en el Título 35 del USC, 119(e), 120, 121, o 365 (c) o indicar el ingreso de la etapa nacional de una solicitud por el PCT. La provisión de esta información constituye la referencia específica exigida por el Título 35 del USC 119(e) o 120 y el Título 37 del CFR, 1.78.

Estado de la solicitud previa: Número de solicitud: (en blanco) Tipo de continuidad: (en blanco). Número de solicitud previa: (en blanco). Fecha de presentación: (en blanco)

Pueden generarse datos adicionales para Prioridad Doméstica / Etapa Nacional dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Información de prioridad internacional:

La presente sección le permite al solicitante reivindicar prioridad de una solicitud extranjera e identificar aquellas respecto de las cuales no se reivindique prioridad. La provisión de esta información en la hoja de datos constituye la reivindicación de prioridad conforme 35 USC 119(b) y 37 CFR 1.55(a). Cuando se reivindique prioridad de una solicitud extranjera elegible para recuperación conforme el programa de intercambio de documentos de prioridad (PDX) la información será usada por la Oficina para intentar la recuperación automática dispuesta por 37 CFR 1.55(h)(1) y (2). Bajo el programa PDX, el solicitante será el responsable último de garantizar que una copia de la solicitud extranjera sea recibida por la Oficina desde la oficina internacional participante, o que se presente una copia certificada de la solicitud de prioridad extranjera, dentro del plazo dispuesto por 37 CFR 1.55(g)(1).

Número de solicitud. País. Fecha de presentación. Código de acceso (en su caso) (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Prioridad internacional dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Declaración conforme CFR Título 37 1.55 o 1.78 para solicitudes de transición AIA (primer inventor en presentar)

La presente solicitud (1) reivindica prioridad o el beneficio de una solicitud presentada antes del 16 de Marzo de 2013 y (2) además contiene, o contuvo, una reivindicación a una invención reivindicada con fecha de presentación 16 de Marzo de 2013 o anterior. (en blanco)

Autorización de acceso a la solicitud a Oficinas Participantes ( )

En caso de marcarse, el firmante autoriza a la USPTO que provea a la EPO, JPO, KIPO, OMPI y toda otra oficina de propiedad intelectual donde se presente una solicitud extranjera que reivindique prioridad respecto de esta solicitud, acceso a la misma. Véase 37 CFR 1.14 (c) y (h). Este casillero no debe marcarse si el solicitante no desea que la EPO, JPO, KIPO, OMPI y toda otra oficina de propiedad intelectual donde se presente una solicitud extranjera que reivindique prioridad respecto de esta solicitud, tenga acceso a la misma.

Conforme 37 CFR 1.14(h)(3) se proveerá acceso a una copia de la presente solicitud respecto de: 1. La solicitud presentada. 2. Toda solicitud extranjera respecto de la cual se reivindique prioridad conforme 35 USC 119(a)-(d) en caso de haberse presentado copia de ésta conforme 37 CFR 1.55; y 3. toda solicitud estadounidense respecto de la cual se reivindique prioridad.

209
218

Conforme 37 CFR 1.14 (c), es posible acceder a la fecha de presentación de esta Autorización.

Información del solicitante

La información de cesión provista en esta sección no obsta al cumplimiento de la parte 3 del Título 37 del CFR en cuanto a la inscripción de la misma.

Solicitante 1. Si el solicitante es inventor (o inventor/es conjunto/s conforme CFR 37 1.45), esta sección no debe completarse. La información a proveer en esta sección es el nombre y domicilio del representante legal que tiene el carácter de solicitante conforme CFR 37 1.43 o el nombre y domicilio del cesionario, persona a la que el inventor debe ceder la invención, o la persona con derecho sobre la materia que se reivindica conforme CFR 37 1.46. Si el solicitante adquiere tal carácter conforme el CFR 37 1.46 (cesionario, persona a la que el inventor debe ceder la invención, o la persona con derecho sobre la materia que se reivindica) junto a uno o más inventores conjuntos, luego éstos que también son solicitantes deberán ser identificados en esta sección.

(x) Cesionario. Representante legal conforme 35 USC 117. Inventor conjunto. Persona a quien el inventor está obligado a ceder. Persona que demuestre un interés legítimo suficiente.

Si el solicitante es el representante legal, indicar las facultades para presentar patentes, el inventor es: (en blanco)

Nombre del inventor fallecido o incapaz (en blanco).

Si el solicitante es una sociedad, marque aquí: (x)

Denominación del ente: Tenaris Coiled Tubes, LLC

Domicilio postal: 8615 East Sam Houston Parkway North, Houston, TX, 77044, USA.

Teléfono. Fax. Dirección de correo electrónico (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Solicitantes dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Información de cesionario no solicitante

La provisión de información en esta sección no obsta al cumplimiento de las disposiciones de la parte 3 del Título 37 del CFR respecto de la inscripción de una cesión ante la Oficina.

Cesionario 1

Completar si se desea incluir información de un cesionario no solicitante en la publicación de la patente conforme el Título 37 del CFR 1.215(b). No incluya en esta sección un solicitante conforme el Título 37 del CFR 1.46 (cesionario, persona a quien el inventor está obligado a ceder, o persona que por otra causa demuestra in interés legítimo suficiente), dado que la publicación de la solicitud de patente incluirá el nombre del/los solicitante/s.

Si la cesionaria es una sociedad, marque aquí: (en blanco)

Prefijo. Nombre Completo. Sufijo (en blanco).

Domicilio postal:

Domicilio 1 / Domicilio 2 : (en blanco).

Ciudad. Estado/Provincia. Código postal. País. Teléfono. Fax. Dirección de correo electrónico: (en blanco).

Pueden generarse datos adicionales para Cesionarios dentro de este formulario seleccionando Add. Add

Firma:

Nota: Se exige la firma conforme CFR 37 1.33. Véase por favor CFR 37 1.4(d) acerca de la forma de la firma y certificaciones.

Fdo. Daniel J. Fischer, Matrícula 68043, Fecha: 14 de Marzo de 2013.

La firma puede generarse en el formulario seleccionando el botón Add

Esta información es exigida por el CFR Título 37, 1.76. La información es utilizada por el público para presentar (y por la Oficina para procesar) una solicitud provisional. La confidencialidad está gobernada por el Título 35 del USC, 122 y el Título 37 del CFR 1.14. Se estima que para completar este formulario se necesitan 8 horas, incluyendo la recolección, preparación y presentación de la solicitud provisional completa a la Oficina. El tiempo dependerá de las necesidades del caso. Cualquier comentario acerca del tiempo necesario para completar este formulario y/o sugerencia al efecto de reducir esta carga debe ser enviado a Chief Information Officer, Oficina de Patentes y Marcas, Departamento de Comercio de los Estados Unidos, PO BOX 1450, Alexandria VA 22313-1450. No envíe aranceles o formularios completos a esta dirección. Envíelos a: Comisario de Patentes, PO BOX 1450, Alexandria VA 22313-1450.

Declaración de la Ley de Confidencialidad

La Ley de Confidencialidad de 1974 (P.L. 93-579) requiere que se le proporcione a usted cierta información con respecto a su presentación del formulario adjunto en relación con una solicitud de patente o patente. Por lo tanto, de conformidad con los requisitos de la Ley, sírvase tomar conocimiento de: (1) que la norma jurídica general que rige la recolección de esta información es el Código de los Estados Unidos, Título 35, § 2 (b)(2) (35 U.S.C. 2(b)(2)); (2) que es voluntario proporcionar la información solicitada; y (3) que el motivo principal para el que la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos utilizará la información es procesar y/o examinar su presentación relacionada con una solicitud de patente o patente. Si no proporciona la información requerida, es posible que la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos no pueda procesar y/o examinar su presentación, lo que puede causar la terminación de las actuaciones o el abandono de la solicitud o la caducidad de la patente.

La información provista por usted en este formulario estará sujeta a los siguientes usos normales:

1. La información de este formulario será tratada como confidencial en la medida que lo permita la Ley de Libertad de Información (5 U.S.C. 552) y la Ley de Confidencialidad (5 U.S.C. 552a). Se pueden divulgar registros de este sistema de registros al Departamento de Justicia para determinar si la divulgación de éstos es requerida por la Ley de Libertad de Información.

2. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros durante la presentación de pruebas ante un tribunal, juez inferior o tribunal administrativo, e incluso al abogado de la parte contraria durante negociaciones de arreglos extrajudiciales.

3. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros a un Miembro del Congreso que presente un pedido que ataña a una persona, a quien corresponde el registro, cuando dicha persona haya solicitado la ayuda del Miembro del Congreso con respecto al contenido del registro.

4. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros a un contratista del Organismo que necesite la información para ejecutar un contrato. Las personas que reciban la información deberán cumplir con los requisitos de la Ley de Confidencialidad de 1974, con sus enmiendas, de conformidad con 5 U.S.C. 552a(m).

5. Se puede divulgar un registro de este sistema de registros relacionado con una solicitud internacional presentada de conformidad con el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes, como un uso normal de la información, a la Oficina Internacional de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, de conformidad con el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes.

6. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros a otro organismo federal para los fines de una revisión de Seguridad Nacional (35 U.S.C. 181) y para una revisión de conformidad con la Ley de Energía Atómica (42 U.S.C. 218(c)).

7. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros al Administrador de Servicios Generales, o a la persona que éste designe, durante una inspección de registros llevada a cabo por la GSA como parte de la responsabilidad de ese organismo de recomendar mejoras en las prácticas y programas de administración de registros, de conformidad con 44 U.S.C. 2904 y 2906. Dicha divulgación se realizará de acuerdo con los

reglamentos de la GSA que rigen la inspección de registros para este fin, y con toda otra directiva pertinente (*es decir*, de la GSA o del Departamento de Comercio). Dicha divulgación no deberá utilizarse para hacer determinaciones acerca de individuos.

8. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros al público ya sea después de la publicación de la solicitud de conformidad con 35 U.S.C. 122(b) o el otorgamiento de una patente de conformidad con 35 U.S.C. 151. Además, se puede divulgar un registro, sujeto a las limitaciones de la regla 37 CFR 1.14, como un uso normal, al público si el registro fue presentado en una solicitud que fue abandonada o con respecto a la cual se dio por finalizado el procedimiento cuando se hace referencia a dicha solicitud en una solicitud publicada, una solicitud abierta a la inspección del público o una patente otorgada.

9. Se puede divulgar, como un uso normal de la información, un registro de este sistema de registros a un organismo federal, estatal o local de aplicación de la ley, si la USPTO toma conocimiento de una violación o violación potencial de una ley o reglamento.

Copia Provista por la USPTO de la Base de Datos de Imágenes IFW en 24-03-2014 (Esta referencia aparece al pie de cada una de las páginas)