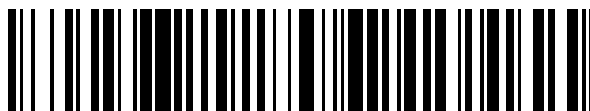


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 883**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

C21D 8/10 (2006.01)

C22C 38/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2004 E 04822568 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1840237**

54 Título: **Tubo de acero inoxidable martensítico para pozo petrolífero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMAYA, HISASHI;
KONDO, KUNIO y
UEDA, MASAKATSU**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 410 883 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tubo de acero inoxidable martensítico para pozo petrolífero

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un artículo tubular de acero inoxidable martensítico para campos petrolíferos y, más específicamente, a un artículo tubular de acero inoxidable martensítico para campos petrolíferos para su uso en un entorno húmedo con gas dióxido de carbono.

Antecedentes de la técnica

10 El petróleo y el gas natural producidos en los pozos petrolíferos y en los pozos de gas contienen gas corrosivo, tal como gas dióxido de carbono y gas sulfuro de hidrógeno. En un entorno húmedo con gas dióxido de carbono semejante, se usan tubos de acero inoxidable martensítico, que tienen una alta resistencia a la corrosión, como artículos tubulares para campos petrolíferos. Más específicamente, se usan ampliamente tubos de acero inoxidable 13Cr, típicamente, tubos de acero API13Cr. El tubo de acero inoxidable 13Cr es resistente a la corrosión por gas dióxido de carbono, ya que contiene aproximadamente el 13% de Cr y tiene estructura martensítica, ya que contiene aproximadamente el 0,2% de C.

15 En años recientes, se han explorado y desarrollado pozos petrolíferos y de gas más profundos. Un artículo tubular para campos petrolíferos (en adelante, denominado simplemente como OCTG, "Oil Country Tubular Good") para su uso en un pozo profundo en un entorno húmedo de dióxido de carbono debe tener una alta resistencia igual a 655 MPa o superior y alta rigidez. En un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a altas temperaturas en el intervalo de 80°C a 150°C, existe una preocupación de que pueda generarse una fisura por corrosión bajo tensión de tipo corrosión de trayectoria activa (en adelante, denominada simplemente "SCC") y, por lo tanto, se requiere una alta resistencia a SCC.

20 Se encuentran las desventajas siguientes cuando se usa un tubo de acero inoxidable 13Cr en un pozo profundo en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a alta temperatura.

(1) Debido a su alto contenido de C, no puede obtenerse la rigidez necesaria si la resistencia se eleva a 655 MPa o superior.

25 (2) El tubo de acero inoxidable 13Cr es sometido a enfriamiento por inmersión y templado en el procedimiento de fabricación, y se forman carburos de Cr 50 en la estructura después del templado, tal como se muestra en la Fig. 1. Se forma una región 60 con menor cantidad de Cr como una región de bajo contenido de Cr en la periferia del carburo de Cr 50 o en un límite de grano. La región 60 con menor cantidad de Cr aumenta la susceptibilidad a SCC. Por lo tanto, el tubo de acero inoxidable 13Cr, que tiene la región 60 con menor cantidad de Cr, no tiene la resistencia a SCC necesaria para su uso en un pozo profundo en un entorno húmedo de dióxido de carbono a alta temperatura.

35 Esta es la razón por la que se ha desarrollado el súper tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr usable en un pozo profundo en un entorno húmedo de dióxido de carbono a alta temperatura. El súper tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr tiene una mayor resistencia a SCC que la resistencia del tubo de acero inoxidable 13Cr debido a una película pasiva sobre la superficie formada por la adición de un elemento de aleación, tal como Mo y Cu, y su contenido de C ajustado al 0,1% o menos. Esto se debe a que casi ningún carburo de Cr se precipita en la estructura después del templado por el bajo contenido de C, tal como se muestra en la Fig. 2, siempre que la condición de templado esté ajustada correctamente.

40 Debido a que una gran cantidad de Ni, como un elemento formador de austenita, está contenida en lugar de C, que es también un elemento formador de austenita, la estructura martensítica puede ser mantenida, incluso si el contenido de C es bajo. Por lo tanto, el súper tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr tiene alta resistencia y rigidez, necesarias para su uso en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a alta temperatura.

45 El tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr convencional es sometido a enfriamiento por inmersión y templado con el fin de obtener la resistencia deseada, pero se ha desarrollado un tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr producido sin el templado después del laminado (en adelante, denominado "tubo de acero inoxidable martensítico no templado") para reducir el coste de fabricación. El tubo de acero inoxidable martensítico no templado se describe en JP 2003-183781 A, JP 2003-193203 A y JP 2003-129190 A (US 200 3021 7789). Según estas publicaciones, se pueden conseguir la resistencia y rigidez deseadas, incluso si se omite el templado.

50 Sin embargo, los presentes inventores han encontrado, mediante la realización de exámenes, que el tubo de acero inoxidable martensítico no templado tiene una resistencia a SCC menor que la del súper tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr convencional. Tal como se muestra en la Fig. 3, no se produce una región con menor cantidad de Cr

en la parte interior a una región tan profunda como aproximadamente 100 µm de la superficie del tubo de acero inoxidable martensítico no templado, pero se genera una región 60 con una menor cantidad de Cr en una región desde la superficie hasta una profundidad de aproximadamente de 100 µm.

5 La región 60 con menor cantidad de Cr bajo la superficie se forma después del conformado en caliente. Más específicamente, la región 60 con menor cantidad de Cr se forma cuando se forman cascarillas de laminación después del laminado y el Cr bajo la superficie es absorbido en las cascarillas de laminación, o se forma un carburo de Cr 50 bajo la superficie debido al grafito usado como lubricante para el laminado, de manera que se forma la región 60 con menor cantidad de Cr alrededor del carburo de Cr 50. El súper tubo de acero inoxidable martensítico 13Cr convencional es sometido a templado después del laminado y, por lo tanto, dicha una región 60 con menor cantidad de Cr bajo la superficie es eliminada durante el procedimiento de templado, pero el tubo de acero inoxidable martensítico no templado es producido sin ser sometido a templado y, por lo tanto, deberían quedar muchas regiones 60 con menor cantidad de Cr no eliminadas bajo la superficie.

15 El tubo templado de acero inoxidable martensítico no templado descrito por JP 2003-193204 A (WO-03/033754 A) tiene alta resistencia a SCC. Sin embargo, en los ensayos para la evaluación de la resistencia a SCC en la divulgación, se usó una pieza de ensayo lisa, es decir, una pieza de ensayo que tiene una superficie pulida. Más específicamente, la resistencia a SCC no se evaluó usando una pieza de ensayo que incluía una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie. Los presentes inventores realizaron ensayos de SCC usando piezas de ensayo que incluían una región con una menor cantidad de Cr bajo la superficie según la condición descrita y encontraron que la resistencia a SCC de las piezas de ensayo que incluían una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie era inferior a la de la pieza de ensayo lisa.

20 Por lo tanto, si el tubo de acero inoxidable martensítico no templado, que incluye muchas regiones con menor cantidad de Cr bajo la superficie, se usa en un pozo profundo en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a alta temperatura, podría generarse SCC.

25 Como un procedimiento para eliminar dichas regiones con menor cantidad de Cr bajo la superficie, puede realizarse un granallado y/o decapado. Sin embargo, estos tipos de procesamiento aumentan el coste de fabricación. Incluso después de estos tipos de procesamiento, todavía hay una posibilidad de que puedan permanecer regiones con menor cantidad de Cr no eliminadas bajo la superficie, dependiendo de la condición de procesamiento.

Divulgación de la invención

30 Un objeto de la presente invención, tal como se divulga en la reivindicación 1, es proporcionar un OCTG de acero inoxidable martensítico que tenga una alta resistencia a SCC a pesar de la presencia de una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie.

Los presentes inventores han encontrado que si no se forma una película pasiva, el contenido de Ni no es superior al 0,5% en masa y el contenido de Mn es del 1,5% al 5% en masa, se obtiene una alta resistencia a SCC a pesar de la presencia de una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie. A continuación, se describirán los requisitos.

35 (1) No se forma una película pasiva.

Los presentes inventores consideraron que, en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono, podría restringirse la SCC corroyendo, de manera uniforme, toda la superficie a una velocidad de corrosión baja y sin formar una película pasiva en lugar de restringir la SCC mediante una película pasiva formada sobre la superficie del acero. Cuando se forma una película pasiva, una parte de la película pasiva podría ser destruida por causas externas, tales como el impacto de un cable y granos de arena, iones de cloruro, etc., incluso si se añade Mo o Cu para reforzar la película pasiva. Tal como se muestra en la Fig. 4, si se destruye una parte de la película 2 pasiva del acero 1 inoxidable martensítico, la superficie 3 eliminada de la película 2 pasiva sirve como un ánodo, y la película 2 pasiva sirve como un cátodo. Como resultado, la corriente corrosiva se concentra en la superficie 3 y es más probable que se genere una corrosión local. Más específicamente, aumenta la susceptibilidad a SCC. Si no se forma la película 2 pasiva, puede prevenirse la concentración de la corriente corrosiva y, por lo tanto, puede restringirse la corrosión local. En un entorno húmedo de gas dióxido de carbono, si el límite superior para el contenido de Cr es del 13% en masa, y el contenido de Mo y el contenido de Cu son, cada uno, no superiores al 2% en masa, no se forma la película 2 pasiva.

(2) El contenido de Ni no es superior al 0,5% en masa.

50 Incluso sin una película pasiva, si se forman una región con gran cantidad de disolución y una región con pequeña cantidad de disolución en la superficie del acero desde un punto de vista microscópico, la superficie podría ser corroída de manera no homogénea. Si la corrosión no homogénea avanza, podría generarse una SCC en el límite entre la región de gran cantidad de disolución y la región de pequeña cantidad de disolución.

Por lo tanto, los presentes inventores sumergieron una pluralidad de piezas de acero inoxidable martensítico, que tenían regiones con menor cantidad de Cr, en una solución acuosa de cloruro (NaCl) en una concentración saturada, y examinaron las mismas para la relación entre los iones de metal eluidos desde el acero y la cantidad de disolución de la superficie del acero. Se usaron múltiples tipos de acero inoxidable martensítico, cuyo contenido de Cr era del 9% al 13% y cuyo contenido de Mo y de Cu no eran superiores al 2% sin película pasiva. El contenido de Ni se cambió entre los diferentes tipos de acero.

Como resultado del examen, los presentes inventores han encontrado recientemente que si no se forma una película pasiva y el contenido de Ni no es superior al 0,5% en masa, se puede prevenir la generación de SCC si existe una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie.

Con referencia a la Fig. 5, la superficie del acero inoxidable martensítico sin película pasiva se corroe de manera uniforme. En el momento, los iones de Fe y los iones Cr eluidos desde la superficie del acero reducen el pH de la solución. Por lo tanto, se reduce el pH de la solución en las regiones 10 y 11 de la superficie donde se eluyen los iones de Fe y los iones de Cr.

Mientras, los iones Ni eluidos desde la superficie evitan que el pH de la solución se reduzca. Por lo tanto, el pH de la solución en las zonas 12 y 13 de la superficie, donde se eluyen los iones de Ni es más alto que el pH de la solución en las regiones 10 y 11 de la superficie. Por lo tanto, tal como se muestra en la Fig. 6, la cantidad de disolución de las regiones 12 y 13 de la superficie es pequeña y la cantidad de disolución de las regiones 10 y 11 de la superficie es grande. Como resultado, la corrosión avanza en las regiones 10 y 11 de la superficie, y la superficie se corroe de manera no homogénea. Si la corrosión prosigue de manera no homogénea desde un punto de vista microscópico, es más probable que se genere SCC en el límite entre la región de gran cantidad de disolución y la región de pequeña cantidad de disolución, tal como en la región 15.

En el acero inoxidable martensítico sin película pasiva, descrito anteriormente, se produce una corrosión no homogénea debido a Ni y a la generación de SCC. En resumen, la susceptibilidad a SCC depende más del contenido de Ni que de la región con menor cantidad de Cr. Por lo tanto, si se reduce el contenido de Ni, se puede prevenir la corrosión local a pesar de la presencia de regiones con menor cantidad de Cr bajo la superficie, y se puede prevenir la generación de SCC.

(3) El contenido de Mn es del 1,5% al 5,0% en masa.

Debido a que Ni puede causar SCC, preferentemente, se reduce su contenido. Sin embargo, si se reduce el contenido de Ni como un elemento formador de austenita, se forma martensita, así como ferrita δ . La ferrita δ no sólo reduce la resistencia y la rigidez del acero, sino que también puede generar una SCC originada a partir de la interfaz entre la martensita y la ferrita. Por lo tanto, en lugar de reducir el contenido de Ni, puede aumentarse el contenido de Mn, también como un elemento formador de austenita, para prevenir la formación de ferrita δ , de manera que pueda prevenirse la SCC originada a partir de la interfaz.

En consideración a lo anterior, los presentes inventores completaron la siguiente invención.

Un OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención contiene, en masa, del 0,005% al 0,1% de C, del 0,05% al 1% de Si, del 1,5% al 5% de Mn, como máximo el 0,05% de P, como máximo el 0,01% de S, del 9% al 13% de Cr, como máximo el 0,5% de Ni, como máximo el 2% de Mo, como máximo el 2% de Cu, del 0,001% al 0,1% de Al, y del 0,001% al 0,1% de N, siendo el resto Fe e impurezas, y el tubo tiene una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie.

En este caso, la región con menor cantidad de Cr bajo la superficie es una parte que tiene una concentración de Cr del 8,5% o menos en masa en el acero y dichas regiones están dispersadas, por ejemplo, en una región desde la superficie hasta una profundidad de menos de 100 μm hacia el interior del acero. La región con menor cantidad de Cr está formada, por ejemplo en la periferia de un carburo de Cr o en un límite de grano. La región con menor cantidad de Cr se especifica, por ejemplo, mediante el procedimiento siguiente. Una muestra de película delgada es producida a partir de una parte arbitraria en una región desde la superficie hasta una profundidad de menos de 100 μm en el interior del OCTG de acero inoxidable martensítico. La muestra de película delgada es producida, por ejemplo, por un equipo de procesamiento de haz concentrado de iones (FIB). El material de la muestra de película delgada es observado usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y la concentración de Cr de la región observada es analizada por un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (EDS) montado en el TEM, de manera que puede determinarse la presencia de una región de Cr.

El OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención no tiene una película pasiva formada sobre la superficie en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a alta temperatura. El contenido de Ni que puede causar la formación de un cátodo es limitado. Por lo tanto, tal como se muestra en la Fig. 7, en el OCTG de acero inoxidable

5 martensítico según la invención, puede prevenirse la generación de corrosión local en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono a alta temperatura a pesar de la presencia de una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie, la superficie total es corroída de manera homogénea, a baja velocidad. El contenido de Mn, un elemento formador de austenita al igual que Ni, se incrementa, de manera que la estructura puede hacerse martensítica, y puede restringirse la generación de ferrita δ . Por lo tanto, puede prevenirse una SCC originada a partir de la interfaz. Por consiguiente, un OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención tiene una elevada resistencia a SCC.

El OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención contiene además preferentemente al menos uno de entre del 0,005% al 0,5% de Ti, del 0,005% al 0,5% de V, del 0,005% al 0,5% de Nb, del 0,005% al 0,5% de Zr.

10 En este caso, cada uno de estos elementos se combina con C en el acero para formar un carburo fino. Por lo tanto, se mejora la rigidez del acero. Obsérvese que la adición de estos elementos no afecta a la resistencia a SCC.

El OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención contiene además preferentemente al menos uno de entre del 0,0002% al 0,005% de B, del 0,0003% al 0,005% de Ca, del 0,003% al 0,005% de Mg, y del 0,0003% al 0,005% de un elemento tierra rara.

15 En este caso, cada uno de estos elementos añadidos mejora la trabajabilidad en caliente del acero. Obsérvese que estos elementos no afectan a la resistencia a SCC.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra el concepto de la estructura de acero inoxidable 13Cr;

La Fig. 2 es una vista esquemática que muestra el concepto de la estructura de súper acero inoxidable martensítico 13Cr;

20 La Fig. 3 es una vista esquemática que muestra el concepto de la estructura de acero inoxidable martensítico sin templado;

La Fig. 4 es una vista esquemática usada para ilustrar el concepto de cómo se genera una SCC en un acero inoxidable martensítico que tiene una película pasiva formada sobre el mismo;

La Fig. 5 es una vista que muestra el concepto de cómo es corroído un acero que contiene Ni y Cr en una etapa inicial;

25 La Fig. 6 es una vista que muestra el concepto de cómo es corroído un acero que contiene Ni y Cr; y

La Fig. 7 es una vista que muestra el concepto de cómo es corroído un OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Ahora, se describirá en detalle una realización de la invención.

30 1. Composición química

El tubo de acero inoxidable martensítico según la realización de la invención tiene la composición siguiente. En adelante, en la presente memoria, "%" en relación con los elementos significa "% en masa".

C: del 0,005% al 0,1%

35 El carbono contribuye a la mejora en la resistencia del acero. Por otra parte, si el contenido de C es excesivo, un carburo de Cr se precipita excesivamente y se origina una SCC desde el carburo de Cr. Por lo tanto, el contenido de C está en el intervalo del 0,005% al 0,1%, preferentemente, del 0,01% al 0,07%, más preferentemente, del 0,01% al 0,05%.

Si: del 0,05% al 1%

40 El silicio se aplica eficazmente para desoxidar el acero. Por otra parte, el Si es un elemento formador de ferrita y, por lo tanto, un contenido excesivo de Si provoca la generación de ferrita δ , que reduce la rigidez del acero. Por lo tanto, el contenido de Si es del 0,05% al 1%.

Mn: del 1,5% al 5%

El manganeso es un elemento formador de austenita y contribuye a la formación de una estructura martensítica. El contenido de Ni, que es también un elemento formador de austenita, se reduce según la invención y, por lo tanto, el

ES 2 410 883 T3

contenido de Mn se aumenta preferentemente con el fin de hacer la estructura de acero martensítica y obtener una mayor resistencia y rigidez.

Además, Mn contribuye a una mejora en la resistencia a SCC. El manganeso puede restringir la formación de ferrita δ y puede prevenir la generación de una SCC desde la interfaz entre ferrita δ y martensita.

- 5 Por otra parte, un contenido excesivo de Mn disminuye la rigidez. Por lo tanto, el contenido de Mn es del 1,5% al 5%, preferentemente, del 1,7% al 5%, más preferentemente, del 2,0% al 5%.

P: el 0,05% o inferior

- 10 El fósforo es una impureza. El fósforo, que es un elemento formador de ferrita, produce ferrita δ y disminuye la rigidez del acero. Por lo tanto, preferentemente, el contenido de P es lo más bajo posible. El contenido de P es del 0,05% o inferior, preferentemente, del 0,02% o inferior.

S: el 0,01% o inferior

El azufre es una impureza. El azufre, que es un elemento formador de ferrita, produce ferrita δ en el acero y disminuye la trabajabilidad en caliente del acero. Por lo tanto, preferentemente, el contenido de S es lo más bajo posible. El contenido de S es del 0,01% o inferior, preferentemente, del 0,005% o inferior.

- 15 Cr: del 9% al 13%

- 20 El cromo contribuye a la mejora en la resistencia a la corrosión en un entorno húmedo de gas dióxido de carbono. El cromo puede ralentizar también la velocidad de corrosión cuando se corroe la superficie global del acero. Por otro lado, Cr es un elemento formador de ferrita y un contenido excesivo de Cr provoca la generación de ferrita δ , lo que disminuye la trabajabilidad en caliente y la rigidez. El exceso de Cr causa también la formación de una película pasiva. Por lo tanto, el contenido de Cr es del 9% al 13%.

Ni: el 0,5% o inferior

- 25 El níquel es una impureza según la invención. Tal como se ha descrito anteriormente, los iones Ni restringen que el pH de la solución se reduzca y, por lo tanto, reducen la resistencia a SCC. Por lo tanto, en el tubo de acero inoxidable martensítico según la realización, el contenido de Ni es preferentemente tan bajo como sea posible. Por lo tanto, el contenido de Ni es del 0,5% o inferior, preferentemente, del 0,25% o inferior, más preferentemente, del 0,1% o inferior.

Mo: el 2% o inferior

Cu: el 2% o inferior

- 30 El OCTG de acero inoxidable martensítico según la invención no tiene película pasiva formada y la superficie global se corroe a baja velocidad de corrosión. El molibdeno y el cobre sirven para estabilizar y mejorar una película pasiva y, por lo tanto, preferentemente, los contenidos de Mo y Cu son tan bajos como sea posible. Por lo tanto, los contenidos de Mo y Cu son del 2% o inferior. Preferiblemente, el contenido de Mo es del 1% o inferior y el contenido de Cu es del 1% o inferior.

Al: del 0,001% al 0,1%

- 35 El aluminio es aplicable, de manera efectiva, como un agente desoxidante. Por otro lado, un contenido excesivo de Al aumenta las inclusiones no metálicas en el acero, lo que reduce la rigidez y la resistencia a la corrosión del acero. Por lo tanto, el contenido de Al es del 0,001% al 0,1%.

N: del 0,001% al 0,1%

- 40 El nitrógeno es un elemento formador de austenita y restringe la generación de ferrita δ , convirtiendo, de esta manera, la estructura del acero en martensítica. Por otro lado, demasiado N aumenta excesivamente la resistencia y disminuye la rigidez. Por lo tanto, el contenido de N es del 0,001% al 0,1%, preferentemente, del 0,01% al 0,08%.

Obsérvese que el resto consiste en Fe e impurezas.

El tubo de acero inoxidable martensítico según la realización contiene además al menos uno de entre Ti, V, Nb y Zr, si es necesario. Ahora, se proporcionará una descripción acerca de estos elementos.

Ti: del 0,005% al 0,5%

- 45 V: del 0,005% al 0,5%

Nb: del 0,005% al 0,5%

Zr: del 0,005% al 0,5%

5 Cada uno de estos elementos se acopla con C para producir un carburo fino y mejora la rigidez del acero. Los elementos restringen también la generación de un carburo de Cr y, por lo tanto, se previene que la reducción de la cantidad de solución sólida de Cr. Si el contenido de cada uno de estos elementos se ajusta en el intervalo del 0,005% al 0,5%, estas ventajas pueden ser proporcionadas con eficacia. Obsérvese que una adición excesiva de estos elementos aumenta la cantidad de carburos generada, lo que reduce la rigidez del acero.

El OCTG de acero inoxidable martensítico según la realización incluye además al menos uno de entre B, Ca, Mg y REM, si es necesario. Ahora, se proporcionará una descripción de estos elementos.

10 B: del 0,0002% al 0,005%

Ca: del 0,0003% al 0,005%

Mg: del 0,0003% al 0,005%

REM: del 0,0003% al 0,005%

15 Obsérvese que estos elementos contribuyen a la mejora en la trabajabilidad en caliente del acero. Si los contenidos de los elementos se ajustan en los intervalos descritos anteriormente, la ventaja puede ser proporcionada de manera efectiva. Obsérvese que los contenidos excesivos de estos elementos reducen la rigidez del acero y disminuyen la resistencia a la corrosión en un entorno corrosivo. Por lo tanto, preferentemente, todos los contenidos de estos elementos están en el intervalo del 0,0005% al 0,003%, más preferentemente, del 0,0005% al 0,002%.

2. Procedimiento de fabricación

20 El acero fundido, que tiene la composición química descrita anteriormente, se produce mediante fusión en alto horno o en horno eléctrico. El acero fundido producido se somete a un procedimiento de desgasificación. El procedimiento de desgasificación puede llevarse a cabo mediante AOD (Decarburación Argon-Oxígeno) o VOD (decarburación por oxígeno en vacío). Como alternativa, se pueden combinar AOD y VOD.

25 El acero fundido desgasificado se forma en un material de colada continua mediante un procedimiento de colada continua. El material de colada continua es, por ejemplo, una losa, bloque o tocho. Como alternativa, el acero fundido puede fabricarse en lingotes mediante un procedimiento de moldeo de lingotes.

El planchón, bloque o lingote se forma en tochos por medio de un conformado en caliente. En el momento, los tochos se pueden formar mediante laminación en caliente o mediante forjado en caliente.

30 Los tochos producidos por colada continua o conformado en caliente son sometidos a un conformado en caliente adicional y se forman en tubos de acero inoxidable martensítico para pozos petrolíferos. Se emplea el procedimiento de Mannesmann como el procedimiento de conformado en caliente. Por ejemplo, pueden realizarse el procedimiento con laminador de mandril de Mannesmann, el procedimiento con laminador punzonador de Mannesmann, procedimiento laminador peregrino de Mannesmann, procedimiento de laminación Assel Mannesmann o similares. Como alternativa, se puede emplear el procedimiento de extrusión en caliente Ugine-Sejournet como el conformado en caliente, mientras que puede emplearse un procedimiento de fabricación de tubos de forja, tal como el procedimiento de Ehrhardt.

35 Preferiblemente, la temperatura de calentamiento durante el conformado en caliente es de 1.100°C a 1.300°C. Esto es debido a que si la temperatura de calentamiento es demasiado baja, dificulta el conformado en caliente. Si la temperatura es demasiado alta, se genera ferrita δ , que degrada las propiedades mecánicas o la resistencia a la corrosión. Preferiblemente, la temperatura de acabado para el material durante el conformado en caliente es de 800°C a 1.150°C.

40

El tubo de acero después del conformado en caliente se enfría a temperatura ambiente. El tubo puede ser enfriado por aire o por agua.

45 El tubo de acero después de la refrigeración no es sometido a un procedimiento de templado. Obsérvese que después de ser enfriado a temperatura ambiente después de la laminación en caliente, el tubo de acero puede ser sometido a tratamiento térmico en solución. Más específicamente, después de ser enfriado a temperatura ambiente, el tubo de acero se calienta a entre 800°C y 1100°C, se calienta durante un período prescrito y, a continuación, se enfría. Preferiblemente, el periodo de calentamiento es de 3 a 30 minutos, aunque no está limitado al intervalo específico. Obsérvese que después del tratamiento térmico en solución, no se realiza el procedimiento de templado.

Se forma una región con menor cantidad de Cr bajo la superficie del OCTG de acero inoxidable martensítico producido

mediante las etapas descritas anteriormente, y se forma una cascarilla de laminación sobre la superficie. La cascarilla de laminación se puede eliminar mediante granallado o similar.

Ejemplo 1

5 Se produjeron y examinaron materiales de muestra que tenían las composiciones químicas indicadas en la Tabla 1 para su resistencia, rigidez y resistencia a SCC.

Tabla 1

| Materiales de muestra | Composiciones químicas (el resto es Fe e impurezas, unidad: % en masa) | | | | | | | | | | | | | | | | Condiciones | | | | | | |
|-----------------------|--|-------|------|-----|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-----|-------|------|------|------|-------------|--------|--------|--------|-------|---------------------------------|------------------------------|
| | Nº | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Al | N | Mo | Cu | Ti | V | Nb | Zr | | B | Ca | Mg | REM | | |
| Acero de la invención | 1 | 0,011 | 0,1 | 2,1 | 0,012 | 0,001 | 9,2 | 0,08 | 0,015 | 0,066 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento | |
| | 2 | 0,011 | 0,1 | 2,1 | 0,012 | 0,001 | 9,2 | 0,08 | 0,015 | 0,066 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | tratamiento térmico en solución | |
| | 4 | 0,07 | 0,8 | 3,6 | 0,018 | 0,004 | 12,5 | 0,48 | 0,07 | 0,08 | 0,5 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento | |
| | 4 | 0,03 | 0,2 | 4,9 | 0,011 | 0,001 | 10,3 | 0,13 | 0,018 | 0,07 | 1,3 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento | |
| | 5 | 0,04 | 0,15 | 2,9 | 0,015 | 0,001 | 11,1 | 0,15 | 0,028 | 0,029 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento | |
| | 6 | 0,08 | 0,7 | 3,2 | 0,013 | 0,001 | 12,9 | 0,07 | 0,044 | 0,05 | 1,8 | 0 | 0,015 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 7 | 0,05 | 0,4 | 2,5 | 0,032 | 0,001 | 10,9 | 0,11 | 0,024 | 0,07 | 0,7 | 0,8 | 0,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 8 | 0,01 | 0,15 | 1,7 | 0,011 | 0,002 | 9,8 | 0,38 | 0,022 | 0,08 | 0 | 1,6 | 0,02 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 9 | 0,05 | 0,28 | 2,4 | 0,015 | 0,001 | 10,9 | 0,24 | 0,015 | 0,06 | 0,2 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,002 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 10 | 0,01 | 0,12 | 3,8 | 0,012 | 0,001 | 11,8 | 0,44 | 0,03 | 0,05 | 0,1 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0019 | 0,003 | 0,001 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 11 | 0,03 | 0,19 | 2,6 | 0,018 | 0,001 | 11,5 | 0,22 | 0,025 | 0,05 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,01 | 0,2 | 0 | 0 | 0,0018 | 0,0007 | 0,002 | 0,002 | laminado sin posttratamiento |

(Cont.)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|------------------------------|
| Acero comp. | 12 | *0,15 | 0,15 | *0,31 | 0,012 | 0,001 | 11,8 | 0,30 | 0,022 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 13 | 0,07 | 0,18 | *0,9 | 0,011 | 0,001 | 12,3 | 0,37 | 0,025 | 0,07 | *2,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 14 | 0,04 | 0,11 | 3,2 | 0,015 | 0,001 | 12,2 | *0,6 | 0,018 | 0,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |
| | 15 | 0,03 | 0,18 | 3,9 | 0,013 | 0,001 | 12,8 | *1,2 | 0,012 | *0,15 | 0,9 | *2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | laminado sin posttratamiento |

* Fuera del intervalo de la invención

Se fundió acero que tenía las composiciones químicas proporcionadas en la Tabla 1. Tal como se muestra en la Tabla 1, las composiciones químicas de los materiales de muestra 1 a 11 estaban dentro del intervalo de las composiciones químicas según la invención. Los materiales de muestra 1 y 2 tienen la misma composición química. Mientras, en los materiales de muestra 12 a 15, el contenido de uno cualquiera de los elementos está fuera del intervalo de la invención.

5 El acero fundido a partir de los materiales de muestra 1 y 3 a 15 se moldeó en lingotes. Los lingotes producidos se calentaron durante dos horas a 1.250°C y, a continuación, se forjaron en tochos redondos usando una máquina de forjado. Los tochos redondos se calentaron a 1.250°C durante una hora, y los tochos redondos calentados se perforaron y alargaron mediante un procedimiento de laminado con mandril de Mannesmann, de manera que se formaron una pluralidad de tubos de acero sin costura (productos tubulares para campos petrolíferos). Después de ser
10 alargados, los tubos de acero sin costura se enfriaron por aire y se formaron en los materiales de muestra. Las cascarillas de laminación se fijaron a las superficies internas de los materiales de muestra refrigerados por aire.

El material 2 de muestra se formó de la siguiente manera. Un acero que tenía la composición química proporcionada en la Tabla 1 se fundió en acero fundido y, a continuación, se convirtió en tubos de acero sin costura mediante el mismo procedimiento que los realizados para los otros materiales de muestra. A continuación, los tubos de acero sin
15 costura se sometieron a un tratamiento térmico en solución. Más específicamente, los tubos de acero sin costura se calentaron a 1.050°C durante 10 minutos y, a continuación, los tubos de acero sin costura calentados se enfriaron rápidamente.

En cada uno de los materiales de muestra, a algunos de entre la pluralidad de tubos de acero sin costura producidos se les eliminó la cascarilla de laminación de las superficies internas mediante granallado. (En adelante, en la presente memoria, los tubos de acero sin costura se denominarán "acero decapado"). Los demás tubos de acero sin costura
20 tenían las cascarillas de laminación unidas a sus superficies interiores intactas. (En adelante, en la presente memoria, estas se denominarán como "acero con cascarilla de laminación"). En resumen, se prepararon dos tipos de tubos de acero sin costura a partir de cada uno de los materiales de muestra.

Se examinó la presencia/ausencia de una región con menor cantidad de Cr bajo las superficies interiores del acero con cascarilla de laminación y acero decapado. Más preferentemente, se produjo una muestra de película delgada a partir de una parte dentro de 100 µm desde la superficie interior del acero con cascarilla de laminación usando una máquina de haz concentrado de iones (FIB). La muestra de película delgada se observó usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM), y la concentración de Cr de la región observada se analizó con un haz que tenía un tamaño de 1,5 nm, emitido desde un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (EDS) montado en el TEM. Como resultado
25 de la observación de TEM, todos los tubos de acero sin costura tenían una región con menor cantidad de Cr bajo sus superficies interiores.

Usando los materiales de muestra producidos, se examinaron la resistencia y la resistencia a SCC de los materiales de muestra.

1. Ensayo de Resistencia

35 Con el fin de examinar los materiales de muestra para su resistencia, se produjo una pieza N° 4 de ensayo de tracción en base a JIS Z2201 a partir de cada uno de los materiales de muestra. Usando las piezas de ensayo de tracción con forma de varilla redonda, se llevaron a cabo ensayos de tracción basados en JIS Z2241 y se obtuvieron sus esfuerzos de fluencia (MPa).

2. Ensayo de resistencia a SCC

40 Se fabrica una muestra para flexión de barra de cuatro puntos, cada una a partir del acero con cascarilla de laminación y el acero decapado de cada uno de los materiales de muestra y las muestras se sometieron a ensayos de agrietamiento por corrosión bajo tensión en un entorno de gas dióxido de carbono a alta temperatura.

Cada una de las muestras tiene una longitud de 75 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 2 mm en la dirección longitudinal del tubo de acero sin costura, y una superficie de cada muestra (75 mm x 10 mm) sirvió como la superficie interior del tubo de acero. En resumen, se produjo una muestra que tiene una superficie con cascarilla (superficie con cascarilla de laminación) a partir del acero con cascarilla de laminación, y se produjo una muestra que tenía una superficie con cascarillas eliminadas mediante granallado (superficie decapada) a partir del acero decapado.
45

Las muestras se sometieron a ensayos de flexión de cuatro puntos. Más específicamente, se aplicó 100% de tensión real sobre cada muestra según el procedimiento ASTM G39. En el momento, la tensión de tracción se aplicó sobre la superficie con cascarilla de laminación y la superficie decapada. A continuación, las muestras se sumergieron en una solución acuosa de NaCl al 25% que tenía 30 bar de gas CO₂ saturado en la misma y se mantuvo a 100°C. El tiempo para el ensayo fue de 720 horas.
50

Después de los ensayos, una sección de cada una de las muestras se examinó visualmente para la

presencia/ausencia de grietas y mediante un microscopio óptico a un aumento de 100. Las composiciones químicas de las superficies se analizaron usando un dispositivo de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) con el fin de determinar la presencia o ausencia de una película pasiva sobre las superficies de los especímenes después de los ensayos, y los compuestos formados en las superficies fueron sometidos a análisis de rayos X.

5 3. Resultados del ensayo

Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 2. La unidad de la tensión de fluencia en la Tabla 2 es MPa. El símbolo "O" para la resistencia a la corrosión SCC indica que no se generaron grietas y el símbolo "X" indica que hubo generación de grietas.

Tabla 2

| Nº de material de muestra | Límite elástico(MPa) | Resistencia a SCC | |
|---------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------|
| | | Acero con cascarilla de laminación | Acero decapado |
| 1 | 862 | O | O |
| 2 | 883 | O | O |
| 3 | 952 | O | O |
| 4 | 917 | O | O |
| 5 | 814 | O | O |
| 6 | 896 | O | O |
| 7 | 876 | O | O |
| 8 | 834 | O | O |
| 9 | 883 | O | O |
| 10 | 827 | O | O |
| 11 | 862 | O | O |
| 12 | 1.020 | X | X |
| 13 | 917 | X | X |
| 14 | 896 | X | X |
| 15 | 958 | X | X |

10

Tal como puede observarse, cada uno de los materiales de muestra 1 al 11 tenía un límite elástico superior a 758 MPa y tenía tanta resistencia como un producto tubular para pozos petrolíferos, aunque se omitió el procedimiento de templado. Obsérvese que la muestra de material 2 sometida a un tratamiento térmico en solución tenía también alta resistencia.

15 Los materiales de muestra 1 a 11 se examinaron para su rigidez, y los materiales de muestra 6 a 8 que contenían al menos uno de entre Ti, V, Nb y Zr tenían una mayor rigidez que los materiales de muestra 1 a 5. Más específicamente, el $vTrs$ de los materiales de muestra 6 a 8 es superior al $vTrs$ de los otros materiales de muestra en 10°C o más.

20 Los materiales de muestra 1 a 11 después de la fabricación de los tubos se observaron visualmente para la presencia/ausencia de defectos y, como resultado, se encontró que los materiales de muestra 9 a 11, que contenían al menos uno de entre B, Ca, Mg y REM, tenían una mayor trabajabilidad que los materiales de muestra 1 a 8.

Además, el acero con cascarilla y el acero decapado de los materiales de muestra 1 a 11 no tenían grietas en los ensayos de resistencia a SCC y tenían una alta resistencia a SCC. Como resultado de los análisis de EDX y de rayos X después de los ensayos de SCC, no se generó una película pasiva en los materiales de muestra 1 a 11. Más específicamente, se encontraron materiales amorfos basados en Fe o basados en Cr, generados probablemente por

corrosión, en las superficies de los materiales de muestra 1 a 11 después de los ensayos de SCC.

5 Mientras, los materiales de muestra 12 a 15 tenían una SCC tanto en el acero con cascarilla como en el acero decapado. Más específicamente, la resistencia del material de muestra 12 aumentó mucho debido a su alto contenido de C y tenía una SCC que fue causada probablemente por la formación de ferrita δ por su bajo contenido de Mn. El material de muestra 13 tenía una SCC causada probablemente por una película pasiva inestable formada debido a su alto contenido de Mo. El material de muestra 14 tenía una SCC debido a su alto contenido de Ni. El material de muestra 15 tenía una SCC debido a sus altos contenidos de Ni, N y Cu.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto tubular de acero inoxidable martensítico para campos petrolíferos que comprende, en masa, del 0,005% al 0,1% de C, del 0,05% al 1% de Si, del 1,5% al 5% de Mn, como máximo el 0,05% de P, como máximo el 0,01% de S, del 9% al 13% de Cr, como máximo el 0,5% de Ni, como máximo el 2% de Mo, como máximo el 2% de Cu, del 0,001% al 0,1% de Al, y del 0,001% al 0,1% de N, que comprende además, opcionalmente, al menos uno de entre del 0,005% al 0,5% de Ti, del 0,005% al 0,5% de V, del 0,005% al 0,5% de Nb, del 0,005% al 0,5% de Zr, del 0,0002% al 0,005% de B, del 0,0003% al 0,005% de Ca, del 0,0003% al 0,005% de Mg y del 0,0003% al 0,005% de un elemento de tierra rara, siendo el resto Fe e impurezas, teniendo dicho producto tubular para campo petrolífero una región con una menor cantidad de Cr bajo la superficie, que es una parte que tiene un concentración de Cr del 8,5% o menor en masa en una región desde la superficie a una profundidad de menos de 100 μm hacia el interior del acero.
- 10 2. Producto tubular de acero inoxidable martensítico para campos petrolíferos según la reivindicación 1, que comprende al menos uno de entre del 0,005% al 0,5% de Ti, del 0,005% al 0,5% de V, del 0,005% al 0,5% de Nb y del 0,005% al 0,5% de Zr.
- 15 3. Producto tubular de acero inoxidable martensítico para campos petrolíferos según la reivindicación 1 ó 2, que comprende al menos uno de entre del 0,0002% al 0,005% de B, del 0,0003% al 0,005% de Ca, del 0,0003% al 0,005% de Mg y del 0,0003% al 0,005% de un elemento de tierras raras.

FIG.1

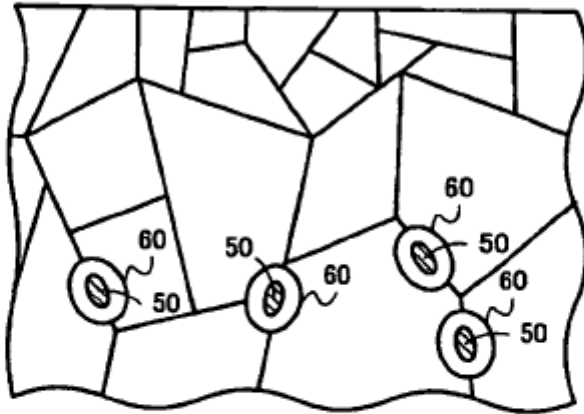


FIG.2

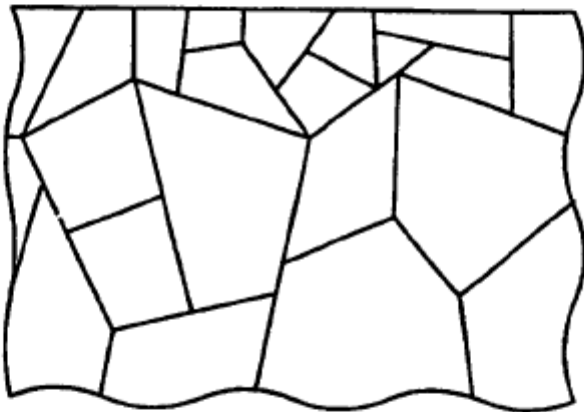


FIG.3

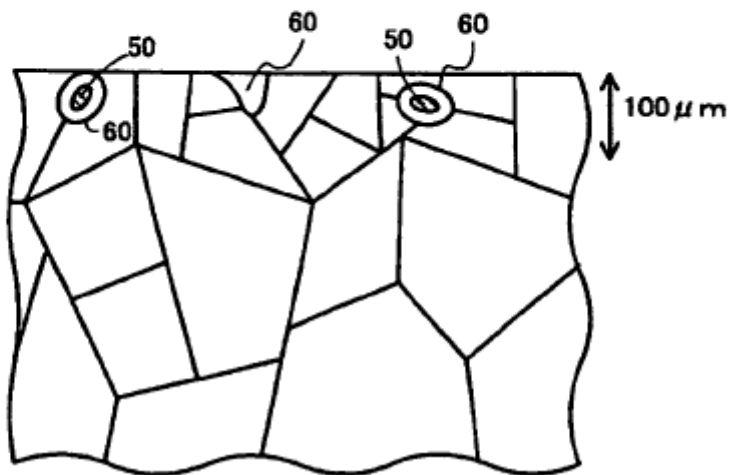


FIG.4

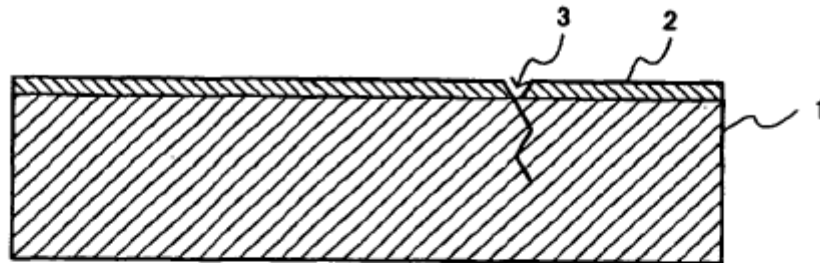


FIG.5

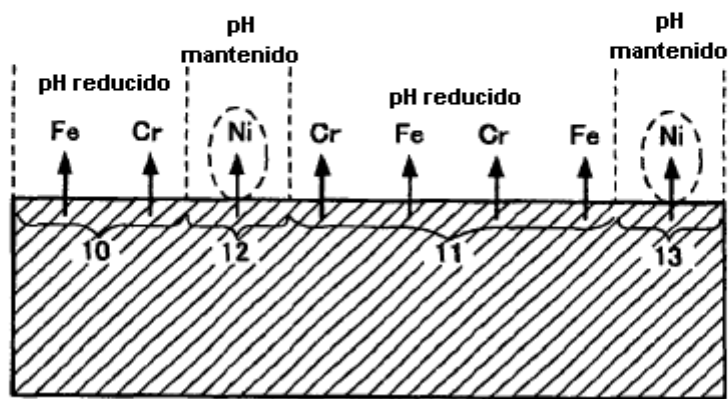


FIG.6

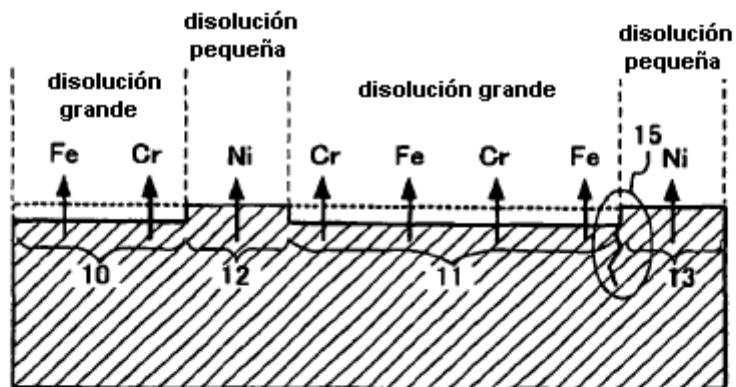


FIG.7

