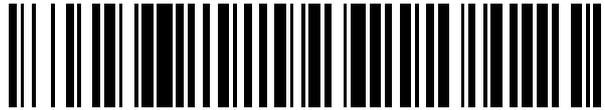


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 456**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)  
**C22C 30/02** (2006.01)  
**C22C 38/00** (2006.01)  
**C22C 38/42** (2006.01)  
**C22C 38/44** (2006.01)  
**C22C 38/48** (2006.01)  
**C22C 38/50** (2006.01)  
**C22F 1/10** (2006.01)  
**C22C 30/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2006 E 06836790 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1945826**

54 Título: **Aleación de alta resistencia resistente a la corrosión para aplicaciones de extracción de petróleo**

30 Prioridad:

**07.11.2005 US 268069**

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

**11.09.2013**

73 Titular/es:

**HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION (100.0%)  
3200 RIVERSIDE DRIVE  
HUNTINGTON, WV 25705, US**

72 Inventor/es:

**MANNAN, SARWAN K. y  
PUCKETT, BRETT CLARK**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 422 456 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

Aleación de alta resistencia resistente a la corrosión para aplicaciones de extracción de petróleo

### Antecedentes de la invención

#### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a aleaciones metálicas resistentes a la corrosión, más en particular, a aleaciones níquel-hierro-cromo que son particularmente útiles en pozos corrosivos de petróleo y gas y medios marinos, en los que la resistencia a la corrosión y un coste razonable son atributos deseados.

#### Descripción de la técnica relacionada

10 A medida que los pozos de petróleo y gas poco profundos se empobrecen, se necesitan materiales de alta resistencia y más resistentes a la corrosión para perforar a más profundidad, encontrando medios más corrosivos.

15 Las aplicaciones en la extracción de petróleo requieren ahora aleaciones de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica crecientes. Estas demandas crecientes se deben a factores tales como pozos profundos que implican temperaturas y presiones más altas; procedimientos de recuperación intensificados tales como inyección de vapor de agua o dióxido de carbono; tensiones en las tuberías incrementadas, en especial en plataformas marítimas; y constituyentes corrosivos de los pozos, incluidos sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), CO<sub>2</sub> y cloruros.

20 La selección de materiales es especialmente crítica para pozos de gases ácidos, los que contienen H<sub>2</sub>S. Los ambientes de pozos ácidos son muy tóxicos y extremadamente corrosivos para el acero al carbono y las tradicionales aleaciones para petróleo y gas. En medios ácidos, la corrosión se puede controlar usando inhibidores junto con tuberías de acero al carbono. Los inhibidores, sin embargo, implican un alto coste continuo y con frecuencia no son fiables a altas temperaturas. El añadir una tolerancia a las tuberías por la corrosión aumenta el peso y reduce las dimensiones interiores de los tubos. En muchos casos, la alternativa preferida en términos de economía del ciclo de vida y seguridad es el uso de una aleación resistente a la corrosión para la tubería y otros componentes del pozo. Estas aleaciones resistentes a la corrosión eliminan los inhibidores, rebajan el peso, mejoran la seguridad, eliminan o minimizan costes de trabajo y reducen tiempo muerto.

25 Los aceros inoxidable martensíticos, tales como las aleaciones con 13% de cromo, satisfacen los requerimientos de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica an aplicaciones de extracción de petróleo ligeramente corrosivas. Las aleaciones con 13% de cromo, sin embargo, carecen de la moderada resistencia a la corrosión y resistencia mecánica requeridas para pozos de gas ácido aunque sea a bajo nivel. Cayard y otros, en *Serviceability of 13Cr Tubulars in Oil and Gas Production Environments*, publican datos de corrosión bajo tensiones por sulfuro que indican que las aleaciones 13Cr tienen una resistencia a la corrosión insuficiente para pozos que operan en la región de transición entre ambientes de gas ácido y gas no ácido. Se pueden encontrar más antecedentes de la técnica en las patentes U.S. nº. 4.358.511, expedida a Smith, Jr. y otros, y nº. 5.945.067, expedida a Hibner y otros.

30 Si bien los pozos suavemente corrosivos son equipados con diversos aceros 13Cr, se necesitan aleaciones de base níquel para ambientes más corrosivos. Entre las aleaciones de base Ni más comúnmente usadas para extracción de petróleo están las aleaciones de base Ni altas en níquel tales como, por ejemplo, las aleaciones 718, 725, 825, 925, G-3, C-276, que proporcionan resistencia a la corrosión aumentada para ambientes de gas ácido. Estas aleaciones, sin embargo, o son demasiado caras o no poseen la necesaria combinación de alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión.

35 En el documento EP 0052941 se describe un material para cuatro pozos de profundidades intermedias.

40 La presente invención resuelve el problema encontrado en la técnica anterior al proporcionar una aleación con una resistencia a la corrosión excelente para actuar en ambientes de gas ácido, junto con excelentes propiedades mecánicas para el servicio en aplicaciones de pozos profundos de petróleo y gas. Además, la presente invención proporciona una aleación con alta resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica para uso en aplicaciones de pozos de petróleo a un coste razonable.

#### Sumario de la invención

50 En resumen, la presente invención está dirigida a una aleación Ni-Fe-Cr que contiene pequeñas cantidades de Mo y Cu y que tiene cantidades correlacionadas, controladas, de Nb, Ti, Al y C con el fin de obtener una microestructura única que proporciona un límite elástico mínimo de 827 MPa. En términos generales, la aleación tiene una relación de (Nb-7,75C)/(Al+Ti) en el intervalo de 0,5 a 9. En el cálculo precedente, el carbono porcentual en peso 7,75x corrige las diferencias del peso atómico entre el carbono (peso atómico 12,01) y el del Nb (peso atómico 92,91). De otra manera, el C porcentual en peso 7,75x extrae de la matriz ese porcentaje en peso de Nb y

no queda disponible para formar fases de endurecimiento por precipitación. Cuando se satisface el valor de la relación 0,5 a 9, la aleación tendrá una combinación de fase  $\gamma''$  (gamma doble prima) y  $\gamma'$  (gamma prima) como fases que imparten resistencia mecánica, con un mínimo de 1% en peso de fase  $\gamma''$  presente y un intervalo porcentual en peso de  $\gamma' + \gamma''$  de 10 a 30, preferiblemente en un intervalo porcentual en peso de 12-25 cuando la relación es de 0,5 a 8 y, aún más estrechamente cuando la relación es de 0,5 a 6, según se determina por TermoCalc.

La estructura única se obtiene por condiciones de recocido y endurecimiento que proporcionan una combinación atractiva de resistencia al impacto, ductilidad y resistencia a la corrosión posibilitando que el material de la invención se use en aplicaciones de pozos de petróleo y gas corrosivos que contienen mezclas gaseosas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) típicamente encontradas en ambientes de pozos ácidos. El material de la invención es también útil en aplicaciones marinas en las que la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y el coste son factores importantes en relación a la selección del material.

Esta especificación describe todas las composiciones en porcentaje en peso, a no ser que se exprese específicamente lo contrario. La aleación de la presente invención preferiblemente contiene en porcentajes en peso los constituyentes siguientes: 38-55% de Ni, 12-25% de Cr, 0,5-5% de Mo, 0-3% de Cu, 2-4,5% de Nb, 0,5-3% de Ti, 0-0,7% de Al, 0,005-0,04% de C y resto hasta 100%, Fe más impurezas incidentales más desoxidantes. El contenido de Fe de la aleación está entre aproximadamente 16-35%.

Las condiciones de recocido y endurecimiento por envejecimiento usadas en conexión con la aleación de la invención son las siguientes. El recocido se hace en el intervalo de temperaturas de 954°C a 1121°C. El envejecimiento preferiblemente se realiza por un procedimiento en dos etapas. La temperatura más alta está en el intervalo de 690°C a 760°C y la temperatura más baja está en el intervalo de 565°C a 677°C. También es posible un envejecimiento a una sola temperatura en uno de los intervalos dados, pero ello alarga marcadamente el tiempo de envejecimiento y puede dar por resultado una resistencia mecánica y/o una ductilidad ligeramente menor, aumentando generalmente además el coste del tratamiento térmico.

#### 25 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una fotografía de un diagrama de difracción, obtenido usando un instrumento microscopio electrónico de transmisión (TEM), de la aleación n°. 1, tratada térmicamente por el procedimiento B, que muestra la matriz de la aleación y manchas de la fase  $\gamma'$ , y

La Fig. 2 es una fotografía de un diagrama de difracción, obtenido usando un instrumento microscopio electrónico de transmisión (TEM), de la aleación n°. 7, tratada térmicamente por el procedimiento C, que muestra la matriz de la aleación así como manchas de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$ .

#### **Descripción detallada de la invención**

Como se ha indicado antes, las composiciones químicas dadas aquí son en porcentaje en peso. De acuerdo con la presente invención, la aleación contiene aproximadamente 38-55% de Ni, 12-25% de Cr, 0,5-5% de Mo, 0-3% de Cu, 2,0-4,5% de Nb, 0,5-3% de Ti, 0-0,7% de Al, 0,005-0,04% de C y resto hasta 100%, Fe más impurezas incidentales y desoxidantes. El Ni modifica la matriz de base Fe proporcionando una estructura austenítica estable, que es esencial para una buena estabilidad térmica y buena conformabilidad.

El níquel (Ni) es uno de los elementos principales, que forma la fase  $\gamma'$  del tipo Ni<sub>3</sub>Al, que es esencial para una resistencia mecánica alta. Además, se requiere un mínimo de aproximadamente 35% de Ni para tener buena resistencia a la corrosión acuosa bajo tensiones. Un contenido alto de Ni aumenta el coste del metal. El intervalo de contenido de níquel se delimita aproximadamente a un intervalo de 35 a 55% y, más preferiblemente, el contenido de níquel es de 38-53%.

El cromo (Cr) es esencial para la resistencia a la corrosión. Se necesita un mínimo de aproximadamente 12% de Cr para un medio corrosivo agresivo, pero un contenido mayor que 25% de Cr tiende a dar por resultado la formación de las fases alfa-cromo y sigma, que son perjudiciales para las propiedades mecánicas. El intervalo amplio de Cr se define de 12-25% y, más preferiblemente, el contenido de Cr es de 16-23%.

El molibdeno (Mo) está presente en la aleación. Se sabe que la adición de Mo aumenta la resistencia a la corrosión por picadura. La adición de Mo también aumenta la resistencia mecánica de las aleaciones Ni-Fe por sustitución al endurecer la solución sólida, ya que el radio atómico del Mo es mucho mayor que los de Ni y Fe. Sin embargo, un contenido mayor que aproximadamente 8% de Mo tiende a que se formen las no deseadas fases  $\mu$  de tipo Mo<sub>7</sub>(Ni,Fe,Cr)<sub>6</sub> o la fase ternaria  $\sigma$  (sigma) con Ni, Fe y Cr. Estas fases degradan la capacidad de la aleación de ser trabajada. También, al ser caro el Mo, contenidos altos de Mo aumentan innecesariamente el coste de la aleación. El intervalo de Mo se define de aproximadamente 0,5-5% y, más preferiblemente, el contenido de Mo es de 1,0-4,8%.

Las adiciones de aluminio (Al) dan por resultado la formación de la fase  $\gamma'$  del tipo Ni<sub>3</sub>(Al), que contribuye a una

resistencia mecánica alta. Se requiere un cierto contenido mínimo de Al para desencadenar la formación de  $\gamma'$ . Además, la resistencia mecánica de una aleación es proporcional a la fracción en volumen de  $\gamma'$ . Sin embargo, fracciones de volumen de  $\gamma'$  bastante altas producen una degradación de la capacidad de ser trabajada en caliente la aleación. El intervalo de aluminio se define de aproximadamente 0-0,7% y, más preferiblemente, el contenido de Al es de 0,01-0,7%.

El titanio (Ti) se incorpora al  $Ni_3(Al)$  formando la fase  $\gamma'$  del tipo  $Ni_3(AlTi)$ , que aumenta la fracción de volumen de la fase  $\gamma'$  y, por tanto, la resistencia mecánica de la aleación. También se intensifica la potencia de  $\gamma'$  de aumentar la resistencia mecánica por el mal emparejamiento entre  $\gamma'$  y la matriz. El titanio tiende a aumentar el espaciado reticular de  $\gamma'$ . Es sabido que el aumento sinérgico en el Ti y la disminución en Al aumenta la resistencia mecánica por aumentar el mal emparejamiento reticular. Se han optimizado aquí los contenidos de Ti y Al para maximizar el mal emparejamiento reticular. Otro beneficio importante del Ti es que une como TiN el N presente. Al rebajar el contenido de N en la matriz se mejora la capacidad de ser trabajada en caliente la aleación. Cantidades extremadamente altas de Ti conducen a la precipitación de la fase  $\eta$ , no deseada, del tipo  $N_3Ti$ , que degrada la capacidad de la aleación de ser trabajada en caliente y la ductilidad. El intervalo amplio de titanio es de aproximadamente 0,5-3% y, más preferiblemente, el contenido de Ti es de 0,6-2,8%.

El niobio (Nb) reacciona con  $Ni_3(AlTi)$  formando una fase  $\gamma'$  del tipo  $Ni_3(AlTiNb)$  que aumenta la fracción de volumen de la fase  $\gamma'$  y, por ello, la resistencia mecánica. Se descubrió que una combinación particular de Nb, Ti, Al y C da por resultado la formación de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$ , que aumenta espectacularmente la resistencia mecánica. La relación de  $(Nb-7,75C)/(Al+Ti)$  está en el intervalo de 0,5 a 9 para obtener la alta resistencia mecánica deseada. Además, la aleación debe tener un mínimo de 1% en peso de  $\gamma''$  como fase endurecedora. Además de este efecto de aumento de resistencia mecánica, el Nb se une al C como NbC, disminuyendo así el contenido de C en la matriz. La capacidad de formar carburo del Nb es mayor que la del Mo o Cr. Consecuentemente, el Mo y el Cr son retenidos en la matriz en la forma elemental, que es esencial para la resistencia a la corrosión. Además, los carburos de Mo y Cr tienen tendencia a formarse en los bordes de grano, mientras que el NbC se forma en la estructura. La eliminación/minimización de los carburos de Mo y Cr mejora la ductilidad. Un contenido excesivamente alto de Nb tiende a que se formen la fase  $\sigma$ , no deseada, y cantidades excesivas de NbC y  $\gamma''$ , que son perjudiciales para la capacidad de procesamiento y la ductilidad. El intervalo amplio de niobio es de aproximadamente 2,1-4,5% y, más preferiblemente, el contenido de Nb es de 2,2-4,3%.

El hierro (Fe) es un elemento que constituye el componente equilibrante sustancial en la aleación en consideración. Un contenido más bien alto de Fe en este sistema tiende a rebajar la estabilidad al calor y la resistencia a la corrosión. Se recomienda que el Fe no exceda de 35%. Aproximadamente, el contenido de Fe es de 16-35%, más preferiblemente de 18-32% y, aún más preferiblemente, de entre 20-32%. Adicionalmente, la aleación contiene cantidades incidentales de Co, Mn, Si, Ca, Mg y Ta. En lo que sigue, la descripción incluye ejemplos de aleaciones para ilustrar adicionalmente la invención.

La Tabla 1 muestra las composiciones químicas de las diferentes aleaciones evaluadas. Las aleaciones 1-5 tienen composiciones que contienen Nb por debajo del intervalo de la invención. La Tabla 2 muestra las condiciones de recocido y de endurecimiento por envejecimiento. Las propiedades mecánicas determinadas después de recocido y recocido de envejecimiento se presentan en las Tablas 3 y 4. La comparación de propiedades revela que los límites elásticos dados en la Tabla 3 están en el intervalo de 738 a 800 MPa para las aleaciones 1-5 y los límites elásticos de la Tabla 4 están en el intervalo de 862 a 1000 MPa para las aleaciones 6-10 de la presente invención.

**Tabla 1**

Composiciones químicas de las aleaciones. % en peso									
Aleación n°1	Fe	Ni	Cr	Mo	Cu	C	Al	Nb	Ti
1	28,2	42,9	20,5	3,4	2,2	0,010	0,2	0,3	2,3
2	27,4	42,9	20,4	3,4	1,6	0,021	0,5	1,0	2,5
3	23,7	47,0	20,5	3,3	2,0	0,009	0,2	1,0	2,3
4	23,4	47,0	20,4	3,3	2,0	0,008	0,5	1,0	2,4
5	20,9	48,8	20,5	3,3	2,1	0,008	1,0	1,0	2,4
6	25,7	43,8	20,4	3,4	1,9	0,017	0,4	2,9	1,4
7	25,2	44,2	19,5	3,4	2,0	0,006	0,3	3,8	1,6
8	25,4	43,8	20,5	3,5	2,0	0,002	0,4	3,2	1,2
9	25,2	43,7	20,5	3,5	2,1	0,003	0,4	3,7	0,9
10	27,0	42,9	20,0	3,3	2,0	0,012	0,2	3,0	1,5

Nota: Las aleaciones 1, 2 y 6-9 se fundieron por inyección en vacío, y las aleaciones 3-5 y 10 se fundieron por inducción en vacío y se refundieron por arco en vacío.

**Tabla 2**

Tratamientos térmicos		
Tratamiento térmico	Calentamiento inicial (Recocido)	Nuevo calentamiento (Envejecimiento)
A	1024°C/1 h, TAg	732°C/8 h, EH a 621°C/8 h, EAI
B	1024°C/1hm TAg	740°C/8 h, EH a 621°C/8h, EAI
C	1038°C/1h, TAg	732°C/8 h, EH a 621°C/8 h, EAI
D	1038°C/1h, TAg	740°C/8 h, EH a 621°C/8 H, EAI
E	1052°C/1h, TAg	732°C/8 h, EH a 621°C/8 h, EAI
F	1107°C/1h, Tag	718°C/8 h, EH a 621°C/8 h, EAI

TAg = temple en agua, EH = enfriamiento en horno a 38°C/hora, EAI = enfriamiento por aire.

5 **Tabla 3**

Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Los valores de impacto y dureza son las medias de los datos de tres ensayos. Los n<sup>os</sup>. 1 y 2 son partidas de 23 kg de aleación fundidas por inducción en vacío, y las aleaciones 3 a 5 partidas de 61 kg fundidas en horno de arco en vacío y refundidas.

Aleación nº	Tratamiento térmico	Límite elástico al 0,2%, MPa	Resistencia a tracción, MPa	Alargamiento %	Estricción, %	Resistencia al impacto, Kgm	Dureza, Rc
1	B	763,9	1157,0	24,1	31,1	3,35	33,8
		766,0	1168,3	24,4	30,1		
2	B	768,1	1207,3	23,6	25,3	3,17	38,6
		753,6	1141,8	21,3	28,7		
3	B	784,6	1206,6	25,7	34,0	4,28	36,4
		801,9	1210,0	25,3	33,5		
4	B	777,0	1229,4	26,6	37,2	5,62	36,9
		788,1	1235,6	26,0	39,9		
5	B	759,1	1241,8	26,5	34,5	5,38	38,3
		741,2	1234,2	25,9	31,8		

10 Nota. Véase la Tabla 2 para identificar el Tratamiento B

**Tabla 4**

Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Los valores de impacto y dureza son las medias de los datos de tres ensayos. Los n<sup>os</sup>. 6 a 9 son partidas de 23 kg de aleación fundidas por inducción en vacío, y las aleaciones 10 a 15 partidas de 61 kg fundidas en horno de arco en vacío y refundidas.

Aleación nº	Tratamiento térmico	Límite elástico al 0,2%, MPa	Resistencia a tracción, MPa	Alargamiento %	Estricción, %	Resistencia al impacto	Dureza, Rc
6	A	873,6	1186,0	27,6	41,1	5,24	37,5
		864,6	1188,7	27,6	39,8		
7	F	989,4	1236,9	21,2	28,0	4,55	36,2
		985,3	1228,7	21,4	28,6		
8	E	998,4	1242,5	20,4	25,7	6,67	36,7
		877,0	1165,9	25,4	31,2		
9	F	916,3	1194,2	25,6	28,6	6,53	38,0
		942,5	1175,6	23,6	31,5		
10	A	931,5	1166,6	24,9	35,7	4,37	37,6
		961,2	1236,9	24,2	37,9		
10	C	937,0	1228,0	24,5	37,4	5,52	39,7
		939,2	1225,2	24,0	31,6		
10	D	943,2	1219,0	24,4	32,4	4,04	39,5
		927,4	1216,9	22,1	28,8		
		954,3	1213,5	28,8	28,8		

15 Nota: Para identificar los tratamientos térmicos véase Tabla 2.

La Tabla 5 muestra las relaciones de (Nb-7,75C)/(Al+Ti), el límite elástico aparente y los porcentajes en peso calculados de  $\gamma'$  y  $\gamma''$ . Los cálculos se hicieron usando un software basado en ThermoCalc®. Es sorprendente que sólo las aleaciones de una relación (Nb-7,75C)/(Al+Ti) mayor que 0,5 tienen un límite elástico superior a 827 MPa. Además, sólo estas aleaciones (6-10) se predijo que presentarían la fase endurecedora  $\gamma''$ . El análisis experimental con el material de bajo límite elástico (aleación n°. 1) y de alto límite elástico (aleación n°. 7) confirmó la ausencia y la presencia de los precipitados de  $\gamma''$ , véanse Figs. 1 y 2. Las marcas adicionales vistas en la Fig. 2 se deben a la presencia de precipitados de  $\gamma''$ . El ensayo de corrosión reveló que la aleación n°. 10, que tiene una relación (Nb-7,75C)/(Al+Ti) de 1,76 y un límite elástico medio de 941 MPa, tenía una buena resistencia a la corrosión en aplicaciones de extracción de petróleo, véase la Tabla 6.

10 **Tabla 5**

Relaciones de porcentajes en peso de elementos de endurecimiento, límite elástico medio al 0,2% medido y cantidad calculada de fases endurecedoras determinada por ThermoCalc.

Aleación n°.	(Nb-7,75C)/(Al+Ti)	Límite elástico, MPa	% en peso de $\gamma'$	% en peso de $\gamma''$
1	0,12	765,3	11,3	0
2	0,33	761,2	14,2	0
3	0,40	792,9	13,0	0
4	0,34	782,6	16,1	0
5	0,29	750,2	16,7	0
6	1,6	868,8	12,2	2,6
7	2,00	990,8	11,5	6,5
8	2,00	896,3	10,5	4,4
9	2,84	937,0	8,1	6,6
10	1,76	941,2	9,6	4,6

Las muestras de las aleaciones se recocieron y envejecieron como se ha indicado para las Tablas 2-4.

**Tabla 6**

15 Resultados del ensayo de corrosión a baja velocidad de deformación. El ensayo se realizó a 148,9°C en solución desaireada de NaCl al 25% a una presión de CO<sub>2</sub> de 2,757 MPa y 2,757 MPa de H<sub>2</sub>S. El tiempo hasta la rotura (TTF), el alargamiento (A%) y la estricción (E) y sus relaciones en el medio/aire se dan seguidamente. Se trata de la aleación n°. 10 con tratamiento térmico C.

Historia del ensayo	TTF, horas	A%	E%	Relaciones medio/aire			Relaciones medias		
				TTF	A%	E%	TTF	A%	E%
Aire	18	25,9	36,8						
Medio	15,3	22,0	29,4	0,85	0,85	0,80	0,85	0,85	0,79
Medio	15,7	22,6	27,5	0,87	0,87	0,75			
Medio	15,1	21,7	29,7	0,84	0,84	0,81			

Se indica en cuanto a la Tabla 5 que las aleaciones 1-5 no satisfacían la fórmula:

20

$$\frac{\text{Nb-7,75C}}{\text{Al + Ti}} = 0,5-9$$

25

30

y, por tanto, no alcanzaron el límite elástico mínimo deseado de 827 MPa. Las aleaciones 1-5 tenían un límite elástico medio entre 751 y 792 MPa. Por otra parte, las aleaciones 6-10 de acuerdo con la presente invención figuran en la Tabla 5 teniendo valores calculados que satisfacían la fórmula anterior y alcanzaron valores del límite elástico de entre 868 y 992 MPa. Cuando el valor calculado de la fórmula queda entre el intervalo deseado de 0,5-9 de acuerdo con la presente invención, en la matriz de la aleación está presente un mínimo de 1% en peso de fase  $\gamma''$  junto con la fase  $\gamma'$  y un peso total en porcentaje de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  entre aproximadamente 10 a 30%, que es causa del límite elástico intensificado de más del mínimo de 827 MPa deseado. Se ve en la Tabla 5 que las aleaciones 1-5, que no satisfacían la fórmula anterior no contenían la fase  $\gamma''$ , mientras que las aleaciones 6-10 de la presente invención contenían 2,6-6,6% en peso de fase  $\gamma''$  junto con 8,1-12,2% de fase  $\gamma'$  en la matriz. La aleación de la presente invención preferiblemente contiene 1-10% en peso de fase  $\gamma''$ . La suma de  $\gamma' + \gamma''$  está entre 10 y 30 y, preferiblemente, entre 12 y 25.

Se preparó la aleación 10 de la presente invención y se sometió al ensayo de corrosión a baja velocidad de

deformación. El ensayo se realizó a una temperatura de 148,9°C en solución de 25% de NaCl desaireada bajo una presión de 28,57 MPa de CO<sub>2</sub> y 28,57 MPa de H<sub>2</sub>S. También se hizo un ensayo comparativo con la aleación 10 al aire. Los resultados del ensayo se incluyen en la Tabla 6 anterior. Se ve que la aleación 10 en el medio severo presentó una relación de tiempo hasta la rotura (TTF) de aproximadamente 0,85 la de la aleación 10 al aire con un alargamiento (A) porcentual similar. La estricción porcentual era de 0,79. Estos datos indican que las aleaciones de la presente invención proporcionan unas excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y cumplen con las normas industriales requeridas cuando se someten a un medio de pozo de gas muy fuertemente ácido.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, el sistema de aleación Ni-Fe-Cr se modifica con adiciones de Mo y Cu para mejorar la resistencia a la corrosión. Adicionalmente se optimizan las adiciones de Nb, Ti, Al y C para producir una fina dispersión de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  en la matriz con el fin de obtener una alta resistencia mecánica. Como tal, la presente invención proporciona una aleación dúctil, de alta resistencia mecánica, de alta resistencia al impacto y resistencia a la corrosión, diseñada principalmente para la fabricación de barras, tubos y formas similares para aplicaciones de pozos de extracción de petróleo.

La siguiente Tabla 7 recoge los intervalos de elementos actualmente preferidos para componer la aleación de la invención junto con una composición nominal preferida.

**Tabla 7**

Composición química, % en peso				
	Intervalo amplio	Intermedio	Estrecho	Nominal
Ni	35-55	38-53	38-52	43
Cr	12-25	16-23	18-23	20
Mo	0,5-5	1,0-4,8	1,0-4,5	3,0
Cu	0-3	0,2-3	0,5-3	2
Nb	2,1-4,5	2,4-4,3	2,5-4	3,5
Ti	0,5-3	0,6-2,8	0,7-2,5	1,5
Al	0-0,7	0,01-0,7	0,05-0,7	0,2
C	0,005-0,04	0,005-0,03	0,005-0,03	0,01
Fe	hasta 100*	hasta 100*	hasta 100*	hasta 100*
(Nb-7,75)/(Al+Ti)	0,5-9	0,5-8	0,5-6	2,01

\* más impurezas incidentales y desoxidantes

Además de satisfacer los intervalos de composición expuestos en la Tabla 7, la aleación de la invención debe satisfacer la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Nb}-7,75\text{C}}{\text{Al} + \text{Ti}} = 0,5-9$$

para asegurar que la matriz de la aleación contiene una mezcla de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  con un mínimo de 1% en peso de fase  $\gamma''$  y un porcentaje total en peso de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  de entre 10 y 30% presente a los fines de aumentar la resistencia mecánica.

Aunque la fusión en aire es satisfactoria, la aleación de la presente invención preferiblemente se prepara usando la práctica de fusión por inducción en vacío o la práctica de fusión por inducción en vacío + refusión por arco en vacío con el fin de asegurar la limpieza del lingote. El procedimiento final de tratamiento térmico de la presente invención comprende un primer recocido de solubilización a entre 954°C y 1121°C durante un tiempo de aproximadamente 0,5 a 4,5 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 hora, seguido de temple en agua o enfriamiento al aire. Luego se envejece el producto preferiblemente por calentamiento a una temperatura de como mínimo aproximadamente 691°C y mantenimiento a esta temperatura durante un tiempo de 6-10 horas para precipitar las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$ , opcionalmente con un segundo tratamiento de envejecimiento por tratamiento térmico entre 565°C y 677°C y mantenimiento a esa temperatura realizando una segunda etapa de envejecimiento durante aproximadamente 4 a 12 horas, preferiblemente durante un tiempo de aproximadamente 8 horas. Después del envejecimiento, el material se deja que se enfría al aire a temperatura ambiente para lograr la microestructura deseada y maximizar el endurecimiento por  $\gamma'$  y  $\gamma''$ . Después de este tratamiento total, la microestructura deseada consiste en una matriz más  $\gamma'$  y un mínimo de 1% de  $\gamma''$ . En términos generales, el porcentaje total en peso de  $\gamma' + \gamma''$  es de entre 10 y 30, preferiblemente entre 12 y 25.

**REIVINDICACIONES**

1. Una aleación de alta resistencia mecánica resistente a la corrosión que comprende, en porcentajes en peso: 35-55% de Ni, 12-25% de Cr, 0,5-5% de Mo, hasta 3% de Cu, 2,1-4,5% de Nb, 0,5-3% de Ti, hasta 0,7% de Al, 0,005-0,04% de C, resto a 100 de Fe más impurezas incidentales y desoxidantes, aleación que satisface la ecuación:

5

$$\frac{\text{Nb}-7,75\text{C}}{\text{Al} + \text{Ti}} = 0,5-9$$

aleación que contiene una mezcla de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  con un mínimo de 1% en peso de  $\gamma''$ , y que tiene un límite elástico mínimo de 827 MPa en la condición de recocida, templada en agua y envejecida.

10

2. La aleación de la reivindicación 1 que contiene un porcentaje total en peso de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  de 10 a 30 por ciento.

3. La aleación de la reivindicación 1 que contiene 16-35% de Fe.

4. La aleación de la reivindicación 1 que contiene 38-53% de Ni, 16-23% de Cr, 1-4,8% de Mo, 0,2-3,0% de Cu, 2,2-4,3% de Nb, 0,6-2,8% de Ti, 0,01-0,7% de Al y 0,005-0,03% de C.

15

5. La aleación de la reivindicación 4, que contiene una mezcla de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  con un mínimo de 1% en peso de fase  $\gamma'$  y un porcentaje total en peso de  $\gamma' + \gamma''$  de 10 a 30 por ciento.

6. La aleación de la reivindicación 1 que contiene 38-52% de Ni, 18-23% de Cr, 1-4,5% de Mo, 0,5-3% de Cu, 2,5-4% de Nb, 0,7-2,5% de Ti, 0,05-0,7% de Al y 0,005-0,025% de C.

7. La aleación de la reivindicación que contiene un porcentaje total en peso de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  de 10 a 30 por ciento.

20

8. La aleación de la aleación 1 que contiene entre 1 y 10% en peso de fase  $\gamma''$ .

9. La aleación de la aleación 1 en forma de un tubo o una barra para uso en el ambiente de un pozo de petróleo o gas o en un ambiente marino.

10. Un procedimiento para fabricar una aleación de alta resistencia mecánica resistente a la corrosión, que comprende las etapas de:

25

proporcionar una aleación que comprende, en porcentaje en peso, 35-55% de Ni, 12-25% de Cr, 0,5-5% de Mo, hasta 3% de Cu, 2,1-4,5% de Nb, 0,5-3% de Ti, hasta 0,7% de Al, 0,005-0,04% de C, resto a 100 Fe más impurezas incidentales y desoxidantes, aleación que satisface la ecuación:

30

$$\frac{\text{Nb}-7,75\text{C}}{\text{Al} + \text{Ti}} = 0,5-9$$

y tratar térmicamente la aleación por recocido, temple en agua y al menos una etapa de endurecimiento por envejecimiento, por lo que la aleación contiene una mezcla de las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  con un mínimo de 1% en peso de  $\gamma''$ , y que tiene un límite elástico mínimo de 827 MPa.

35

11. El procedimiento de la reivindicación 10 que incluye dos etapas de endurecimiento por envejecimiento.

12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la etapa de recocido se realiza a de 954°C a 1121°C y el endurecimiento por envejecimiento es en dos etapas de envejecimiento realizadas a de 691°C a 760°C y de 565°C a 677°C.

40

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que a la primera etapa de envejecimiento sigue un enfriamiento en horno a la segunda temperatura de envejecimiento, seguido de enfriamiento por aire.

14. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la aleación contiene un peso total porcentual de fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  de 10 a 30 por ciento.

15. El procedimiento de la reivindicación 10 que incluye la etapa de conformar la aleación como tubo o barra para uso en un ambiente de un pozo de gas o petróleo o un ambiente marino.

45

16. Un tubo o una barra que comprende una aleación de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

17. Una aleación obtenible de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 10-15.

18. Uso de una aleación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, 17, y/o o una barra de acuerdo con la reivindicación 16 en un ambiente de un pozo de gas o petróleo o un ambiente marino.

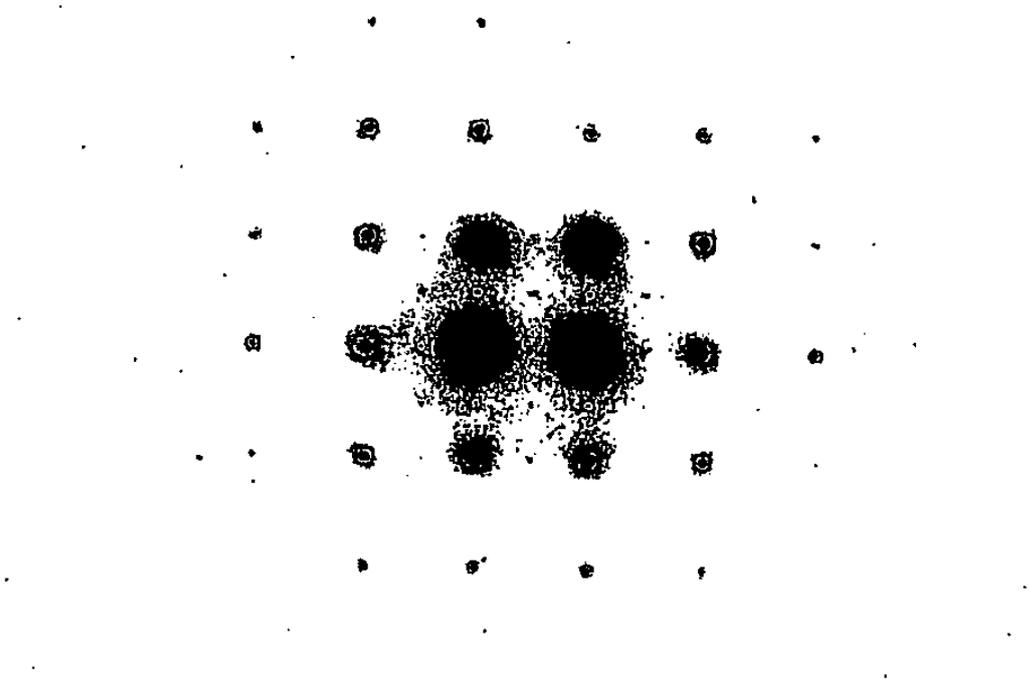


FIGURA 1. Diagrama de la zona de difracción seleccionada de la aleación nº. 1 (tratamiento térmico B) obtenido usando un instrumento de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que muestra la matriz y manchas de  $\gamma'$  difractado

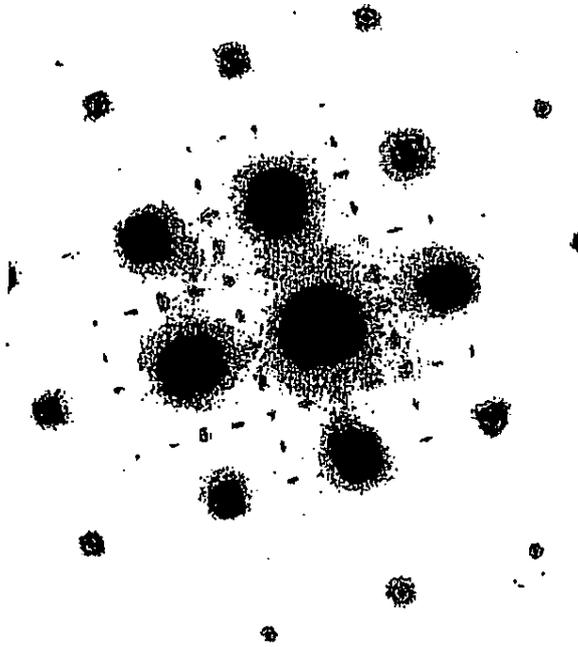


FIGURA 2. Diagrama de la zona de difracción seleccionada de la aleación nº.7 (tratamiento térmico C) obtenido usando un instrumento de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que muestra la matriz y manchas de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  difractados. Las marcas son generadas por la presencia de  $\gamma''$ .