

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 346**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

F16L 19/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2008 E 08852625 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2222884**

54 Título: **Aleación de resistencia ultraalta para entornos severos de petróleo y gas y método de preparación**

30 Prioridad:

19.11.2007 US 988957 P

14.12.2007 US 13647

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

21.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MANNAN, SARWAN, KUMAR

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 534 346 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 resistencia ultraalta para entornos severos de petróleo y gas y método de preparación

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una aleación adecuada para entornos severos de petróleo y gas y, más particularmente, a una aleación de resistencia ultraalta cuya microestructura única se obtiene por condiciones especiales de recocido y endurecimiento por envejecimiento, dando como resultado una combinación de límite elástico, resistencia a impacto, ductilidad, resistencia a la corrosión, estabilidad térmica y conformabilidad, haciendo a la aleación adecuada para aplicaciones corrosivas en pozos petrolíferos que contiene mezclas gaseosas de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

15 2. Descripción de la técnica relacionada

20 Cuando los pozos petrolíferos menos profundos y corrosivos se agotan, se necesitan materiales más tenaces y más resistentes a la corrosión para permitir una perforación más profunda y para que los pozos altamente corrosivos funcionen satisfactoriamente. Los pozos medianamente corrosivos se manejan mediante diversos aceros de 13Cr. Sin embargo, las aleaciones al 13 % de Cr carecen de la resistencia a la corrosión y tenacidad moderadas requeridas por las aplicaciones de pozos corrosivos más profundos que contienen mezclas gaseosas de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Cayard et al., en "Serviceability of 13Cr Tubulars in Oil and Gas Production Environments", publicaron datos de corrosión por tensión de sulfuro que indicaban que las aleaciones 13Cr tenían una resistencia a la corrosión insuficiente para pozos que funcionaban en la región de transición entre entornos de gas agrio y no agrio. NACE Paper N° 112, 1998, pág. 1-8, cuyos contenidos se incorporan por referencia en este documento.

30 Como antecedentes adicionales se dan las siguientes publicaciones que se incorporan también por referencia en este documento:

Patente de Estados Unidos N° 4.788.036, con fecha 29 de noviembre de 1988, de Eiselstein et al.;

Patente de Estados Unidos N° 6.458.318, con fecha 1 de octubre de 2002, de Nishiyama et al.;

35 Hibner et al. en la publicación titulada "Comparison of Corrosion Resistance of Nickel-base Alloys for OCTG's and Mechanical Tubing in Severe Sour Service Conditions", NACE Paper N° 04110, 2004, pág. 1-15.

40 El documento US 6 004 408, con fecha 21 de diciembre de 1999, de Montagnon et al. desvela aleaciones endurecidas con precipitación basada en Ni-Cr-Fe con buenas características mecánicas hasta 500 °C que pueden usarse para aplicaciones en pozos profundos de petróleo y gas.

45 Las aleaciones basadas en Ni son necesarias para los entornos más altamente corrosivos. Las aleaciones de alto rendimiento usadas comúnmente para aplicación en parches de petróleo tales como 925, 718, G-3, MP35N, TI-6246, C-276 y 725 son demasiado caras o no tienen la combinación necesaria de alta tenacidad y resistencia a la corrosión. Un objetivo de esta invención es también proporcionar una aleación altamente tenaz y resistente a la corrosión a un coste razonable.

Sumario de la invención

50 La presente invención se refiere a una composición de aleación de Ni-Fe-Cr-Mo-Cu optimizada para proporcionar resistencia a la corrosión mejorada. Adicionalmente, se optimizan Nb, Ti y Al para producir una dispersión fina de gamma y gamma doble prima para proporcionar alta tenacidad. De esta manera, un objetivo fundamental de esta invención es proporcionar una aleación dúctil, altamente tenaz, altamente resistente a impacto y resistente a la corrosión para la producción de barras redondas y tubos, particularmente para aplicaciones en pozo de gas y/o petróleo, como se define en las reivindicaciones. Brevemente, la presente aleación consiste en, en % en peso: de 5 a 15 % Fe, 18-24 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,5 % Nb, 0,5-2,2 % Ti, 0,05-1,0 % Al, 0,005-0,040 % C, el resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes, en los que la aleación tiene una relación de Nb/(Ti+Al) = 2,5-7,5 y un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi). El método de la presente invención como se define en las reivindicaciones incluye un tratamiento con calor final que incluye recocer una solución seguido de inactivación o enfriamiento con aire y envejecimiento.

Descripción detallada de la invención

65 Las composiciones químicas expuestas a lo largo de esta invención están en porcentajes en peso a menos que se especifique de otra manera. De acuerdo con la presente invención, la aleación consiste en 5-15 % en peso Fe, 18-24 % en peso Cr, 3,0-7,0 % en peso Mo, 1,0-3,0 % en peso Cu, 4,0-6,5 % en peso Nb, 0,5-2,2 % en peso Ti, 0,05-

1,0 % en peso Al, 0,005-0,040 C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes, en la que la aleación tiene una relación de $Nb/(Ti+Al) = 2,5-7,5$ y un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi). La relación $Nb/(Al+Ti)$ en la composición de aleación está dentro del intervalo de 2,5 a 7,5 para proporcionar las fracciones en volumen deseadas de las fases γ' y γ'' para una alta tenacidad. Más preferentemente, la aleación de la presente invención consiste en 5-15 % Fe, 18-23 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 0,1-3,0 % Cu, 4,0-6,4 % Nb, 0,6-2,1 % Ti, 0,1-1,0 % Al; 0,005-0,030 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes. Aún más preferentemente, la aleación de la presente invención consiste en 6-12 % Fe, 19-22 % Cr, 3,5-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,2 % Nb, 0,8-2,0 % Ti, 0,1-0,7 % Al, 0,005-0,020 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes. Nominalmente, la aleación de la presente invención consiste en aproximadamente 8 % Fe, 20,5 % Cr, 4 % Mo, 2 % Cu, 5,5 % Nb, 1,5 % Ti, 0,2 % Al, 0,01 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes. La relación de $Nb/(Ti+Al)$ está en el intervalo de 2,5-7,5 para proporcionar la combinación deseada de fracciones en volumen de las fases γ' y γ'' para una alta tenacidad.

Como se usa en este documento, todas las adiciones de constituyentes de aleación se expresan en porcentaje en peso a menos que se indique de otra manera.

El níquel (Ni) modifica la matriz basada en Fe para proporcionar una estructura austenítica estable, que es esencial para una buena estabilidad térmica y conformabilidad. El Ni es uno de los elementos principales que forma γ' de tipo Ni_3Al , que es esencial para una alta tenacidad. Adicionalmente, se requiere aproximadamente un 40 % en peso de Ni para que tenga buena resistencia a la corrosión por tensión acuosa. No obstante, un alto contenido de Ni aumenta el coste del metal. El Ni es el elemento restante y está en el intervalo ampliamente definido como 35-70 %. Un contenido de Ni preferible es del 40-65 % y, más preferentemente, el contenido de Ni es del 50-60 %.

Se encontró que una aleación con hierro (Fe) aumentaba la tenacidad, puesto que el Fe se conoce como un sólido de sustitución reforzador de solución para la matriz de níquel. Se descubrió que se prefería un contenido de Fe del 0-15 % para alta resistencia a temperatura y estabilidad y, más preferentemente, un contenido de Fe del 5-15 % y aún más preferentemente un contenido de Fe del 6-12 %.

El cromo (Cr) es esencial para la resistencia a la corrosión. Es necesario un mínimo de aproximadamente 12 % de Cr para un entorno corrosivo agresivo, pero más del 25 % Cr tiende a dar como resultado la formación de fases α -Cr y sigma, que son perjudiciales para las propiedades mecánicas. El intervalo de Cr se define como 18-24 %, preferentemente 18-23 % y, más preferentemente, 19-22 % de Cr.

Se sabe que una adición del 1 % de molibdeno (Mo) aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras. La adición de Mo también aumenta la resistencia de las aleaciones de Ni-Fe por reforzamiento de la solución de sólido de sustitución, puesto que el radio atómico del Mo es mucho mayor que el de Ni y Fe. Sin embargo, más de aproximadamente el 10 % de Mo tiende a formar la fase μ de tipo $Mo_7(Ni,Fe,Cr)_6$ o las fases σ ternarias con Ni, Fe y Cr. Estas fases degradan la trabajabilidad. También, al ser caro, mayores contenidos de Mo aumentan innecesariamente el coste de la aleación. El intervalo de Mo es del 3,0-7,0 % y, preferentemente, del 3,5-7,0 % de Mo.

El cobre (Cu) mejora la resistencia a la corrosión en entornos corrosivos no oxidantes. Se reconoce el efecto sinérgico de Cu y Mo para contrarrestar la corrosión en aplicaciones de parche de petróleo típicas donde hay una reducción en los entornos ácidos que contienen altos niveles de cloruros. El intervalo de Cu se define como 1,0-3,0 %. Es sorprendente que dentro del intervalo composicional de la presente invención, es posible obtener una alta tenacidad y resistencia a la corrosión optimizando la adición de Cu.

Las adiciones de aluminio (Al) dan como resultado la formación de γ' de tipo $Ni_3(Al)$, que contribuye a una alta tenacidad. Se requiere un cierto contenido mínimo de Al para disparar la formación de γ' . Adicionalmente, la tenacidad de una aleación es proporcional a la fracción en volumen de γ' . Sin embargo, una fracción en volumen bastante alta de γ' , da como resultado la degradación de la trabajabilidad en caliente. El intervalo de aluminio se define como 0,05-1,0 %, preferentemente 0,1-0,7 % y, más preferentemente, 0,1-0,5 %.

El titanio (Ti) se incorpora en el $Ni_3(Al)$ para formar γ' de tipo $Ni_3(AlTi)$, que aumenta la fracción en volumen de γ' y, por tanto, la tenacidad. La potencia de reforzado de γ' depende principalmente del desajuste de red entre γ' y la matriz. Se sabe también que el aumento de sinergia en el Ti y la disminución en el Al aumenta la resistencia aumentado el desajuste en la red. Los contenidos de Ti y Al se optimizaron para maximizar el desajuste en la red. Otro beneficio importante del Ti es que se une al N presente en las aleaciones como TiN. La reducción en el contenido de N en la matriz mejora la trabajabilidad en caliente. Una cantidad excesivamente grande de Ti conduce a la precipitación de la fase η de tipo N_3Ti que degrada la trabajabilidad en caliente y la ductilidad. El intervalo de titanio se define como 0,5-2,2 %, preferentemente 0,8-2,0 % y, más preferentemente, 0,8-1,5 % de Ti.

El niobio (Nb) se combina con $Ni_3(AlTi)$ para formar γ' de tipo $Ni_3(AlTiNb)$, que aumenta la fracción en volumen de γ' y, por tanto, la tenacidad. Adicionalmente, un aumento en el Nb aumenta el % atómico de Nb en la γ' , dando como resultado un cambio en la estructura del cristal a una fase diferente denominada γ'' . Se descubrió que una relación de $Nb/(Ti+Al)$ en el intervalo de 2,5-7,5 era esencial para producir la combinación deseada de fracciones en volumen

ES 2 534 346 T3

γ' y γ'' para una alta tenacidad.

Además de este efecto de refuerzo, el Nb se une al C en forma de NbC, disminuyendo de esta manera el contenido de C en la matriz. La capacidad de formación de carburo del Nb es mayor que la del Mo y el Cr. En consecuencia, Mo y Cr quedan retenidos en la matriz en la forma elemental, que son esenciales para la resistencia a la corrosión. Adicionalmente, los carburos de Mo y Cr tienen una tendencia a formarse en los límites de grano, mientras que NbC se forma a través de la estructura. La eliminación/minimización de los carburos de Mo y Cr mejora la ductilidad. Un contenido excesivamente alto de Nb tiende a formar fase σ y cantidades excesivas de NbC y γ'' , que son perjudiciales para la procesabilidad y la ductilidad. El intervalo de Nb es 4,0-6,5 %, preferentemente 4,0-6,4 % y, más preferentemente, 4,0-6,2 %.

Adicionalmente, la aleación contiene impurezas accidentales (menos del 0,05 % cada uno) tal como Mn, Si, Ca, Mg y W. Los ejemplos de las aleaciones evaluadas se exponen a continuación.

La Tabla 1 muestra las composiciones químicas de las diferentes coladas de muestra y la Tabla 2 muestra las condiciones de recocido y endurecimiento por envejecimiento usadas en estas coladas de muestra. Las propiedades mecánicas determinadas después del recocido y endurecimiento por envejecimiento se indican en la Tabla 3. Las relaciones de tiempo hasta fallo, relaciones de alargamiento y relaciones de reducción de área para aire a entorno se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 1. Composiciones químicas de las coladas (% en peso)

Colada Nº	Ni	Fe	Cr	Mo	Cu	C	Al	Nb	Ti	Nb/Al+Ti
HV0664	58,6	7,9	20,4	8,0	--	0,014	0,3	3,3	1,5	1,83
HV0665	59,6	8,1	21,1	5,1	--	0,013	0,3	4,2	1,6	2,21
HV0667	59,0	8,1	21,1	5,2	--	0,017	0,4	4,2	2,0	1,75
HV0722*	53,7	12,0	20,5	6,2	1,9	0,004	0,3	4,3	1,1	3,07
H0724*	53,4	12,1	20,6	6,2	1,9	0,004	0,1	4,8	0,9	4,8
HV0765	65,1	1,1	221,2	6,0	--	0,008	0,3	5,2	2,1	2,17
HV0826*	53,6	12,0	20,5	6,2	2,0	0,008	0,1	4,6	1,0	4,18
HV0827*	53,1	12,0	20,5	6,2	2,0	0,006	0,1	5,0	1,1	4,17
HV0828A*	53,0	13,0	20,5	5,8	2,3	0,007	0,1	4,2	1,1	3,5
HV0829*	54,6	10,0	20,2	7,6	1,9	0,005	0,1	4,6	1,0	4,18
HV0830*	51,9	13,5	20,5	6,2	2,0	0,006	0,1	4,7	1,1	4,27
HV0831*	51,5	14,2	20,7	5,4	2,0	0,007	0,1	5,0	1,1	4,17
D5-8323*	53,0	13,0	20,5	5,9	1,8	0,008	0,1	4,7	1,0	3,91
D5-8324	54,9	13,0	20,4	5,9	--	0,007	0,1	4,7	1,0	3,91
HV1142 *	58,0	8,0	20,6	4,1	1,9	0,009	0,4	6,0	1,0	4,29
HV1143 *	57,6	7,9	20,6	4,1	1,9	0,004	0,4	6,0	1,5	3,16
HV1144 *	56,8	8,0	20,7	4,1	1,9	0,004	0,4	6,1	2,0	2,54
HV1154 *	57,7	8,0	20,7	4,1	1,9	0,007	0,4	5,6	1,6	2,80

* Aleaciones de la invención.

Nota: todas las coladas eran coladas VIM de 23 kg (23 kg (50 libras)) excepto las coladas D5-8323 y D5-8324, que eran coladas VIM+VAR de 61 kg (61 kg (135 libras)). VIM significa fusión por inducción en vacío y VAR significa refusión por arco de vacío.

ES 2 534 346 T3

Tabla 2. Tratamientos térmicos

Tratamiento térmico	Calentamiento Inicial	Precalentamiento (Envejecimiento)
A	(1024 °C)1875 °F/h, WQ	(718 °C)1325 °F/8 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC
B	(1038 °C)1900 °F/h, WQ	(718 °C)1325 °F 18 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC
C	(1038 °C)1900 °F/h, WQ	(760 °C)1400 °F/8 h, FC a (649 °C)1200 °F/8 h, AC
D	(1066 °C)1950 °F/1 h, WQ	(718 °C)1325 °F/10 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h. AC
E	(1079 °C)1975 °F/1 h, WQ	(718 °C)1325 °F/8 h, FC a (649 °C)1200 °F/8 h, AC
F	(1107 °C)2025 °F/1 h, WQ	(718 °C)1325 °F/10 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC
G	(1079 °C)1975 °F/1 h, WQ	(718 °C)1325 °F/8 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC
H	(1093 °C)2000 °F/1 h, WQ	(704 °C)1300 °F/8 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC
I	(1079 °C)1975 °F/1 h, WQ	(704 °C)1300 °F/8 h, FC a (621 °C)1150 °F/8 h, AC

WQ = inactivación con agua; FC = enfriamiento en horno a 37,7 °C (100 °F) por hora; AC = enfriamiento con aire

Tabla 3. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

Aleación Nº	Tratamiento térmico	YS, MPa (ksi)	UTS, MPa (ksi)	% EI	ROA, %	Resistencia al impacto, N-m (pie-libra)	Dureza, Rc
HV0664	C	898,4 (130,3)	1271,4 (184,4)	28,6	44,2	-	36,2
		877,7 (127,3)	1255,6 (182,1)	28,9	44,4		
HV0667	E	907,4 (131,6)	1251,4 (181,5)	32,0	49,1	79 (58)	40,4
		904,6 (131,2)	1247,3 (180,9)	31,8	48,3		
HV0665	D	972,9 (141,4)	1261,1 (182,9)	28,8	47,4	73 (54)	40,4
		962,5 (139,6)	1257,0 (182,3)	29,1	47,7		
HV0765	F	974,2 (141,3)	1303,8 (189,1)	27,6	40,1	61 (45)	44,4
		971,5 (140,9)	1298,3 (188,3)	27,2	34,0		

Los datos de impacto y dureza son los promedios de tres datos de ensayo. Se trata de coladas VIM de 23 kg (50 libras). VIM significa fusión por inducción en vacío. YS = límite elástico; UTS = resistencia a la tracción final; %EI = alargamiento y %ROA = reducción de área, respectivamente.

Las coladas mostradas en la Tabla 3 no alcanzan un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi) porque la relación Nb/(Al+Ti) para estas coladas está fuera del intervalo crítico de 2,5-7,5.

Tabla 4. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

Aleación Nº	Tratamiento térmico	YS, MPa (ksi)	UTS, MPa (ksi)	% EI	ROA, %	Resistencia al impacto, N-m (pie-libra)	Dureza, Rc
HV0722	A	1276,3 (148,9)	1276,3 (185,1)	28,1	50,4	84 (62)	39,6
		1024,6 (148,6)	1276,3 (185,1)	28,4	51,0		
HV0724	A	1079,8 (156,6)	1298,3 (188,3)	27,1	48,3	67 (49)	40,7
		1089,4 (158,0)	1308,0 (189,7)	25,9	46,2		
HV0724	B	1037,7 (150,5)	1272,8 (184,6)	27,6	49,5	72 (53)	41,5
		1025,3 (148,7)	1275,6 (185,0)	28,0	49,7		
HV0826	B	1079,8 (156,6)	1308,7 (189,8)	27,3	51,5	75 (55)	42,2
		1086,0 (157,5)	1311,4 (190,2)	26,7	51,9		
HV0827	B	1161,1 (168,4)	1363,1 (197,7)	23,1	41,8	45 (33)	41,8
HV0828A	B	1024,6 (148,6)	1272,8 (184,6)	27,4	47,6	60 (44)	40,8
		- (-)	1279,0 (185,5)	27,0	47,2		
HV0829	B	1035,6 (150,2)	1303,8 (189,1)	26,1	45,5	57 (42)	40,0
		1032,2 (149,7)	1296,9 (188,1)	27,1	46,0		
HV0830	B	1092,2 (158,4)	1316,3 (190,9)	26,0	48,5	65 (48)	41,6
		1081,8 (156,9)	1312,1 (190,3)	26,1	49,4		
HV0831	B	1181,1 (171,3)	1373,5 (199,2)	20,7	39,4	39 (29)	40,9
D5-8323	B	1015,6 (147,3)	1277,6 (185,3)	28,5	54,1	98 (72)	41,8
		1017,7 (147,6)	1276,3 (185,1)	29,2	56,3		
D5-8324	B	1035,6 (150,2)	1309,4 (189,9)	28,9	55,8	107 (79)	42,1
		1039,8 (150,8)	1308,0 (189,7)	29,4	56,5		

ES 2 534 346 T3

HV1142	G	N/A (N/A)	1453,5 (210,8)	16,2	40,2	56 (41)	43
HV1143	I	1199,7 (174,0)	1364,5 (197,9)	25,1	44,2	67 (49)	44
		1192,8 (173,0)	1383,1 (200,6)	24,6	38,1		
HV1144	H	1158,4 (168,0)	1374,9 (199,4)	24,9	47,0	72 (53)	44
		1145,3 (166,1)	1373,5 (199,2)	25,0	44,5		
HV1154	H	1157,7 (167,9)	1394,2 (202,2)	23,2	43,5	41 (30)	43
		1211,5 (175,7)	1378,3 (199,9)	24,1	42,2		

Los datos de impacto y dureza son los promedios de tres datos de ensayo. Todas las coladas eran coladas VIM de 23 kg (50 libras) excepto las coladas D5-8323 y D5-8324 que eran coladas VIM+VAR de 61 kg (135 libras). VIM significa fusión por inducción en vacío y VAR significa refusión por arco de vacío. YS = límite elástico; UTS = resistencia a tracción final; %El = alargamiento; y %ROA = reducción de área, respectivamente.

5 Tabla 5. Resultados del Ensayo de Corrosión a Velocidad de Deformación Lenta. El ensayo se realizó a 175 °C (347 °F) en una solución de NaCl al 20 % en peso bajo 3,45 MPa (500 psig) de CO₂ y 3,45 MPa (500 psig) de H₂S. El tiempo hasta el fallo (TTF), % de alargamiento y % de reducción de área y sus relaciones en aire/entorno se muestran a continuación. Esta fue la colada D5-8323 con el tratamiento térmico B.

Historial de Ensayo	TTF, Horas	%EL	%RA	Relaciones Entorno / Aire			Relaciones Promedio		
				TTF	%EL	%RA	TTF	%EL	%RA
Aire	23,0	27,6	57,1						
Entorno	23,6	28,8	51,5	1,03	1,04	0,90	1,06	1,08	0,89
Entorno	24,9	30,9	50,3	1,08	1,12	0,88			

10 Tabla 6. Resultados del Ensayo de Corrosión a Velocidad de Deformación Lenta. El ensayo se realizó a 175 °C (347 °F) en una solución de NaCl al 20 % en peso bajo 3,45 MPa (500 psig) de CO₂ y 3,45 MPa (500 psig) de H₂S. El tiempo hasta el fallo (TTF), % de alargamiento y % de reducción de área y sus relaciones en aire/entorno se muestran a continuación. Esta fue la colada D5-8324 con el tratamiento térmico B.

Historial de Ensayo	TTF, Horas	%EL	%RA	Relaciones Entorno / Aire			Relaciones Promedio		
				TTF	%EL	%RA	TTF	%EL	%RA
Aire	25,9	32,3	51,5						
Entorno	24,8	30,4	46,3	0,96	0,94	0,90	0,91	0,88	0,89
Entorno	21,9	26,1	45,9	0,85	0,81	0,89			

15 Las mayores relaciones de entornos/aire para la aleación que contiene Cu D5-8323 (Tabla 5) que para la aleación sin Cu D5-8324 (Tabla 6) muestran lo crítico de la presencia de Cu para la resistencia a la corrosión.

20 Las aleaciones usadas en entornos severos de petróleo y gas deben soportar los entornos corrosivos indicados en las Tablas 5 y 6. Adicionalmente, debido a pozos más profundos, estas aleaciones deben tener un alto límite elástico y una alta resistencia a impacto. La diana para esta investigación era un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi). Escrutando las Tablas 1 a 5, las aleaciones que satisfacen la resistencia a la corrosión más los requisitos de límite elástico están constituidas por los siguientes intervalos de composición, en porcentaje en peso: 5-15 % Fe, 18-24 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 1,0-3 % Cu, 4,0-6,5 % Nb, 0,5-2,2 % Ti, 0,05-1,0 % Al, 0,005-0,040 % C, resto Ni más impurezas accidentales. Adicionalmente, la relación Nb/(Al+Ti) en la aleación debe estar en el intervalo 2,5-7,5 para proporcionar las fracciones en volumen deseadas de las fases γ y γ' para alta tenacidad.

25 La Tabla 7 a continuación proporciona los intervalos actualmente preferidos de elementos que constituyen la aleación de la invención junto con la composición nominal actualmente preferida.

Tabla 7

30

Composición Química (% en peso)				
	Ancho	Intermedio	Estrecho	Nominal
Fe	5-15	5-15	6-12	8

ES 2 534 346 T3

Cr	18-24	18-23	19-22	20,5
Mo	3,0-7,0	3,0-7,0	3,5-7,0	4
Cu	1,0-3,0	1,0-3,0	1,0-3,0	2
Nb	4,0-6,5	4,0-6,4	4,0-6,2	5,5
Ti	0,5-2,2	0,6-2,1	0,8-2,0	1,5
Al	0,05-1,0	0,1-1,0	0,1-0,7	0,2
C	0,005-0,040	0,005-0,030	0,005-0,020	0,01
Ni	Resto*	Resto*	Resto*	Resto*
* más impurezas accidentales y desoxidantes				

5 La aleación de la presente invención se preparara preferentemente usando una práctica de fusión por inducción en vacío + refusión con arco de vacío para asegurar la limpieza del lingote. El método de tratamiento térmico final de la presente invención (resumido en la Tabla 2) comprende una primera solución recocida por calentamiento entre 954 °C (1750 °F) y 1121 °C (2050 °F) durante un tiempo de aproximadamente 0,5-4,5 horas, preferentemente 1 hora, seguido de inactivación con agua o inactivación con aire. El producto después se envejece por calentamiento a una temperatura de al menos aproximadamente 691 °C (1275 °F) y se mantiene a una temperatura durante un tiempo de entre aproximadamente 6-10 horas para precipitar las fases γ' y γ'' , seguido de un segundo tratamiento térmico de envejecimiento de aproximadamente 565 °C (1050 °F) a 677 °C (1250 °F) y manteniendo a esta

 10 temperatura para realizar una etapa de envejecimiento secundario durante aproximadamente 4-12 horas, preferentemente durante un tiempo de aproximadamente 8 horas. El material después del envejecimiento se deja enfriar al aire hasta temperatura ambiente para conseguir la microestructura deseada y maximizar el refuerzo de γ' y γ'' , para conseguir un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una aleación de alta tenacidad, resistente a la corrosión, adecuada para su uso en entornos de petróleo y gas, que consiste en, en % en peso: 5-15 % Fe, 18-24 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,5 % Nb, 0,5-2,2 % Ti, 0,05-1,0 % Al, 0,005-0,040 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes, en donde la aleación tiene una relación de $Nb/(Al+Ti) = 2,5-7,5$ y un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi).
2. La aleación de la reivindicación 1 en la que el contenido de Ni es 35-70 %.
- 10 3. La aleación de la reivindicación 1 en la que el contenido de Ni es 40-65 %.
4. La aleación de la reivindicación 1 en la que el contenido de Ni es 50-60 %.
- 15 5. Barras o tubos adecuados para su uso en pozos corrosivos de petróleo/gas fabricados a partir de la aleación de la reivindicación 1.
6. La aleación de la reivindicación 1 que consiste en 5-15 % Fe, 18-23 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,4 % Nb, 0,6-2,1 % Ti, 0,1-1,0 % Al y 0,005-0,030 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes.
- 20 7. La aleación de la reivindicación 1 que consiste en 6-12 % Fe, 19-22 % Cr, 3,5-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,2 % Nb, 0,8-2,0 % Ti, 0,1-0,7 % Al, 0,005-0,020 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes.
8. Un método de fabricación de una aleación de alta tenacidad, resistente a la corrosión, que comprende las etapas de:
- 25 (a) proporcionar una aleación en forma de lingote que consiste en, en % en peso: 5-15 % Fe, 18-24 % Cr, 3,0-7,0 % Mo, 1,0-3,0 % Cu, 4,0-6,5 % Nb, 0,5-2,2 % Ti, 0,05-1,0 % Al, 0,005-0,040 % C, resto Ni más impurezas accidentales y desoxidantes, en donde la aleación tiene una relación de $Nb/(Al+Ti) = 2,5-7,5$;
- (b) trabajar en caliente el lingote hasta una forma deseada; y
- 30 (c) tratar térmicamente la aleación conformada: (i) proporcionando una primera solución recocida por calentamiento entre 954 °C (1750 °F) y 1121 °C (2050 °F) durante un tiempo de 0,5-4,5 horas, seguido de inactivación con agua o enfriamiento con aire; (ii) envejecimiento por calentamiento a una temperatura de al menos aproximadamente 691 °C (1275 °F) y mantenimiento a esa temperatura durante un tiempo entre aproximadamente 6-10 horas para precipitar las fases γ' y γ'' ; (iii) proporcionar un segundo tratamiento térmico de envejecimiento de aproximadamente 565 °C (1050 °F) a 677 °C (1250 °F) y mantenimiento a esa temperatura para realizar una etapa de envejecimiento secundario durante 4-12 horas, después enfriamiento con aire después de envejecimiento a temperatura ambiente para conseguir una microestructura deseada y maximizar el refuerzo de γ' y γ'' , para conseguir un límite elástico mínimo de 999,74 MPa (145 ksi).
- 35 9. El método de la reivindicación 8 que incluye en la etapa (a): someter la aleación a fusión por inducción en vacío más refusión por arco de vacío antes de la etapa (b).
- 40 10. El método de la reivindicación 8 en el que el tiempo de calentamiento de la etapa de recocido de la primera solución (c) (i) es de aproximadamente 1 hora y el tiempo de mantenimiento en la etapa de envejecimiento secundario (c) (iii) es de aproximadamente 8 horas.
- 45 11. Una barra o un tubo adecuados para su uso en pozos corrosivos de petróleo/gas fabricado de acuerdo con el método de la reivindicación 8.
- 50 12. El método de la reivindicación 8 en el que el contenido de Ni de la aleación es del 35-70 %, en particular del 40-65 %, en particular el 50-60 %.