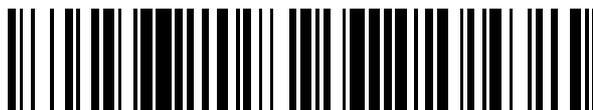


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 545**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/44** (2006.01)

**C22C 38/50** (2006.01)

**C21D 8/02** (2006.01)

**C21D 8/10** (2006.01)

**C21D 9/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2010 E 10777731 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2434030**

54 Título: **Acero inoxidable para pozos de petróleo, tubos de acero inoxidable para pozos de petróleo y procedimiento de producción de acero inoxidable para pozos de petróleo**

30 Prioridad:

**18.05.2009 JP 2009119990**

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

**13.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAKABE, HIDEKI;  
KONDO, KUNIO;  
AMAYA, HISASHI;  
OHE, TARO y  
OTOME, YOHEI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 566 545 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

Acero inoxidable para pozos de petróleo, tubos de acero inoxidable para pozos de petróleo y procedimiento de producción de acero inoxidable para pozos de petróleo

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un acero inoxidable para pozos de petróleo y a un tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un acero inoxidable para pozos de petróleo y a un tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo, que se utilizan en un entorno de pozos de petróleo y de pozos de gas de alta temperatura (en adelante, denominado "un entorno de alta temperatura").

**Técnica anterior**

- 10 Recientemente, el desarrollo de pozos de petróleo y de pozos de gas en capa profunda ha avanzado. (En lo sucesivo, los pozos de petróleo y los pozos de gas se denominan de forma conjunta simplemente "un pozo de petróleo". También en el presente documento, "un acero inoxidable para pozos de petróleo" incluye un acero inoxidable para pozos de petróleo y un acero inoxidable para pozos de gas, y "un tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo" incluye un tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo y de un tubo de acero inoxidable para pozo de gas.) Un pozo de petróleo profundo tiene un entorno de alta temperatura. "Un entorno de alta temperatura" contiene gas dióxido de carbono o gas dióxido de carbono y gas sulfuro de hidrógeno, que son gases corrosivos. El término "alta temperatura", como se usa en el presente documento representa una temperatura no inferior a 150 grados C. Es necesario que el tubo para pozo de petróleo usado en un entorno de alta temperatura de los pozos de petróleo profundos cumpla los tres requisitos siguientes.

- 20 (1) Resistencia elevada. Específicamente, el límite elástico de desplazamiento al 0,2 % es de 758 MPa o superior (clase 110 ksi o superior). Para los pozos de petróleo profundos, dado que el pozo tiene una gran profundidad de pozo. La longitud y el peso del tubo de acero usado aumentan. Por lo tanto, se requiere una resistencia elevada.
- 25 (2) Resistencia excelente a la corrosión. Específicamente, la velocidad de corrosión en un entorno de alta temperatura es inferior a 0,1 g/(m<sup>2</sup>.hora). Además, el tubo del pozo de petróleo es menos propenso a agrietarse, incluso cuando el tubo está sometido a esfuerzos. Esto es, el tubo del pozo de petróleo tiene una excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. De aquí en adelante, "el agrietamiento por corrosión por tensión" también se abrevia a ACT. Cuando se hace referencia a una "excelente resistencia a la corrosión en un entorno de alta temperatura" en el presente documento, significa que la velocidad de corrosión es baja, y la resistencia al ACT es excelente.
- 30 (3) Resistencia excelente al agrietamiento por corrosión bajo tensión con sulfuro a presión normal. Cuando se usa el tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo para un pozo de producción, un fluido (aceite o gas) producido en el pozo de petróleo en el entorno de alta temperatura fluye por el tubo de acero inoxidable. Cuando la producción de fluido desde el pozo de petróleo se detiene por alguna razón, la temperatura del fluido en el tubo de acero inoxidable cerca de la superficie de la tierra se reduce a la temperatura normal. En este momento se puede producir agrietamiento por corrosión bajo tensión con sulfuro (en adelante, también abreviado a ACT) en el tubo de acero inoxidable que está en contacto con el fluido a temperatura normal. Por lo tanto, es necesario que el tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo no solo tenga resistencia a ACT a temperaturas altas, sino también resistencia al ACT a temperatura normal.

- 40 El documento JP2005-336.595A (en lo sucesivo, denominado Documento de Patente 1), el documento JP2006-16.637A (en lo sucesivo, denominado Documento de Patente 2), y el documento JP2007-332.442A (en lo sucesivo, denominado Documento de Patente 3) han propuesto aceros inoxidables para su uso en entornos de alta temperatura. En lo que respecta a la mejora de la resistencia a la corrosión en entornos de alta temperatura, el cromo (Cr) es eficaz. Por lo tanto, los aceros inoxidables divulgados en los documentos de patente 1 a 3 contienen mucho Cr.

- 45 Otro acero inoxidable para tubos para pozos de petróleo se conoce por el documento de patente 4) JPH07-179943A.

- El tubo de acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 1 contiene 15,5 a 18 % de Cr, siendo este contenido de Cr más alto que el del acero inoxidable martensítico convencional (el contenido de Cr es 13 %). Adicionalmente, la composición química del tubo de acero inoxidable satisface la fórmula de Cr + Mo + 0,3Si – 43,5C – 0,4Mn – Ni – 0,3Cu – 9N ≥ 11,5. Dado que la composición química satisface esta fórmula, la microestructura consiste en una microestructura de dos fases de fase ferrítica y fase martensítica. Como resultado, se mejora la trabajabilidad en caliente. Adicionalmente, la composición química del tubo de acero inoxidable contiene Ni y Mo como elementos esenciales y contiene Cu como elemento selectivo. Por lo tanto, se mejora la resistencia a la corrosión del tubo de acero inoxidable.

- 55 El tubo de acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 2 contiene de 15,5 a 18,5 % de Cr. Adicionalmente, el acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 2 contiene Ni, que mejora la resistencia a la corrosión, como elemento esencial. En el tubo de acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 2, Mo y Cu son elementos selectivos.

El tubo de acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 3 contiene de 14 a 18 % de Cr. El tubo de acero inoxidable divulgado en el Documento de Patente 3 contiene Ni, Mo y Cu. Por lo tanto, el tubo de acero inoxidable es resistente a la corrosión. Adicionalmente, la microestructura del tubo de acero inoxidable divulgada en el Documento de Patente 3 contiene una fase martensítica y una fase austenítica que tienen una relación en volumen de 3 a 15 %.

Por lo tanto, el tubo de acero inoxidable es resistente.

Como se ha descrito anteriormente, los aceros inoxidables divulgados en los Documentos de Patente 1 a 3 contienen más de 13 % de Cr. Adicionalmente, estos aceros inoxidables contienen elementos de aleación de Ni, Mo, Cu, etc., como elemento esencial o elemento selectivo. Por lo tanto, la velocidad de corrosión en entornos de alta temperatura disminuye. Por ejemplo, en el ejemplo de trabajo del Documento de Patente 1 se ha demostrado una disminución de la velocidad de corrosión en entornos de alta temperatura (consúltese la Tabla 2 en el documento de patente 1).

**Divulgación de la invención**

Desafortunadamente, en los tubos de acero inoxidable divulgados en los documentos de patente 1 a 3, se puede producir agrietamiento cuando se aplica una tensión en un entorno de alta temperatura. Es decir, se puede producir agrietamiento por corrosión bajo tensión en un entorno de alta temperatura. Por lo tanto, puede que los aceros inoxidables divulgados en los documentos de patente 1 a 3 no cumplan los requisitos (1) a (3) descritos anteriormente.

De acuerdo con lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un acero inoxidable para pozo de petróleo que tiene las siguientes propiedades:

- Resistencia alta, específicamente, un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % no inferior a 758 MPa;
- excelente resistencia a la corrosión en entornos de alta temperatura; y
- excelente resistencia al ACT a temperatura normal.

Los inventores llevaron a cabo estudios y encontraron que el acero inoxidable que cumple los puntos (A) a (C) a continuación puede satisfacer los requisitos (1) a (3) descritos anteriormente.

A) El contenido de Cr es superior a 16,0 % por ciento en masa. Además, hay Cr, Ni, Cu y Mo contenidos, con el fin de satisfacer la siguiente fórmula:

$$Cr + Cu + Ni + Mo \geq 25,5 \quad (1)$$

en la que el contenido (% en masa) del elemento está sustituido por el símbolo correspondiente del elemento en la fórmula.

Si se incrementa el contenido de Cr y se satisface la Fórmula (1), se forma una película de pasivación fuerte sobre la superficie del acero en entornos de alta temperatura. Por lo tanto, se mejora la resistencia a la corrosión. Más específicamente, la velocidad de corrosión en entornos de alta temperatura disminuye y se mejora la resistencia al ACT.

(B) La microestructura contiene una fase martensítica y una fase ferrítica que tienen una relación en volumen de 10 a 40 %. Adicionalmente, la relación de distribución de la fase ferrítica debería ser mayor que 85 %. La relación de distribución de la fase ferrítica se explica a continuación.

La Figura 1 es una fotografía de una sección transversal cerca de la superficie de un acero inoxidable de acuerdo con la presente invención. Haciendo referencia a la Figura 1, una pluralidad de fases ferríticas 5 se extienden a lo largo de una superficie 1 del acero inoxidable. Casi la totalidad de las porciones distintas de las fases ferríticas 5 en la sección transversal son una fase martensítica 6.

La relación de distribución de fase ferrítica es una medida que indica la forma en que se distribuyen las fases ferríticas en una parte cerca de la superficie. La relación de distribución de la fase ferrítica se define como se describe a continuación. Como se muestra en la Figura 2, se prepara una escala 10 que tiene una longitud de 200 μm. En la escala 10, una pluralidad de segmentos lineales imaginarios 20, cada uno con una longitud de 50 μm se disponen en fila a intervalos de 10 μm sobre el intervalo de 200 μm en dirección longitudinal de la escala 10. La escala 10 se coloca de un modo tal que el lado superior de la escala 10 coincide con la superficie 1 del acero inoxidable mostrado en la Figura 1. La Figura 3 muestra una fotografía en la que se aplica la escala 10. Cada uno de los segmentos lineales imaginarios 20 tiene una longitud de 50 μm en la dirección del espesor del acero inoxidable desde la superficie 1. La pluralidad de segmentos lineales imaginarios 20 está dispuesta en una fila a intervalos de 10 μm sobre el intervalo de 200 μm a lo largo de la superficie del acero inoxidable. Cuando la escala 10 se coloca sobre la sección transversal del acero inoxidable como se muestra en la Figura 3, la relación de distribución de la fase ferrítica (%) se define con la siguiente fórmula (a):

Relación de distribución de la fase ferrítica= número de  
segmentos lineales imaginarios que cruzan las fases ferríticas/número  
total de segmentos lineales imaginarios x 100 (a)

- 5 En resumen, la relación entre el número de segmentos lineales imaginarios que cruzan las fases ferríticas y el número total de segmentos lineales imaginarios se define como la relación de distribución de la fase ferrítica (%). Como se ha descrito anteriormente, la relación de distribución de la fase ferrítica es mayor que 85 %. Si la relación de distribución de la fase ferrítica es mayor que 85 %, se mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura. La Figura 4 es una fotografía de una sección transversal de un acero inoxidable que tiene una relación de distribución de LA fase ferrítica de 71,4 %. Como se muestra en la Figura 4, una grieta 7 producido en la superficie 1 se propaga en la dirección del espesor del acero inoxidable. Cuando el borde frontal de la grieta 7 alcanza una fase ferrítica 5, la propagación de la grieta 7 se detiene. Es decir, la fase ferrítica 5 inhibe la propagación de la grieta. En la figura 4, dado que la relación de distribución de la fase ferrítica no es mayor que 85 %, las fases ferríticas 5 no se distribuyen ampliamente en una parte cerca de la superficie (es decir, un alcance de la profundidad de 50 µm desde la superficie). Por lo tanto, la grieta se propaga 7 a cierta profundidad.
- 10
- 15 Por el contrario, la relación de distribución de la fase ferrítica del acero inoxidable mostrada en la Figura 1 es mayor que 85 %. Es decir, las fases ferríticas 5 se distribuyen ampliamente en una parte cerca de la superficie. Por lo tanto, cuando se produce una grieta en la superficie 1, la grieta alcanza una fase ferrítica en una posición poco profunda desde la superficie 1 y la propagación de la misma se detiene. Por lo tanto, se mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura.
- 20 (C) El cobre (Cu) está contenido en grandes cantidades como elemento esencial. Específicamente, el contenido de Cu debe ser de 1,5 a 3,0 % en porcentaje de masa. En un entorno de alta temperatura, el Cu frena la propagación de grietas. Por lo tanto, se mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura. El mecanismo de esto se supone que es como se describe a continuación. Si el contenido de Cu es de 1,5 a 3,0 %, es probable que se forme una película de pasivación en la superficie de una grieta que deja de propagarse a una fase ferrítica. Por lo tanto, es posible que se deje de producir el nuevo agrietamiento por corrosión bajo tensión desde la superficie de la grieta.
- 25

Basándose en el conocimiento descrito anteriormente, los inventores completaron una invención descrita a continuación.

- 30 El acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención tiene una composición química y una microestructura descrita a continuación, y tiene un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % no inferior a 758 MPa. La composición química del mismo consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,05 % o menos, Si: 0,5 % o menos, Mn: de 0,01 a 0,5 %, P: 0,04 % o menos, S: 0,01 % o menos, Cr: más de 16,0 y no más de 18,0 %, Ni: más de 4,0 y no más de 5,6 %, Mo: de 1,6 a 4,0 %, Cu: de 1,5 a 3,0 %, Al: de 0,001 a 0,10 %, y N: 0,050 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las fórmulas (1) y (2). La microestructura del mismo contiene una fase martensítica y una fase ferrítica que tienen una relación en volumen de 10 a 40 %. Cuando una pluralidad de segmentos lineales imaginarios, cada uno de ellos con una longitud de 50 µm en la dirección del espesor de la superficie del acero inoxidable y dispuestos en una fila a intervalos de 10 µm en el intervalo de 200 µm, se colocan en la sección transversal del acero inoxidable, la relación entre el número de segmentos lineales imaginarios que cruzan las fases ferríticas con el número total de segmentos lineales imaginarios es mayor que 85 %.
- 35

$$\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mo} \geq 25,5 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} -8 \leq 30(\text{C} + \text{N}) + 0,5\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Cu} / 2 + 8,2 - 1,1(\text{Cr} \\ + \text{Mo}) \leq -4 \quad (2) \end{aligned}$$

- 40 en la que el contenido (% en masa) de cada elemento está sustituido por el símbolo correspondiente del respectivo elemento en las fórmulas (1) y (2).

- El límite elástico de desplazamiento al 0,2 % se define como se describe a continuación. En un gráfico de la curva de tensión-deformación en la que las ordenadas representan la tensión y las abscisas representan la deformación, una tensión correspondiente a la intersección de la curva de tensión-deformación y una línea recta imaginaria en paralelo con una parte de la línea recta (zona elástica) de la curva se conoce como el límite elástico de desplazamiento. La distancia entre el punto de partida de la curva de tensión-deformación y el punto en el cual la línea recta imaginaria se cruza con el eje de abscisas se conoce como una cantidad de desplazamiento. Un límite elástico de desplazamiento que tiene una cantidad de desplazamiento al 0,2 % se conoce como un límite elástico de desplazamiento al 0,2 %.
- 45
- 50

Preferiblemente, la composición química mencionada anteriormente contiene, en lugar de algo de Fe, uno o más tipos seleccionados de entre el grupo que consiste en V: 0,25 % o menos, Nb: 0,25 % o menos, Ti: 0,25 % o menos, y Zr: 0,25 % o menos.

5 Preferiblemente, la composición química descrita anteriormente contiene, en lugar de algo de Fe, uno o más tipos seleccionados de entre el grupo que consiste en Ca: 0,005 % o menos, Mg: 0,005 % o menos, La: 0,005 % o menos, y Ce: 0,005 % o menos.

Preferiblemente, la microestructura mencionada anteriormente contiene una fase austenítica retenida que tiene una relación en volumen de no más de 10 %.

10 Un tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención se fabrica utilizando el acero inoxidable descrito anteriormente.

Un procedimiento de fabricación de un acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención incluye las siguientes etapas de S1 a S4:

15 (S1) Una etapa de calentamiento de una materia prima de acero que tiene una composición química que consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,05 % o menos, Si: 0,5 % o menos, Mn: de 0,01 a 0,5 %, P: 0,04 % o menos, S: 0,01 % o menos, Cr: más de 16,0 y no más de 18,0 %, Ni: más de 4,0 y no más de 5,6 %, Mo: de 1,6 a 4,0 %, Cu: de 1,5 a 3,0 %, Al: de 0,001 a 0,10 %, y N: 0,050 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las fórmulas (1) y (2).

20 (S2) Una etapa de trabajo en caliente de la materia prima de acero de manera que la reducción del área de la materia prima de acero a una temperatura de la materia prima de acero de 850 a 1.250 °C no es menor que 50 %.

(S3) Una etapa de calentamiento de la materia prima de acero a una temperatura no inferior a al punto de transformación Ac3 y de enfriamiento después del trabajo en caliente.

(S4) Una etapa de templado la materia prima de acero a una temperatura no superior al punto de transformación Ac1 después del enfriamiento.

25 La reducción de área (%) se define por la siguiente fórmula (3):

$$\text{Reducción del área} = \left( \frac{\text{1-área transversal de la materia prima de acero perpendicular a la dirección longitudinal de la materia prima de acero después del trabajo en caliente}}{\text{área transversal de la materia prima de acero perpendicular a la dirección longitudinal de la materia prima de acero antes del trabajo en caliente}} \right) \times 100 \quad (3)$$

30 Mediante las etapas descritas anteriormente se fabrica un acero inoxidable para pozos de petróleo que tiene la composición química, la microestructura y el límite elástico descritas anteriormente.

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

La Figura 1 es una fotografía de una sección transversal de un acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención;

35 La Figura 2 es una vista que muestra una escala para medir una relación de distribución de la fase ferrítica.

La Figura 3 es una vista para explicar un procedimiento de medición de una relación de distribución de la fase ferrítica mediante el uso de la escala mostrada en la Figura 2; y

La Figura 4 es una fotografía de una sección transversal de un acero inoxidable que tiene una relación de distribución de la fase ferrítica de 85 % o menor.

### **Mejor modo para realizar la invención**

Una realización de la presente invención se describirá con detalle a continuación.

#### 1. Composición química

45 El acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención tiene una composición química que se describe a continuación. De aquí en adelante, el porcentaje en relación con el elemento significa por ciento en masa.

C: 0,05 % o menos

50 Carbono (C) mejora la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de C es demasiado alto, la dureza después de templado se vuelve excesivamente alta, y se deteriora la resistencia al ACT. Adicionalmente, en la composición química de la presente invención, a medida que aumenta el contenido de C, el punto de Ms disminuye. Por lo tanto, a medida que aumenta el contenido de C, la austenita retenida es susceptible de aumentar, y el límite elástico de desplazamiento al 0,2 % es susceptible de disminuir. Por lo tanto, el contenido de C debe ser 0,05 % o menor. El contenido preferible de C es 0,03 % o menor. El límite inferior del contenido de C no está sujeto a ninguna

## ES 2 566 545 T3

restricción especial. Sin embargo, teniendo en cuenta el coste de la descarburación en el procedimiento de fabricación de acero, el contenido preferible de C es 0,003 % o más, más preferiblemente de 0,007 % o más.

Si: 0,5 % o menos

5 El silicio (Si) desoxida el acero. Si el contenido de Si es demasiado alto, la tenacidad y la trabajabilidad en caliente del acero se deterioran. Por lo tanto, el contenido de Si debe ser 0,5 % o menor.

Mn: de 0,01 a 0,5 %

10 El manganeso (Mn) desoxida y desulfura el acero, y mejora la trabajabilidad en caliente. Si el contenido de Mn es demasiado bajo, no se pueden alcanzar los efectos descritos anteriormente. Si el contenido de Mn es demasiado alto, la resistencia a la corrosión en entornos de alta temperatura se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Mn debe ser de 0,01 a 0,5 %. El contenido de Mn preferible es de 0,05 % o más y menos de 0,2 %.

P: 0,04 % o menos

El fósforo (P) es una impureza. El fósforo se deteriora la resistencia a la ACT. Por lo tanto, el contenido de P debe ser 0,04 % o menor. El contenido de P preferible no es superior a 0,025 %.

S: 0,01 % o menos

15 El azufre (S) es una impureza. El azufre deteriora la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de S debe ser 0,01 % o menor. El contenido preferible de S no es superior a 0,005 %, más preferiblemente no superior a 0,002 %.

Cr: más de 16,0 y no más de 18,0 %

20 El cromo (Cr) mejora la resistencia a la corrosión en entornos de alta temperatura. Específicamente, Cr disminuye la velocidad de corrosión en entornos de alta temperatura y mejora la resistencia a la ACT. Si el contenido de Cr es demasiado bajo, no se pueden alcanzar los efectos descritos anteriormente. Si el contenido de Cr es demasiado alto, la fase ferrítica en el acero aumenta y la resistencia del acero se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Cr debe ser superior a 16,0 % y no superior a 18,0. El contenido de Cr preferible es de 16,3 a 18,0 %.

Ni: más de 4 y no más de 5,6 %

25 El níquel (Ni) mejora la resistencia del acero. Adicionalmente, el Ni mejora la resistencia a la corrosión en entornos de alta temperatura. Si el contenido de Ni es demasiado bajo, no se pueden alcanzar los efectos descritos anteriormente. Sin embargo, si el contenido de Ni es demasiado alto, la cantidad de austenita retenida producida es susceptible a aumentar. Por la presente, es difícil obtener un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % de 758 MPa o superior. Por lo tanto, el contenido de Ni debe ser superior a 4,0 % y no superior a 5,6 %. El contenido de Ni  
30 preferible es de 4,2 a 5,4 %.

Mo: de 1,6 a 4,0 %

El molibdeno (Mo) mejora la resistencia al ACT. Si el contenido de Mo es demasiado bajo, no se puede alcanzar el efecto descritos anteriormente. Por otra parte, incluso si el Mo está contenido en exceso, el efecto descrito anteriormente se satura. Por lo tanto, el contenido de Mo debe ser de 1,6 a 4,0 %. El contenido de Mo preferible es  
35 de 1,8 a 3,3 %.

Cu: de 1,5 a 3,0 %

El cobre (Cu) mejora la resistencia del acero por medio de endurecimiento por precipitación. Adicionalmente, como se ha descrito anteriormente, el Cu mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura. Aún más, el Cu disminuye la velocidad de corrosión. Si el contenido de Cu es demasiado bajo, no se pueden alcanzar los efectos descritos anteriormente. Si el contenido de Cu es demasiado alto, la trabajabilidad en caliente se deteriora. Por lo tanto, el contenido de Cu debe ser de 1,5 a 3,0 %. El contenido de Cu preferible es de 2,0 a 3,0 %, más preferiblemente de 2,3 a 2,8 %.

Al: de 0,001 a 0,10 %

45 El aluminio (Al) desoxida el acero. Si el contenido de Al es demasiado bajo, no se puede alcanzar el efecto descritos anteriormente. Si el contenido de Al es demasiado alto, las inclusiones en el acero aumentan, de modo que se deteriora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de Al debe ser de 0,001 a 0,10 %.

N: 0,050 % o menos

El nitrógeno (N) mejora la resistencia del acero. Sin embargo, si el contenido de N es demasiado alto, las inclusiones en el acero aumentan, de modo que se deteriora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de N debe ser 0,050 % o menor. El contenido preferible de N es 0,026 % o menor. El valor límite inferior del contenido de N  
50

preferible es 0,002 %.

La composición química del acero inoxidable de acuerdo con la presente invención satisface adicionalmente la fórmula (1):

$$\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mo} \geq 25,5 \quad (1)$$

5 en la que el contenido del elemento está sustituido por el símbolo correspondiente del elemento en la fórmula (1).

Si el contenido de Cr, Cu, Ni y Mo en el acero satisface la Fórmula (1), en entornos de alta temperatura, se forma una película de pasivación fuerte sobre la superficie del acero inoxidable. Por lo tanto, la velocidad de corrosión en entornos de alta temperatura disminuye. Adicionalmente, se mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura.

## 10 2. Microestructura

El acero inoxidable de acuerdo con la presente invención tiene una microestructura que contiene una fase ferrítica que tiene una relación en volumen de 10 a 40 %. La porción restante de microestructura distinta de la fase ferrítica es principalmente una fase martensítica, que incluye adicionalmente una fase austenítica retenida. Si la cantidad de la fase austenítica retenida aumenta excesivamente, es difícil obtener una resistencia alta. Por lo tanto, la relación en volumen de la fase austenítica retenida preferible en el acero es de 10 % o menos.

La relación en volumen de la fase ferrítica se determina mediante el procedimiento descrito a continuación. Se puede tomar una muestra de cualquier punto en el acero inoxidable. La superficie de la muestra correspondiente a la sección transversal del acero inoxidable se muele. Después de moler, la superficie de la muestra molida se graba mediante el uso de una solución en la que la glicerina se mezcla con agua regia. Usando un microscopio óptico (aumento para observación x 100), la relación del área de la fase ferrítica en la superficie grabada se mide por el procedimiento de contaje de puntos conforme a JISG0555. La relación del área medida se define como la relación de volumen de la fase ferrítica.

La relación de volumen de la fase austenítica retenida se determina por el procedimiento de difracción de rayos X. Se puede tomar una muestra de cualquier punto en el acero inoxidable. El tamaño de la muestra es 15 mm x 15 mm x 2 mm. Usando esta muestra se mide la intensidad de los rayos X en el (200) plano de  $\alpha$  fase (ferrita), el (211) plano de fase  $\alpha$ , y el (200) plano, el plano (220) y el (311) plano de la fase  $\gamma$  (austenita retenida). A continuación, se calcula la intensidad integrada en cada plano. Después del cálculo, la relación de volumen  $V\gamma$  (%) se calcula para cada una de las combinaciones de los planos de la fase  $\alpha$  y los planos de fase  $\gamma$  (un total de seis combinaciones) mediante el uso de la fórmula (4). El valor medio de las relaciones de volumen  $V\gamma$  de las seis combinaciones se define como la relación de volumen (%) de austenita retenida.

$$V\gamma = 100 / (1 + (I\alpha \cdot R\gamma) / (I\gamma \cdot R\alpha)) \quad (4)$$

en la que  $I\alpha$  es la intensidad integrada de la fase  $\alpha$ ,  $R\alpha$  es el valor del cálculo teórico cristalográfico de la fase  $\alpha$ ,  $I\gamma$  es la intensidad integrada de la fase  $\gamma$ , y  $R\gamma$  es el valor de cálculo teórico cristalográfico de la fase  $\gamma$ .

Si la relación de volumen de la fase ferrítica es de 10 a 40 %, se puede obtener un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % de 758 MPa o más. Adicionalmente, la fase ferrítica inhibe la propagación de grietas. Por lo tanto, se mejora la resistencia al ACT en entornos de alta temperatura.

La microestructura del acero inoxidable cuya composición química satisface la fórmula (2) y que está fabricada por el procedimiento de fabricación descrito más adelante puede tener una configuración que contiene de 10 a 40 % de la fase ferrítica.

$$-8 \leq 30(C + N) + 0,5Mn + Ni + Cu / 2 + 8,2 - 1,1(Cr + Mo) \leq -4 \quad (2)$$

40 en la que el contenido del elemento está sustituido por el símbolo correspondiente del elemento en la fórmula (2).

Se define que  $X = 30(C + N) + 0,5Mn + Ni + Cu/2 + 8,2 - 1,1(Cr + Mo)$ . Si X es menor que -8, la relación de volumen de la fase ferrítica supera el 40 %. Si la relación de volumen de la fase ferrítica supera el 40 %, el agrietamiento es susceptible de ocurrir en entornos de alta temperatura. La razón de esto no está clara; sin embargo, se puede suponer que la razón es como se describe a continuación. La distribución de la concentración de Cr se produce entre la fase ferrítica y la fase martensítica. Específicamente, el contenido de Cr en la fase ferrítica es más alto que el contenido de Cr en la fase martensítica. Se piensa que el cromo es eficaz en la prevención de la propagación del agrietamiento en entornos de alta temperatura. Sin embargo, cuando la relación de volumen de la fase aumenta y supera el 40 %, el contenido de Cr en la fase ferrítica disminuye por debajo del contenido que es eficaz en la

prevención de la propagación del agrietamiento en entornos de alta temperatura. Por lo tanto, se piensa que es probable que se produzca agrietamiento.

Por otro lado, si X es mayor que -4, la relación de volumen de la fase ferrítica es inferior a 10 %. Si la fase ferrítica es demasiado pequeña, la propagación de las grietas no puede restringirse. El intervalo preferido de X es -7,7 a -4,3.

5 Como se ha descrito anteriormente, la relación de distribución de la fase ferrítica es mayor que 85 %. La figura 1 muestra un ejemplo de la sección transversal del acero inoxidable de acuerdo con la presente invención. El grosor de una fase ferrítica 5 cerca de la superficie 1 es en su mayoría de aproximadamente 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ . La longitud de la fase ferrítica 5 es en su mayoría de aproximadamente 50 a 200  $\mu\text{m}$ . En la Figura 1, dado que la relación de distribución de fase ferrítica es mayor que 85 %, las fases ferríticas 5 se distribuyen en toda la zona debajo de la superficie 1. Por esta razón, el agrietamiento que se produce en la superficie 1 llega a la fase ferrítica 5 en una posición superficial desde la superficie 1, y su propagación se inhibe. Por lo tanto, se mejora la resistencia al ACT.

10 Si la relación de distribución de la fase ferrítica es 85 % o menos, aunque la composición química descrita anteriormente, la Fórmula (1), y la Fórmula (2) se encuentran dentro del intervalo de acuerdo con la presente invención, la relación de distribución de la fase ferrítica es de 85 % o inferior. En la figura 4, en la que la relación de distribución de la fase ferrítica es del 85 % o inferior, la longitud de la fase ferrítica 5 en la dirección en paralelo con la superficie 1 es más corta que la longitud de la fase ferrítica 5 en la figura 1. Las fases ferríticas 5 en la figura 4 no se distribuyen de manera tan amplia como en la Figura 1. Por lo tanto, la distancia en la que una grieta 7 llega a la fase ferrítica 5 es más larga que la de la Figura 1. Como resultado, es posible que se produzca agrietamiento por corrosión por tensión.

### 20 3. Elementos selectivos

La composición química del acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención puede contener además, en lugar de algo de Fe, uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en una pluralidad de elementos que se describen a continuación.

25 V: 0,25 % o menos  
Nb: 0,25 % o menos  
Ti: 0,25 % o menos  
Zr: 0,25 % o menos

30 Todos vanadio (V), niobio (Nb), titanio (Ti) y circonio (Zr) son elementos selectivos. Estos elementos forman carburos para mejorar la resistencia y tenacidad del acero. Sin embargo, si los contenidos de estos elementos son demasiado altos, los carburos se engrosan, de manera que se deteriora la tenacidad. Asimismo, se mejora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de V debe ser 0,25 % o menos, el contenido de Nb debe ser 0,25 % o menos, el contenido de Ti debe ser 0,25 % o menos, y el contenido de Zr debe ser 0,25 % o menos. Preferiblemente, el contenido de V, Nb o Zr es de 0,005 a 0,25 %, y el contenido de Ti es de 0,05 a 0,25 %. En este caso, los efectos descritos anteriormente se pueden lograr especialmente con eficacia.

35 La composición química del acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención puede contener además, en lugar de algo de Fe, uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en una pluralidad de elementos que se describen a continuación.

40 Ca: 0,005 % o menos  
Mg: 0,005 % o menos  
La: 0,005 % o menos  
Ce: 0,005 % o menos

45 Todo de calcio (Ca), magnesio (Mg), lantano (La), y cerio (Ce) son elementos selectivos. Estos elementos mejoran la trabajabilidad en caliente del acero. Sin embargo, si los contenidos de estos elementos son demasiado altos, se forman óxidos gruesos, de manera que se deteriora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de cada uno de estos elementos debería ser 0,005 % o menos. Preferiblemente, el contenido de Ca, el contenido de Mg, el contenido de La, y el contenido de Ce son cada uno de 0,0002 a 0,005 %. En este caso, el efecto descrito anteriormente se puede lograr especialmente con eficacia.

Incluso si están contenidos estos elementos selectivos, se puede obtener la microestructura descrita en el punto 2.

### 4. Procedimiento de fabricación

50 Se describe un procedimiento de fabricación del acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención. Si una materia prima de acero (pieza de fundición, tocho, velo y losa etc.) que tiene la composición química descrita anteriormente y satisface las fórmulas (1) y (2) se trabaja en caliente con una reducción predeterminada del área, se puede obtener la microestructura descrita en el punto 2. A continuación en el presente documento, el procedimiento de fabricación del tubo de acero inoxidable para pozos de petróleo se describe como un ejemplo del acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención.

S1: Etapa de preparación y calentamiento de la reserva de acero

5 Se prepara una reserva de acero que tiene la composición química descrita anteriormente y satisface las formulas (1) y (2). La materia prima de acero puede ser una pieza de fundición fabricada mediante el procedimiento de colada continua de tocho redondo. Asimismo, la materia prima de acero puede ser un tocho fabricado mediante trabajo en caliente de un lingote fabricado mediante el procedimiento de fabricación de lingotes, o puede ser un tocho fabricado a partir de una pieza de fundición producida mediante colada continua de un velo). La materia prima de acero preparada se carga en un horno de calentamiento o un horno de pozo y se calienta.

S2: Etapa de trabajo en caliente

10 Sucesivamente, la materia prima de acero caliente se trabaja en caliente para la fabricación de un tubo de material. Por ejemplo, se implementa el procedimiento de Mannesmann para el trabajo en caliente. Específicamente, la materia prima de acero se perfora con una máquina de perforación para formar un tubo de material. Después, el tubo de material se enrolla con un laminador de mandril o un laminador calibrador. Para el trabajo en caliente, se puede realizar extrusión en caliente o se puede realizar forjado.

15 En este momento, el trabajo en caliente se lleva a cabo de modo que la reducción del área de la materia prima de acero a una temperatura de la materia prima de acero de 850 a 1250 °C es 50 % o más. La reducción de área (%) se define mediante la fórmula (3) mencionada anteriormente.

20 Si la reducción del área de la materia prima de acero a una temperatura de la materia prima de acero de 850 a 1.250 °C es 50 % o más, se puede obtener una microestructura en la cual está contenida una fase ferrítica que tiene una relación en volumen de 10 a 40 % y la relación de distribución de la fase ferrítica es superior a 85 %. Por otra parte, incluso para la materia prima de acero que tiene la composición química de la presente invención y satisface las fórmulas (1) y (2), si la reducción del área es menor que 50 %, la relación de distribución de la fase ferrítica es a veces 85 % o menos.

El tubo de material que se ha trabajado en caliente se enfría hasta la temperatura normal. El procedimiento de enfriamiento puede ser refrigeración por aire o puede ser refrigeración por agua.

25 S3 y S4: Etapa de enfriamiento y etapa de atemperado

30 Después del trabajo en caliente, el tubo de material se enfría y atempera de modo que el límite elástico de desplazamiento al 0,2 % es 758 MPa o superior. La temperatura de enfriamiento preferible es el punto de transformación Ac3 o superior. La temperatura de inactivación preferible es el punto de transformación Ac3 o superior. A través de las etapas descritas anteriormente, se fabrica el tubo de acero inoxidable de acuerdo con la presente invención.

Procedimiento de fabricación de otros productos de acero inoxidable

35 Lo anterior es la descripción del procedimiento de fabricación de un tubo de acero inoxidable sin soldadura dado como un ejemplo del procedimiento de fabricación del acero inoxidable. El procedimiento de fabricación de otros productos de acero inoxidable (por ejemplo, una placa de acero, un tubo de acero soldadas por resistencia eléctrica, y un tubo de acero soldado por láser) fabricado a partir del acero inoxidable es el mismo que el del tubo de acero inoxidable sin soldadura. Por ejemplo, una placa de acero inoxidable se fabrica laminando una materia prima de acero mediante el uso de un molino de laminación en la etapa de trabajado en caliente.

**Ejemplos**

40 Un acero que tiene la composición química dada en la Tabla 1 se fundió para fabricar una pieza de fundición o un tocho.  
[Tabla 1]

TABLA 1

Clasificación	Acero	Compuesto químico: Siendo la unidad el 5 en masa, siendo el resto Fe e impurezas inevitables											Valor de la fórmula (1)	Valor de la fórmula (2)		
		C	Si	Mn	P	F	Cr	Cu	Ni	Mo	Al	N			Otros V, Nb, Ti, Zr, Ca, Mg, La, Ce	
	A	0,020	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,96	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	-	27,02	x	-5,88
	B	0,010	0,25	0,08	0,017	0,0004	16,99	2,42	4,53	2,56	0,049	0,0065	-	26,50		-7,03
	C	0,025	0,24	0,17	0,018	0,0005	17,09	2,36	4,51	2,52	0,049	0,0066	-	26,48		-6,65
	D	0,027	0,25	0,13	0,017	0,0005	17,49	2,45	4,15	2,53	0,045	0,0110	-	26,62		-7,24
	E	0,024	0,25	0,05	0,016	0,0010	16,43	2,45	4,55	2,49	0,031	0,0200	-	25,92		-5,49
	F	0,023	0,24	0,18	0,019	0,0005	16,14	2,39	5,47	2,50	0,049	0,0052	-	26,50		-4,70
	G	0,020	0,23	0,03	0,018	0,0005	17,04	2,49	4,53	2,54	0,041	0,0069	-	26,60		-6,74
	H	0,021	0,25	0,16	0,018	0,0004	17,05	2,39	4,41	2,52	0,051	0,0055	-	26,37		-6,85
	I	0,033	0,24	0,15	0,018	0,0004	17,38	2,54	4,94	2,55	0,050	0,0131	-	27,41		-6,06
	J	0,022	0,24	0,13	0,018	0,0004	16,86	2,46	5,05	1,80	0,050	0,0080	-	26,17		-5,08
	K	0,019	0,24	0,15	0,018	0,0004	16,92	2,48	5,03	3,18	0,050	0,0076	-	27,61		-6,77
	L	0,022	0,24	0,15	0,017	0,0004	16,86	2,91	5,03	2,55	0,050	0,0066	-	27,35		-5,73
	M	0,022	0,24	0,30	0,018	0,0004	16,86	2,48	5,03	2,55	0,050	0,0066	-	26,92		-5,87
	N	0,023	0,24	0,31	0,017	0,0004	16,95	2,39	4,57	2,55	0,055	0,0080	-	26,46		-6,40
	O	0,023	0,24	0,45	0,017	0,0004	17,11	2,39	4,58	2,55	0,055	0,0084	-	26,63		-6,48
	P	0,023	0,25	0,31	0,018	0,0006	17,03	2,38	4,10	2,52	0,054	0,0092	-	26,03		-6,89
	Q	0,024	0,25	0,16	0,017	0,0015	16,13	2,42	4,56	2,51	0,044	0,0200	-	25,62		-5,13
	R	0,023	0,25	0,18	0,017	0,0006	17,03	2,38	4,61	3,80	0,054	0,0155	-	27,82		-7,67
	F	0,044	0,25	0,18	0,017	0,0007	17,02	2,42	4,53	2,56	0,044	0,0065	-	26,53		-5,99
	T	0,042	0,25	0,31	0,017	0,0004	16,99	2,42	4,53	2,56	0,049	0,0065	-	26,50		-5,96
	U	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	17,01	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	V: 0,05	27,07		-5,88
	V	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	Nb: 0,06	27,00		-5,80

Acero de la invención

(continuación)

Clasificación	Acero	Compuesto químico: Siendo la unidad el 5 en masa, siendo el resto Fe e impurezas inevitables													Valor de la fórmula (1)	Valor de la fórmula (2)
		C	Si	Mn	P	F	Cr	Cu	Ni	Mo	Al	N	Otros V, Nb, Ti, Zr, Ca, Mg, La, Ce			
	W	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	17,51	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	Ti: 0,11	Cr+Cu+Ni+Mo	27,57	-6,43
	X	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	Zr: 0,05	27,00	-5,80	
	AA	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	Ca: 0,0010	27,00	-5,80	
	AB	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	Mg: 0,0013	27,00	-5,80 1	
	AC	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	V: 0,04, Ti: 0,09, Ca: 0,0010	27,00	-5,80	
	AD	0,022	0,24	0,10	0,017	0,0009	16,94	2,48	5,03	2,55	0,045	0,0153	V: 0,06, Ti: 0,08, Mg: 0,0021	27,00	-5,80	
	AE	0,020	0,24	0,10	0,018	0,0009	17,01	2,48	5,06	2,53	0,040	0,0161	V: 0,05	27,08	-5,86	
	AF	0,008	0,23	0,18	0,018	0,0005	17,04	2,49	4,53	2,54	0,041	0,0070	V: 0,05	26,60	-7,02	
	BA	0,034	0,25	0,16	0,017	0,0008	16,45	1,90	5,53	1,75	0,044	0,0190	-	25,63	-3,67	
	BB	0,012	0,24	0,12	0,017	0,0004	17,81	2,50	4,08	2,67	0,044	0,0140	-	27,06	-8,16	
	BC	0,021	0,26	0,31	0,016	0,0010	16,46	1,51	4,58	2,50	0,035	0,0210	-	25,05	-5,91	
	BD	0,021	0,24	0,31	0,016	0,0007	16,57	2,64	4,97	1,51	0,035	0,0190	-	25,69	-4,04	
	BE	0,060	0,25	0,01	0,016	0,0007	16,99	2,42	4,53	2,56	0,040	0,0065	-	26,50	-5,57	
	BF	0,030	0,25	0,32	0,017	0,0010	14,89	1,02	6,21	2,01	0,001	0,0410	-	24,73	-1,38	
	BG	0,021	0,24	0,30	0,017	0,0004	17,56	2,50	3,42	2,55	0,041	0,0130	-	26,03	-8,08	
	BH	0,020	0,23	0,32	0,015	0,0010	16,41	1,53	3,59	2,51	0,018	0,0210	-	24,04	-6,87	
	BI	0,021	0,23	0,18	0,015	0,0010	16,15	1,01	6,02	2,51	0,002	0,0190	V: 0,05	25,69	-4,51	

\* El valor subrayado indica que el valor está fuera del intervalo del valor correspondiente de la presente invención, \* X-30(C+N)+0,5Mn+Ni+Cu/2+8,2-1,1(Cr+Mo)

## ES 2 566 545 T3

Con referencia a la Tabla 1, las composiciones químicas de los aceros A a X y AA a AF estaban dentro del intervalo de la composición química de la presente invención. Asimismo, las composiciones químicas de los aceros A a X y AA a AF satisficieron las fórmulas (1) y (2).

5 Por otra parte, los aceros BA a BI se desviaron del intervalo de acuerdo con la presente invención. Específicamente, las composiciones químicas de los aceros BA y BB estaban dentro del intervalo de acuerdo con la presente invención, y también satisficieron la (1), pero no satisficieron la fórmula (2). La composición química del acero BC estaba dentro del intervalo de acuerdo con la presente invención, y también satisfizo la fórmula (2) pero no satisfizo la fórmula (1). El contenido de Mo del acero BD fue menor que el límite inferior del contenido de Mo de la presente invención. El contenido de C del acero BE superó el límite superior del contenido de C de la presente invención. El contenido de Cr y el contenido en Cu del acero BF fueron inferiores a los límites inferiores del contenido de Cr y contenido de Cu de la presente invención y, además, no satisficieron las fórmulas (1) y (2). El contenido de Ni del acero BG fue menor que el límite inferior del contenido de Ni de la presente invención. El contenido de Ni del acero BH fue menor que el límite inferior del contenido de Ni de la presente invención y además no satisfizo la fórmula (1). El contenido de Cu del acero BI fue menor que el límite inferior del contenido de Cu de la presente invención. Los puntos de transformación Ac1 de aceros A a X, AA a AF, y BA a BI estaban dentro del intervalo de 630 a 710 °C, y los puntos de transformación Ac3 de los mismos estaban dentro del intervalo de 720 a 780 °C.

Los aceros A a X, los aceros de AA a AD, el acero AF y los aceros de BA a BI eran piezas de fundición cada una de ellas con un espesor de 30 mm. Asimismo, el acero AE era un tocho redondo sólido con un diámetro de 191 mm. El acero S y el acero AE se prepararon cada uno en números plurales.

20 Usando las piezas de fundición y losas preparadas se fabricaron placas de acero inoxidable y tubos de acero inoxidable de los números de ensayo 1 a 44 indicados en la Tabla 2. [Tabla 2]

TABLA 2

Número de ensayo	Acero	LE (MPa)	Reducción del área (%)	Microestructura metálica			Resistencia a la corrosión a temperaturas altas		Resistencia al ACT	
				Relación del volumen de la fase ferrítica (%)	Relación del volumen de la fase austenítica (%)	Relación del volumen de la fase martensítica (%)	Relación de distribución de la fase ferrítica (%)	Grietas		Velocidad de corrosión
1	A	882	52,0	23	2	75	100	Ausente	<0,1	Ausente
2	B	893	52,0	38	4	58	100	Ausente	<0,1	Ausente
3	C	911	52,0	35	5	60	100	Ausente	<0,1	Ausente
4	D	911	57,9	39	1	60	100	Ausente	<0,1	Ausente
5	E	835	57,9	18	0	82	100	Ausente	<0,1	Ausente
6	F	762	57,9	13	7	80	100	Ausente	<0,1	Ausente
7	G	901	57,9	30	5	65	100	Ausente	<0,1	Ausente
8	H	911	57,9	32	2	66	100	Ausente	<0,1	Ausente
9	I	951	57,9	25	2	73	100	Ausente	<0,1	Ausente
10	J	870	57,9	35	3	62	100	Ausente	<0,1	Ausente
11	K	882	57,9	20	4	76	100	Ausente	<0,1	Ausente
12	L	944	57,9	25	4	71	100	Ausente	<0,1	Ausente
13	M	907	57,9	25	4	71	100	Ausente	<0,1	Ausente
14	N	918	57,9	30	2	68	100	Ausente	<0,1	Ausente
15	O	931	57,9	30	2	68	100	Ausente	<0,1	Ausente
16	P	830	57,9	35	1	64	100	Ausente	<0,1	Ausente
17	Q	814	57,9	18	3	79	100	Ausente	<0,1	Ausente
18	R	855	76,7	38	1	61	100	Ausente	<0,1	Ausente
19	F	848	76,7	25	1	74	100	Ausente	<0,1	Ausente
20	T	805	76,7	20	6	74	100	Ausente	<0,1	Ausente
21	U	951	76,7	22	1	77	100	Ausente	<0,1	Ausente
22	V	944	76,7	20	2	78	100	Ausente	<0,1	Ausente
23	D	910	76,7	28	0	72	100	Ausente	<0,1	Ausente
24	X	924	80,0	20	2	78	100	Ausente	<0,1	Ausente
25	AA	889	80,0	22	1	77	100	Ausente	<0,1	Ausente

(continuación)

Número de ensayo	Acero	LE (MPa)	Reducción del área (%)	Microestructura metálica				Resistencia a la corrosión a temperaturas altas		Resistencia al ACT
				Relación del volumen de la fase ferrítica (%)	Relación del volumen de la fase austenítica (%)	Relación del volumen de la fase martensítica (%)	Relación de distribución de la fase ferrítica (%)	Grietas	Velocidad de corrosión	
26	AB	869	80,0	22	2	76	100	Ausente	<0,1	Ausente
27	AC	962	80,0	22	1	77	100	Ausente	<0,1	Ausente
28	AD	951	80,0	22	1	77	100	Ausente	<0,1	Ausente
29	AF	893	52	33	5	62	95,2	Ausente	<0,1	Ausente
30	AA	910	57,9	25	5	70	100	Ausente	<0,1	Ausente
31	AA	905	52,8	27	3	70	100	Ausente	<0,1	Ausente
32	AA	876	44,2	22	5	73	71,4	Presente	<0,1	Ausente
33	F	820	40	15	3	82	71,4	Presente	<0,1	Ausente
34	F	811	30	13	1	86	61,9	Presente	<0,1	Ausente
35	F	808	20	16	0	84	57,1	Presente	<0,1	Ausente
36	BA	848	57,9	1	3	96	47,6	Presente	<0,1	Presente
37	BB	869	57,9	70	0	30	100	Presente	<0,1	Ausente
38	BC	816	57,9	20	0	80	100	Presente	<0,1	Ausente
39	BD	923	57,9	11	7	82	85,7	Presente	<0,1	Presente
40	BE	841	57,9	18	5	77	100	Presente	<0,1	Presente
41	BF	905	57,9	0	0	100	0	Presente	≥0,1	Presente
42	BG	910	57,9	62	3	35	100	Presente	<0,1	Presente
43	BH	805	57,9	33	0	67	100	Presente	<0,1	Presente
44	BI	851	57,9	24	0	76	100	Presente	<0,1	Ausente

Fabricación de placa de acero inoxidable

Los tubos de acero inoxidable de números 30 a 32 y se fabricaron como se describe a continuación. Las piezas de fundición de los aceros A a X, los aceros AA a AD, el acero AF y los aceros BA a BI se calentaron mediante un horno de calentamiento. Las piezas fundidas calentadas se forjaron en caliente y laminaron en caliente para la fabricación de placas de acero inoxidable que tienen cada una un espesor de 6 a 14,4 mm y una anchura de 120 mm. La temperatura de la pieza de fundición durante el trabajo en caliente (forja en caliente y laminación en caliente) fue de 1.000 a 1.250 °C. Las reducciones de área durante el trabajo en caliente fueron como se indican en la Tabla 2. La reducción del área se determinó basándose en la fórmula (3). Las reducciones del área de las placas de acero números 33 a 35 fueron inferiores al 50 %. Las reducciones del área de las placas de acero de otros números fueron del 50 % o más.

Las placas de acero inoxidable fabricadas se enfriaron. Específicamente, las placas de acero inoxidable se calentaron a una temperatura de enfriamiento de 980 a 1.250 °C durante 15 minutos, y después se enfriaron con agua. Las temperaturas de enfriamiento de todos los números de ensayo no fueron menores que el punto de transformación Ac3. La placa de acero enfriada se atemperó a una temperatura de 500 a 650 °C, de forma que el límite elástico de desplazamiento al 0,2 % fue de 758 a 966 MPa. Las temperaturas de atemperado de los aceros de todos los números de ensayo no fueron superiores al punto de transformación Ac1.

Fabricación de tubo de acero inoxidable

Los tubos de acero inoxidable de números 30 a 32 y se fabricaron como se describe a continuación. Los tubos de acero inoxidable de números 30 a 32 y se fabricaron como se describe a continuación. Después de calentar el tocho redondo de acero AE en un horno de calentamiento se realizó trabajo en caliente (incluyendo perforación usando una máquina perforadora y laminando usando un laminador de mandril) para fabricar un tubo de acero inoxidable (tubo de acero sin soldaduras). En este momento, la temperatura del tocho en el momento del trabajo en caliente fue de 950 a 1.200 °C. Asimismo, la reducción del área en el momento del trabajo en caliente fue como se indica en la tabla 2. La reducción del área del tubo de acero inoxidable número 32 fue inferior al 50 %. Las reducciones del área de los tubos de acero inoxidable de otros números de ensayo superaron el 50 %. El tubo de acero inoxidable fabricado se enfrió y se atemperó en las mismas condiciones que la placa de acero inoxidable descrita anteriormente, de modo que el límite elástico al 0,2 % fue de 758 a 966 MPa.

Investigación de la relación de distribución de la microestructura y la fase ferrítica

Se tomó una muestra que incluye la superficie de la placa de acero inoxidable o del tubo de acero inoxidable de una ubicación arbitraria en la placa de acero inoxidable o el tubo de acero inoxidable de cada número de ensayo. La superficie de la muestra correspondiente a la sección transversal de la placa de acero inoxidable o el tubo de acero inoxidable se molió. Después de moler, la superficie de la muestra se grabó mediante el uso de una solución en la que la glicerina se mezcla con agua regia.

La relación del área de la fase ferrítica en la superficie de la muestra grabada se midió mediante el procedimiento de contaje de puntos conforme a JISG0555. La relación del área medida se definió como la relación de volumen de la fase ferrítica. La relación de volumen de la fase austenítica retenida se determinó por el procedimiento de difracción de rayos X mencionado anteriormente. Se supuso que la fase martensítica era la porción restante de la microestructura distinta a la fase ferrítica y la fase austenítica retenida. Por tanto, la relación de volumen (%) de la fase martensítica se determinó basándose en la fórmula (b).

$$\text{Relación de volumen de la fase martensítica} = 100 - \left( \frac{\text{relación de volumen de la fase ferrítica}}{\text{de la fase austenítica retenida}} + \frac{\text{relación de volumen}}{\text{(b)}} \right)$$

Las relaciones de volumen determinadas de la fase ferrítica, la fase austenítica retenida y la fase martensítica se dan en la Tabla 2.

Además, se determinó la relación de distribución de la fase ferrítica. Específicamente, una escala mostrada en la Figura 2 se colocó sobre la sección transversal de la muestra de cada número de ensayo para determinar la relación de distribución de la fase ferrítica (%) definida por la fórmula (a). La relación de distribución de la fase ferrítica determinada se da en la Tabla 2.

Ensayo de tracción

Se tomó una muestra de barra redonda para ensayo de tracción de la placa de acero inoxidable y el tubo de acero inoxidable de cada número de ensayo. Usando esta muestra de barra redonda para ensayo de tracción se llevó a cabo un ensayo de tracción. La dirección longitudinal de la muestra de barra redonda para ensayo de tracción era la dirección de laminación de la placa de acero inoxidable y del tubo de acero inoxidable. El diámetro de la parte paralela de la muestra de barra redonda para ensayo de tracción era de 4 mm, y la longitud de la misma era de 20 mm. El ensayo de tracción se llevó a cabo a temperatura normal (25 °C).

## Ensayo de resistencia a la corrosión a temperaturas altas

5 Se tomó una muestra para ensayo de flexión a cuatro puntos de la placa de acero inoxidable y el tubo de acero inoxidable de cada número de ensayo. La longitud de la muestra era de 75 mm, la anchura de la misma era de 10 mm, y su espesor era de 2 mm. Cada muestra se desvió por flexión a cuatro puntos. En este momento, se determinó la cantidad de desviación de cada muestra de acuerdo con la norma ASTM G39, de modo que la tensión aplicada a cada muestra es igual al límite elástico de desplazamiento al 0,2 % de cada muestra.

10 Se preparó una autoclave a 200 °C en la que CO<sub>2</sub> de 3 MPa y H<sub>2</sub>S de 0,001 MPa se sellaron a presión. La muestra sometida a deflexión se sumergió en solución acuosa de NaCl de 25 % en peso en la autoclave durante un mes. Tras una inmersión de un mes, se investigó si se producía o no agrietamiento en la muestra. Específicamente, la sección transversal de la porción de muestra a la que se aplicó el ensayo de tracción se observó usando un microscopio óptico con un aumento de 100 para juzgar la presencia de grietas. Asimismo se midió el peso de la muestra antes y después del ensayo. A partir del cambio del peso medido se determinó la pérdida de corrosión de la muestra. Después, la velocidad de corrosión (g/(m<sup>2</sup>.h)) se determinó basándose en la pérdida de corrosión.

15 Los resultados del ensayo se dan en la Tabla 2. El término "Presente" en el punto "Grietas" en la columna de "resistencia a la corrosión a altas temperaturas" en la Tabla 2 indica que se confirmó una grieta mediante observación utilizando un microscopio óptico. El término "Ausente" indica que no se podía confirmar una grieta. La expresión "<0,1" en el punto "Velocidad de corrosión" indica que la velocidad de corrosión era inferior a 0,1 g/(m<sup>2</sup>.hora). La expresión "≥0,1" indica que la velocidad de corrosión era inferior a 0,1 g/(m<sup>2</sup>.hora).

## Ensayo de resistencia a ACT a temperatura normal

20 Se tomó una muestra para ensayo de flexión a cuatro puntos de la placa de acero de cada número de ensayo. La longitud de la muestra era de 75 mm, la anchura de la misma era de 10 mm, y su espesor era de 2 mm. Cada muestra se desvió por flexión a cuatro puntos. En este momento, se determinó la cantidad de desviación de cada muestra de acuerdo con la norma ASTM G39, de modo que la tensión aplicada a cada muestra es igual al límite elástico de desplazamiento al 0,2 % de cada muestra.

25 Se preparó una autoclave a temperatura normal (25 °C) en la que CO<sub>2</sub> de 0,099 MPa y H<sub>2</sub>S de 0,001 MPa se sellaron. La muestra sometida a deflexión se sumergió en solución acuosa de NaCl de 20 % en peso en la autoclave durante un mes. Tras una inmersión de un mes, se investigó si se producía o no agrietamiento en la muestra. El criterio de la grieta fue el mismo que para el ensayo de resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Los resultados del ensayo se dan en la Tabla 2. El término "Presente" en la columna "Resistencia al ACT" en la Tabla 2 indica que se confirmó una grieta mediante observación utilizando un microscopio óptico. El término "Ausente" indica que no se podía confirmar una grieta.

## Resultados del ensayo

35 Haciendo referencia a la Tabla 2, las placas de acero inoxidable y los tubos de acero inoxidable de los números de prueba 1 a 31 tenían cada uno una composición química y una microestructura dentro del intervalo según la presente invención. Por lo tanto, en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura, no se produjo agrietamiento (ACT) y la velocidad de corrosión fue menor que 0,1 g/(m<sup>2</sup>.hora). En el ensayo de resistencia al ACT a temperatura normal tampoco se produjo agrietamiento (ACT).

40 Las composiciones químicas de las placas de acero inoxidable y los tubos de acero inoxidable de los números de ensayo 32 a 35 estaban dentro del intervalo de acuerdo con la presente invención y satisficieron las fórmulas (1) y (2). Sin embargo, las relaciones de distribución de la fase ferrítica de las mismas eran menores que el límite inferior de la presente invención. Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura. Se supone que dado que las reducciones del área de las placas de acero inoxidable y los tubos de acero inoxidable de los números de ensayo 32 a 35 fueron menores del 50 %, las relaciones de distribución de la fase ferrítica de las mismas fueron menores que el límite inferior de la presente invención.

45 Para placa de acero del número de ensayo 36, el valor de X superó el límite superior de la fórmula (2), de modo que la relación de volumen de la fase ferrítica fue inferior al 10 %. Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de resistencia al ACT. Para placa de acero del número de ensayo 37, el valor de X fue inferior al límite superior de la fórmula (2), de modo que la relación de volumen de la fase ferrítica superó el 40 %. Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura. La placa de acero del número de ensayo 38 no satisfizo la fórmula (1). Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura. La razón de esto es probablemente que una película de pasivación, que evita la propagación de las grietas, era menos susceptible de formarse en la superficie de la grieta después de la aparición de la grieta.

55 Para la placa de acero de número de ensayo 39, el contenido de Mo fue menor que el límite inferior del contenido de Mo de la presente invención. Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de resistencia al ACT. Para la placa de acero de número de ensayo 40, el contenido de C fue menor que el límite superior del contenido de C de la presente invención. Por lo tanto, se produjo agrietamiento

5 en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de resistencia al ACT. Para la placa de  
acero de número de ensayo 41, el contenido de Cr y el contenido de Cu fueron inferiores a los límites inferiores del  
contenido de Cr y el contenido de Cu de la presente invención, y no satisfizo las fórmulas (1) y (2). Por lo tanto, se  
produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de resistencia al ACT  
y la velocidad de corrosión en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura fue de 0,1 g/(m<sup>2</sup>.h) o  
superior Para la placa de acero de número de ensayo 42, el contenido de Ni es menor que el límite inferior del  
contenido de Ni de la presente invención, y el valor de X fue menor que el valor del límite inferior de la fórmula (2).  
10 Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de  
resistencia al ACT. Para la placa de acero de número de ensayo 43, el contenido de Ni fue menor que el límite  
inferior del contenido de Ni de la presente invención y no satisfizo la fórmula (1). Por lo tanto, se produjo  
agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta temperatura y el ensayo de resistencia al ACT. Para  
la placa de acero de número de ensayo 44, el contenido de Cu es menor que el límite inferior del contenido de Cu de  
la presente invención. Por lo tanto, se produjo agrietamiento en el ensayo de resistencia a la corrosión a alta  
15 temperatura. La razón de esto es probablemente que una película de pasivación era menos susceptible de formarse  
en la superficie de la grieta después de la aparición de la grieta.

Lo anterior es la descripción de la realización de la presente invención, y la realización descrita anteriormente es  
simplemente un ejemplo para la realización de la presente invención Por lo tanto, la presente invención no se limita a  
la realización descrita anteriormente, y la realización descrita anteriormente se puede cambiar según sea apropiado  
sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

#### 20 **Aplicabilidad industrial**

El acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la presente invención se puede utilizar para pozos de  
petróleo y pozos de gas. En particular, se puede utilizar para pozos de petróleo profundos que tienen un entorno de  
alta temperatura. Por ejemplo, se puede utilizar para pozos de petróleo profundos que tienen un entorno de 150 °C a  
250 °C.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un acero inoxidable para pozos de petróleo, que comprende:

5 una composición química que consiste en, en porcentaje en masa, C: no más de 0,05 %, Si: no más de 0,5 %, Mn: de 0,01 a 0,5 %, P: no más de 0,04 %, S: no más de 0,01 %, Cr: más de 16,0 y no más de 18,0 %, Ni: más de 4,0 y no más de 5,6 %, Mo: de 1,6 a 4,0 %, Cu: de 1,5 a 3,0 %, Al: de 0,001 a 0,10 %, y N: no más de 0,050 %, y opcionalmente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en V: no más de 0,25 %, Nb: no más de 0,25 %, Ti: no más de 0,25 %, y Zr: no más de 0,25 %, Ca: no más de 0,005 %, Mg: no más de 0,005 %, La: no más de 0,005 %, y Ce: no más de 0,005 %, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las fórmulas (1) y (2).

$$\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mo} \geq 25,5 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} -8 \leq 30(\text{C} + \text{N}) + 0,5\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Cu} / 2 + 8,2 - 1,1(\text{Cr} \\ + \text{Mo}) \leq -4 \quad (2) \end{aligned}$$

10 en las que el contenido (porcentaje en masa) de cada elemento está sustituido por el símbolo del respectivo elemento en las fórmulas (1) y (2);

15 una microestructura que contiene una fase martensítica y una fase ferrítica que tienen una relación en volumen de 10 % a 40 %, y siendo tal que cuando una pluralidad de segmentos lineales imaginarios, que tienen cada uno de ellos una longitud de 50  $\mu\text{m}$  en la dirección del espesor desde la superficie del acero inoxidable y están dispuestos en fila a intervalos de 10  $\mu\text{m}$  en un intervalo de 200  $\mu\text{m}$ , se colocan en una sección transversal del acero inoxidable, la relación entre el número de segmentos lineales imaginarios que cruzan la fase ferrítica con el número total de segmentos lineales imaginarios es mayor que 85 %; y un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % no inferior a 758 MPa.

20 2. El acero inoxidable para pozos de petróleo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la microestructura contiene una fase austenítica retenida que tiene una relación en volumen no superior al 10 %.

3. Un tubo de acero inoxidable fabricado mediante el uso de acero inoxidable descrito en la reivindicación 1 o 2.

4. Un procedimiento de fabricación de acero inoxidable para pozos de petróleo, que comprende:

25 una etapa de calentamiento de una materia prima de acero que tiene una composición química que consiste en, en porcentaje en masa, C: no más de 0,05 %, Si: no más de 0,5 %, Mn: de 0,01 a 0,5 %, P: no más de 0,04 %, S: no más de 0,01 %, Cr: más de 16,0 y no más de 18,0 %, Ni: más de 4,0 y no más de 5,6 %, Mo: de 1,6 a 4,0 %, Cu: de 1,5 a 3,0 %, Al: de 0,001 a 0,10 %, y N: no más de 0,050 %, y opcionalmente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en V: no más de 0,25 %, Nb: no más de 0,25 %, Ti: no más de 0,25 %, y Zr: no más de 0,25 %, Ca: no más de 0,005 %, Mg: no más de 0,005 %, La: no más de 0,005 %, y Ce: no más de 0,005 %, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las fórmulas (1) y (2).

$$\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mo} \geq 25,5 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} -8 \leq 30(\text{C} + \text{N}) + 0,5\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Cu} / 2 + 8,2 - 1,1(\text{Cr} \\ + \text{Mo}) \leq -4 \quad (2) \end{aligned}$$

35 en las que el contenido (porcentaje en masa) de cada elemento está sustituido por el símbolo del respectivo elemento en las fórmulas (1) y (2);

una etapa de trabajo en caliente de la materia prima de acero de manera que la reducción del área de la materia prima de acero a una temperatura de la materia prima de acero de 850 a 1.250 °C no es menor que 50 %.

una etapa de calentamiento de la materia prima de acero a una temperatura no inferior a al punto de transformación Ac3 y de enfriamiento de la misma después del trabajo en caliente; y

una etapa de templado la materia prima de acero a una temperatura no superior al punto de transformación Ac1 después del enfriamiento, y

40 usándose el procedimiento para la fabricación de un acero inoxidable que tiene una microestructura que contiene una fase martensítica y una fase ferrítica que tiene una relación en volumen de 10 % a 40 %, y siendo tal que cuando una pluralidad de segmentos lineales imaginarios, que tienen cada uno una longitud de 50  $\mu\text{m}$  en la dirección del espesor de la superficie del acero inoxidable y están dispuestos en una fila a intervalos de 10  $\mu\text{m}$  en un intervalo de 200  $\mu\text{m}$ , se colocan en una sección transversal del acero inoxidable, la relación entre el número

## ES 2 566 545 T3

de segmentos lineales imaginarios que atraviesan la fase ferrítica con el número total de segmentos lineales imaginarios es mayor que 85 %; y un límite elástico de desplazamiento al 0,2 % no inferior a 758 MPa.

5. Uso del acero inoxidable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 para la producción de un tubo para pozos de petróleo y/o un tubo para pozos de gas.

5

FIG. 1

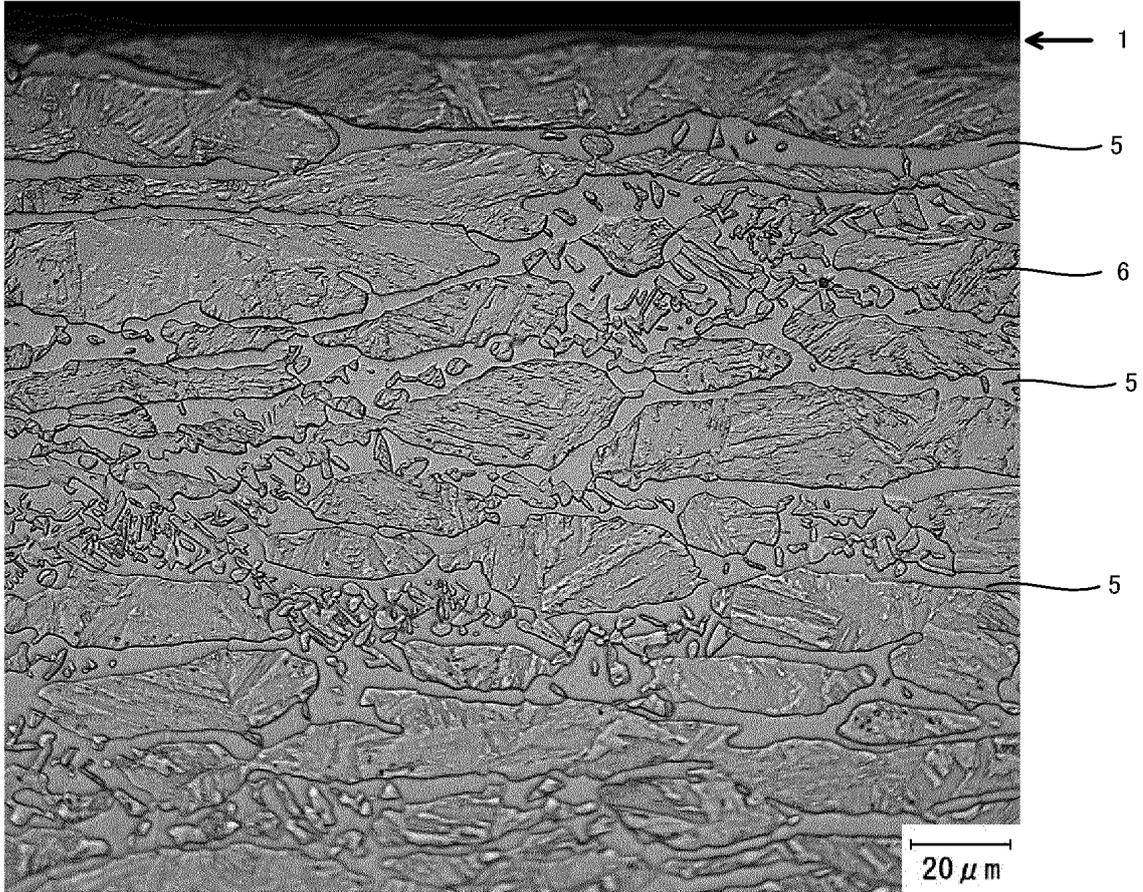


FIG. 2

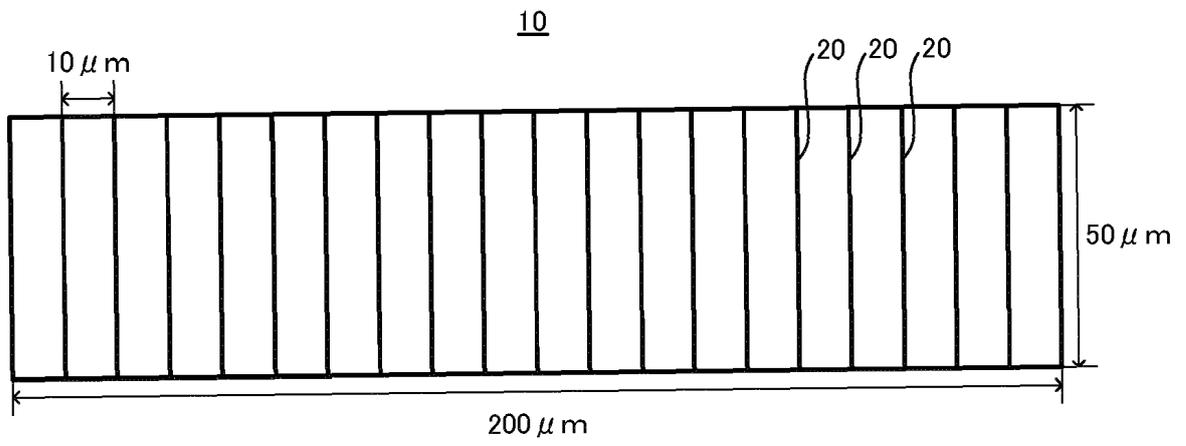


FIG. 3

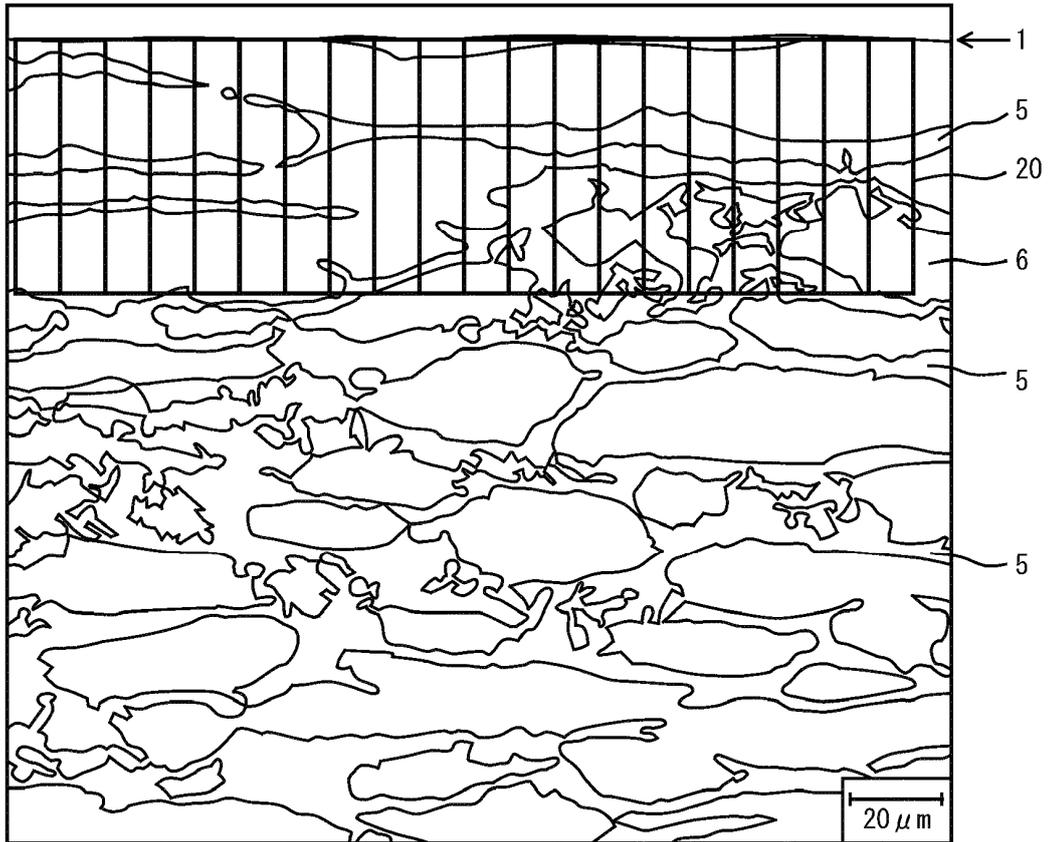


FIG. 4

