

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 974**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/02 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2014 PCT/JP2014/079868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15072458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2014 E 14862365 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3070184**

54 Título: **Material de aleación de Ni-Cr y productos tubulares sin soldadura para pozos de petróleo que lo utilizan**

30 Prioridad:

12.11.2013 JP 2013234035

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

23.10.2018

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)

**6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**TOMIO, YUSAKU y
SAGARA, MASAYUKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 974 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

Material de aleación de Ni-Cr y productos tubulares sin soldadura para pozos de petróleo que lo utilizan

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material de aleación de Ni-Cr y a unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que utilizan dicho material. En particular, la presente invención se refiere a un material de aleación de Ni-Cr de alta resistencia mecánica que es excelente en las propiedades de trabajabilidad en caliente y resistencia al choque, y que también es excelente en la resistencia a la corrosión (especialmente, la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye una gran cantidad de sulfuro de hidrógeno), y a unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que utilizan este material de aleación de Ni-Cr de alta resistencia mecánica.

10 En la presente memoria, el término "alta resistencia mecánica" se refiere a que el límite de elasticidad (tensión de fluencia convencional al 0,2%) es de 965 MPa (140 ksi) o más. Cabe señalar que el término "productos tubulares para campos petrolíferos" es un término general para las tuberías de entubación, explotación y perforación que son utilizadas en la perforación de pozos de petróleo o pozos de gas para recoger el petróleo crudo, el gas natural o similares, como se describe, por ejemplo, en la columna de definición del número 3.514 "tubería de acero para entubación, explotación y perforación de pozos de petróleo" de la norma JIS G 0203 (2009). El término "productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos" se refiere a tubos sin soldadura que se pueden utilizar, por ejemplo, en la perforación de pozos de petróleo o pozos de gas para recoger el petróleo crudo, el gas natural o similares.

20 Antecedentes de la técnica

Con el aumento del precio del petróleo crudo en los últimos años, se ha dado comienzo a las explotaciones de pozos de petróleo y gas natural a mayores profundidades y en entornos más corrosivos. Para las perforaciones de petróleo y gas natural en entornos tan hostiles, se ha requerido que los productos tubulares para los campos petrolíferos tengan una alta resistencia mecánica y una excelente resistencia a la corrosión.

25 El petróleo y el gas natural contienen sustancias corrosivas, tales como dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S) e iones cloruro (Cl⁻). Por esta razón, se requiere que los materiales de los productos tubulares para campos petrolíferos utilizados en las perforaciones de petróleo o gas natural tengan una excelente resistencia a la corrosión frente a estas sustancias corrosivas. Especialmente, en los entornos que se encuentran a temperaturas elevadas de 150°C o más y que incluyen sulfuro de hidrógeno a 1 atm o más, una de las principales causas de corrosión de los productos tubulares para campos petrolíferos es la fisuración por corrosión bajo tensión. Por lo tanto, se requiere que los materiales de los productos tubulares para campos petrolíferos utilizados en tales entornos tengan una excelente resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión.

30 Por otra parte, la creciente demanda de petróleo y gas natural ha llevado a pozos de petróleo y de gas a mayores profundidades y a temperaturas más altas. Se requiere que los materiales de los productos tubulares para campos petrolíferos utilizados en tales pozos soporten un entorno corrosivo que contiene dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno e iones cloruro, y que, al mismo tiempo, tengan una alta resistencia mecánica. Por esta razón, en los últimos años ha habido una mayor demanda de productos tubulares para campos petrolíferos de alta resistencia mecánica que tienen un alto límite de elasticidad (tensión de fluencia convencional al 0,2%) de 965 MPa o más.

35 En los entornos corrosivos agresivos anteriores, donde no se pueden aplicar los aceros de baja aleación, tales como los aceros inoxidables martensíticos o los aceros inoxidables dúplex, se ha tratado de utilizar materiales de aleación de Ni-Cr tales como los descritos en los documentos de patente 1 a 3.

40 Por ejemplo, en la aleación para productos tubulares para campos petrolíferos del documento de patente 1, los contenidos de Ni y Cr se ajustan dentro de intervalos específicos, y el valor de Cr (%) + 10Mo (%) + 5W (%) y el valor de Mo (%) + (1/2)W (%) se ajustan dentro de intervalos específicos. El documento de patente 1 describe que la aleación anterior puede garantizar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de "H₂S-CO₂-Cl" siempre que la temperatura del entorno sea de 150°C o menos, incluso si se trata de un material trabajado en frío. Así mismo, el documento de patente 1 describe que es posible conseguir una tensión de fluencia al 0,2% de 965 MPa o más, ajustando la concentración de N dentro del intervalo de 0,05 a 0,30%, en % en masa, y realizando un trabajo en frío después de un tratamiento en solución.

45 En la aleación para productos tubulares para campos petrolíferos del documento de patente 2, los contenidos de Ni y Cr se ajustan dentro de intervalos específicos, y el valor de Cr (%) + 10Mo (%) + 5W (%) y el valor de Mo (%) + (1/2)W (%) se ajustan dentro de intervalos específicos. El documento de patente 2 describe que la aleación anterior puede garantizar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de "H₂S-CO₂-Cl" con una propiedad ante la corrosión extremadamente excelente, en particular en un entorno adverso a 150°C o menos, incluso si el material es trabajado en frío. Así mismo, el documento de patente 2 revela que es posible conseguir una tensión de fluencia al 0,2% de 965 MPa o más, haciendo que el contenido de N esté en el intervalo de 0,05 a 0,25%, en % en masa, y realizando un trabajo en frío y un tratamiento de envejecimiento después de un tratamiento en

solución.

En la aleación para productos tubulares para campos petrolíferos del documento de patente 3, los contenidos de Mn, Ni y Cr se ajustan dentro de intervalos específicos, y el valor de $(1/2)\text{Mn} (\%) + \text{Ni} (\%)$, el valor de $\text{Cr} (\%) + \text{Mo} (\%) + (1/2)\text{W} (\%)$ y el valor de $\text{Mo} (\%) + (1/2)\text{W} (\%)$ se ajustan dentro de intervalos específicos. El documento de patente 3 describe que la aleación anterior puede garantizar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de "H₂S-CO₂-Cl", que tiene unas propiedades corrosivas extremadamente fuertes, en particular, en un entorno adverso a 150°C o menos, incluso si se trata de un material trabajado en frío. Así mismo, el documento de patente 3 describe que es posible alcanzar una tensión de fluencia al 0,2% de aproximadamente 940 MPa, haciendo que el contenido de N esté dentro del intervalo de 0,1 a 0,4%, en % en masa, y realizando un trabajo en frío después de un tratamiento en solución.

Cabe señalar que el refuerzo mediante el aumento del contenido de N, como en los documentos de patente 1 a 3 descritos anteriormente, es propenso a provocar el problema de reducir la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por esta razón, los documentos de patente 1 a 3 describen una técnica para mejorar la trabajabilidad en caliente reduciendo el contenido de S a 0,0007% o menos, en % en masa, o haciendo que contenga Ca, Mg, Ti o elementos de los metales de las tierras raras (de aquí en adelante denominados "REM").

En el material de aleación de alto contenido de Cr-alto contenido de Ni del documento de patente 4, los contenidos de Cu, Ni y Cr se ajustan dentro de unos intervalos específicos, y el valor de $\text{Cu} + 0,4(\text{Mo} - 1,4)^2$ se ajusta dentro de un intervalo específico. El documento de patente 4 describe que la aleación anterior puede garantizar una buena resistencia a la corrosión bajo tensión en un entorno corrosivo de "H₂S-CO₂-Cl", incluso cuando se somete a un trabajo en frío del 25% para llevar la tensión de fluencia al 0,2% de la aleación al nivel de resistencia mecánica de 861 a 964 MPa (87,75 a 98,28 kgf/mm²), denominado "clase 125 ksi (862 MPa)".

Cabe señalar que el documento de patente 4 también describe una técnica para mejorar la trabajabilidad en caliente reduciendo el contenido de S a 0,0007% o menos, en % en masa, o haciendo que contenga Ca, Mg y REM.

Así mismo, el documento de patente 5 describe un acero inoxidable súper austenítico que tiene una excelente resistencia a la corrosión en un entorno ácido y en un entorno de agua de mar, y que también es excelente en la trabajabilidad en caliente ajustando los contenidos de Cr, Ni, Mo, Mn y N dentro de unos intervalos específicos y haciendo que contenga elementos tales como Mg, Ca y Ce.

En el material de aleación de Cr-Ni del documento de patente 6, los contenidos de Cu, Ni, Cr, Mo, N, Al y REM se ajustan dentro de unos intervalos específicos, y el valor de $\text{N} (\%) \times \text{P} (\%) / \text{REM} (\%)$ se ajusta dentro de un intervalo específico. El documento de patente 6 describe que el material de aleación anterior puede garantizar una buena trabajabilidad en caliente, y garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno corrosivo que incluye H₂S, Cl⁻ y similares, a una temperatura de 177°C, realizando una laminación en frío con una reducción del 40% de área para proporcionar una alta tensión de fluencia al 0,2% de 941 a 1.176 MPa.

El documento de patente 7 describe un método de producción de un acero inoxidable en el que los contenidos de Cr, Ni, Si, Mn, C, N, Mo, S, B, P y O se ajustan dentro de unos intervalos específicos. El documento de patente 7 describe que el acero inoxidable anterior es excelente en la resistencia mecánica y en la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión.

El documento de patente 8 describe una aleación austenítica en la que los contenidos de C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, La, Al, Ca, O, P y S se ajustan dentro de unos intervalos específicos. El documento de patente 8 describe que la aleación austenítica anterior tiene una buena resistencia a la fisuración en un entorno que incluye sulfuro de hidrógeno.

Lista de documentos de la técnica anterior

Documentos de patente:

- Documento de patente 1: JP57-203735A
- Documento de patente 2: JP57-207149A
- Documento de patente 3: JP58-210155A
- Documento de patente 4: JP11-302801A
- Documento de patente 5: JP2005-509751A
- Documento de patente 6: JP2009-84668A
- Documento de patente 7: JP1-262048A
- Documento de patente 8: JP63-274743A

Documentos que no son de patente:

Documento que no es de patente 1: Koichi Nakashima y otros: CAMP-ISIJ, 17 (2004), 396.

Documento que no es de patente 2: G. K. Williamson y W. H. Hall: Acta Metall., 1 (1953), 22.

Documento que no es de patente 3: H. M. Rietveld: J. Appl. Cryst., 2 (1969), 65.

5 Descripción de la invención

Problemas a resolver mediante la invención.

Mediante la utilización de las aleaciones descritas en los documentos de patente 1 y 2 descritos anteriormente, es posible, incluso con una tensión de fluencia al 0,2% de 965 MPa o más, garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno, siempre que la temperatura del entorno sea 150°C o menos.

Así mismo, mediante la utilización de la aleación descrita en el documento de patente 3 mencionado anteriormente, con una tensión de fluencia al 0,2% de aproximadamente 940 MPa es posible garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, incluso en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno, cuando la temperatura del entorno es 150°C o menos.

Por otra parte, mediante la utilización de la aleación descrita en el documento de patente 4 mencionado anteriormente, es ciertamente posible garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, incluso en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno, cuando la tensión de fluencia al 0,2% de la aleación se encuentra en un nivel de resistencia mecánica de 861 a 964 MPa, llamado "clase 125 ksi". Además, cuando el contenido de Mo es 1,5% o menos, en % en masa, es posible mejorar considerablemente la trabajabilidad en caliente de la aleación, lo que permite crear sin problemas una tubería terminada cuando se aplica el procedimiento Mannesmann para la fabricación de tuberías.

De manera similar, mediante la utilización de la aleación descrita en el documento de patente 6 mencionado anteriormente, incluso con una alta tensión de fluencia de 965 MPa o más, es ciertamente posible garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, incluso en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno, siempre que la temperatura del entorno sea 177°C o menos.

Sin embargo, incluso con la aleación propuesta en los documentos de patente 1 a 4 y el documento de patente 6, el hecho es que cuando se trabaja en frío para aumentar a 965 MPa o más la tensión de fluencia al 0,2%, es difícil aún garantizar una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno en la región de temperatura elevada mayor que 200°C.

Por otra parte, incluso en una aleación de Ni-Cr de base austenítica, la tenacidad (propiedad de resistencia al choque) se degrada inevitablemente cuando se la trabaja en frío para aumentar a 965 MPa o más la tensión de fluencia al 0,2%. Por esta razón, existe la posibilidad de que se rompa el producto durante el transporte o durante su utilización.

Cabe señalar que, en el caso de la aleación propuesta en el documento de patente 3, el contenido de P está limitado a 0,030% o menos, en % en masa, lo que se hace para evitar la co-segregación del Mn con el P. Sin embargo, dado que el contenido de Mn es como mucho 3,0 a 15,0%, en % en masa, puede ser difícil evitar la co-segregación del Mn con el P incluso si el contenido de P se limita a 0,030% o menos. Luego, la co-segregación del Mn con el P conduce a la reducción de la tenacidad, lo que puede provocar, por ejemplo, problemas en el transporte del producto como se mencionó anteriormente cuando se realiza un fuerte trabajo en frío para obtener una alta resistencia mecánica.

Así mismo, la aleación propuesta en el documento de patente 5 tiene el problema de que la realización de un trabajo en frío con una alta velocidad de reducción, para obtener una alta resistencia mecánica, supone una reducción de la ductilidad y la tenacidad. Por otra parte, aunque la aleación anterior contiene 1,0 a 6,0% de Mn, preferiblemente 2,0 a 6,0%, más preferiblemente 3,0 a 6,0%, y muy preferiblemente 4,0 a 6,0%, en % en masa, no se considera en absoluto el contenido de P. Por esta razón, es difícil evitar una reducción considerable de la tenacidad debida a la co-segregación del Mn con el P, incluso para un nivel bajo de trabajo en frío. Así mismo, la aleación del documento de patente 5 no es una aleación que garantice de forma estable una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno corrosivo que incluye sulfuro de hidrógeno y en la región de temperatura elevada mayor que 200°C, en particular cuando se realiza un intenso trabajo en frío para aumentar a 965 MPa o más la tensión de fluencia al 0,2%.

Así mismo, en referencia al acero inoxidable del documento de patente 7, no se considera el trabajo en frío. En otras palabras, en el documento de patente 7 no hay ninguna descripción sobre un componente de aleación con el que sea posible garantizar de forma estable una buena resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, en un entorno corrosivo a temperatura elevada, cuando se realiza un intenso trabajo en frío para aumentar a 965 MPa o

más la tensión de fluencia al 0,2%.

Así mismo, en referencia a la aleación de austenita del documento de patente 8, es necesario hacer que contenga N a fin de aumentar a 965 MPa o más la tensión de fluencia al 0,2%, pero en el documento de patente 8 no hay ninguna descripción sobre el contenido de N. Así mismo, el documento de patente 8 no describe la composición de la aleación que ofrece una alta resistencia mecánica de 965 MPa o más y presenta una excelente resistencia a la corrosión en un entorno corrosivo a temperatura elevada.

Un objetivo de la presente invención, que se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias anteriores, es proporcionar un material de aleación de Ni-Cr que permite evitar la reducción de la trabajabilidad en caliente, de la resistencia a la corrosión y de la tenacidad, con un aumento de su alta resistencia mecánica, y unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que utilizan este material de aleación de Ni-Cr. En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de aleación de Ni-Cr de alta resistencia mecánica que sea excelente en la trabajabilidad en caliente y la tenacidad, y que también sea excelente en la resistencia a la corrosión (más específicamente, en la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno), y que tiene un límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) de 965 MPa o más; y proporcionar unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que utilizan estos materiales de aleación de Ni-Cr de alta resistencia mecánica.

Medios para resolver los problemas.

Con el fin de resolver los problemas anteriores, para la presente invención se llevaron a cabo primeramente unos estudios básicos sobre la mejora del límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) cuando se utilizan materiales de aleación de Ni-Cr en base a los materiales de aleación de Ni-Cr que se han propuesto hasta ahora, ajustando la composición química de los mismos de diferentes maneras. Como resultado, se hallaron los siguientes puntos (a) a (e).

(a) Los medios eficaces para aumentar el límite de elasticidad de un material de aleación de Ni-Cr son elevar la velocidad de trabajo en frío para aumentar la densidad de dislocación del material de aleación, o aumentar el contenido de N del material de aleación, especialmente el contenido de N en el estado de solución sólida.

(b) Por el contrario, el hacer que la cuantía del contenido de N sea grande da lugar a la reducción, no solo de la tenacidad, sino también de la trabajabilidad en caliente. Por esta razón, por ejemplo, es difícil evitar la aparición de un gran número de defectos al trabajar el producto para, por ejemplo, la fabricación de tuberías. Así mismo, el hacer que la cuantía del contenido de N sea grande puede provocar que el nitruro de Cr permanezca en la microestructura, incluso después del tratamiento en solución. En este caso, se reduce considerablemente la resistencia a la corrosión en un entorno de temperatura elevada y sulfuro de hidrógeno a presión elevada.

(c) Para impedir la reducción de la trabajabilidad en caliente, es eficaz evitar la segregación del S en los contornos de los granos, la cual se produce a aproximadamente 900°C.

(d) La tenacidad del material de aleación también se reduce mediante el aumento de la densidad de dislocación por medio del trabajo en frío.

(e) En el caso del material de aleación de Ni-Cr que no contiene nitrógeno, que ha sido propuesto, el aumentar la velocidad de trabajo en frío para llevar a 965 MPa o más la tensión de fluencia al 0,2% hace que no sea posible garantizar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno que incluye sulfuro de hidrógeno a 200°C.

A continuación, para la presente invención se llevaron a cabo diversas investigaciones para impedir, en particular, la reducción de la trabajabilidad en caliente dentro de la región de baja temperatura en un material que contenía nitrógeno, y la degradación de la tenacidad cuando se aumentaba la velocidad de trabajo en frío para obtener una alta resistencia mecánica. Como resultado, para la presente invención se obtuvieron los siguientes hallazgos (f) a (h).

(f) Solo mediante una desulfuración convencional, que utiliza Ca y/o Mg, es difícil impedir de forma estable la reducción de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura. Por el contrario, el REM tiene un efecto desulfurante equivalente o superior al Ca o al Mg, pero es propenso a oxidarse. Por lo tanto, el REM solo, cuando está contenido como elemento para la desulfuración, no da lugar a un efecto desulfurante suficiente, y es difícil impedir de forma estable la reducción de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura.

(g) El hacer que el REM esté contenido en combinación con el Ca y/o el Mg para realizar la desulfuración, vuelve posible impedir de forma estable la reducción de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura.

(h) Cabe señalar que la adición de REM aumenta el número de inclusiones, lo que hace que sea notoria la degradación de la tenacidad del material de aleación cuando se aumenta la velocidad de trabajo en frío para obtener una alta resistencia mecánica.

Por consiguiente, para la presente invención se llevaron a cabo unas investigaciones con más detalle. Como resultado, se descubrió el hecho importante descrito en el siguiente punto (i).

5 (i) Cuando el contenido de N se ajusta dentro de unos intervalos específicos, y el REM está contenido en combinación con el Ca y/o el Mg, es posible impedir de manera estable la reducción de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura, y además proporcionar una aleación de Ni-Cr que tiene una alta resistencia mecánica, una buena tenacidad y una excelente resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de temperatura elevada que incluye sulfuro de hidrógeno. Específicamente, existe una aleación de Ni-Cr que tiene una tensión de fluencia al 0,2% de 965 MPa o más, una buena tenacidad (propiedad de resistencia al choque) a baja temperatura, lo que supone un valor de resiliencia mayor que 63 J/cm² a -10°C, y una excelente resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno a temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno. Tal aleación satisface las condiciones especificadas, tanto sobre la composición química como sobre la densidad de dislocación.

15 La presente invención se ha completado en base a los hechos anteriores, y la clave de la misma es el material de aleación de Ni-Cr que se describe a continuación y los productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que utilizan el mismo.

(1) Un material de aleación de Ni-Cr que tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:

20 Si: 0,01 a 0,5%, Mn: 0,01% o más y menos de 1,0%, Cu: 0,01% o más y menos de 1,0%, Ni: 48% o más y menos de 55%, Cr: 22 a 28%, Mo: 5,6% o más y menos de 7,0%, N: 0,04 a 0,16%, sol.Al: 0,03 a 0,20%, REM: 0,01 a 0,074%, W: 0% o más y menos de 8,0%, Co: 0 a 2,0%, uno o más de Ca y Mg: 0,0003 a 0,01% en total, y uno o más de Ti, Nb, Zr y V: 0 a 0,5% en total; y siendo el resto Fe e impurezas, en donde

El C, el P, el S y el O en las impurezas son C: 0,03% o menos, P: 0,03% o menos, S: 0,001% o menos y O: 0,01% o menos, y por otra parte

la densidad de dislocación satisface la siguiente fórmula:

$$7,0 \times 10^{15} \leq \rho \leq 2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$$

25 donde ρ indica la densidad de dislocación expresada en m⁻² y [REM (%)] indica el contenido de REM expresado en % en masa.

(2) El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con el punto (1) anterior, que contiene 0,1% o más y menos de 8,0% de W, en % en masa.

30 (3) El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con los puntos (1) ó (2) anteriores, que contiene 0,01 a 0,5% de uno o más de Ti, Nb, Zr y V, en total, en % en masa.

(4) El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, que contiene 0,01 a 2,0% de Co, en % en masa.

(5) Unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que comprenden el material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores.

35 Efectos ventajosos de la invención.

40 El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención es excelente en la trabajabilidad en caliente y la tenacidad (propiedad de la resistencia al choque). Así mismo, incluso con una alta resistencia mecánica y un límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) de 965 MPa o más, el material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención sigue siendo excelente en la resistencia a la corrosión, representada mediante la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, en un entorno que está a temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno. Por esta razón, el material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención se puede utilizar de forma adecuada en productos tubulares sin soldadura de alta resistencia mecánica para campos petrolíferos.

Breve descripción de los dibujos

45 [Figura 1] La Figura 1 es un diagrama que representa cómo varía el límite de elasticidad y la tenacidad, a medida que varía el contenido de REM y la densidad de dislocación, para las aleaciones utilizadas en Ejemplo, resumiéndose los resultados en la Tabla 2. Cabe señalar que la Figura 1 excluye los resultados de las aleaciones números 1 a 6 y números 8 a 13 porque, en referencia a las aleaciones números 1 a 5 y números 8 a 13, al menos uno de los elementos de estas aleaciones distinto de los REM estaba fuera del intervalo especificado en la presente invención, y en referencia a la aleación número 6, no se realizó la evaluación de la tenacidad y similares debido a su empeorada trabajabilidad en caliente en sí misma. En la figura, la línea expresa la relación: $\rho = 2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$.

Modo para llevar a cabo la invención

De aquí en adelante se describe en detalle cada exigencia de la invención. Cabe señalar que el "%" del contenido de cada elemento representa el "% en masa".

(A) Composición química

5 Si: 0,01 a 0,5%

El Si (silicio) es un elemento necesario para la desoxidación, y el contenido de Si es 0,01% o más. Un contenido de Si por encima de 0,5% tiende a dar lugar a la degradación de la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de Si se establece en 0,01 a 0,5%. El límite inferior preferido del contenido de Si es 0,05% y el límite inferior más preferido del mismo es 0,07%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Si es 0,40% y el límite superior más preferido del mismo es 0,33%.

Mn: 0,01% o más y menos de 1,0%

15 El Mn (manganeso) es un elemento necesario para desoxidar y/o desulfurar, pero los efectos del mismo no se presentan suficientemente cuando el contenido de Mn es menor que 0,01%. Por otra parte, un contenido de Mn de 1,0% o más da lugar a la degradación de la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de Mn se establece en 0,01% o más y menos de 1,0%. El límite inferior preferido del contenido de Mn es 0,10%, el límite inferior más preferido del mismo es 0,20, y el límite inferior aún más preferido es 0,24%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Mn es 0,80%, el límite superior más preferido del mismo es 0,70% y el límite superior aún más preferido del mismo es 0,66%.

Cu: 0,01% o más y menos de 1,0%

20 El Cu (cobre) tiene el efecto de estabilizar la película de pasivación formada sobre la superficie del material de aleación de Ni-Cr, y por ello es necesario para mejorar la resistencia a la picadura y la resistencia general a la corrosión. Sin embargo, un contenido de Cu menor que 0,01% hace que el efecto sea insuficiente, y un contenido de Cu de 1,0% o más da como resultado la degradación de la trabajabilidad en caliente. Por esta razón, el contenido de Cu se establece en 0,01% o más y menos de 1,0%. El límite inferior preferido del contenido de Cu es 0,20% y el límite inferior más preferido del mismo es 0,55%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Cu es 0,85% y el límite superior más preferido del mismo es 0,8%.

Ni: 48% o más y menos de 55%

30 El Ni (níquel) está contenido como un elemento estabilizador de la austenita. Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, el contenido de Ni es 48% o más, pero un contenido de Ni de 55% o más conduce a un aumento de los costes y a la degradación de la resistencia a la fisuración por hidrógeno. Por esta razón, el contenido de Ni se establece en 48% o más y menos de 55%. El límite inferior preferido del contenido de Ni es 49% y el límite inferior más preferido del mismo es 49,2%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Ni es 52% y el límite superior más preferido del mismo es 51,1%.

Cr: 22 a 28%

35 El Cr (cromo) es un componente que mejora considerablemente la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, pero un contenido de Cr menor que 22% hace que el efecto del mismo sea insuficiente. Por otra parte, un contenido de Cr mayor que 28% conduce a la degradación de la trabajabilidad en caliente y facilita la formación de fases TCP (siglas del inglés "topologically closed packed phases") representadas mediante la fase Sigma, lo que conduce a la degradación de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. Por lo tanto, el contenido de Cr se establece en 22 a 28%. El límite inferior preferido del contenido de Cr es 23% y el límite inferior más preferido del mismo es 23,5%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Cr es 26% y el límite superior más preferido del mismo es 25,7%.

Mo: 5,6% o más y menos de 7,0%

45 El Mo (molibdeno), como sucede con el Cu, tiene el efecto de estabilizar la película de pasivación formada sobre la superficie del material de aleación de Ni-Cr y el efecto de mejorar la resistencia a la picadura y la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. Sin embargo, un contenido de Mo menor que 5,6% hace que el efecto sea insuficiente. Por otra parte, un contenido de Mo de 7,0% o más da lugar a un aumento de la resistencia mecánica a la temperatura elevada de la austenita y promueve la formación de una fase perjudicial, tal como la fase Sigma y la fase mu, durante la colada de la aleación. Esto degrada la trabajabilidad en caliente. Por otra parte, un contenido excesivo de Mo conduce a un aumento del coste de la aleación. Por ello, el contenido de Mo se establece en 5,6% o más y menos de 7,0%. El límite inferior preferido del contenido de Mo es 5,7% y el límite inferior más preferido del mismo es 5,8%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Mo es 6,8% y el límite superior más preferido del mismo es 6,7%.

N: 0,04 a 0,16%

El N (nitrógeno) es un elemento importante en la invención. El N actúa para aumentar la resistencia mecánica de la aleación de Ni-Cr, pero un contenido de N menor que 0,04% no permite garantizar la alta resistencia mecánica deseada y conduce fácilmente a una reducción brusca de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión debida al aumento de la densidad de dislocación. Por otra parte, un contenido de N mayor que 0,16% conduce a la disminución de la temperatura máxima de trabajabilidad en caliente y al empeoramiento de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión con la precipitación de un nitruro de cromo. Por esta razón, el contenido de N se establece en 0,04 a 0,16%. El límite inferior preferido del contenido de N es 0,06%, el límite inferior más preferido del mismo es 0,08% y el límite inferior aún más preferido del mismo es 0,098%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de N es 0,14% y el límite superior más preferido del mismo es 0,125%.

sol.Al: 0,03 a 0,20%

El Al (aluminio) no solo tiene el efecto de la desoxidación para mejorar la trabajabilidad en caliente, sino también el efecto de evitar que el efecto del REM disminuya debido a la oxidación. En una aleación de Ni-Cr que contiene REM pero que no contiene Al, una gran parte del REM se consume en forma de un óxido del mismo. Esto da lugar a un aumento del S soluble, lo que reduce significativamente la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, cuando el REM está contenido, es necesario que sea contenido junto con el Al. Cabe señalar que un contenido de Al, como sol.Al, menor que 0,03% hace que el efecto sea insuficiente. Por otra parte, un contenido de Al, como sol.Al, mayor que 0,20% conduce mayormente a la degradación de la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de Al, como sol.Al, se establece en 0,03 a 0,20%. El límite inferior preferido del contenido de Al, como sol.Al, es 0,05%. El límite inferior más preferido del mismo es 0,07% y el límite inferior aún más preferido del mismo es 0,076%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de Al, como sol.Al, es 0,18%, el límite superior más preferido del mismo es 0,14% y el límite superior aún más preferido del mismo es 0,135%. Cabe señalar que el término "sol.Al" se refiere al denominado "Al soluble en ácido".

REM: 0,01 a 0,074%

El REM es un elemento importante en la presente invención. El REM es contenido debido a su efecto de mejorar la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. Cabe señalar que es necesario que sea contenido junto con el Al, porque el REM es fácil de oxidar. El hacer que la aleación contenga REM en combinación con Ca y/o Mg impide de forma estable la degradación de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura y proporciona a la aleación una alta resistencia mecánica, una buena tenacidad en el intervalo de baja temperatura y resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de temperatura elevada que incluye sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, un contenido de REM menor que 0,01% hace que los efectos anteriores sean insuficientes y da lugar a la degradación de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión debida a la alta resistencia mecánica. Por el contrario, un contenido de REM mayor que 0,074% da lugar mayormente a la degradación de la trabajabilidad en caliente y la tenacidad, incluso cuando el REM está contenido en combinación con Ca y/o Mg. Por lo tanto, el contenido de REM se establece en 0,01 a 0,074%. El límite inferior preferido del contenido de REM es 0,015% y el límite inferior más preferido del mismo es 0,019%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido de REM es 0,06% y el límite superior más preferido del mismo es 0,058%.

En la presente invención, el término "REM" se refiere a un total de 17 elementos, el Sc (escandio), el Y (itrio) y los elementos lantanoides, y el término "contenido de REM" se refiere al contenido de un elemento REM, si el número de REM es uno, o al contenido total de elementos REM, si el número de REM es dos o más. Así mismo, los elementos REM se suministran generalmente en forma de metal mixto, que es una mezcla de elementos REM. Por esta razón, se pueden agregar uno, dos o más elementos individuales de tal modo que la cantidad de elementos REM esté dentro del intervalo anterior o, por ejemplo, se pueden agregar los elementos en forma del metal mixto de tal modo que la cantidad de los elementos REM esté dentro del intervalo anterior.

Uno o más de Ca y Mg: 0,0003 a 0,01%, en total.

El hacer que la aleación contenga Ca (calcio) y/o Mg (magnesio), en combinación con REM, impide de forma estable la degradación de la trabajabilidad en caliente en la región de baja temperatura y proporciona a la aleación una alta resistencia mecánica, una buena tenacidad en el intervalo de baja temperatura y resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno de temperatura elevada que incluye sulfuro de hidrógeno. Los efectos anteriores se obtienen haciendo que la aleación contenga 0,0003% o más de uno o más de Ca y Mg, en total. Sin embargo, el hacer que la aleación contenga más de 0,01% de uno o más de Ca y Mg, en total, provoca mayormente la degradación de la trabajabilidad en caliente, incluso cuando los uno o más de Ca y Mg están contenidos en combinación con REM. Por lo tanto, el contenido de uno o más de Ca y Mg se establece en 0,0003 a 0,01%, en total. El límite inferior preferido del contenido total de uno o más de Ca y Mg es 0,0005% y el límite inferior más preferido de los mismos es 0,0007%. Así mismo, el límite superior preferido del contenido total de uno o más de Ca y Mg es 0,005% y el límite superior más preferido de los mismos es 0,0042%.

Cabe señalar que no es necesario hacer que la aleación contenga Ca y Mg en combinación. En el caso de hacer que la aleación contenga únicamente Ca, el contenido de Ca se puede establecer en 0,0003 a 0,01%, y en el caso

de hacer que la aleación contenga únicamente Mg, el contenido de Mg se puede establecer en 0,0003 a 0,01%.

W: 0% o más y menos de 8,0%

5 El W (wolframio) actúa para aumentar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. Por esta razón, el W puede estar contenido según sea necesario. Sin embargo, un contenido de W de 8,0% o más empeora la trabajabilidad en caliente y la eficacia económica. Por lo tanto, cuando el W va a estar contenido, la cantidad de W se establece en menos de 8,0%. La cantidad de W, cuando el W va a estar contenido, es preferiblemente menor que 7,0%.

10 Por otra parte, para dar lugar de forma estable al efecto ventajoso, descrito anteriormente, de mejorar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión proporcionado por el W, la cantidad de W, cuando el W va a estar contenido, es preferiblemente 0,1% o más.

Ti, Nb, Zr y V: 0 a 0,5% de uno o más de ellos, en total.

15 El Ti (titanio), el Nb (niobio), el Zr (circonio) y el V (vanadio) actúan para refinar los granos a fin de aumentar la resistencia mecánica y la ductilidad. Por esta razón, el Ti, el Nb, el Zr y el V pueden estar contenidos solos, o pueden estar contenidos dos o más de ellos en combinación, según sea necesario. Sin embargo, el hacer que la aleación contenga más de 0,5% de uno o más de los elementos anteriores, en total, empeora la trabajabilidad en caliente y genera una gran cantidad de inclusiones, lo que provoca mayormente el fenómeno de reducir la ductilidad. Por lo tanto, la cantidad de uno o más de estos elementos se establece en 0,5% o menos, en total, cuando estos elementos están contenidos. La cantidad de uno o más de estos elementos es preferiblemente 0,3% o menos, en total, cuando estos elementos van a estar contenidos.

20 Por otra parte, para dar lugar de forma estable al efecto ventajoso, descrito anteriormente, de mejorar la resistencia mecánica y la ductilidad proporcionado por el Ti, el Nb, el Zr o el V, la cantidad de uno o más de Ti, Nb, Zr y V es preferiblemente 0,01% o más, en total, y más preferiblemente 0,05% o más.

Co: 0 a 2,0%

25 El Co (cobalto) contribuye a la estabilización de la fase austenita y actúa para mejorar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión a temperaturas elevadas. Por esta razón, el Co puede estar contenido según sea necesario. Sin embargo, un contenido excesivo de Co conduce a la elevación del precio de la aleación, lo que perjudica significativamente la eficacia económica. Por lo tanto, la cantidad de Co, con el límite superior especificado, se establece en 2,0% o menos cuando el Co va a estar contenido. La cantidad de Co es preferiblemente 1,0% o menos cuando el Co va a estar contenido.

30 Por otra parte, para dar lugar de forma estable al efecto ventajoso proporcionado por el Co, descrito anteriormente, de mejorar la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión a temperaturas elevadas, la cantidad de Co es preferiblemente 0,01% o más cuando el Co va a estar contenido.

35 El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención tiene una composición química que consiste en los elementos descritos anteriormente, siendo el resto del mismo Fe e impurezas, y el C, el P, el S y el O en las impurezas son C: 0,03% o menos, P: 0,03% o menos, S: 0,001% o menos y O: 0,01% o menos.

El término "impurezas" se refiere a las sustancias que se mezclan en el material procedentes de minerales en forma de material de partida, de residuos, o del entorno de producción en la producción industrial del material de aleación.

C: 0,03% o menos.

40 El C (carbono) está contenido como una impureza, y un contenido C mayor que 0,03% facilita la fisuración por corrosión bajo tensión lo que implica la rotura intergranular debida a la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ ("M" se refiere a un elemento como el Cr, el Mo y/o el Fe). Por lo tanto, el contenido de C se establece en 0,03% o menos. El límite superior preferido del contenido de C en las impurezas es 0,02%, el límite superior más preferido del mismo es 0,015% y el límite superior aún más preferido del mismo es 0,012%.

P: 0,03% o menos.

45 El P (fósforo) es una impureza que está contenida en la aleación y reduce significativamente la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. Por lo tanto, el contenido de P se establece en 0,03% o menos. El límite superior preferido del contenido de P en las impurezas es 0,025%, el límite superior más preferido del mismo es 0,020% y el límite superior aún más preferido del mismo es 0,019%.

S: 0,001% o menos.

50 El S (azufre) es también una impureza que, como sucede con el P, reduce significativamente la trabajabilidad en caliente. Desde el punto de vista de evitar la reducción de la trabajabilidad en caliente, es deseable establecer que el contenido de S sea lo más bajo posible, y por ello se ha especificado un límite superior para el contenido de S

estableciéndose el contenido de S en 0,001% o menos. El límite superior preferido del contenido de S en las impurezas es 0,0009%, el límite superior más preferido del mismo es 0,0008% y el límite superior aún más preferido del mismo es 0,0006%.

O (oxígeno): 0,01% o menos.

- 5 El O (oxígeno) es una impureza que está contenida en la aleación y que reduce significativamente la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de O se establece en 0,01% o menos. El límite superior preferido del contenido de O en las impurezas es 0,009% y el límite superior más preferido del mismo es 0,005%.

(B) Densidad de dislocación.

- 10 En la microestructura de los materiales de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención que tienen las composiciones químicas descritas en la sección (A) anterior, la densidad de dislocación de la misma tiene que satisfacer la siguiente fórmula:

$$7,0 \times 10^{15} \leq \rho \leq 2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$$

donde, ρ indica la densidad de dislocación expresada en m^{-2} y [REM (%)] indica el contenido de REM, en % en masa.

- 15 En el material de aleación de Ni-Cr que tiene la composición química descrita anteriormente, una densidad de dislocación ρ de la microestructura menor que $7,0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ da lugar a la imposibilidad de obtener una tensión de fluencia al 0,2% de 965 MPa o más. Por otra parte, una densidad de dislocación ρ de la microestructura mayor que $[2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]] \text{ m}^{-2}$ da lugar a la reducción de la tenacidad, además de a la reducción de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno que está a temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, se determina que la microestructura tenga una densidad de dislocación que satisfaga la fórmula anterior.

Cabe señalar que la densidad de dislocación ρ es preferiblemente $2,0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ o menos.

El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención se puede producir, por ejemplo, de la siguiente manera.

- 25 Primeramente, se funde la aleación utilizando un horno eléctrico, un horno AOD o un horno VOD, para ajustar su composición química. En el procedimiento de desulfuración que utiliza REM en combinación con Ca y/o Mg, es deseable añadir REM y Ca y/o Mg después de una desoxidación suficiente con Al o similar.

- 30 El metal fundido con la composición química ajustada se cuela, a continuación, en un lingote y después se puede someter a un trabajo en caliente, tal como un forjado, para ser trabajado en un denominado "objeto de aleación", tal como un planchón, un tocho o una palanquilla. Alternativamente, el metal fundido anterior se puede someter a una colada continua y conformarse directamente en el denominado "objeto de aleación", tal como un planchón, un tocho o una palanquilla.

- 35 Por otra parte, el "objeto de aleación" anterior se somete a un trabajo en caliente para ser conformado en la forma deseada, tal como un material en forma de placa o una pieza elemental tubular. Por ejemplo, cuando el "objeto de aleación" se trabaja en un material en forma de placa, el "objeto de aleación" se puede someter a un trabajo en caliente, para conformarlo en forma de placa o en forma de bobina mediante una laminación en caliente. Así mismo, por ejemplo, cuando el "objeto de aleación" se trabaja en forma de una pieza elemental tubular, el "objeto de aleación" se puede someter a un trabajo en caliente para ser conformado en forma tubular mediante un procedimiento de fabricación de tubos por extrusión en caliente o un procedimiento Mannesmann para la fabricación de tuberías.

- 40 A continuación, para proporcionar una microestructura con una densidad de dislocación ρ que satisfaga la fórmula anterior, se realiza un tratamiento en solución en el material laminado en caliente, y a continuación se realiza un trabajo en frío mediante un laminado en frío, en el caso de un material en forma de placa. En el caso de una pieza elemental tubular, se realiza un tratamiento en solución en la tubería del material que se ha sometido a un trabajo en caliente, y a continuación se realiza un trabajo en frío mediante un estirado en frío o una laminación en frío, tal como una laminación Pilger.

- 45 Dependiendo de la composición química, la aleación se deforma en frío para conseguir una reducción de área del 31 al 50%. Esta deformación se puede producir en una pasada o dividirse en múltiples pasadas. De manera similar, si después del trabajo en frío se realiza un tratamiento térmico intermedio, se puede realizar un trabajo en frío adicional para conseguir una reducción de área del 31 al 50%, dependiendo de la composición química, en una pasada o en múltiples pasadas hasta alcanzar el tamaño predeterminado.

50 Cuando el contenido de REM es alto, es necesario controlar la reducción de área en el trabajo en frío, de tal modo que la densidad de dislocación ρ no supere el valor determinado mediante la fórmula anterior. Así mismo, cuando el contenido de N es alto, se debe suprimir la reducción de área en el trabajo en frío. Por otra parte, cuando el

contenido de REM o el contenido de N son bajos, es preferible seleccionar una reducción de área alta en el trabajo en frío.

5 Por ejemplo, para hacer que la densidad de dislocación sea $7,0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ o más, es preferible establecer que la reducción de área, en el trabajo en frío, descrito anteriormente, sea del 42% o más, cuando el contenido de N es aproximadamente 0,04%. Es preferible establecer que la reducción de área sea del 31% o más, cuando el contenido de N es aproximadamente 0,16%. Cabe señalar que el contenido de N, para hacer que la densidad de dislocación sea $7,0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ o más, puede variar con las relaciones de los contenidos de los elementos distintos del N.

10 El límite superior de la reducción de área descrito anteriormente en el trabajo en frío depende del contenido de REM y el contenido de N, pero cuando se determina que la reducción de área (%) sea sustancialmente igual o menor que el valor expresado mediante la fórmula $\{[(1,78 - 17,78 \times [\text{REM} (\%)])^{0,5} - 2 \times [\text{N} (\%)]] / 0,02\}$ (en donde [REM (%)] y N (%) se refieren a los contenidos de REM y N en % en masa, respectivamente), es posible controlar la densidad de dislocación ρ dentro de un intervalo que no supere el valor especificado en la presente invención. Cabe señalar que cuando el material de aleación tiene un contenido de REM de 0,05% o más y un contenido de N de 0,14% o más, el intervalo de reducción de área permitido en el trabajo en frío es estrecho.

15 De aquí en adelante se describe en detalle la presente invención en forma de ejemplos.

Ejemplo

Unas aleaciones, que tenían las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1, se fundieron en un horno de inducción al vacío y se moldearon en lingotes de 50 kg.

20 Todas las aleaciones A a I de la Tabla 1 tenían unas composiciones químicas que estaban dentro del intervalo especificado en la presente invención. Por el contrario, las aleaciones 1 a 13 tenían unas composiciones químicas que se desviaban de las condiciones especificadas en la presente invención.

Tabla 1

Aleación	Composición química (% en masa). Resto: Fe e impurezas																	Trabajab. en caliente
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	sol.Al	Ca	Mg	Ca+Mg	REM	O	Otros	
A	0,011	0,13	0,24	0,005	0,0004	0,7	50,3	23,6	5,7	0,099	0115	0,0010	-	0,0010	Nd: 0,035	0,004	-	O
B	0,012	0,40	0,53	0,005	0,0003	0,6	49,2	25,3	6,7	0,139	0,094	0,0007	-	0,0007	Nd: 0,059	0,003	Zr: 0,006	O
C	0,012	0,29	0,42	0,018	0,0003	0,6	49,3	25,3	6,1	0,081	0,135	0,0012	-	0,0012	La: 0,037	0,004	Co: 0,3 V: 0,02	O
D	0,004	0,15	0,62	0,001	0,0003	0,7	51,1	23,5	5,7	0,098	0,087	0,0029	-	0,0029	Nd: 0,032	0,001	Co: 0,3	O
E	0,007	0,07	0,66	0,014	0,0004	0,7	51,0	24,7	6,5	0,103	0,091	0,0042	-	0,0042	Nd: 0,044	0,002	Nb: 0,01	O
F	0,011	0,33	0,37	0,010	0,0004	0,6	50,6	24,4	6,7	0,106	0,116	-	0,0010	0,0010	Nd: 0,044 Ce: 0,014	0,005	-	O
G	0,006	0,14	0,24	0,019	0,0003	0,7	50,3	25,7	5,7	0,106	0,072	-	0,0021	0,0021	Nd: 0,024	0,003	-	O
H	0,008	0,14	0,40	0,014	0,0009	0,8	49,9	24,1	6,2	0,125	0,090	-	0,0015	0,0015	La: 0,019	0,009	W: 2,0	O
I	0,007	0,15	0,40	0,014	0,0005	0,8	50,0	24,1	6,2	0,118	0,076	0,0012	0,0010	0,0022	Nd: 0,037	0,005	Ti: 0,004	O

ES 2 686 974 T3

Aleación	Composición química (% en masa). Resto: Fe e impurezas																	Trabajab. en caliente
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	sol.Al	Ca	Mg	Ca+Mg	REM	O	Otros	
																	Co: 0,3	
1	* 0,032	0,19	0,54	0,001	0,0010	0,8	49,6	23,6	6,4	0,115	0,130	0,0040	-	0,0040	Nd: 0,024	0,006	-	O
2	0,011	0,30	0,65	0,020	0,0002	0,6	51,2	* 19,3	6,1	0,104	0,070	0,0023	-	0,0023	La: 0,017	0,006	-	O
3	0,001	0,25	0,63	0,022	0,0005	0,8	* 32,7	25,0	5,9	0,112	0,130	0,0008	-	0,0008	Y: 0,023	0,004	-	O
4	0,008	0,25	0,59	0,030	0,0010	* 2,9	49,7	24,8	* 2,9	0,087	0,094	0,0015	-	0,0015	Nd: 0,014	0,004	-	O
5	0,010	0,20	0,59	0,006	0,0004	0,8	49,1	24,7	6,7	* 0,0084	0,128	0,0033	-	0,0033	Nd: 0,019	0,001	-	O
6	0,009	0,23	0,34	0,018	0,0005	0,7	49,8	25,0	6,9	0,107	0,119	0,0010	-	0,0010	*	0,001	-	x
7	0,012	0,12	0,39	0,020	0,0002	0,7	51,2	25,5	5,7	0,119	0,071	0,0045	-	0,0045	*Nd: 0,131	0,001	-	O
8	0,011	0,28	0,62	0,018	0,0008	0,8	52,1	25,2	* 4,4	0,150	0,120	0,0018	-	0,0018	Nd: 0,033	0,004	-	O
9	0,002	0,39	0,27	0,012	0,0007	0,1	48,3	25,2	* 7,5	0,114	0,130	0,0012	-	0,0012	Nd: 0,018	0,002	-	x
10	0,030	0,19	0,11	0,012	0,0010	* 2,1	49,3	22,3	* 1,5	* 0,020	* 0,220	-	-	* -	*	0,004	-	O
11	0,030	* 0,55	0,24	0,022	* 0,0020	0,7	48,4	27,6	6,5	* 0,020	0,120	0,0024	-	0,0024	La: 0,012	0,003	-	x
12	0,006	0,35	0,33	0,008	0,0005	0,9	53,0	25,5	6,3	0,144	0,040	-	-	* -	Nd: 0,022	0,003	-	x
13	0,004	0,43	0,32	0,006	0,0003	0,2	53,9	25,3	6,3	* 0,210	0,040	0,0041	-	0,0041	Nd: 0,041	0,002	-	O

La calificación "O", en la columna de trabajabilidad en caliente, indica que la reducción de área después de la rotura por tracción fue del 60% o más para todas las temperaturas de ensayo en el ensayo Gleeble, lo que significa una buena trabajabilidad en caliente.

Por otra parte, la calificación "x" indica que la reducción de área después de la rotura por tracción estuvo por debajo del 60% para todas las temperaturas de ensayo.

La calificación "*" indica que la aleación tenía una composición química que se desviaba de las condiciones especificadas en la presente invención.

Cada lingote se sometió a un procedimiento de homogeneización a 1.200°C durante 3 h, y después se sometió a un forjado en caliente para ser trabajado en forma de barra cuadrada con una sección transversal de 50 mm × 50 mm.

La barra cuadrada obtenida de esta manera se calentó adicionalmente a 1.200°C durante 1 h, y después se sometió a una laminación en caliente para conformar un material en forma de placa que tenía un espesor de 14,2 mm.

5 A continuación, a partir de una parte del material en forma de placa descrito anteriormente que tenía un espesor de 14,2 mm, obtenido mediante la laminación en caliente, se tomó una probeta de ensayo cuyo diámetro y longitud eran 10 mm y 130 mm, respectivamente, en la dirección paralela a la dirección de laminación del material de la placa (de aquí en adelante denominada como "dirección L"), y se evaluó la trabajabilidad en caliente de la probeta de ensayo mediante una máquina Gleeble.

10 En el ensayo de trabajabilidad en caliente, la probeta de ensayo anterior, que se había calentado a 1.200°C durante 3 min, se enfrió a una velocidad de 100°C/min y se sometió a rotura por tracción en los momentos en que su temperatura descendía a 1.100°C, 1.000°C, 900°C, 800°C y 700°C.

15 Se calificó como buena la trabajabilidad en caliente, en la evaluación, cuando la reducción de área después de la rotura por tracción fue del 60% o más para todas las temperaturas de ensayo anteriores. Esto se basa en la experiencia de que cuando la anterior reducción de área disminuye por debajo del 60%, se origina una gran cantidad de defectos superficiales y fisuras durante el procedimiento de fabricación de tubos en caliente que como material de partida utiliza un tocho de la aleación.

20 En la Tabla 1 también se muestran los resultados de los ensayos de la trabajabilidad en caliente anterior. Cabe señalar que la calificación "O", en la columna de trabajabilidad en caliente, indica que la reducción de área después de la rotura por tracción fue del 60% o más para todas las temperaturas de ensayo, lo que significa una buena trabajabilidad en caliente. Por otra parte, la calificación "x" indica que la reducción de área después de la rotura por tracción disminuyó por debajo del 60% para todas las temperaturas de ensayo.

El resto del material en forma de placa laminado en caliente de 14,2 mm de espesor de las aleaciones A a I, y de números 1 a 5, 7, 8, 10 y 13, cuya la trabajabilidad en caliente se evaluó como buena mediante el ensayo Gleeble mencionada anteriormente, fue tratado en solución a 1.100°C durante 1 h y seguidamente mediante un enfriamiento con agua, para obtener una estructura de austenita monofásica que tenía una estructura cristalina de FCC.

25 Posteriormente, se realizó una laminación en frío en el material en forma de placa que se había sometido al enfriamiento con agua, para fabricar tres tipos de materiales en forma de placa con unos espesores de 9,8 mm, 8,4 mm y 7 mm, respectivamente. Cabe señalar que los materiales en forma de placa con unos espesores de 9,8 mm y 7 mm no se fabricaron a partir de la aleación 10.

30 A continuación, se cortaron unas probetas de ensayo, cuyo tamaño era de 20 mm por 20 mm y 2 mm de espesor, a partir de la parte central del espesor de los tres tipos anteriores de materiales laminados en frío que tenían unos espesores de 9,8 mm, 8,4 mm y 7 mm. Luego, la superficie de la probeta de ensayo se sometió a un pulido electrolítico a 10°C, utilizando como electrolito una solución de una mezcla al 10% de ácido perclórico - ácido acético. Se midió la densidad de dislocación utilizando las probetas de ensayo después del pulido electrolítico.

35 Cabe señalar que la medición de la densidad de dislocación se realizó utilizando un método de evaluación basado en el método de Williamson-Hall, descrito en el documento que no es de patente 2 y propuesto por Nakajima et al. en el documento que no es de patente 1.

40 Específicamente, para medir el perfil de difracción de rayos X se utilizó un tubo de Co como tubo de cátodo, y se midió el perfil utilizando el método de difracción θ - 2θ en el intervalo de 40° a 130°, en términos de 2θ . Luego, se determinó la deformación ϵ a partir de cada una de las difracciones en los planos {111}, {220} y {311} de la estructura cristalina de FCC, utilizando la mitad del valor del ancho mediante la realización de ajustes utilizando el método Rietveld, que se describe en el documento que no es de patente 3. Por otra parte, se determinó la densidad de dislocación ρ en m^{-2} mediante el cálculo de la fórmula descrita utilizando la deformación ϵ anterior y el vector de Burgers b : $\rho = 14,4 \epsilon^2/b^2$.

45 Cabe señalar que, para medir el perfil obtenido con el aparato de medición, para cada aleación se utilizó una solución de material tratada a 1.100°C seguida por un enfriamiento con agua, que se consideró que tenía una densidad de dislocación muy baja. Así mismo, el valor utilizado como el vector b de Burgers anterior fue $0,2545 \times 10^{-9}$ m.

50 Por otra parte, a partir de los tres tipos de materiales laminados en frío que tenían unos espesores de 9,8 mm, 8,4 mm y 7 mm, obtenidos de la manera anterior, se cortaron unas probetas de ensayo y se examinó la propiedad de tracción y la tenacidad (propiedad de resistencia al choque).

55 En el examen de la propiedad de tracción de cada material laminado en frío se tomaron dos probetas de ensayo de tracción, en forma de una barra redonda, que tenían una parte paralela de 4 mm de diámetro y 34 mm de longitud de calibración. Específicamente, para cada material laminado en frío se tomó una probeta de ensayo que tenía una parte paralela a la dirección L anterior, y una probeta de ensayo que tenía una parte paralela a la perpendicular de la dirección L anterior. En estas dos probetas de ensayo se llevó a cabo un ensayo de tracción a temperatura ambiente para determinar el límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%). Cada uno de los límites de elasticidad que se

muestran en la Tabla 2 es el valor medio de los límites de elasticidad de las dos probetas de ensayo. La velocidad de tracción del ensayo se estableció en 1,0 mm/min, la cual corresponde a una velocidad de deformación de $4,9 \times 10^{-4}$ /s. En el examen de la propiedad de tracción se determinó que una aleación tenía una resistencia mecánica suficientemente alta cuando el valor medio de las tensiones de fluencia al 0,2% de las dos probetas de ensayo era de 965 MPa o más. En este ejemplo, el límite de fluencia deseado se estableció en 965 MPa.

En el examen de la tenacidad, a partir de cada material laminado en frío se tomaron dos probetas de ensayo de impacto Charpy con muesca en V de un tamaño inferior, cuyo ancho era de 5 mm. Específicamente, para cada material laminado en frío se tomó una probeta de ensayo con la dirección longitudinal paralela a la dirección L anterior, y una probeta de ensayo con la dirección longitudinal perpendicular a la dirección L anterior. En estas probetas de ensayo se llevó a cabo un ensayo de impacto Charpy a -10°C , que se puede considerar como el entorno de utilización de los productos tubulares para campos petrolíferos. Luego, se determinó el valor obtenido al dividir la energía absorbida entre el área de la sección original de la parte de la muesca (de aquí en adelante referido como el "valor de resiliencia"). Cada uno de los valores de resiliencia que se muestran en la Tabla 2 es el valor medio de los valores de resiliencia de las dos probetas de ensayo. En el examen de la tenacidad, se determinó que una aleación tenía una propiedad de resistencia al choque suficientemente alta cuando el valor medio de los valores de resiliencia de las dos probetas de ensayo superaba 63 J/cm^2 .

Por otra parte, a partir de los tres tipos anteriores de materiales laminados en frío, que tenían unos espesores de 9,8 mm, 8,4 mm y 7 mm, se cortaron unas probetas de ensayo y se examinó la resistencia a la corrosión.

En el examen de la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, a partir de cada material laminado en frío se tomaron unas probetas de ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta. La probeta de ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta tenía una parte paralela que medía 3,81 mm de diámetro y 25,4 mm de longitud, de conformidad con el método de ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta especificado en la norma NACE TM0198. Específicamente, a partir de cada material laminado en frío se tomó una probeta de ensayo de tal manera que se hizo que la parte paralela fuera paralela a la dirección L anterior. Luego, para evaluar la resistencia a la corrosión se llevó a cabo un ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta conforme a la norma NACE TM0198.

Para el ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta anterior, el entorno de ensayo se especificó para dos condiciones: en la atmósfera; y en un entorno que imitaba el entorno hostil de los pozos de petróleo (presión parcial del H_2S : 0,689 MPa (100 psi), 25% de NaCl + 0,5% de CH_3COOH , pH: 2,8, temperatura: 204°C). En ambos entornos, la velocidad de deformación del ensayo de tracción se estableció en $4,0 \times 10^{-6}$ /s.

Cabe señalar que en el examen de la resistencia a la corrosión, específicamente, a partir de cada material laminado en frío se tomaron cuatro probetas de ensayo de tracción de velocidad de deformación lenta. En una de las cuatro probetas de ensayo anteriores, se determinaron los valores de la ductilidad a la rotura y la reducción de área a la rotura mediante un ensayo de tracción en la atmósfera (de aquí en adelante indicados como "valor de referencia de la ductilidad a la rotura" y "valor de referencia de la reducción de área a la rotura"). En las otras tres probetas de ensayo se determinaron los valores de la ductilidad a la rotura y la reducción de área a la rotura mediante un ensayo de tracción en un entorno que imitaba el entorno hostil de los pozos de petróleo (de aquí en adelante indicados como "valor comparativo de la ductilidad a la rotura" y "valor comparativo de la reducción de área a la rotura"). Es decir, en este ejemplo, para cada material laminado en frío se determinó un valor de referencia de la ductilidad a la rotura, tres valores comparativos de la ductilidad a la rotura, un valor de referencia de la reducción de área a la rotura y tres valores comparativos de la reducción de área a la rotura.

Luego, para cada material laminado en frío se determinaron las diferencias entre el valor de referencia de la ductilidad a la rotura y los tres valores comparativos de la ductilidad a la rotura (de aquí en adelante, cada diferencia se indica como "diferencia en la ductilidad a la rotura"). De manera similar, se determinaron las diferencias entre el valor de referencia de la reducción de área a la rotura y los tres valores comparativos de la reducción de área a la rotura (de aquí en adelante, cada diferencia se indica como "diferencia en la reducción de área a la rotura"). En este examen, la resistencia a la corrosión deseada se estableció de la siguiente manera: todas las "diferencias en la ductilidad a la rotura" son 20% o menos del "valor de referencia de la ductilidad a la rotura"; y todas las "diferencias en la reducción de área a la rotura" son 20% o menos del "valor de referencia de la reducción de área a la rotura". Luego, se determinó que una aleación tenía una buena resistencia a la corrosión cuando alcanzó el valor deseado anterior.

La Tabla 2 muestra los resultados de los exámenes anteriores. Para cada material de aleación, los números de referencia 1 a 3 indican los resultados del examen de los materiales laminados en frío que tenían unos espesores de 9,8 mm, 8,4 mm y 7 mm. La calificación "O", en la columna de "resistencia a la corrosión", indica que la aleación alcanzó el valor deseado de la resistencia a la corrosión anterior, y la calificación "x" indica que la aleación no alcanzó el valor deseado de la resistencia a la corrosión.

Así mismo, los resultados que se muestran en la Tabla 2 se resumen en la Figura 1, que representa cómo varía el límite de elasticidad y la tenacidad, a medida que varía el contenido de REM y la densidad de dislocación. Cabe señalar que la Figura 1 excluye los resultados de las aleaciones 1 a 6 y 8 a 13 porque, en referencia a las aleaciones

ES 2 686 974 T3

1 a 5 y 8 a 13, el contenido de al menos uno de los elementos distintos de los REM estaba fuera del intervalo especificado en la presente invención, y en referencia a la aleación 6, no se realizó la evaluación de la tenacidad y similares debido a su empeorada trabajabilidad en caliente en sí misma. La línea del dibujo se expresa de la siguiente manera: $\rho = 2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$.

5 Tabla 2

Aleación	Número de referencia	Valor de la fórmula [a] siguiente	Densidad de dislocación $[\rho]$ (m^{-2})	Límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) (MPa)	Valor de resiliencia a -10°C (J/cm^2)	Resistencia a la corrosión
A	1	$1,77 \times 10^{16}$	* $5,23 \times 10^{15}$	# 910	115	O
	2	$1,77 \times 10^{16}$	$9,51 \times 10^{15}$	1.017	95	O
	3	$1,77 \times 10^{16}$	$1,28 \times 10^{16}$	1.083	73	O
B	1	$1,12 \times 10^{16}$	* $6,76 \times 10^{15}$	# 952	88	O
	2	$1,12 \times 10^{16}$	$1,02 \times 10^{16}$	1.079	68	O
	3	$1,12 \times 10^{16}$	* $1,73 \times 10^{16}$	1.161	# 55	# x
C	1	$1,71 \times 10^{16}$	* $5,03 \times 10^{15}$	# 904	115	O
	2	$1,71 \times 10^{16}$	$8,97 \times 10^{15}$	1.005	93	O
	3	$1,71 \times 10^{16}$	$1,19 \times 10^{16}$	1.066	75	O
D	1	$1,85 \times 10^{16}$	* $6,15 \times 10^{15}$	# 936	125	O
	2	$1,85 \times 10^{16}$	$1,26 \times 10^{16}$	1.080	98	O
	3	$1,85 \times 10^{16}$	$1,54 \times 10^{16}$	1.129	75	O
E	1	$1,53 \times 10^{16}$	* $6,64 \times 10^{15}$	# 949	98	O
	2	$1,53 \times 10^{16}$	$8,40 \times 10^{15}$	992	78	O
	3	$1,53 \times 10^{16}$	* $1,78 \times 10^{16}$	1.094	# 52	# x
F	1	$2,22 \times 10^{16}$	* $5,47 \times 10^{15}$	# 917	158	O
	2	$2,22 \times 10^{16}$	$9,88 \times 10^{15}$	1.025	153	O
	3	$2,22 \times 10^{16}$	$1,40 \times 10^{16}$	1.105	103	O
G	1	$2,06 \times 10^{16}$	* $4,63 \times 10^{15}$	# 892	193	O
	2	$2,06 \times 10^{16}$	$9,65 \times 10^{15}$	1.020	163	O
	3	$2,06 \times 10^{16}$	$1,31 \times 10^{16}$	1.088	140	O
H	1	$2,19 \times 10^{16}$	$8,01 \times 10^{15}$	983	128	O

ES 2 686 974 T3

Aleación	Número de referencia	Valor de la fórmula [a] siguiente	Densidad de dislocación [ρ] (m ⁻²)	Límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) (MPa)	Valor de resiliencia a -10°C (J/cm ²)	Resistencia a la corrosión
	2	2,19×10 ¹⁶	1,25×10 ¹⁶	1.078	95	O
	3	2,19×10 ¹⁶	1,54×10 ¹⁶	1.129	83	O
I	1	1,71×10 ¹⁶	8,06×10 ¹⁵	984	108	O
	2	1,71×10 ¹⁶	1,20×10 ¹⁶	1.068	88	O
	3	1,71×10 ¹⁶	1,48×10 ¹⁶	1.119	75	O
*1	1	2,06×10 ¹⁶	* 6,00×10 ¹⁵	# 903	102	# x
	2	2,06×10 ¹⁶	1,01×10 ¹⁶	1.030	78	# x
	3	2,06×10 ¹⁶	1,30×10 ¹⁶	1.087	64	# x
*2	1	2,25×10 ¹⁶	7,06×10 ¹⁵	# 960	115	# x
	2	2,25×10 ¹⁶	9,79×10 ¹⁵	1.023	87	# x
	3	2,25×10 ¹⁶	1,49×10 ¹⁶	1.122	72	# x
*3	1	2,09×10 ¹⁶	* 5,24×10 ¹⁵	# 910	108	# x
	2	2,09×10 ¹⁶	7,74×10 ¹⁵	976	81	# x
	3	2,09×10 ¹⁶	1,35×10 ¹⁶	1.096	69	# x
*4	1	2,33×10 ¹⁶	* 4,87×10 ¹⁵	# 899	153	# x
	2	2,33×10 ¹⁶	* 6,54×10 ¹⁵	# 946	118	# x
	3	2,33×10 ¹⁶	1,41×10 ¹⁶	1.107	100	# x
*5	1	2,19×10 ¹⁶	* 3,52×10 ¹⁵	# 818	153	O
	2	2,19×10 ¹⁶	* 6,57×10 ¹⁵	# 949	118	O
	3	2,19×10 ¹⁶	9,47×10 ¹⁵	989	100	# x
*7	1	-7,98×10 ¹⁵	* 6,04×10 ¹⁵	# 916	# 52	O
	2	-7,98×10 ¹⁵	* 9,84×10 ¹⁵	1.002	# 42	O
	3	-7,98×10 ¹⁵	* 1,44×10 ¹⁶	1.068	# 38	# x
*8	1	1,82×10 ¹⁶	* 5,67×10 ¹⁵	# 950	113	# x
	2	1,82×10 ¹⁶	9,28×10 ¹⁵	1.048	88	# x

Aleación	Número de referencia	Valor de la fórmula [a] siguiente	Densidad de dislocación [ρ] (m ⁻²)	Límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) (MPa)	Valor de resiliencia a -10°C (J/cm ²)	Resistencia a la corrosión
	3	1,82×10 ¹⁶	1,24×10 ¹⁶	1.098	72	# x
*10	2	2,70×10 ¹⁶	7,42×10 ¹⁵	# 948	180	# x
*13	1	1,61×10 ¹⁶	* 5,66×10 ¹⁵	# 931	81	O
	2	1,61×10 ¹⁶	8,93×10 ¹⁵	1.079	# 62	O
	3	1,61×10 ¹⁶	1,18×10 ¹⁶	1.107	# 50	O
Fórmula [a]: $2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$.						
La calificación "*" indica que la aleación tenía una composición química que se desviaba de las condiciones especificadas en la presente invención.						
La calificación "#" indica que la aleación no alcanzó el valor deseado.						

5 A partir de la Tabla 2, es evidente que los materiales de aleación que satisfacen las condiciones especificadas en la presente invención son excelentes en la trabajabilidad en caliente y en la tenacidad (propiedad de la resistencia al choque) a -10°C. Es evidente además que, incluso con una alta resistencia mecánica y un límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) de 965 MPa o más, los materiales de aleación que satisfacen las condiciones especificadas en la presente invención son excelentes en la resistencia a la corrosión (en particular, la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno que se encuentra a temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno).

Aplicabilidad industrial

10 El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención es excelente en la trabajabilidad en caliente y la tenacidad (propiedad de la resistencia al choque) y en la resistencia a la corrosión (en particular, la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión en un entorno que se encuentra a temperaturas elevadas mayores que 200°C y que incluye sulfuro de hidrógeno), incluso con una alta resistencia mecánica y un límite de elasticidad (tensión de fluencia al 0,2%) de 965 MPa o más. Por esta razón, el material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la presente invención es adecuado como material de partida de productos tubulares sin soldadura de alta resistencia mecánica para campos petrolíferos.

15

REIVINDICACIONES

1.- Un material de aleación de Ni-Cr, que tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:

Si: 0,01 a 0,5%, Mn: 0,01% o más y menos de 1,0%, Cu: 0,01% o más y menos de 1,0%, Ni: 48% o más y menos de 55%, Cr: 22 a 28%, Mo: 5,6% o más y menos de 7,0%, N: 0,04 a 0,16%, sol.Al: 0,03 a 0,20%, REM: 0,01 a 0,074%,
 5 W: 0% o más y menos de 8,0%, Co: 0 a 2,0%, uno o más de Ca y Mg: 0,0003 a 0,01% en total, y uno o más de Ti, Nb, Zr y V: 0 a 0,5% en total; y siendo el resto Fe e impurezas, en donde

el C, el P, el S y el O en las impurezas son C: 0,03% o menos, P: 0,03% o menos, S: 0,001% o menos y O: 0,01% o menos, y por otra parte

la densidad de dislocación satisface la siguiente fórmula:

$$10 \quad 7,0 \times 10^{15} \leq \rho \leq 2,7 \times 10^{16} - 2,67 \times 10^{17} \times [\text{REM} (\%)]$$

donde ρ indica la densidad de dislocación expresada en m^{-2} , y [REM (%)] indica el contenido de REM expresado en % en masa.

2.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene 0,1% o más y menos de 8,0% de W, en % en masa.

15 3.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, que contiene 0,01 a 0,5% de uno o más de Ti, Nb, Zr y V, en total, en % en masa.

4.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene 0,01 a 2,0% de Co, en % en masa.

20 5.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el límite inferior del contenido de N es 0,06%, preferiblemente 0,08%, y más preferiblemente 0,098%, y en donde el límite superior del contenido de N es 0,14%, preferiblemente 0,125%.

6.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el límite inferior del contenido de REM es 0,015%, preferiblemente 0,019%, y en donde el límite superior del contenido de REM es 0,06%, preferiblemente 0,058%.

25 7.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el límite inferior del contenido total de uno o más de Ca y Mg es 0,0005%, preferiblemente 0,0007%, y en donde el límite superior del contenido total de uno o más de Ca y Mg es 0,005%, preferiblemente 0,0042%.

8.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un límite de elasticidad, definido mediante la tensión de fluencia convencional al 0,2%, de 965 MPa o más.

30 9.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la densidad de dislocación ρ es $2,0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ o menos.

10.- El material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un valor de resiliencia mayor que 63 J/cm^2 a -10°C .

35 11.- Unos productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos que comprenden el material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

12.- La utilización del material de aleación de Ni-Cr de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en productos tubulares sin soldadura para campos petrolíferos.

[Figura 1]

