

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 923**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)
C22C 30/02 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01)
C21D 9/14 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2015 PCT/JP2015/000507**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118866**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2015 E 15745987 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3103888**

54 Título: **Alta aleación para uso en pozo de petróleo, tubería de alta aleación, placa de acero y método de producción de una tubería de alta aleación**

30 Prioridad:

07.02.2014 JP 2014022622

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SAGARA, MASAYUKI y
TOMIO, AKIKO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 697 923 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

Alta aleación para uso en pozo de petróleo, tubería de alta aleación, placa de acero y método de producción de una tubería de alta aleación

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a una alta aleación, y más particularmente a una alta aleación para pozo de petróleo, que se usará para pozos de petróleo y pozos de gas (en adelante, pozos de petróleo y pozos de gas se denominan colectivamente pozos de petróleo).

Antecedentes de la técnica

- 10 Recientemente, se han promovido desarrollos de pozos de petróleo profundos. Se requiere que los materiales de aleación a usar en tales pozos de petróleo profundos tengan una alta resistencia. Además, un pozo de petróleo profundo tiene un ambiente corrosivo a alta temperatura. Tal ambiente corrosivo a alta temperatura tiene una temperatura de alrededor de 200°C y contiene sulfuro de hidrógeno. En un ambiente corrosivo a alta temperatura, es probable que ocurra el agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, se requiere que un material de aleación para pozo de petróleo, como una carcasa y un tubo para ser usado en un pozo de petróleo con un ambiente corrosivo a alta temperatura, tenga una alta resistencia y una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés).

- 15 Sin embargo, a medida que aumenta la resistencia de un material de aleación para pozo de petróleo, se deteriorará su trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, se requiere que un material de aleación para pozo de petróleo tenga una excelente trabajabilidad en caliente, así como una alta resistencia y una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés).

20 En los Documentos de Patente JP2-14419B (Bibliografía de Patentes 1), JP63-83248A (Bibliografía de Patentes 2), JP3650951B (Bibliografía de Patentes 3), y JP3235383B (Bibliografía de Patentes 4) se han descrito materiales de alta aleación para uso en un ambiente corrosivo a alta temperatura.

- 25 Un acero inoxidable de alta aleación descrito en la Bibliografía de Patentes 1 consiste en, % en peso, C: del 0,005 al 0,3%, Si: el 5% o menos, Mn: el 8% o menos, P: el 0,04% o menos, Cr: del 15 al 35%, Ni: del 5 al 40%, N: del 0,01 al 0,5%, S: 30 ppm o menos, O: 50 ppm o menos, una o más clases de Al y Ti: del 0,01 al 0,1%, una o más clases de Ca y Ce: del 0,001 al 0,03%, siendo el resto Fe e impurezas. En este acero inoxidable de alta aleación, $3(\text{Cr} + 1,5\text{Si} + \text{Mo}) - 2,8(\text{Ni} + 0,5\text{Mn} + 0,5\text{Cu}) - 84(\text{C} + \text{N}) - 19,8$ es -10% o más, y $\text{S} + \text{O} - 0,8\text{Ca} - 0,3\text{Ce}$ es 40 ppm o menos. La Bibliografía de Patentes 1 describe que, dado que este acero inoxidable de alta aleación tiene la composición química descrita anteriormente, tiene una excelente resistencia a la corrosión y trabajabilidad en caliente.

- 30 Una aleación de alto contenido en Ni para tubos de pozo de petróleo descrita en la Bibliografía de Patentes 2 consiste en, % en peso, C: el 0,02% o menos, Si: el 1,0% o menos, Mn: el 1,0% o menos, P: el 0,01% o menos, S: el 0,01% o menos, Cr: del 18 al 28%, Mo: del 3,0 al 4,5%, Ni: del 18 al 35%, N: del 0,08 al 0,20%, Ca: del 0 al 0,01%, Mg: del 0 al 0,01%, siendo el resto Fe e impurezas. Esta aleación de alto contenido en Ni para tubos de pozos de petróleo tiene una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés). Además, la Bibliografía de Patentes 2 describe que la trabajabilidad en caliente de la misma se mejora cuando está contenido el Ca y/o el Mg.

- 35 Un tubo de acero sin soldadura para pozo de petróleo descrito en la Bibliografía de Patentes 3 consiste en, % en peso, Si: del 0,05 al 1%, Mn: del 0,1 al 1,5%, Cr: del 20 al 35%, Ni: del 25 al 50%, Cu: del 0,5 al 8%, Mo: del 0,01 al 1,5%, Al sol.: del 0,01 al 0,3%, N: el 0,15% o menos, REM (por sus siglas en inglés): del 0 al 0,1%, Y: del 0 al 0,2%, Mg: del 0 al 0,1%, y Ca: del 0 al 0,1%, siendo el resto Fe e inevitable impurezas. Además, en esta tubería de acero sin soldadura para pozo de petróleo, C, P y S en las impurezas son el 0,05% o menos, el 0,03% o menos, y el 0,01% o menos, respectivamente. Este tubo de acero sin soldadura para pozo de petróleo satisface además $\text{Cu} \geq 1,2 - 0,4(\text{Mo} - 1,4)^2$. La Bibliografía de Patentes 3 describe que este tubo de acero sin soldadura para pozo de petróleo tiene una excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión y una excelente trabajabilidad en caliente.

- 40 Una aleación de alto contenido en Ni y alto contenido en Cr descrita en la Bibliografía de Patentes 4 consiste en, % en peso, Si: del 0,05 al 1,0%, Mn: del 0,1 al 1,5%, Cr: del 20,0 al 30,0%, Ni: del 20,0 al 40,0%, Al sol.: del 0,01 al 0,3%, Cu: del 0,5 al 5,0%, REM (por sus siglas en inglés): del 0 al 0,10%, Y: del 0 al 0,20%, Mg: del 0 al 0,10% y Ca: del 0 al 0,10%, siendo el resto Fe e impurezas inevitables, en donde el C, P y S en las impurezas son el 0,05% o menos, el 0,03% o menos, y el 0,01% o menos, respectivamente. Esta aleación de alto contenido en Ni y alto contenido en Cr tiene una excelente resistencia a la corrosión por sulfuro de hidrógeno. La Bibliografía de Patentes 4 describe que la trabajabilidad en caliente de esta aleación de alto contenido en Ni y alto contenido en Cr se mejorará aún más cuando están contenidos REM (por sus siglas en inglés), Y, Mg y Ca.

- 45 50 55 El Documento de Patente Europea de Número EP 216365 A1 describe un método de fabricación de un tubo de alta aleación, caracterizado por comprender conformado, mediante conformado en caliente, un tubo de material de alta

aleación que tiene una composición química que consiste en, en porcentaje en masa, C: el 0,03% o menos, Si: el 1,0% o menos, Mn: del 0,05 al 1,5%, P: el 0,03% o menos, S: el 0,03% o menos, Ni: más del 22% y no más del 40%, Cr: del 20 al 30%, Mo: no menos del 0,01% y menos del 4,0%, Cu: del 0 al 4,0%, Al: del 0,001 al 0,30%, N: más del 0,05% y no más del 0,30%, O: el 0,010% o menos, siendo el resto Fe e impurezas, y que satisface la fórmula (1) para el producto del contenido de N y el contenido de O, y después de esto se realiza el trabajo en frío para formar el tubo de alta aleación, en donde el proceso de trabajo en frío final se realiza bajo la condición en la que la relación de trabajo Rd en la reducción del área satisface la fórmula (2): $N \times O \leq 0,001 \dots(1)$, $15 \leq Rd\% \leq 370 (C+N) \dots(2)$; donde N, O y C son los contenidos (en porcentaje en masa) de los respectivos elementos, y Rd es la relación de trabajo (%) en la reducción del área. El tubo de alta aleación también puede contener uno o más de Ca, Mg, y elementos de tierras raras.

El Documento de Patente de Número WO 2009/014000 A1 describe un proceso mediante el cual se pueden producir tubos de acero de alta aleación que tienen no solo el requisito de resistencia a la corrosión en los tubos de pozos de petróleo sino también la deseada resistencia seleccionando las condiciones de trabajo en frío sin una excesiva adición de componentes de aleación. Específicamente, un proceso para producir tubos de acero de alta aleación que comprende producir un tubo de acero de alta aleación con una composición química que contiene en masa C: el 0,03% o menos, Si: el 0,5% o menos, Mn: del 0,3 al 1,0%, Ni: del 25 al 40%, Cr: del 20 al 30%, Mo: del 0 al 4%, Cu: del 0 al 3%, y N: del 0,05 al 3% siendo el resto Fe e impurezas, proceder con el trabajo en caliente, si es necesario, tratamiento térmico de la solución sólida y luego extracción en frío del tubo, caracterizada por que la extracción en frío se realiza bajo condiciones tales que la relación de reducción en la etapa final de extracción en frío en términos de reducción en el área está dentro del intervalo del 10 al 40% y satisface la relación (1): $Rd (\%) \geq (MYS-83)/11-(1,3 \times Cr + Mo + 90 \times N) \dots (1)$ [en donde Rd y MYS (por sus siglas en inglés) son la relación de reducción (%) en términos de reducción en del área y el límite elástico objetivo (MPa), respectivamente; y Cr, Mo y N son sus respectivos contenidos (% en masa)]. Los tubos de acero pueden contener Ca, Mg y/o elementos de tierras raras.

Lista de citas

25 Bibliografías de patentes

Bibliografía de Patentes 1: JP2-14419 B

Bibliografía de Patentes 2: JP63-83248 A

Bibliografía de Patentes 3: JP3650951 B

Bibliografía de Patentes 4: JP3235383 B

30 Bibliografía de Patentes 5: JP11-189848 A

Bibliografía de Patentes 6: EP 2163655 A1

Bibliografía de Patentes 7: WO 2009/014000 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

35 Sin embargo, incluso en las aleaciones descritas en las Bibliografía de Patentes 1 a 4, puede haber casos en los que todavía se produzca el SCC (por sus siglas en inglés) y/o sea insuficiente la trabajabilidad en caliente.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una alta aleación para pozo de petróleo, que tenga alta resistencia, así como excelente trabajabilidad en caliente y excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés).

Solución al problema

40 Una alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización tiene una composición química que consiste en, % en masa, C: el 0,03% o menos, Si: del 0,01 al 1,0%, Mn: del 0,05 al 1,5%, P: 0,03% o menos, S: 0,03% o menos, Ni: 26,0 a 40,0%, Cr: del 22,0 al 30,0%, Mo: 0,01% o más a menos del 5,0%, Cu: del 0,1 al 2,5%, Al: del 0,001 al 0,30%, N: más del 0,05% al 0,30% o menos, O: el 0,010% o menos, Ag: del 0,005 al 1,0%, Ca: del 0 al 0,01%, Mg: del 0 al 0,01%, y metales de tierras raras: del 0 al 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las siguientes Fórmulas (1) y (2), en donde la alta aleación para pozo de petróleo tiene un límite elástico de 758 MPa o más:

$$5 \times Cu + (1.000 \times Ag)^2 \geq 40 \quad (1)$$

$$Cu + 6 \times Ag - 500 \times (Ca + Mg + REM) \leq 3,5 \quad (2)$$

50 donde, cada símbolo de elemento en las Fórmulas (1) y (2) se sustituye por el contenido (% en masa) de cada elemento, y REM (por sus siglas en inglés) se sustituye por un contenido total (% en masa) de los metales de tierras

raras.

Efectos ventajosos de la invención

La alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización tiene una alta resistencia, así como una excelente trabajabilidad en caliente y una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés).

5 Descripción de las realizaciones

Los presentes inventores han llevado a cabo una investigación y han considerado la resistencia al SCC y la trabajabilidad en caliente de una alta aleación. Como resultado, han obtenido los siguientes hallazgos.

Una alta aleación que contiene, % en masa, Cr: del 22,0 al 30,0%, Ni: del 26,0 al 40,0%, y Mo: 0,01% o más a menos del 5,0% tiene alta resistencia y alta resistencia a la corrosión en un ambiente corrosivo a alta temperatura.

10 Cuando el Cu está además contenido en la alta aleación descrita anteriormente, se mejorará la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) debido al Ni, al Mo, y al Cu. El Ni, el Mo, y el Cu reaccionan con sulfuro de hidrógeno para formar sulfuro en la superficie de la alta aleación. El sulfuro evitará que el sulfuro de hidrógeno penetre en la aleación. Por esa razón, es más probable que se forme una película de óxido de Cr en la superficie de la alta aleación. Como resultado, se mejorará la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la alta aleación.

15 Sin embargo, cuando el contenido de Cu es demasiado alto, se deteriorará la trabajabilidad en caliente de la alta aleación. Por lo tanto, cuando un límite superior del contenido de Cu es el 2,5%, se mantiene la trabajabilidad en caliente.

20 Cuando la Ag está contenida en la alta aleación descrita anteriormente, se mejorará aún más la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la misma. La Ag forma sulfuro (AgS) en la superficie de la alta aleación, como con el Ni, el Mo, y el Cu. Por lo tanto, si se contiene Ag, se formará una película de óxido de Cr de forma más estable. Como resultado, se mejorará la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la alta aleación.

25 La alta aleación para pozo de petróleo de la presente realización, que se ha completado en base a los hallazgos descritos anteriormente, tiene una composición química que consiste en, % en masa, C: el 0,03% o menos, Si: del 0,01 al 1,0%, Mn: del 0,05 al 1,5%, P: el 0,03% o menos, S: el 0,03% o menos, Ni: del 26,0 al 40,0%, Cr: del 22,0 al 30,0%, Mo: del 0,01% o más a menos del 5,0%, Cu: del 0,1 al 2,5%, Al: del 0,001 al 0,30%, N: de más del 0,05% al 0,30% o menos, O: el 0,010% o menos, Ag: del 0,005 al 1,0%, Ca: del 0 al 0,01%, Mg: del 0 al 0,01%, y metales de tierras raras: del 0 al 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las siguientes Fórmulas (1) y (2), en donde la alta aleación para el pozo de petróleo tiene un límite elástico de 758 MPa o más:

$$5 \times \text{Cu} + (1.000 \times \text{Ag})^2 \geq 40 \quad (1)$$

30 $\text{Cu} + 6 \times \text{Ag} - 500 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM}) \leq 3,5 \quad (2)$

donde, cada símbolo de elemento en las Fórmulas (1) y (2) se sustituye por el contenido (% en masa) de cada elemento, y REM (por sus siglas en inglés) se sustituye por un contenido total (% en masa) de los metales de tierras raras.

35 La alta aleación descrita anteriormente para pozo de petróleo puede contener uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca: del 0,0005 al 0,01%, Mg: del 0,0005 al 0,01%, y metales de tierras raras: del 0,001 a 0,2%.

De aquí en adelante, se describirá en detalle la alta aleación para pozo de petróleo de la presente realización. El símbolo "%" con el contenido de cada elemento significa "% en masa".

[Composición química]

40 La composición química de la alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización consiste en los siguientes elementos.

C: el 0,03% o menos

45 El carbono (C) está contenido inevitablemente. El C forma carburo de Cr en los límites de grano, aumentando así la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión de la aleación. Es decir, el C deteriora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Por lo tanto, el contenido de C debe ser el 0,03% o menos. El límite superior del contenido de C es preferiblemente menor del 0,03%, más preferiblemente el 0,028%, y aún más preferiblemente el 0,025%.

Si: del 0,01 al 1,0%

50 El silicio (Si) desoxida la aleación. Sin embargo, cuando el contenido de Si es demasiado alto, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Si debe ser del 0,01 al 1,0%. El límite inferior

ES 2 697 923 T3

del contenido de Si es preferiblemente el 0,01%, y más preferiblemente el 0,05%. El límite superior del contenido de Si es preferiblemente menor del 1,0%, más preferiblemente el 0,9%, y lo más preferiblemente el 0,7%.

Mn: del 0,05 al 1,5%

- 5 El manganeso (Mn) desoxida la aleación. Cuando el contenido de Mn es demasiado bajo, no se puede lograr este efecto. Por otro lado, cuando el contenido de Mn es demasiado alto, se deteriorará la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Mn debe ser del 0,05 al 1,5%. El límite inferior del contenido de Mn es preferiblemente más del 0,05%, más preferiblemente el 0,1%, y más preferiblemente el 0,2%. El límite superior del contenido de Mn es preferiblemente menor del 1,5%, más preferiblemente el 1,4%, y lo más preferiblemente el 1,2%.

P: el 0,03% o menos

- 10 El fósforo (P) es una impureza. En un ambiente de sulfuro de hidrógeno, el P aumenta la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión de la aleación. Por lo tanto, se deteriora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Por lo tanto, el contenido de P debe ser el 0,03% o menos. El contenido de P es preferiblemente menor del 0,03%, y más preferiblemente el 0,027% o menos. El contenido de P es preferiblemente lo más bajo posible.

- 15 S: el 0,03% o menos

El azufre (S) es una impureza. El S deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de S debe ser el 0,03% o menos. El contenido de S es preferiblemente menor de 0,03%, más preferiblemente el 0,01% o menos, y más preferiblemente el 0,005% o menos. El contenido de S es preferiblemente lo más bajo posible.

Ni: del 26,0 al 40,0%

- 20 El níquel (Ni), junto con el Cr, mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. En un ambiente de sulfuro de hidrógeno, el Ni forma sulfuro de Ni en la superficie de la aleación. El sulfuro de Ni evita que el sulfuro de hidrógeno penetre en la aleación. Por esa razón, es probable que se forme una película de óxido de Cr en una capa exterior de la aleación, mejorando así la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Cuando el contenido de Ni es demasiado bajo, no se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando el contenido de Ni es demasiado alto, aumenta el costo de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Ni debe ser del 26,0 al 40,0%. El límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente más del 27,0%, y más preferiblemente el 28,0%. El límite superior del contenido de Ni es preferiblemente menor del 40,0%, y más preferiblemente el 37,0%.

Cr: del 22,0 al 30,0%

- 30 El cromo (Cr), junto con el Ni, el Mo, el Cu, y la Ag, mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Como resultado de que el Ni, el Mo, el Cu, y la Ag forman sulfuros, el Cr forma una película de óxido en la superficie de la aleación. La película de óxido de Cr mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Cuando el contenido de Cr es demasiado bajo, no se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando el contenido de Cr es demasiado alto, se saturará el efecto descrito anteriormente, y además se deteriorará la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Cr debe ser del 22,0 al 30,0%. El límite inferior del contenido de Cr es preferiblemente más del 22,0%, más preferiblemente el 23,0%, y más preferiblemente el 24,0%. El límite superior del contenido de Cr es preferiblemente menor del 30,0%, más preferiblemente el 29,0%, y aún más preferiblemente el 28,0%.

Mo: del 0,01% o más a menos del 5,0%

- 40 El molibdeno (Mo), junto con el Cr, mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Específicamente, el Mo forma sulfuro en la superficie de la aleación, y evita que el sulfuro de hidrógeno penetre en la aleación. Por esa razón, es probable que la película de óxido de Cr se forme en la superficie de la aleación, mejorando así la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Cuando el contenido de Mo es demasiado bajo, no se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otra parte, cuando el contenido de Mo es demasiado alto, se satura el efecto descrito anteriormente, y además se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Mo debe ser del 0,01% o más a menos del 5,0%. El límite inferior del contenido de Mo es preferiblemente más del 0,01%, más preferiblemente el 0,05%, y aún más preferiblemente el 0,1%. El límite superior del contenido de Mo es preferiblemente el 4,5%, más preferiblemente el 4,2%, y aún más preferiblemente el 3,6%.

Cu: del 0,1 al 2,5%

- 50 El cobre (Cu), junto con el Cr, mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Específicamente, el Cu se concentra en la superficie de la aleación en una reacción de corrosión bajo la presencia de sulfuro de hidrógeno. Por esa razón, es probable que se formen sulfuros en la superficie de la aleación. El Cu forma un sulfuro estable en la superficie de la aleación, evitando así que el sulfuro de hidrógeno penetre en la aleación. Como resultado, es probable que se forme la película de óxido de Cr en la superficie de la aleación,

mejorando así la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Cuando el contenido de Cu es demasiado bajo, no se puede lograr el efecto descrito anteriormente. Por otro lado, cuando el contenido de Cu es demasiado alto, se satura el efecto descrito anteriormente, y se deteriora además la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Cu debe ser del 0,1 al 2,5%. El límite inferior del contenido de Cu es preferiblemente más del 0,1%, más preferiblemente el 0,2%, y aún más preferiblemente el 0,3%. El límite superior del contenido de Cu es preferiblemente menor del 2,5%, y más preferiblemente el 1,5%.

Al: del 0,001 al 0,30%

El aluminio (Al) desoxida la aleación, y suprime la formación de óxido de Si y de óxido de Mn. Cuando el contenido de Al es demasiado bajo, no se puede lograr este efecto. Por otro lado, cuando el contenido de Al es demasiado alto, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Al debe ser del 0,001 al 0,30%. El límite inferior del contenido de Al es preferiblemente más del 0,001%, más preferiblemente el 0,002%, y aún más preferiblemente el 0,005%. El límite superior del contenido de Al es preferiblemente menor del 0,30%, más preferiblemente el 0,25%, y aún más preferiblemente el 0,20%. El contenido de Al en la presente invención significa el contenido de Al soluble en ácido (Al sol.).

15 N: de más del 0,05% al 0,30% o menos

El nitrógeno (N) está disuelto en forma sólida en la aleación, aumentando así la resistencia de la aleación sin deteriorar la resistencia a la corrosión de la misma. El C también aumenta la resistencia de la aleación. Sin embargo, el C forma carburo de Cr, deteriorando así la resistencia a la corrosión y la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Por lo tanto, en la alta aleación de la presente realización, la resistencia se incrementa por el N. Además, el N aumenta la resistencia de un material de aleación (por ejemplo, un tubo de material) que se ha sometido a un tratamiento de solución. Por lo tanto, incluso si se realiza el trabajo en frío con una tasa de reducción baja después del tratamiento de solución, es posible lograr un material de aleación de alta resistencia. En este caso, no es necesario realizar el trabajo en frío con una tasa de reducción alta para lograr una alta resistencia, y, por lo tanto, es posible suprimir el agrietamiento causado por una disminución de la ductilidad durante el trabajo en frío. Cuando el contenido de N es demasiado bajo, no se puede lograr este efecto. Por otro lado, cuando el contenido de N es demasiado alto, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de N debe ser más del 0,05% al 0,30% o menos. El límite inferior del contenido de N es preferiblemente el 0,055%, más preferiblemente el 0,06%, y aún más preferiblemente el 0,065%. El límite superior del contenido de N es preferiblemente menor del 0,30%, más preferiblemente el 0,28%, y aún más preferiblemente el 0,26%.

30 O: el 0,010% o menos

El oxígeno (O) es una impureza. El O deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de O debe ser el 0,010% o menos. El contenido de O es preferiblemente menor del 0,010%, y más preferiblemente el 0,008% o menos. El contenido de O es preferiblemente lo más bajo posible.

Ag: del 0,005 al 1,0%

35 La plata (Ag), junto con el Cr, mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. La Ag se concentra en la superficie de la aleación en una reacción de corrosión bajo la presencia de sulfuro de hidrógeno. Por esa razón, es probable que se formen sulfuros en la superficie de la aleación. La Ag forma sulfuro estable en la superficie de la aleación, suprimiendo así la penetración del sulfuro de hidrógeno en la aleación. Como resultado, es probable que se forme la película de óxido de Cr en la superficie de la aleación, mejorando así la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la aleación. Cuando el contenido de la Ag es demasiado bajo, no se puede lograr este efecto. Por otro lado, cuando el contenido de la Ag es demasiado alto, se satura ese efecto, y se deteriora aún más la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de la Ag debe ser del 0,005 al 1,0%. El límite inferior del contenido de la Ag es preferiblemente más del 0,005%, más preferiblemente el 0,008%, y aún más preferiblemente el 0,01%. El límite superior del contenido de la Ag es preferiblemente menor del 1,0%, más preferiblemente el 0,9%, y aún más preferiblemente el 0,8%. Es más probable que la Ag forme sulfuro en comparación con el Cu.

50 El resto de la composición química de la alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización es Fe e impurezas. En la presente invención, las impurezas se refieren a aquellos elementos que se mezclan a partir de minerales y desechos como materia prima, o proceden del ambiente de producción cuando la aleación se produce industrialmente.

La composición química de la alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización puede contener además uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca, Mg, y metales de tierras raras (REM, por sus siglas en inglés).

Ca: del 0 al 0,01%

55 Mg: del 0 al 0,01%

Metales de tierras raras (REM, por sus siglas en inglés): del 0 al 0,2%

El calcio (Ca), el magnesio (Mg), y los metales de tierras raras (REM, por sus siglas en inglés) son elementos opcionales, y pueden no estar contenidos. Si están contenidos, estos elementos mejoran la trabajabilidad en caliente de la aleación. Sin embargo, cuando el contenido de estos elementos es demasiado alto, se producen óxidos gruesos. Tales óxidos gruesos deterioran la trabajabilidad en caliente de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Ca debe ser del 0 al 0,01%, el contenido de Mg del 0 al 0,01%, y el contenido de REM (por sus siglas en inglés) del 0 al 0,2%. El límite inferior del contenido de Ca es preferiblemente el 0,0005%. El límite superior del contenido de Ca es preferiblemente menor del 0,01%, más preferiblemente el 0,008%, y aún más preferiblemente el 0,004%. El límite inferior del contenido de Mg es preferiblemente el 0,0005%. El límite superior del contenido de Mg es preferiblemente menor del 0,01%, más preferiblemente el 0,008%, y aún más preferiblemente el 0,004%. El límite inferior del contenido de REM (por sus siglas en inglés) es preferiblemente el 0,001%, y más preferiblemente el 0,003%. El límite superior del contenido de REM (por sus siglas en inglés) es preferiblemente el 0,15%, más preferiblemente el 0,12%, y más preferiblemente el 0,05%.

REM (por sus siglas en inglés), como se usa en la presente invención, contiene al menos uno o más tipos de Sc, Y, y lantánidos (La, número atómico 57, a Lu, número atómico 71). El contenido de REM (por sus siglas en inglés) significa un contenido total de estos elementos.

La composición química de la alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización satisface además la Fórmula (1):

$$5 \times \text{Cu} + (1.000 \times \text{Ag})^2 \geq 40 \quad (1)$$

donde, cada símbolo de elemento es sustituido por el contenido (% en masa) de cada elemento en la Fórmula (1).

Ahora, se define lo siguiente: $F1 = 5 \times \text{Cu} + (1.000 \times \text{Ag})^2$. F1 es un índice relacionado con la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés). Entre los elementos (Cr, Ni, Mo, Cu y Ag) que mejoran la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés), el Cu y la Ag se concentran en la superficie de la aleación en una reacción de corrosión, particularmente en presencia de sulfuro de hidrógeno. Por esa razón, es probable que formen sulfuros en la superficie de la aleación. El Cu y la Ag forman sulfuro estable en la superficie de la aleación. Como resultado, estabilizan la formación de una película de óxido de Cr en la superficie de la aleación. La Ag mejora notablemente la resistencia al SCC en comparación con el Cu. Por lo tanto, F1 se define como se describe anteriormente. Cuando el valor de F1 es 40 o más, se mejora la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) de la alta aleación para pozo de petróleo. El límite inferior de F1 es preferiblemente 200, y más preferiblemente 1.000.

La composición química de la alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización satisface además la Fórmula (2):

$$\text{Cu} + 6 \times \text{Ag} - 500 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM}) \leq 3,5 \quad (2)$$

donde, en la Fórmula (2), cada símbolo de elemento se sustituye por el contenido (% en masa) de cada elemento, y REM se sustituye por un contenido total (% en masa) de los metales de tierras raras.

Ahora, se define lo siguiente: $F2 = \text{Cu} + 6 \times \text{Ag} - 500 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM})$. F2 es un índice relacionado con la trabajabilidad en caliente. El Cu y la Ag deterioran la trabajabilidad en caliente. Por otro lado, el Ca, el Mg y los REM (por sus siglas en inglés), que son elementos opcionales, mejoran la trabajabilidad en caliente como se describió anteriormente. Por lo tanto, cuando el valor de F2 es 3,5 o menos, se mejora la trabajabilidad en caliente de la alta aleación para pozo de petróleo. El límite superior del valor de F2 es preferiblemente 3,0, y más preferiblemente 2,4.

Como se describió hasta ahora, cuando están contenidos suficientemente el Cu y la Ag para satisfacer las Fórmulas (1) y (2), se exhibe una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés), y se logra una excelente trabajabilidad en caliente adicional.

[Método de producción]

Se describirá un ejemplo de métodos de producción de la alta aleación para pozo de petróleo descrita anteriormente. En el presente ejemplo, se describirá un método de producción de un tubo de alta aleación para pozo de petróleo.

Se funde una aleación con la composición química descrita anteriormente. La fusión de la aleación se realiza usando, por ejemplo, un horno eléctrico, un horno de descarburación de fondo soplado con gas mixto de argón y oxígeno (horno AOD), y un horno de descarburación a vacío (horno VOD).

La aleación fundida así fundida se puede usar para producir un lingote por un proceso de fabricación de lingotes, o para producir una palanquilla mediante un proceso de colada continua. El lingote o la palanquilla se somete a trabajo en caliente para producir un tubo de material. Ejemplos de trabajo en caliente incluyen la extrusión en caliente por el proceso Ugine-Sejournet, el proceso de fabricación de tubos de Mannesmann, y similares.

El tubo de material producido por el trabajo en caliente se somete a un tratamiento térmico de solución. La

5 temperatura del tratamiento térmico de solución es preferiblemente más de 1.050°C. Después del tratamiento térmico de solución, el tubo del material se somete a un trabajo en frío para producir un tubo de alta aleación para pozo de petróleo que tiene la resistencia deseada. La alta aleación para pozo de petróleo según la presente realización se somete a trabajo en frío. La tasa de reducción del trabajo en frío es preferiblemente del 20% o más en relación de reducción de área. Como resultado, la resistencia será de 758 MPa (110 ksi) o más.

Hasta ahora, se ha descrito un método de producción de un tubo de alta aleación como un ejemplo de altas aleaciones para pozo de petróleo. Sin embargo, la alta aleación para pozo de petróleo se puede producir en otras formas distintas de la forma de la tubería. Por ejemplo, la alta aleación para pozo de petróleo puede tener la forma de una placa de acero, o puede tener cualesquiera otras formas.

10 **Ejemplos**

Se produjeron las aleaciones (aleaciones fundidas) con las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 mediante un horno de fusión por inducción a vacío.

[Tabla 1]

TABLA 1

N° Prueba	Composición química (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas)																	Valor F1	Valor F2	Resultados de la prueba de evaluación del rendimiento		
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N	O	Ag	Ca	Mg	REM	SCC			Relación Reducción (%)	YS (MPa)	
1	0,020	0,24	0,55	0,021	0,0002	30,22	26,25	2,89	0,82	0,032	0,0812	0,0041	0,040	—	—	—	1604	1,1	NF	73	781	
2	0,018	0,31	0,58	0,027	0,0004	29,15	24,39	3,02	0,71	0,034	0,0756	0,0052	0,071	0,0029	—	—	5045	-0,3	NF	86	791	
3	0,018	0,30	0,57	0,026	0,0004	27,39	26,81	3,15	0,66	0,034	0,0821	0,0061	0,124	0,0019	0,0014	—	15379	-0,2	NF	84	825	
4	0,021	0,28	0,64	0,027	0,0003	32,95	25,27	2,91	0,77	0,036	0,1250	0,0064	0,048	0,0017	0,0011	—	2308	-0,3	NF	89	793	
5	0,017	0,24	0,54	0,026	0,0002	29,33	24,95	1,20	0,84	0,031	0,1113	0,0047	0,436	—	—	0,003	190100	2,0	NF	72	812	
6	0,022	0,33	0,48	0,023	0,0003	31,57	25,05	0,03	0,21	0,033	0,0907	0,0056	0,705	0,0025	0,0004	—	497026	3,0	NF	65	843	
7	0,019	0,27	0,56	0,027	0,0002	27,03	25,71	3,24	2,50	0,034	0,1940	0,0051	0,043	—	0,0016	—	1862	2,0	NF	71	806	
8	0,018	0,26	0,52	0,024	0,0003	31,40	25,82	3,12	2,18	0,021	0,1885	0,0048	0,006	0,0015	—	—	47	1,5	NF	74	821	
9	0,020	0,25	0,53	0,024	0,0002	30,02	24,88	2,97	2,31	0,035	0,0961	0,0053	0,010	—	—	—	112	2,4	NF	61	781	
10	0,019	0,31	0,56	0,026	0,0003	30,55	25,94	3,05	1,43	0,029	0,0853	0,0047	0,051	—	—	0,0028	2608	0,3	NF	79	768	
11	0,018	0,29	0,51	0,027	0,0003	29,64	26,12	2,50	0,97	0,032	0,0840	0,0040	0,001	0,0031	—	—	6	-0,6	F	82	815	
12	0,021	0,30	0,55	0,022	0,0003	28,39	24,18	2,81	2,37	0,033	0,1480	0,0061	0,003	—	0,0011	—	21	1,8	F	69	793	
13	0,022	0,29	0,45	0,018	0,0002	27,84	25,31	0,45	3,32	0,037	0,0801	0,0057	0,242	0,0024	—	—	58581	3,6	NF	40	841	
14	0,019	0,31	0,51	0,025	0,0004	30,27	25,61	2,94	0,60	0,030	0,0927	0,0048	1,120	0,0027	0,0010	—	1254403	5,5	NF	31	833	
15	0,017	0,28	0,53	0,026	0,0003	29,07	25,79	2,79	1,08	0,029	0,0884	0,0045	0,002	—	—	—	9	1,1	F	67	784	
16	0,020	0,29	0,49	0,025	0,0002	30,41	26,55	2,10	0,63	0,031	0,0900	0,0052	0,001	0,0013	—	0,027	4	-13,5	F	91	767	
17	0,021	0,28	0,64	0,027	0,0003	32,95	25,27	2,91	0,77	0,036	0,1250	0,0064	0,048	0,0017	0,0011	—	2308	-0,3	NF	89	291	
18	0,016	0,31	0,52	0,029	0,0004	25,12	24,96	2,01	0,32	0,035	0,1018	0,0045	0,007	—	—	0,026	51	-12,6	F	89	798	
19	0,018	0,30	0,55	0,024	0,0003	28,11	25,52	2,88	0,30	0,034	0,0961	0,0051	0,005	—	0,0016	—	27	-0,5	F	83	830	
20	0,022	0,31	0,52	0,024	0,0004	27,89	25,96	2,43	2,45	0,033	0,0851	0,0055	0,350	0,0019	—	—	122512	3,6	NF	38	808	

ES 2 697 923 T3

De cada aleación fundida, se produjo un lingote de 50 kg. El lingote se calentó al 1.250°C. El lingote caliente se sometió a forjado en caliente a 1.200°C para producir una placa de acero con un espesor de 25 mm.

[Prueba de evaluación de la trabajabilidad en caliente]

5 A partir de la placa de acero descrita anteriormente, se tomó una muestra de barra redonda, que era conforme a norma JIS G0567 (2012). La porción paralela del espécimen de barra redonda tenía un diámetro de 10 mm y una longitud de 100 mm. El espécimen de barra redonda se trató a 900°C durante 10 minutos. Posteriormente, el espécimen de barra redonda caliente se sometió a un ensayo de tracción a alta temperatura. La velocidad de deformación en la prueba de tracción fue de 0,3%/minuto. A partir del resultado de la prueba, se determinó una relación de reducción (%) de un espécimen de cada Número de Prueba.

10 [Prueba de evaluación de la resistencia al SCC]

15 La placa de acero de cada Número de Prueba se sometió a un tratamiento térmico de solución a 1.090°C. La placa de acero después del tratamiento térmico de solución se enfrió con agua. La placa de acero después del tratamiento térmico de solución se sometió a laminado en frío con una reducción por laminado del 35%. Se tomó un espécimen con un espesor de 2 mm, un ancho de 10 mm, y una longitud de 75 mm procedente de la placa de acero después del laminado en frío. El laminado en frío no se realizó en el Número de Prueba 17.

Se llevó a cabo una prueba de agrietamiento por corrosión bajo tensión usando cada uno de los especímenes recogidos. Específicamente, cada espécimen se sometió a una prueba de flexión de 4 puntos en la que se aplicó el 100% del límite de elasticidad YS (por sus siglas en inglés) real al espécimen. Se unió una lámina metálica similar mediante soldadura por puntos a una parte de tensión máxima del espécimen.

20 Se preparó un autoclave de 200°C en el que se confinaron y comprimieron 1,0 MPa de H₂S y 1,5 MPa de CO₂. En el autoclave, se sumergió el espécimen de flexión de 4 puntos aplicado con la YS real descrito anteriormente en una disolución acuosa al 25% en masa de NaCl durante un mes. Después de haber estado sumergido durante un mes, se investigó cada espécimen si había ocurrido o no en el mismo el SCC (por sus siglas en inglés). Específicamente, se observó una sección longitudinal de cada espécimen mediante un microscopio óptico con un aumento visual de 100 aumentos. Luego, se determinó la presencia/ausencia del SCC (por sus siglas en inglés) mediante inspección visual.

25 [Prueba de medición del límite de elasticidad]

30 Cada placa de acero distinta de la Prueba No. 17 se sometió a laminado en frío. Se tomó un espécimen de barra redonda cuya porción paralela tiene un diámetro de 6 mm de cada placa de acero después del laminado en frío. Usando cada espécimen recogido, se realizó una prueba de tracción conforme a la norma JIS Z2241 (2011) para medir el límite de elasticidad YS (por sus siglas en inglés) (tensión de prueba del 0,2%).

[Resultados de la prueba]

35 La Tabla 1 muestra los resultados de las pruebas. El símbolo "NF" en la columna "SCC" en la Tabla 1 significa que no se observó el SCC (por sus siglas en inglés). El símbolo "F" significa que se observó el SCC (por sus siglas en inglés).

40 Con referencia a la Tabla 1, las composiciones químicas de las altas aleaciones de los Número de Prueba del 1 al 10 eran apropiadas y cumplían con las Fórmulas (1) y (2). Por esa razón, incluso aunque el límite elástico era de 758 MPa o más, no se observó el SCC (por sus siglas en inglés) y, por lo tanto, se logró una excelente resistencia al SCC (por sus siglas en inglés). Además, cada una de las relaciones de reducción era del 60% o más, y así se logró una excelente trabajabilidad en caliente.

Además, el contenido de Cu del Número de Prueba 1 era más bajo que el contenido de Cu del Número de Prueba 9. Por esa razón, la relación de reducción del Número de Prueba 1 era más alta que la del Número de Prueba 9.

45 Por otro lado, los contenidos de Ag de los Número de Pruebas 11, 12, 15 y 16 eran demasiado bajos. Además, no satisfacían la Fórmula (1). Por esa razón, se observó el SCC (por sus siglas en inglés) y, por lo tanto, la resistencia a SCC (por sus siglas en inglés) era baja.

El contenido de Ag del Número de Prueba 14 era demasiado alto. Además, no satisfacía la Fórmula (2). Por esa razón, la relación de reducción era menor del 60%, y, por lo tanto, la trabajabilidad en caliente era baja.

El contenido de Cu del Número de Prueba 13 era demasiado alto. Además, no satisfacía la Fórmula (2). Por esa razón, la relación de reducción era menor del 60% y, por lo tanto, la trabajabilidad en caliente era baja.

50 El contenido de cada elemento del Número de Prueba 17 era apropiado y satisfacía las Fórmulas (1) y (2). Sin embargo, no se realizó el trabajo en frío. Por esa razón, el límite de elasticidad YS (por sus siglas en inglés) llegó a ser menor de 758 MPa.

El contenido de Ni del Número de Prueba 18 era demasiado bajo. Por esa razón, se observó el SCC (por sus siglas en inglés) y, por lo tanto, la resistencia al SCC era baja.

5 El contenido de cada elemento del Número de Prueba 19 era apropiado. Sin embargo, la composición química del Número de Prueba 19 no satisfizo la Fórmula (1). Por esa razón, se observó el SCC (por sus siglas en inglés) y, por lo tanto, la resistencia al SCC (por sus siglas en inglés) era baja.

El contenido de cada elemento del Número de Prueba 20 era apropiado. Sin embargo, la composición química del Número de Prueba No. 20 no satisfizo la Fórmula (2). Por esa razón, el índice de reducción era menor del 60% y, por lo tanto, la trabajabilidad en caliente era baja.

10 Hasta ahora, se han descrito realizaciones de la presente invención. Sin embargo, las realizaciones descritas anteriormente son simplemente ejemplificaciones para llevar a cabo la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limitará a las realizaciones descritas anteriormente, y puede llevarse a cabo modificando apropiadamente las realizaciones descritas anteriormente dentro de un intervalo que no se aparte de su espíritu.

REIVINDICACIONES

1.- Una alta aleación para pozo de petróleo que comprende:

una composición química que consiste en, % en masa,

C: el 0,03% o menos,

5 Si: del 0,01 al 1,0%,

Mn: del 0,05 al 1,5%,

P: el 0,03% o menos,

S: el 0,03% o menos,

Ni: del 26,0 al 40,0%,

10 Cr: del 22,0 al 30,0%,

Mo: del 0,01% o más a menos del 5,0%,

Cu: del 0,1 al 2,5%,

Al: del 0,001 al 0,30%,

N: de más del 0,05% al 0,30% o menos,

15 O: el 0,010% o menos,

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

Ca: del 0 al 0,01%,

Mg: del 0 al 0,01%, y

20 metales de tierras raras: del 0 a 0,2%, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las siguientes Fórmulas (1) y (2), en donde

la alta aleación para pozo de petróleo tiene un límite elástico de 758 MPa o más:

$$5 \times \text{Cu} + (1.000 \times \text{Ag})^2 \geq 40 \quad (1)$$

$$\text{Cu} + 6 \times \text{Ag} - 500 \times (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM}) \leq 3,5 \quad (2)$$

25 donde, cada símbolo de elemento en las Fórmulas (1) y (2) se sustituye por el contenido (% en masa) de cada elemento, y REM se sustituye por un contenido total (% en masa) de los metales de tierras raras.

2.- La alta aleación para pozo de petróleo según la reivindicación 1, que comprende, además:

uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en:

Ca: del 0,0005 al 0,01%,

Mg: del 0,0005 al 0,01%, y

30 Metales de tierras raras: del 0,001 al 0,2%

3.- Un tubo de alta aleación que comprende la alta aleación para pozo de petróleo según la reivindicación 1 o 2.

4.- Una placa de acero que comprende la alta aleación para pozo de petróleo según la reivindicación 1 o 2.

5.- Un método de producción de un tubo de alta aleación para pozo de petróleo, que comprende

fundir una alta aleación para pozo de petróleo según la reivindicación 1 o 2,

35 producir un lingote por un proceso de fabricación de lingotes, o producir una palanquilla por un proceso de colada continua usando la alta aleación fundida para pozo de petróleo,

someter el lingote o la palanquilla a trabajo en caliente para producir un tubo de material,

someter el tubo de material producido por el trabajo en caliente a tratamiento térmico de solución, y

después del tratamiento térmico de solución, someter el tubo de material a trabajo en frío, en donde la tasa de reducción del trabajo en frío es del 20% o más en la relación de reducción del área.

6.- Un método de producción de un tubo de alta aleación para pozo de petróleo según la reivindicación 5, en donde la temperatura del tratamiento térmico de solución es más de 1.050°C.