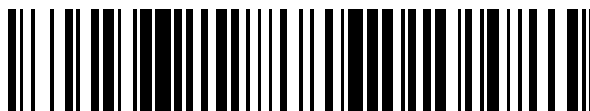


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 049**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01) C22C 38/46	(2006.01)
C22C 38/52	(2006.01) C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/54	(2006.01) C22C 38/50	(2006.01)
C21D 9/08	(2006.01) E21B 17/00	(2006.01)
C21D 6/00	(2006.01)	
C22C 38/02	(2006.01)	
C22C 38/04	(2006.01)	
C22C 38/06	(2006.01)	
C22C 38/42	(2006.01)	
C22C 38/44	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2013** **PCT/JP2013/055219**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013** **WO13146046**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013** **E 13768493 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 2832881**

54 Título: **Acero inoxidable para pozos petrolíferos y tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos**

30 Prioridad:

26.03.2012 JP 2012068598

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAKATSUKA, SHINJIRO;
OHE, TARO;
AMAYA, HISASHI;
TAKABE, HIDEKI;
OTOME, YOHEI;
TOMIO, YUSAKU;
SEO, MASANAO;
OMURA, TOMOHIKO y
KONDO, KUNIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 049 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acero inoxidable para pozos petrolíferos y tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un acero inoxidable para pozos petrolíferos y a una tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos, y más concretamente a un acero inoxidable para pozos petrolíferos y a una tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos que se usen en un entorno de altas temperaturas de pozos petrolíferos y un entorno de altas temperaturas de pozos de gas (en lo sucesivo, entorno de altas temperaturas).

10 Antecedentes de la técnica
En la presente descripción, se hace referencia de manera conjunta a un pozo petrolífero y a un pozo de gas con la expresión "un pozo petrolífero". Por consiguiente, la expresión "un acero inoxidable para pozos petrolíferos" tal como se emplea en esta memoria incluye un acero inoxidable para pozos petrolíferos y un acero inoxidable para pozos de gas. Asimismo, la expresión "una tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos" incluye una tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos y una tubería de acero inoxidable para pozos de gas.

15 Tal como se emplea en esta memoria, la expresión "una alta temperatura" significa, a menos que se indique lo contrario, una temperatura no inferior a 150° C. También tal como se emplea en esta memoria, el símbolo "%" en relación con elementos químicos significa, a menos que se indique lo contrario, "% de masa".

20 Un entorno convencional de pozos petrolíferos contiene dióxido de carbono (CO₂) gaseoso y/o ion cloro (Cl⁻). Por ese motivo, en un entorno convencional de pozos petrolíferos se usa normalmente un acero inoxidable martensítico que contenga 13% de Cr (en lo sucesivo, "acero de 13% de Cr"). El acero de 13% de Cr es excelente por su resistencia a la corrosión del gas de ácido carbónico.

25 Recientemente, se ha avanzado mucho en el desarrollo de pozos petrolíferos profundos. Un pozo petrolífero profundo presenta un entorno de altas temperaturas. En dicho entorno de altas temperaturas aparece dióxido de carbono gaseoso o dióxido de carbono gaseoso y sulfuro de hidrógeno gaseoso. Estos gases son gases corrosivos.
30 Por lo tanto, el acero para pozos petrolíferos que debe usarse en pozos petrolíferos profundos ha de tener una mayor resistencia mecánica y una mayor resistencia a la corrosión que las que presenta el acero de 13% de Cr.

El contenido de Cr de un acero inoxidable de dos fases es mayor que el del acero de 13% de Cr. Por lo tanto, un acero inoxidable de dos fases posee mayor resistencia mecánica y mayor resistencia a la corrosión que las que presenta el acero de 13% de Cr. El acero inoxidable de dos fases es, por ejemplo, un acero de 22% de Cr que contiene un 22% de Cr y un acero de 25% de Cr que contiene un 25% de Cr. Aunque el acero inoxidable de dos fases posee una gran resistencia mecánica y una alta resistencia a la corrosión, también incluye muchos elementos de aleación, y por lo tanto resulta caro.

40 Los documentos JP2002-4009A, JP2005-336595A, JP2006-16637A, JP2007-332442A, WO2010/050519 y WO2010/134498 proponen otros tipos de acero inoxidable diferentes al acero inoxidable de dos fases anteriormente descrito. Los aceros inoxidables divulgados en dichas patentes anteriores contienen como máximo de 17 a 18,5% de Cr.

45 El documento JP2002-4009A propone un acero inoxidable martensítico para pozos petrolíferos que posee un límite elástico no inferior a 860 MPa y resistencia a la corrosión del ácido carbónico gaseoso en entornos de altas temperaturas. La composición química del acero inoxidable divulgado en esta bibliografía contiene de 11,0 a 17,0% de Cr y de 2,0 a 7,0% de Ni, y además satisface la siguiente fórmula: $Cr + Mo + 0,3Si - 40C - 10N - Ni - 0,3Mn \leq 10$. La microestructura metálica de este acero inoxidable está hecha, en su mayor parte, de martensita, y no contiene más de 10% de austenita retenida.

50 El documento JP2005-336595A propone una tubería de acero inoxidable que posee una gran resistencia mecánica y resistencia a la corrosión del ácido carbónico gaseoso en entornos de altas temperaturas de 230° C. La composición química de la tubería de acero inoxidable divulgada en esta bibliografía contiene de 15,5 a 18% de Cr, de 1,5 a 5% de Ni, y de 1 a 3,5% de Mo, y satisface la fórmula $Cr + 0,65Ni + 0,6Mo + 0,55Cu - 20C \geq 19,5$ y también satisface la fórmula $Cr + Mo + 0,3Si - 43,5C - 0,4Mn - Ni - 0,3Cu - 9N \geq 11,5$. La microestructura metálica de esta tubería de acero inoxidable contiene de 10 a 60% de una fase de ferrita, y no más de 30% de una fase de austenita; siendo el resto una fase de martensita.

60 El documento JP 2006-16637A propone una tubería de acero inoxidable que posee una gran resistencia mecánica y resistencia a la corrosión del ácido carbónico gaseoso en entornos de altas temperaturas superiores a 170° C. La composición química de la tubería de acero inoxidable divulgada en esta bibliografía contiene de 15,5 a 18% de Cr, y de 1,5 a 5% de Ni, y satisface la fórmula $Cr + 0,65Ni + 0,6Mo + 0,55Cu - 20C \geq 18,0$ y también satisface $Cr + Mo + 0,3Si - 43,5C - 0,4Mn - Ni - 0,3Cu - 9N \geq 11,5$. La microestructura metálica de esta tubería de acero inoxidable puede incluir o no una fase de austenita.

El documento JP 2007-332442A propone una tubería de acero inoxidable que posee una gran resistencia mecánica no inferior a 965MPa y resistencia a la corrosión del ácido carbónico gaseoso en entornos de altas temperaturas que sobrepasan los 170° C. La composición química de la tubería de acero inoxidable divulgada en esta bibliografía contiene, en porcentaje de masa, de 14,0 a 18,0% de Cr, de 5,0 a 8,0% de Ni, de 1,5 a 3,5% de Mo, y de 0,5 a 3,5% Cu, y satisface $Cr + 2Ni + 1,1Mo + 0,7Cu \leq 32,5$. La microestructura metálica de esta tubería de acero inoxidable contiene de 3 a 15% de una fase de austenita; siendo el resto una fase de martensita.

El documento CA2795326 describe un acero inoxidable de gran resistencia mecánica para pozos petrolíferos y una tubería de acero inoxidable de gran resistencia mecánica para pozos petrolíferos.

La composición química de C: como máximo 0,05%, Si: como máximo 1,0%, Mn: como máximo 0,3%, P: como máximo 0,05%, S: menos de 0,002%, Cr: por encima de 16% y como máximo 18%, Mo: de 1,5 a 3,0%, Cu: de 1,0 a 3,5%, Ni: de 3,5 a 6,5%, Al: de 0,001 a 0,1%, N: como máximo 0,025%, y O: como máximo 0,01%; siendo el resto Fe e impurezas, una microestructura que contiene una fase de martensita, de 10 a 48,5%, en porcentaje de volumen, de una fase de ferrita y como máximo 10%, en porcentaje de volumen, de una fase de austenita, límite elástico de, al menos, 758 MPa y alargamiento uniforme de, al menos, 10%.

El documento WO2010/050519 propone una tubería de acero inoxidable que posee suficiente resistencia a la corrosión incluso en entornos de altas temperaturas con dióxido de carbono a 200° C, y además presenta suficiente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en medios sulfurosos incluso cuando la temperatura ambiente del pozo petrolífero o del pozo de gas desciende debido a una suspensión temporal de la recogida de crudo o gas. La composición química de la tubería de acero inoxidable divulgada en esta bibliografía contiene más de 16% y no más de 18% de Cr, más de 2% y no más de 3% de Mo, no menos de 1% y no más de 3,5% de Cu, y no menos de 3% y menos de 5% de Ni, mientras que Mn y N satisfacen: $[Mn] \times ([N] - 0,0045) \leq 0,001$. La microestructura metálica de esta tubería de acero inoxidable contiene de 10 a 40% por fracción de volumen de una fase de ferrita, y no más de 10% por fracción de volumen de una fase y retenida siendo una fase de martensita la fase dominante.

El documento WO2010/134498 propone un acero inoxidable de alta resistencia que posee una excelente resistencia a la corrosión en entornos de altas temperaturas y posee una resistencia SSC (resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en medios sulfurosos) a temperatura normal. La composición química del acero inoxidable divulgado en esta bibliografía contiene más de 16% y no más de 18% de Cr, no menos de 1,6% y no más de 4,0% de Mo, no menos de 1,5% y no más de 3,0% de Cu, y más de 4% y no más de 5,6% de Ni, y satisface $Cr + Cu + Ni + Mo \geq 25,5$ and $-8 \leq 30(C + N) + 0,5Mn + Ni + Cu/2 + 8,2 - 1,1(Cr + Mo) \leq -4$. La microestructura metálica de este acero inoxidable contiene una fase de martensita, de 10 a 40% de una fase de ferrita, y una fase de austenita retenida, con un porcentaje de distribución de la fase de ferrita mayor del 85%.

Exposición de la Invención

Sin embargo, en los aceros inoxidables expuesto en las bibliografías de patente antes descritas, no resulta necesariamente fácil la obtención de manera estable de una microestructura metálica deseada, y puede darse el caso de que no se obtenga un límite elástico deseado. En el campo de la producción industrial de acero inoxidable, se limitará el tiempo dedicado a un proceso de tratamiento por calor y a un proceso de enfriamiento con el fin de mejorar la productividad. Por consiguiente, puede darse el caso de que no se obtenga de manera estable una elevada resistencia mecánica de no menos de 758 MPa.

Uno de los objetos de la presente invención es producir un acero inoxidable para pozos petrolíferos que posea una excelente resistencia a la corrosión a altas temperaturas y que pueda obtener de manera estable una resistencia mecánica no inferior a 758 MPa.

El acero inoxidable para pozos petrolíferos de la presente invención contiene, en porcentaje de masa, C: no más de 0,05%, Si: no menos de 0,05% y no más de 1,0%, Mn: de 0,01 a 1,0%, P: no más de 0,05%, S: menos de 0,002%, Cr: de 16 a 18%, Mo: de 1,8 a 3%, Cu: de 1,0 a 3,5%, Ni: de 3,0 a 5,5%, Co: de 0,01 a 1,0%, Al: de 0,001 a 0,1%, O: no más de 0,05%, y N: no menos de 0,002% y no más de 0,05%, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface las fórmulas (1) y (2):

$$Cr + 4Ni + 3Mo + 2Cu \geq 44 \quad (1)$$

$$Cr + 3Ni + 4Mo + 2Cu/3 \leq 46 \quad (2)$$

donde cada símbolo de elementos que aparecen en las fórmulas (1) y (2) se sustituye por el contenido (% de masa) de un elemento correspondiente.

Además, el acero inoxidable para pozos petrolíferos descrito anteriormente contiene en lugar de algo de Fe, de manera opcional, otro u otros elementos adicionales seleccionados del grupo compuesto por V: no más de 0,3%, Ti:

no más de 0,3%, Nb: no más de 0,3%, y Zr: no más de 0,3%, W: no más de 1,0%, metal de tierras raras (REM): no más de 0,3%, Ca: no más de 0,01%, y B: no más de 0,01%.

La microestructura metálica del acero inoxidable descrito anteriormente contiene, en porcentaje de volumen, no menos de 10% y menos de 60% de una fase de ferrita, no más de 10% de una fase de austenita retenida, y no menos de 40% de una fase de martensita, y el acero inoxidable para pozos petrolíferos posee un límite elástico no inferior a 758 MPa, y una energía de absorción a -10° C no inferior a 150J.

La tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos según la presente invención se fabrica a partir del acero inoxidable para pozos petrolíferos descrito anteriormente.

La tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos según la presente invención posee una alta resistencia mecánica y una excelente resistencia a la corrosión a altas temperaturas y puede conseguir de manera estable una alta resistencia mecánica.

Mejor modo de materializar la Invención

A continuación, se describirán en detalle realizaciones de la presente invención. Los presentes inventores han llevado a cabo un estudio y análisis, y han obtenido como resultado las siguientes conclusiones.

(A) Para conseguir una resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión (resistencia SCC) en entornos de altas temperaturas, es preferible que estén contenidos Ni, Mo y Cu, además de Cr. Más concretamente, se conseguirá una excelente resistencia SCC en entornos de altas temperaturas cuando se satisfaga la siguiente fórmula (1):

$$\text{Cr} + 4\text{Ni} + 3\text{Mo} + 2\text{Cu} \geq 44 \quad (1)$$

donde cada símbolo de elemento en la fórmula (1) se sustituye por el contenido (% de masa) de un elemento correspondiente.

(B) Cuando aumentan los contenidos de elementos de aleación tales como Cr, Ni, Mo y Cu, es improbable que se consiga una alta resistencia mecánica de manera estable. La variación de la resistencia mecánica será suprimida y un límite elástico de no menos de 758 MPa se conseguirá de manera estable cuando se satisfaga la siguiente fórmula (2):

$$\text{Cr} + 3\text{Ni} + 4\text{Mo} + 2\text{Cu}/3 \leq 46 \quad (2)$$

donde cada símbolo de los elementos que aparecen en la fórmula (2) se sustituye por el contenido (% de masa) de un elemento correspondiente.

(C) El Co estabiliza la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. Cuando las fórmulas (1) y (2) se satisfacen, y hay contenido de 0,01 a 1,0% de Co, se obtiene una microestructura metálica estable, y una resistencia mecánica estable y alta y una resistencia a la corrosión excelente en entornos de altas temperaturas.

La presente invención se ha llevado a término sobre la base de las conclusiones descritas anteriormente. A continuación, se describirán las características del acero inoxidable para pozos petrolíferos de la presente invención.

[Composición química]

El acero inoxidable para pozos petrolíferos, según la presente invención, presenta la siguiente composición química.

C: no más de 0,05%

Aunque el carbono (C) contribuye al aumento de la resistencia mecánica, produce carburo en el momento del revenido. El carburo de Cr empeora la resistencia a la corrosión al dióxido de carbono gaseoso a altas temperaturas. Por lo tanto, el contenido en C es preferiblemente menor. El contenido en C no es más de 0,05%. Es preferible que el contenido en C sea menos de 0,05%, más preferiblemente que no sea más de 0,03%, e incluso más preferiblemente que no sea más de 0,01%.

Si: no más de a 1,0%

El silicio (Si) desoxida el acero. Sin embargo, un excesivo contenido en Si empeorará la conformabilidad en caliente. Además, aumenta la cantidad de ferrita que se ha de producir, reduciendo, de ese modo, el límite elástico (deformación elástica). Por consiguiente, el contenido en Si no es más de 1,0%. Es preferible que el contenido en Si no sea más de 0,8%, más preferiblemente que no sea más de 0,5%, e incluso más preferiblemente que no sea más de 0,4%. Cuando el contenido en Si no es menos de 0,05% el Si actúa de manera particularmente efectiva como desoxidante. No obstante, incluso cuando el contenido en Si es menos de 0,05%, el Si desoxida el acero en cierta medida.

Mn: de 0,01 a 1,0%

El manganeso (Mn) desoxida y desulfura el acero, mejorando, de ese modo, la conformabilidad en caliente. Sin embargo, un excesivo contenido en Mn es probable que cause segregaciones en el acero, empeorando, de ese modo, la tenacidad y la resistencia SCC en una solución acuosa de cloruro a altas temperaturas. Además, el Mn es un elemento formador de austenita. Por consiguiente, cuando el acero contiene Ni y Cu, que son elementos formadores de austenita, el excesivo contenido en Mn producirá un aumento en los niveles de austenita retenida, reduciendo, de ese modo, el límite elástico (deformación elástica). Así pues, el contenido en Mn es de 0,01 a 1,0%. Es preferible que el límite mínimo de contenido en Mn sea 0,03%, más preferiblemente que sea 0,05%, e incluso más preferiblemente que sea 0,07%. Es preferible que el límite superior de contenido en Mn sea 0,5%, más preferiblemente que sea menos de 0,2%, e incluso más preferiblemente que sea 0,14%.

P: no más de 0,05%

El fósforo (P) es una impureza. P empeora la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en medios sulfurosos (resistencia SSC) y la resistencia SCC en entornos de solución acuosa de cloruro a altas temperaturas del acero. Por lo tanto, es preferible que el contenido en P sea tan bajo como sea posible. El contenido en P no es más de 0,05%. Es preferible que el contenido en P sea menos de 0,05%, más preferiblemente que no sea más de 0,025%, e incluso más preferiblemente que no sea más de 0,015%.

S: menos de 0,002%

El azufre (S) es una impureza. El S empeora la conformabilidad en caliente del acero. La microestructura metálica del acero inoxidable de la presente invención llega a ser una microestructura de dos fases que incluye una fase de ferrita y una fase de austenita durante el proceso de trabajo en caliente. El S empeora la conformabilidad en caliente de dicha microestructura de dos fases. Además, el S se combina con Mn etc. para formar inclusiones. Las inclusiones generadas actúan como punto de origen de corrosiones por picadura y SCC, empeorando, de ese modo, la resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, es preferible que el contenido en S sea tan bajo como sea posible. El contenido en S es menos de 0,002%. Es preferible que el contenido en S no sea más de 0,0015%, y más preferiblemente que no sea más de 0,001%.

Cr: de 16 a 18%

El cromo (Cr) mejora la resistencia SCC en entornos de solución acuosa de cloruro a altas temperaturas. No obstante, como Cr es un elemento formador de ferrita, un excesivo contenido en Cr provocará un incremento excesivo de la cantidad de ferrita en el acero, empeorando, de ese modo, el límite elástico del mismo. Así pues, el contenido en Cr es de 16 a 18%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Cr sea más de 16%, más preferiblemente que sea 16,3%, e incluso más preferiblemente que sea 16,5%. Es preferible que el límite superior de contenido en Cr sea menos de 18%, más preferiblemente que sea 17,8%, e incluso más preferiblemente que sea 17,5%.

Mo: de 1,8 a 3%

Cuando la producción de fluido se detiene temporalmente en un pozo petrolífero, la temperatura del fluido en la tubería del pozo desciende. En este momento, por regla general aumenta la susceptibilidad de los materiales de alta resistencia mecánica a sufrir agrietamiento por corrosión bajo tensión en medios sulfurosos. El molibdeno (Mo) mejora la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión en medios sulfurosos. Además, el Mo mejora la resistencia SCC del acero en coexistencia con Cr. No obstante, como el Mo es un elemento formador de ferrita, un excesivo contenido en Mo provocará un incremento en la cantidad de ferrita del acero, reduciendo, de ese modo, la resistencia mecánica del mismo. Así pues, el contenido en Mo es de 1,8 a 3%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Mo sea más de 1,8%, más preferiblemente que sea 2,0%, e incluso más preferiblemente que sea 2,1%. Es preferible que el límite superior de contenido en Mo sea menos de 3%, más preferiblemente que sea 2,7%, e incluso más preferiblemente que sea 2,6%.

Cu: de 1,0 a 3,5%

El cobre (Cu) refuerza la fase de ferrita por precipitación por envejecimiento, aumentando, de ese modo, la resistencia mecánica del acero. Además, el Cu reduce la velocidad de disolución del acero en entornos de solución acuosa de cloruro a altas temperaturas, mejorando, de ese modo, la resistencia a la corrosión del acero. Sin embargo, un excesivo contenido en Cu provocará un empeoramiento de la conformabilidad en caliente del acero, empeorando, con ello, la tenacidad del mismo. Así pues, el contenido en Cu es de 1,0 a 3,5%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Cu sea más de 1,0%, más preferiblemente que sea 1,5%, e incluso más preferiblemente que sea 2,2%. Es preferible que el límite superior de contenido en Cu sea menos de 3,5%, más preferiblemente que sea 3,2%, e incluso más preferiblemente que sea 3,0%.

Ni: de 3,0 a 5,5%

Como el níquel (Ni) es un elemento formador de austenita, estabiliza la austenita a altas temperaturas y aumenta la cantidad de martensita a temperatura normal. Por lo tanto, el Ni aumenta la resistencia mecánica del acero. Además, el Ni mejora la resistencia a la corrosión en entornos de solución acuosa de cloruro a altas temperaturas. Sin embargo, un excesivo contenido en Ni tiende a generar un aumento de fase y retenida, y resulta difícil conseguir de manera estable una alta resistencia mecánica especialmente en el momento de la producción industrial. Así pues, el contenido en Ni es de 3,0 a 5,5%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Ni sea superior a 3,0%, más preferiblemente que sea 3,5%, aún más preferiblemente que sea 4,0%, e incluso más preferiblemente que sea 4,2%.

Es preferible que el límite superior de contenido en Ni sea menos de 5,5%, más preferiblemente que sea 5,2%, e incluso más preferiblemente que sea 4,9%.

Co: de 0,01 a 1,0%

- 5 El cobalto (Co) mejora la templabilidad del acero, y garantiza una resistencia mecánica estable y elevada especialmente en el momento de la producción industrial. Más concretamente, el Co suprime la austenita retenida, suprimiendo, de ese modo, las variaciones de resistencia mecánica. Sin embargo, un excesivo contenido en Co provocará un deterioro de la tenacidad del acero. Así pues, el contenido en Co es de 0,01 a 1,0%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Co sea superior a 0,01%, más preferiblemente que sea 0,02%, aún más preferiblemente que sea 0,1%, e incluso más preferiblemente que sea 0,25%. Es preferible que el límite superior de contenido en Co sea menos de 1,0%, más preferiblemente que sea 0,95%, e incluso más preferiblemente que sea 0,75%.

Al: de 0,001 a 0,1%

- 15 El aluminio (Al) desoxida el acero. No obstante, un excesivo contenido en Al provocará un incremento en la cantidad de ferrita del acero, empeorando, de ese modo, la resistencia mecánica del mismo. Además, se producen gran cantidad de inclusiones a base de aluminio en el acero, empeorando, de ese modo, la tenacidad del mismo. Así pues, el contenido en Al es de 0,001 a 0,1%. Es preferible que el límite inferior de contenido en Al sea superior a 0,001%, y más preferiblemente que sea 0,01%. Es preferible que el límite superior de contenido en Al sea inferior a 0,1%, y más preferiblemente que sea 0,06%.

Tal como se emplea en este documento, la expresión "contenido en Al" significa el contenido de Al soluble en ácido (sol. Al).

- 25 O (Oxígeno): no más de 0,05%

El oxígeno (O) empeora la tenacidad y la resistencia a la corrosión del acero. Por lo tanto, el contenido en O es preferiblemente menor. El contenido en O no es más de 0,05%. Es preferible que el contenido en O sea menos de 0,05%, más preferiblemente que no sea más de 0,01%, e incluso más preferiblemente que no sea más de 0,005%.

- 30 N: no más de 0,05%

El nitrógeno (N) aumenta la resistencia mecánica del acero. Además, el N estabiliza la austenita, mejorando, de ese modo, la resistencia a la corrosión por picadura. Incluso cuando hay contenida una pequeña cantidad de N, pueden darse los efectos anteriormente descritos en alguna medida. Por otro lado, un excesivo contenido en N provocará la producción de una gran cantidad de nitruros en el acero, empeorando, de ese modo, la tenacidad del mismo. Además, hace más probable que se retenga austenita, reduciendo, de ese modo, la resistencia mecánica del acero. Por consiguiente, el contenido en N no es superior a 0,05%. Es preferible que el límite inferior de contenido en N sea 0,002%, y más preferiblemente que sea 0,005%. Es preferible que el límite superior de contenido en N sea 0,03%, más preferiblemente que sea 0,02%, aún más preferiblemente que sea 0,015%, e incluso más preferiblemente que sea 0,010%.

- 40 El resto de la composición química del acero inoxidable para pozos petrolíferos está formado por impurezas. El término "impureza" tal como se usa en este documento se refiere a un elemento que aparece mezclado en las menas y fragmentos que se usan como materia prima del acero, o en los entornos del proceso de fabricación, etc.

- 45 [Respecto a elementos selectivos]

El acero inoxidable para pozos petrolíferos puede contener, además, en lugar de cierta cantidad de Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por V: no más de 0,3%, Ti: no más de 0,3%, Nb: no más de 0,3%, y Zr: no más de 0,3%.

- 50 V: no más de 0,3%,

Nb: no más de 0,3%,

Ti: no más de 0,3%, y

- 55 Zr: no más de 0,3%.

- 60 El vanadio (V), el niobio (Nb), el titanio (Ti), y el circonio (Zr) son todos elementos selectivos. Cualquiera de estos elementos forma carburo y aumenta la resistencia mecánica y la tenacidad del acero. Además, dichos elementos inmovilizan C y, de ese modo, evitan la producción de carburo de Cr. Por esa razón, se mejora la resistencia del acero a la corrosión por picadura y se reduce la susceptibilidad SCC. Cuando estos elementos están contenidos, incluso en pequeña cantidad, los efectos descritos anteriormente se obtienen en alguna medida. Por otro lado, cuando el contenido de estos elementos es excesivo, los carburos disminuyen y, por ese motivo, se empeora la tenacidad y la resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, el contenido en V, el contenido en Nb, el contenido en Ti y el contenido en Zr no son superiores a 0,3% respectivamente. Es preferible que los límites

inferiores de V, Nb, Ti y Zr sean 0,005% respectivamente. Es preferible que los límites superiores de V, Nb, Ti y Zr sean inferiores a 0,3% respectivamente.

Un acero inoxidable para pozos petrolíferos puede contener, en lugar de cierta cantidad de Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por W: no más de 1,0% y metal de tierras raras (REM): no más de 0,3%.

W: no más de 1,0%

REM: no más de 0,3%

Tanto el tungsteno (W) como el metal de tierras raras (REM) son elementos selectivos. En este documento, el término "REM" se refiere a uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por itrio (Y) de número atómico 39, y desde el lantano (La), de número atómico 57, al lutecio (Lu), de número atómico 71, que son elementos lantánidos, y del actinio (Ac), de número atómico 89, al lawrencio (Lr), de número atómico (103), que son elementos actínidos.

Tanto W como REM mejoran la resistencia SCC en entornos de altas temperaturas. Cuando estos elementos están contenidos, incluso en pequeña cantidad, el efecto descrito anteriormente se producirá en alguna medida. Por otra parte, cuando el contenido de estos elementos sea excesivo, los efectos que produzcan también serán excesivos. Por lo tanto, es preferible que el contenido en W no sea más de 1,0%, y que el contenido en REM no sea más de 0,3%. Cuando los REM incluyen una pluralidad de elementos seleccionados del grupo descrito anteriormente, el contenido REM equivale al contenido total de esos elementos. Es preferible que el límite inferior de contenido en W sea 0,01%. Es preferible que el límite inferior de contenido en REM sea 0,001%.

Un acero inoxidable para pozos petrolíferos puede contener, en lugar de cierta cantidad de Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por Ca: no más de 0,01 % y B: no más de 0,01%.

Ca: no más de 0,01%

B: no más de 0,01%

Tanto el calcio (Ca) como el boro (B) son elementos selectivos. Un acero inoxidable para pozos petrolíferos durante el proceso de conformado en caliente presenta una microestructura de dos fases de ferrita y austenita. Por esa razón, pueden producirse fallos y defectos en el acero inoxidable debido a la conformabilidad en caliente. El Ca y el B suprimen la producción de fallos y defectos durante el proceso de conformado en caliente. Cuando estos elementos están presentes, incluso en pequeña cantidad, el efecto descrito anteriormente se producirá en alguna medida.

Por otra parte, un excesivo contenido en Ca provocará un aumento de inclusiones en el acero, empeorando, por ese motivo, la tenacidad y la resistencia a la corrosión del mismo. Además, un excesivo contenido en B provocará una precipitación de carboboruro en los bordes de los granos, empeorando, de ese modo, la tenacidad del acero. Por consiguiente, tanto el contenido en Ca como el contenido en B no son superiores a 0,01%.

Es preferible que tanto los límites inferiores de contenido en Ca como de contenido en B sean 0,0002%. En ese caso, se conseguirá el efecto descrito anteriormente de manera notable. Es preferible que tanto los límites superiores de contenido en Ca como de contenido en B sean inferiores a 0,01% y más preferiblemente que para ambos sean 0,005%.

[Respecto a las fórmulas (1) y (2)]

La composición química del acero inoxidable para pozos petrolíferos, además, satisface las fórmulas (1) y (2):

$$\text{Cr} + 4\text{Ni} + 3\text{Mo} + 2\text{Cu} \geq 44 \quad (1)$$

$$\text{Cr} + 3\text{Ni} + 4\text{Mo} + 2\text{Cu}/3 \leq 46 \quad (2)$$

donde cada símbolo de los elementos que aparecen en las fórmulas (1) y (2) se sustituye por el contenido (%) del elemento correspondiente.

[Respecto a la fórmula (1)]

La definición que se hace es $F1 = \text{Cr} + 4\text{Ni} + 3\text{Mo} + 2\text{Cu}$. En la medida en que F1 aumente, se mejorará la resistencia SCC en entornos de altas temperaturas de pozos petrolíferos. Cuando el valor de F1 no sea inferior a 44, se obtendrá una excelente resistencia SCC en entornos de altas temperaturas de pozos petrolíferos de 150° C a

200° C. Es preferible que el valor de F1 no sea inferior a 45, y más preferiblemente que no sea inferior a 48. Si el valor de F1 no es inferior a 44 también se garantiza que la resistencia SCC a la temperatura ambiente sea suficiente.

El límite superior del valor F1 no tiene restricción en particular. No obstante, cuando el valor de F1 sobrepasa 52, se hace difícil satisfacer la fórmula (2), y, de ese modo, se empeora la estabilidad del límite elástico.

[Respecto a la fórmula (2)]

La definición que se hace es $F2 = Cr + 3Ni + 4Mo + 2Cu/3$. En la tubería de acero inoxidable para pozos petrolíferos de la presente invención, está contenido el Co anteriormente descrito y el valor de F2 no resulte mayor de 46 para asegurar la estabilidad de la resistencia mecánica. Cuando el valor de F2 sobrepasa 46, se forma un exceso de austenita retenida, y eso hace difícil asegurar la estabilidad del límite elástico.

Es preferible que el valor de F2 no sea superior a 44, más preferiblemente que no sea superior a 43, e incluso más preferiblemente que no sea superior a 42. El límite inferior del valor F2 no tiene restricción en particular. Sin embargo, cuando el valor de F2 no es superior a 36, habrá casos donde el valor de F1 probablemente no llegue a ser inferior a 44.

[Relación entre C y N]

La composición química de un acero inoxidable para pozos petrolíferos, preferiblemente, satisface la fórmula (3):

$$2.7C + N \leq 0.060 \quad (3)$$

donde C y N en la fórmula (3) se sustituyen por el contenido en C (%) y el contenido en N (%), respectivamente.

La definición que se hace es $F3 = 2.7C + N$. Cuando el valor de F3 no es superior a 0,060, se suprime la producción de austenita retenida. Por consiguiente, en unión al efecto de la fórmula (2), es posible garantizar la resistencia mecánica de manera más estable. Es preferible que el valor de F3 no sea superior a 0,050, y más preferiblemente que no sea superior a 0,045.

[Microestructura metálica]

La microestructura metálica de un acero inoxidable para pozos petrolíferos contiene, preferentemente, en porcentaje de volumen, menos de 10 a 60% de una fase de ferrita, no más de 10% de una fase de austenita retenida, y una fase de martensita.

Fase de ferrita: no menos de 10% y menos de 60% en porcentaje de volumen.

El acero inoxidable para pozos petrolíferos de la presente invención posee altos contenidos de Cr y Mo, que son elementos formadores de ferrita. Por otro lado, aunque hay contenido Ni a fin de estabilizar la austenita a altas temperaturas y asegurar la martensita a temperatura normal, el contenido de Ni, que es un elemento formador de austenita, se suprime hasta un nivel en el que la cantidad de austenita retenida no sea excesiva. Así pues, el acero inoxidable de la presente invención no será una microestructura de una única fase de martensita a temperatura normal, sino que será una microestructura mixta que incluya al menos una fase de martensita y una fase de ferrita a temperatura normal. Mientras que la fase de martensita en la microestructura metálica contribuye a un aumento de la resistencia mecánica, un porcentaje de volumen excesivo de la fase de ferrita causará un deterioro de la resistencia mecánica del acero. Por lo tanto, es preferible que el porcentaje de volumen de la fase de ferrita no sea inferior a 10% y sea inferior a 60%. Es preferible que el límite inferior del porcentaje de volumen de la fase de ferrita sea superior a 10%, más preferiblemente a 12%, e incluso más preferiblemente a 14%. Es preferible que el límite superior del porcentaje de volumen de la fase de ferrita sea 48%, más preferiblemente que sea 45%, e incluso más preferiblemente que sea 40%.

El porcentaje de volumen de la fase de ferrita se determina por medio del siguiente método. Se toma una muestra de una ubicación arbitraria de un acero inoxidable. De la muestra que se haya tomado, se pule una superficie de la muestra que corresponda a una sección transversal del acero inoxidable. Después de pulirla, la superficie de la muestra molida se somete a corrosión empleando una solución mixta de agua regia y glicerina. Entonces, se mide la fracción de área de fase de ferrita en la superficie atacada químicamente utilizando un método de recuento de puntos conforme a JIS G0555 empleando un microscopio óptico (aumentos de observación de 100). La fracción de área medida se define como el porcentaje de volumen de fase de ferrita.

Fase de austenita retenida: no más de 10% en porcentaje de volumen.

Una pequeña cantidad de austenita retenida no causará un notable descenso de la resistencia y mejorará notablemente la tenacidad del acero. Sin embargo, un excesivo porcentaje de volumen de austenita retenida generará un descenso notable de la resistencia mecánica del acero. Por consiguiente, el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida no es superior a 10%. Desde el punto de vista de asegurar la resistencia mecánica, es preferible que el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida no sea superior a 8%.

Cuando el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida no es inferior a 0,5%, se obtiene de manera efectiva el efecto descrito anteriormente de mejorar la tenacidad. No obstante, aun cuando el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida sea menor de 0,5%, se obtendrá el efecto anteriormente citado en alguna medida.

El porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida se determina por medio de un método de difracción por rayos X. Para ser más concretos, se toma una muestra de una ubicación arbitraria del acero inoxidable. El tamaño de la muestra es 15 mm x 15 mm x 2 mm. Se miden las respectivas intensidades de rayos X de los planos (200) y (211) de la fase de ferrita (fase α), y planos (200), (220) y (311) de la fase de austenita retenida (fase γ) utilizando una muestra. Entonces, se calcula la intensidad integrada de cada plano. Después del cálculo, se calcula el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida V_{γ} (%) para cada una de las combinaciones (un total de 6 combinaciones) de cada plano de la fase α y de cada plano de la fase γ empleando la fórmula (1). Entonces, se define un valor medio de porcentajes de volumen V_{γ} de 6 combinaciones como el porcentaje de volumen (%) de la austenita retenida.

$$V_{\gamma} = 100 / (1 + (I_{\alpha} \times R_{\gamma}) / (I_{\gamma} \times R_{\alpha})) \quad (1)$$

Donde " I_{α} " es la intensidad integrada de la fase α . " R_{α} " es un valor de cálculo teórico cristalográfico de la fase α . " I_{γ} " es la intensidad integrada de la fase γ . " R_{γ} " es un valor de cálculo teórico cristalográfico de la fase γ .

Fase de martensita: Resto

En la microestructura metálica del acero inoxidable de la presente invención, las porciones distintas de las descritas anteriormente, es decir, la fase de ferrita y la fase de austenita retenida, son en su mayor parte una fase de martensita templada. Para ser más exactos, la microestructura metálica del acero inoxidable de la presente invención contiene, preferentemente, no menos de 40% en porcentaje de volumen de una fase de martensita. Es más preferible que el límite inferior del porcentaje de volumen de la fase de martensita sea 48%, e incluso más preferiblemente que sea 52%. El porcentaje de volumen de la fase de martensita se determina restandole al 100% los porcentajes de volumen de la fase de ferrita y de la fase de austenita retenida, que se determinan por medio del método descrito anteriormente.

La microestructura metálica de un acero inoxidable para pozos petrolíferos puede contener precipitados y/o inclusiones tales como carburos, nitruros, boruros y una fase de Cu además de una fase de ferrita, una fase de austenita retenida y una fase de martensita.

[Método de fabricación]

A continuación, va a describirse un método de fabricación de una tubería de acero sin soldaduras como ejemplo de uno de los métodos de fabricación de acero inoxidable para pozos petrolíferos.

Se prepara un material de partida que tenga la composición química descrita anteriormente. El material inicial puede ser una pieza fundida fabricada por medio de un método de colada continua (que incluya un molde CC redondo). Además, puede ser una palanquilla fabricada en un proceso de conformado en caliente de un lingote fabricado por un proceso de fabricación de lingotes. También puede ser una palanquilla fabricada a partir de la pieza fundida.

El material inicial que se ha preparado se carga en un horno de recalentamiento o en un horno de foso para su calentamiento. A continuación, el material inicial que se ha calentado se somete a un proceso de conformado en caliente para fabricar una carcasa hueca. Por ejemplo, se lleva a cabo un proceso Mannesmann como proceso de conformado en caliente. Para ser más precisos, una máquina perforadora perfora y lamina el material inicial para formar una carcasa hueca. Acto seguido, la carcasa hueca se vuelve a laminar, por ejemplo, por medio de un laminador de mandril y un laminador de calibrado. Respecto al conformado en caliente, puede realizarse una extrusión en caliente o una forja en caliente.

Es preferible que la reducción del área del material inicial mientras la temperatura de dicho material es de 850 a 1250° C no sea inferior al 50% durante el proceso de conformado en caliente. En cuanto a la composición química del acero de la presente invención, realizar un conformado en caliente tal que suponga que la reducción del área del material inicial, mientras la temperatura de dicho material es de 850 a 1250° C, no sea inferior al 50%, dará como resultado la formación, en la zona cercana a la superficie del acero, de una microestructura, formada por una fase de martensita y una fase de ferrita, que se estira a lo largo (por ejemplo, alrededor de 50 a 200 mm) en la dirección de laminado. Como es más probable que la fase de ferrita contenga Cr, etc. que la martensita, se contribuye de manera eficaz a la prevención de la propagación de SCC a altas temperaturas. En la medida de lo descrito hasta el momento, cuando la fase de ferrita se estira a lo largo en la dirección de laminado, aun cuando ocurra SCC en la superficie a altas temperaturas, es más probable que se alcance la fase de ferrita durante el curso de la propagación del agrietamiento. Por este motivo, se mejora la resistencia SCC a altas temperaturas.

Después del conformado en caliente, se enfría la carcasa hueca a temperatura normal. El método de enfriamiento puede ser tanto enfriamiento con aire como con agua. Ya que en un acero inoxidable como el de la presente

invención, la transformación de la martensita ocurrirá cuando se enfríe o cuando alcance un punto más bajo que el punto M_s , incluso por medio de enfriamiento con aire, es posible conseguir una microestructura mixta que contenga martensita y ferrita. Sin embargo, cuando se intenta asegurar de manera estable una alta resistencia mecánica no inferior a 758 MPa, en concreto una alta resistencia mecánica no inferior a 862 MPa, es preferible que la carcasa hueca laminada en caliente se enfríe con aire, para después recalentarla a una temperatura no inferior a un punto de transformación A_{c3} , y templearla realizando un enfriamiento con agua tal como un método de inmersión y un método de pulverización.

Aunque al disminuir el valor F2 o al aumentar el contenido en Co se puede lograr una alta resistencia mecánica incluso por enfriamiento con aire, podría darse una falta de estabilidad en la resistencia mecánica. Para conseguir una alta resistencia mecánica de manera estable, el acero se enfría por enfriamiento con agua hasta que la temperatura de la superficie de la carcasa hueca alcanza una temperatura no superior a 60° C. Es decir, después del conformado en caliente, es preferible que la carcasa hueca se enfríe con agua, y que se alcance una temperatura de detención del enfriamiento con agua no superior a 60° C. Es más preferiblemente que la temperatura de detención del enfriamiento con agua no sea superior a 45° C, e incluso más preferiblemente que no sea superior a 30° C.

La carcasa hueca templada es enfriada a un punto no superior a A_{c1} de modo que el límite elástico se ajuste para que no sea inferior a 758 MPa. Cuando la temperatura de enfriamiento sobrepasa el punto A_{c1} , aumenta considerablemente el porcentaje de volumen de austenita retenida y la resistencia mecánica empeora.

El acero inoxidable de alta resistencia para pozos petrolíferos fabricado por los procesos descritos anteriormente posee un límite elástico no inferior a 758 MPa, y cuenta con una excelente resistencia a la corrosión incluso en entornos de altas temperaturas de pozos petrolíferos a 200° C debido a los efectos de Cr, Mo, Ni y Cu que contiene.

Ejemplos

Se fundieron los aceros numerados del 1 al 28 que poseen las composiciones químicas indicadas en la Tabla 1 y se fabricaron piezas fundidas por medio de un método de colada continua.

[Tabla 1]

Numeración		Composición química (en porcentaje de masa, siendo el resto Fe e impurezas)																							F1	F2	F3
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	Co	Al	O	N	V	Ti	Nb	Zr	w	REM	Ca	B					
1	0.008	0.20	0.11	0.012	0.0012	16.28	2.82	3.44	4.85	0.230	0.040	0.0017	0.0122	-	-	-	-	-	-	-	-	51.0	44.4	0.033			
2	0.013	0.26	0.20	0.010	0.0012	17.41	2.34	1.32	5.44	0.202	0.045	0.0020	0.0151	-	-	-	-	-	-	-	-	48.8	44.0	0.051			
3	0.008	0.45	0.09	0.015	0.0008	17.02	1.98	3.38	3.85	0.828	0.033	0.0016	0.0100	-	-	-	-	-	-	-	-	44.3	38.1	0.033			
4	0.011	0.32	0.08	0.023	0.0010	17.66	2.43	2.67	5.17	0.073	0.038	0.0021	0.0099	-	-	-	-	-	-	-	-	51.0	44.7	0.039			
5	0.017	0.23	0.07	0.019	0.0012	16.50	2.53	3.35	4.38	0.156	0.039	0.0017	0.0211	-	-	-	-	-	-	-	-	48.3	42.0	0.067			
6	0.032	0.42	0.29	0.017	0.0014	16.75	2.12	1.90	4.50	0.185	0.051	0.0016	0.0102	-	-	-	-	-	-	-	-	44.9	40.0	0.097			
7	0.016	0.40	0.14	0.018	0.0012	17.50	2.69	2.60	4.99	0.050	0.032	0.0011	0.0084	-	-	-	-	-	-	-	-	50.7	45.0	0.053			
8	0.031	0.47	0.10	0.012	0.0014	17.32	2.61	3.12	4.48	0.072	0.027	0.0014	0.0090	-	-	-	-	-	-	-	-	49.3	43.3	0.093			
9	0.019	0.30	0.07	0.015	0.0012	16.20	2.81	3.22	4.30	0.150	0.037	0.0016	0.0084	0.28	-	-	-	-	-	-	-	48.3	42.5	0.059			
10	0.018	0.33	0.32	0.017	0.0013	17.10	2.40	3.30	4.50	0.130	0.033	0.0015	0.0124	-	0.26	-	-	-	-	-	-	48.9	42.4	0.061			
11	0.012	0.37	0.08	0.012	0.0014	16.08	2.04	2.72	4.24	0.110	0.028	0.0018	0.0077	0.17	-	0.24	-	-	-	-	-	44.6	38.8	0.039			
12	0.025	0.27	0.08	0.011	0.0010	16.57	2.07	2.94	4.38	0.340	0.038	0.0015	0.0090	-	-	-	0.25	0.47	-	-	-	46.2	39.9	0.077			
13	0.022	0.25	0.09	0.018	0.0013	16.26	2.37	2.71	4.70	0.520	0.026	0.0010	0.0079	-	-	-	-	-	-	-	-	47.6	41.7	0.067			
14	0.016	0.39	0.07	0.010	0.0018	17.75	2.02	1.91	5.01	0.240	0.027	0.0019	0.0085	-	0.18	0.15	-	-	La 0.23	-	-	47.6	42.1	0.051			
15	0.017	0.27	0.08	0.014	0.0009	17.17	2.06	2.39	4.12	0.014	0.029	0.0015	0.0084	-	-	-	-	-	-	0.008	-	44.6	38.4	0.055			
16	0.007	0.34	0.15	0.019	0.0015	16.52	2.34	2.26	4.50	0.031	0.032	0.0020	0.0080	-	-	-	-	-	-	-	0.0009	46.1	40.9	0.027			
17	0.026	0.35	0.12	0.014	0.0012	17.22	2.43	1.91	5.30	0.189	0.038	0.0016	0.0072	-	-	-	-	-	-	0.005	0.0008	49.5	44.1	0.077			
18	0.018	0.27	0.06	0.012	0.0017	17.50	2.15	3.32	4.25	0.152	0.044	0.0018	0.0095	0.23	-	-	0.18	0.16	-	0.003	-	47.6	41.1	0.059			
19	0.010	0.32	0.09	0.014	0.0016	16.82	2.61	2.89	4.20	0.173	0.043	0.0012	0.0073	-	0.18	0.11	-	-	Ce 0.28	-	0.0007	47.2	41.8	0.034			
20	0.014	0.34	0.09	0.016	0.0013	16.57	2.19	2.41	4.92	0.058	0.026	0.0010	0.0090	0.17	-	-	-	0.38	Nd 0.17	0.002	0.0009	47.6	41.7	0.047			
21	0.022	0.30	0.55	0.011	0.0011	17.30	2.90	1.71	4.75	-*	0.039	0.0020	0.0077	-	-	-	-	-	-	-	-	48.4	44.3	0.067			
22	0.025	0.25	0.35	0.015	0.0017	17.50	2.76	2.55	4.98	0.065*	0.025	0.0023	0.0093	-	-	-	-	-	-	-	-	50.8	45.2	0.077			
23	0.013	0.26	0.15	0.014	0.0015	16.41	2.52	1.79	4.47	1.211*	0.025	0.0019	0.0083	-	-	-	-	-	-	-	-	45.4	41.1	0.044			
24	0.023	0.32	0.48	0.013	0.0015	16.20	2.20	2.85	3.30	0.097	0.020	0.0011	0.0113	-	-	-	-	-	-	-	-	41.7*	36.8	0.073			
25	0.017	0.28	0.19	0.017	0.0016	17.60	2.80	3.40	5.30	0.050	0.036	0.0016	0.0091	-	-	-	-	-	-	-	-	54.0	47.0*	0.055			
26	0.015	0.33	0.11	0.012	0.0013	17.52	2.92	3.41	5.42	0.032	0.035	0.0017	0.0078	-	-	-	-	-	-	-	-	54.8	47.7*	0.048			
27	0.012	0.27	0.15	0.013	0.0013	17.62	2.77	3.45	5.39	0.017	0.041	0.0025	0.0063	-	-	-	-	-	-	-	-	54.4	47.2*	0.039			
28	0.025	0.47	0.58	0.012	0.0014	17.55	2.88	3.38	5.10	0.250	0.027	0.0014	0.0090	-	-	-	-	-	-	-	-	53.4	46.6*	0.077			

Las cifras marcadas con *** significan que sus valores están fuera de los límites de la presente invención.

En referencia a la Tabla 1, los aceros numerados del 1 al 20 caen dentro de los límites de la presente invención. Por otro lado, las composiciones químicas numeradas del 21 al 28 quedaron fuera de los límites de la presente invención.

La pieza fundida de cada numeración se laminó por medio de un laminador desbastador para fabricar una palanquilla redonda. La palanquilla redonda de cada acero tenía un diámetro de 232 mm. Después, se cortó la

superficie externa de cada palanquilla redonda de modo que el diámetro de dicha palanquilla redonda era de 225 mm.

Se calentó cada una de las palanquillas redondas a una temperatura de 1150 a 1200° C en un horno de recalentamiento. Después del calentamiento, se laminó en caliente cada una de las palanquillas redondas. Para ser más precisos, una máquina perforadora perforó y laminó la palanquilla redonda para fabricar una carcasa hueca. Se extrajo y laminó la carcasa hueca por medio de un molino de mandril, y se volvió a reducir su diámetro de modo que el diámetro exterior de la carcasa hueca fu era de 196,9 a 200 mm y el grosor de la pared fuera de 15 a 40 mm. Todo el proceso de enfriamiento de la carcasa hueca posterior al laminado en caliente se llevó a cabo por enfriamiento espontáneo.

Se realizó el templeado de la carcasa hueca después de dejarla enfriar. Para ser más concretos, se introdujo la carcasa hueca en un horno de tratamiento térmico para ponerla en remojo a 980° C durante 20 minutos. Después de ponerla en remojo, la carcasa hueca se enfrió mediante un método de pulverización de agua para templarla. Después del templeado, la carcasa hueca se puso en remojo a una temperatura de recocido de 550° C durante 30 minutos para llevar a cabo el recocido de la misma.

Empleando los procesos descritos anteriormente, por cada numeración se fabricó gran cantidad de tuberías de acero sin soldaduras de variados tamaños.

Las tuberías de acero sin soldaduras que se fabricaron se usaron para llevar a cabo las siguientes pruebas de evaluación.

[Ensayo de tracción]

De una pluralidad de tuberías de acero sin soldaduras de cada numeración, se tomaron muestras de barras redondas (dia. 6,35 mm x GL 25,4 mm) que se ajustaban a la especificación API. Se fijó la dirección de tracción de la barra redonda de muestra en la dirección de uno de los ejes de la tubería de acero sin soldaduras. Usando como muestras las barras redondas que se habían preparado, se llevaron a cabo ensayos de tracción a temperatura normal (25° C) de acuerdo con la especificación API.

Finalizado el ensayo de tracción, entre la pluralidad de tuberías de acero sin soldadura de cada numeración, se seleccionaron la tubería de acero sin soldadura que tiene un límite elástico máximo de cada numeración (en lo sucesivo, denominado como material de alto LE) y la tubería de acero sin soldaduras que tiene un límite elástico mínimo (en lo sucesivo, denominado como material de bajo LE). Para llevar a cabo el siguiente ensayo de evaluación, se usaron material de alto LE y material de bajo LE de cada numeración.

[Observación de la microestructura metálica]

Para observar la microestructura se tomaron muestras de ubicaciones arbitrarias del material de alto LE y del material de bajo LE de cada numeración. En una muestra tomada, se pulió una superficie de la muestra de un corte transversal normal a la dirección axial de la tubería de acero sin soldadura. Después de pulirla, la superficie de la muestra molida se sometió a ataque químico empleando una solución mixta de agua regia y glicerina. Se midió el porcentaje de área de fase de ferrita en la superficie atacada químicamente utilizando un método de recuento de puntos conforme a JIS G0555. El porcentaje de área medida se definió como el porcentaje de volumen de fase de ferrita.

Además, se determinó el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida por medio del método de difracción de rayos X descrito anteriormente. Asimismo, basándose en los porcentajes de volumen calculados de la fase de ferrita y de la fase de austenita retenida, se determinó el porcentaje de volumen de la fase de martensita empleando el método descrito anteriormente.

[Ensayo de tenacidad]

Se tomaron muestras de tamaño completo (dirección L) conformes a la norma ASTM E23 de material de alto LE y material de bajo LE de cada numeración. Se llevó a cabo el ensayo de impacto Charpy usando la muestra de tamaño completo para determinar la energía absorbida a -10 grados C, que no debe ser inferior a 150J.

[Ensayo de resistencia a la corrosión a altas temperaturas]

Se tomaron muestras para el ensayo de flexión en cuatro puntos a partir de material de alto LE y de material de bajo LE de cada numeración. La muestra tenía una longitud de 75mm, una anchura de 10 mm, y un grosor de 2 mm. Cada muestra sufrió una deformación por flexión en cuatro puntos. En esta ocasión, se determinó la cantidad de deformación de cada muestra conforme a la norma ASTM G39 de modo que la tensión dada a la muestra fuera igual al límite elástico de la misma.

Se preparó un autoclave de 200° C en el que se sellaron bajo presión CO₂ a 30 bar y H₂S a 0,01 bar. Cada muestra sometida a deformación se almacenó en una autoclave. Se sumergió cada muestra en una solución acuosa que contenía 25 % en peso de NaCl + 0,41g/L de CH₃COONa (pH = 4,5 en sistema tampón de CH₃COONa + CH₃COOH) en un autoclave durante un mes.

Después de 720 horas de inmersión, se investigó la ocurrencia o no ocurrencia de agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC) en cada muestra. Para ser más concretos, se observó la sección transversal de una porción de cada muestra sometida a tensión de tracción por medio de un microscopio óptico con un campo visual de 100 aumentos para determinar la presencia o ausencia de grietas.

Además, se midió el peso de la muestra antes y después del ensayo. Se determinó la pérdida por corrosión en cada muestra basándose en la magnitud de cambio del peso medido. A partir de la pérdida por corrosión, se calculó una pérdida por corrosión anual (mm/año).

[Ensayo de resistencia SSC a temperatura normal]

Se tomaron muestras de barras redondas, para el MÉTODO A NACE TM0177, de material de alto LE y material de bajo LE de cada numeración. Los tamaños de las muestras fueron de 6,35 mm de diámetro y 25,4 mm de GL. Se aplicó un esfuerzo de tracción a cada muestra en su dirección axial. En ese momento, de conformidad con NACE TM0177-2005, se determinó la cantidad de deformación de cada muestra de modo que el esfuerzo aplicado a cada muestra fue un 90% del límite elástico (medición real) de cada muestra.

El baño de ensayo fue un 25 % en peso de solución acuosa de NaCl en el que se saturaron 0,01 bar de H₂S y 0,99 bar de CO₂. El pH del baño de ensayo se reguló para que fuera 4,0 mediante una solución tampón de CH₃COONa/CH₃COOH que contenía 0,41 g/L de CH₃COONa. La temperatura del baño de ensayo fue de 25° C.

Se sumergió una barra redonda de muestra en el baño de ensayo descrito anteriormente durante 720 horas. Tras la inmersión, se determinó si se producía o no agrietamiento (SCC) en cada muestra mediante el mismo método empleado en la prueba de resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

[Resultados de la investigación]

La Tabla 2 muestra los resultados de las pruebas.

[TABLA 2]

Numeración		Materiales de bajo LE										Materiales de alto LE													
		LE		F		G		A		Tenacidad		Resistencia a la corrosión		LE		F		G		A		Tenacidad		Resistencia a la corrosión	
												SCC	SSC											SCC	SSC
1		889	30	68	2		≥ 150		NF	NF	939	29	70	1	≥ 150		NF	NF							
2		834	43	54	3		≥ 150		NF	NF	875	39	56	5	≥ 150		NF	NF							
3		916	42	56	2		≥ 150		NF	NF	974	38	61	1	≥ 150		NF	NF							
4		868	45	54	1		≥ 150		NF	NF	903	36	63	1	≥ 150		NF	NF							
5		792	33	59	8		≥ 150		NF	NF	817	29	69	2	≥ 150		NF	NF							
6		792	38	55	7		≥ 150		NF	NF	813	34	59	7	≥ 150		NF	NF							
7		779	47	49	4		≥ 150		NF	NF	830	44	54	2	≥ 150		NF	NF							
8		765	44	48	8		≥ 150		NF	NF	861	42	54	4	≥ 150		NF	NF							
9		813	38	56	6		≥ 150		NF	NF	868	35	61	4	≥ 150		NF	NF							
10		799	36	56	8		≥ 150		NF	NF	826	37	57	6	≥ 150		NF	NF							
11		882	35	63	2		≥ 150		NF	NF	903	33	66	1	≥ 150		NF	NF							
12		772	31	60	9		≥ 150		NF	NF	896	30	67	3	≥ 150		NF	NF							
13		765	34	58	8		≥ 150		NF	NF	792	29	67	4	≥ 150		NF	NF							
14		841	45	52	3		≥ 150		NF	NF	852	43	55	2	≥ 150		NF	NF							
15		847	44	52	4		≥ 150		NF	NF	898	43	56	1	≥ 150		NF	NF							
16		882	39	59	2		≥ 150		NF	NF	923	37	62	1	≥ 150		NF	NF							
17		785	38	54	8		≥ 150		NF	NF	841	37	58	5	≥ 150		NF	NF							
18		813	43	52	5		≥ 150		NF	NF	863	38	59	3	≥ 150		NF	NF							
19		889	43	56	1		≥ 150		NF	NF	965	35	64	1	≥ 150		NF	NF							
20		818	36	58	6		≥ 150		NF	NF	871	31	67	2	≥ 150		NF	NF							
21		696	42	46	12		≥ 150		NF	NF	813	44	49	7	≥ 150		NF	NF							

(continuación)														
Numeración	Materiales de bajo LE							Materiales de alto LE						
	LE	F	G	A	Tenacidad	Resistencia a la corrosión		LE	F	G	A	Tenacidad	Resistencia a la corrosión	
						SCC	SSC						SCC	SSC
22	723	41	46	13	≥ 150	NF	NF	779	42	50	8	≥ 150	NF	NF
23	930	39	60	1	86	NF	NF	971	36	63	1	83	NF	NF
24	841	37	59	4	≥ 150	F	F	877	35	63	2	≥ 150	F	F
25	668	37	48	15	≥ 150	NF	NF	723	39	50	11	≥ 150	NF	NF
26	675	40	46	14	≥ 150	NF	NF	737	36	52	12	≥ 150	NF	NF
27	703	39	49	12	≥ 150	NF	NF	777	38	54	8	≥ 150	NF	NF
28	682	42	42	16	≥ 150	NF	NF	703	37	50	13	≥ 150	NF	NF

La columna "material de bajo LE" de la Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de evaluación empleando material de bajo LE de cada numeración, y la columna "material de alto LE" muestra los resultados empleando el material de alto LE. En dicha Tabla 2, "F" (%) indica el porcentaje de volumen (%) de fase de ferrita en la microestructura metálica de una numeración correspondiente, "M" indica el porcentaje de volumen (%) de fase de martensita, y "A" indica el porcentaje de volumen (%) de fase de austenita retenida, respectivamente. "NF" en las columnas "SCC" y "SSC" de la columna de "resistencia a la corrosión" muestra que no se observó presencia de SCC o SSC en la numeración correspondiente. "F" muestra que se observó presencia de SCC o SSC en una numeración correspondiente.

[Respecto a la microestructura metálica y el límite clásico]

En referencia a la Tabla 2, las composiciones químicas de las tuberías de acero sin soldaduras numeradas del 1 al 20 estaban dentro de los límites de la presente invención y satisficieron las fórmulas (1) y (2), y las microestructuras metálicas también estaban dentro de los límites de la presente invención. Por ese motivo, el límite elástico de cualquier tubería de acero sin soldadura de cada numeración no fue inferior a 758 MPa (110 ksi) incluso en materiales de bajo LE y, con ello, se obtuvo de manera estable un límite elástico no inferior a 110 ksi.

Además, se observó la tendencia de que se obtuvo un límite elástico de nivel 125 ksi incluso en materiales de bajo LE en las numeraciones 1, 3, 4, 11, 16 y 19 para las que la parte izquierda de la fórmula (3), es decir, el valor de F3, no era superior a 0,045 entre las tuberías de acero sin soldadura numeradas del 1 al 20. Es más, en las numeraciones 5, 6, 8, 10, 12, 13 y 17 en las que el valor de F3 sobrepasó 0,060, pudo reconocerse en los materiales de bajo LE que, aunque se satisfacía un nivel de 110 ksi de límite elástico, se observó la tendencia de que el límite elástico, al mismo nivel que F2, era un poco más bajo en comparación con los casos en que el valor de F3 no era superior a 0,0045 con un valor F2 del mismo nivel.

Además, en las tuberías de acero sin soldadura numeradas del 1 al 20, la energía de absorción a -10° C no fue inferior a 150J, exhibiendo una gran tenacidad. Además, no se observó SCC en el ensayo de resistencia a la corrosión a altas temperaturas, y tampoco se observó SSC en el ensayo de resistencia SSC a temperatura normal.

Ha de subrayarse que la velocidad de corrosión fue inferior a 0,10 mm/año en cualquiera de las muestras numeradas de 1 a 28.

Por otro lado, en las numeraciones 21 y 22, el contenido en Co era menor que el límite inferior de contenido en Co de la presente invención. Por ese motivo, el límite elástico de los materiales de bajo LE resultó inferior a 758 MPa, y, además, el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida sobrepasó el 10%. Por lo tanto, no fue posible conseguir de manera estable una resistencia mecánica que no fuera inferior a los 110 ksi.

En la numeración 23, el contenido en Co sobrepasó el límite superior de contenido en Co de la presente invención. Por ese motivo, tanto los materiales de alto LE como los materiales de bajo LE tenían una energía de absorción a -10° C inferior a 150 J (83 J en los materiales de alto LE y 86 J en los materiales de bajo LE), demostrando una baja dureza.

Aunque el contenido de cada elemento de la numeración 24 se encontraba dentro de los límites de la presente invención, no satisfizo la fórmula (1). Por ese motivo, se observó SSC en el ensayo de resistencia SSC, demostrando una baja resistencia SSC. Es más, se observó SCC en el ensayo de resistencia a la corrosión a altas temperaturas, demostrando una baja resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

Aunque el contenido de cada elemento de las numeraciones del 25 al 28 se encontraba dentro de los límites de la presente invención, no satisfizo la fórmula (2). Por esa razón, en todos los materiales de bajo LE, el porcentaje de volumen de la fase de austenita retenida sobrepasó el 10% y el límite elástico fue inferior a 758 MPa (110 ksi). Aunque se dio un caso donde el límite elástico no fue inferior a 758 MPa, como en el material de alto LE de la numeración 27, fue evidente que cuando el valor de F2 no satisfacía la fórmula (2), las tuberías de acero de alta resistencia mecánica no podían fabricarse de manera estable.

Aunque hasta este momento se han descrito realizaciones de la presente invención, las realizaciones anteriormente descritas son meros ejemplos para llevar a cabo la presente invención. Por consiguiente, la presente invención no está limitada a las realizaciones descritas anteriormente, y puede llevarse a cabo modificando adecuadamente las realizaciones descritas anteriormente.

Aplicabilidad industrial

El acero inoxidable para pozos petrolíferos según la presente invención puede usarse en pozos petrolíferos y pozos de gas. En particular, puede usarse en pozos petrolíferos profundos que presenten un entorno de altas temperaturas.

REIVINDICACIONES

1. Un acero inoxidable para pozos petrolíferos que consiste, en % en masa,

C: no más de 0,05%,

Si: no menos de 0,05% y no más de 1,0%,

Mn: de 0,01 a 1,0%

P: no más de 0,05%

S: menos de 0,002%

Cr: de 16 a 18%

Mo: de 1,8 a 3%

Cu: de 1,0 a 3,5%

Ni: de 3,0 a 5,5%

Co: de 0,01 a 1,0%

Al: de 0,001 a 0,1%

O: no más de 0,05%, y

N: no menos de 0,002% y no más de 0,05%, y además, de manera opcional, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste de

V: no más de 0,3%,

Ti: no más de 0,3%

Nb: no más de 0,3%,

Zr: no más de 0,3%,

W: no más de 1,0%,

materiales de tierras raras (REM): no más de 0,3%,

Ca: no más de 0,01%, y

B: no más de 0,01%,

siendo el resto Fe e impurezas, y satisfaciendo las fórmulas (1) y (2):

$$\text{Cr} + 4\text{Ni} + 3\text{Mo} + 2\text{Cu} \geq 44 \quad (1)$$

$$\text{Cr} + 3\text{Ni} + 4\text{Mo} + 2\text{Cu}/3 \leq 46 \quad (2)$$

en donde cada símbolo de los elementos que aparecen en las fórmulas (1) y (2) se sustituye por un contenido, en % en masa, del elemento correspondiente,

en donde una microestructura metálica del acero inoxidable para pozos petrolíferos contiene, en porcentaje de volumen, no menos de 10% y menos de 60% de una fase de ferrita, no más de 10% de una fase de austenita retenida y no menos de 40% de una fase de martensita, y

el acero inoxidable para pozos petrolíferos posee un límite elástico no inferior a 758 MPa y una energía de absorción a -10° C no inferior a 150J.

2. El acero inoxidable para pozos petrolíferos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

el acero inoxidable para pozos petrolíferos contiene, en lugar de cierta cantidad de Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por

V: no menos de 0,005% y no más de 0,3%,

Ti: no menos de 0,005% y no más de 0,3%,

Nb: no menos de 0,005% y no más de 0,3%, y Zr: no menos de 0,005% y no más de 0,3%.

3. El acero inoxidable para pozos petrolíferos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde

el acero inoxidable para pozos petrolíferos contiene uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por

W: no menos de 0,01% y no más de 1,0%, y materiales de tierras raras (REM): no menos de 0,001% y no más de 0,3%.

4. El acero inoxidable para pozos petrolíferos según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en donde

el acero inoxidable para pozos petrolíferos contiene, en lugar de cierta cantidad de Fe, uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo compuesto por

Ca: no menos de 0,0002% y no más de 0,01%, y

B: no menos de 0,0002% y no más de 0,01%.

5. El acero inoxidable para pozos petrolíferos según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en donde el acero inoxidable para pozos petrolíferos posee un límite elástico no inferior a 862 MPa.

6. Una tubería de pozo petrolífero fabricada a partir del acero inoxidable para pozos petrolíferos según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5.

7. Uso del acero inoxidable según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5 para pozos petrolíferos.