

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 942**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)
C22C 38/58	(2006.01)
C22C 38/44	(2006.01)
C22C 38/42	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2008 PCT/JP2008/067791**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09044758**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2008 E 08835001 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2194152**

54 Título: **Producto de aleación de Cr-Ni de gran resistencia y tuberías sin soldaduras para pozos de petróleo, fabricadas con dicho producto**

30 Prioridad:

03.10.2007 JP 2007259339

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OTOME, YOHEI;
IGARASHI, MASAOKI;
AMAYA, HISASHI y
OKADA, HIROKAZU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 708 942 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

Producto de aleación de Cr-Ni de gran resistencia y tuberías sin soldaduras para pozos de petróleo, fabricadas con dicho producto

5 [Ámbito de la presente invención]

10 La presente invención se refiere a un material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia, que es excelente en cuanto al porcentaje de reducción en caliente y a la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, y a una tubería sin soldaduras para pozos de petróleo.

Antecedentes

15 A consecuencia del fuerte aumento del crudo en los últimos años, los pozos de petróleo o de gas se perforan a mayor profundidad y en ambientes muy corrosivos. La perforación de pozos de petróleo o de gas en ambientes duros requiere el uso de tuberías de gran solidez, que tengan una excelente resistencia a la corrosión y al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

20 El petróleo y el gas natural contienen sustancias corrosivas tales como gas de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno e iones cloruro. Por lo tanto el material utilizado para perforar pozos de petróleo o de gas debe tener una resistencia excelente a estas sustancias corrosivas. El agrietamiento por corrosión bajo tensión es un factor corrosivo principal, sobre todo en ambientes con temperaturas de 150°C o más y que contienen sulfuro de hidrógeno a 1 atm o más. Por lo tanto los materiales empleados en ambientes que contienen sulfuro de hidrógeno deben tener una gran resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

25 En los últimos años los pozos de petróleo y de gas se están perforando a mayor profundidad, debido a la creciente demanda de petróleo y de gas natural. Los materiales utilizados en estos pozos más profundos de petróleo y de gas deben tener mayor solidez y ofrecer resistencia a la corrosión contra el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y los iones cloruro. Como ejemplos de materiales que tienen una excelente resistencia en ambientes corrosivos cabe citar los materiales de aleación de Cr-Ni descritos en el documento de patente 1, en el documento de patente 2 y en el documento de patente 3. Estos documentos de patente 1 a 3 también revelan que el incremento del contenido de N es eficaz para aumentar la resistencia del material de aleación de Cr-Ni. No obstante, la aleación de alta resistencia reforzada de esta manera puede tener como inconveniente un bajo porcentaje de reducción en caliente. Teniendo en cuenta este problema se añaden elementos tales como Ca, Mg y Si, y MTR (metales de tierras raras) para mejorar el porcentaje de reducción en caliente.

35 El material de aleación Cr-Ni descrito en el documento de patente 4 revela que la disminución del contenido de Mo mejora el porcentaje de reducción en caliente. Sin embargo el problema es que se requiere un conformado en frío con elevado porcentaje de reducción en el caso de que el contenido de N sea bajo y se necesite mayor resistencia, lo cual va en detrimento de la ductilidad y la tenacidad.

40 Como material con una excelente resistencia a la corrosión en un ambiente ácido o marino, además de una excelente capacidad de mecanización en caliente, el documento de patente 5 describe un acero inoxidable superaustenítico con un mayor contenido de Mn y Mo, y que además lleva Ce, Ca o un elemento análogo. Sin embargo el material revelado en el documento de patente 5 no es adecuado cuando se necesita una mayor capacidad de mecanización en caliente. Además este material tiene el problema de que la ductilidad y la tenacidad pueden empeorar cuando se conforma en frío a un alto porcentaje de reducción con el fin de aumentar su resistencia.

- 50 [Documento de patente 1] Publicación de patente japonesa no examinada nº S57-203735
- [Documento de patente 2] Publicación de patente japonesa no examinada nº S57-207149
- [Documento de patente 3] Publicación de patente japonesa no examinada nº S58-210155
- [Documento de patente 4] Publicación de patente japonesa no examinada nº H11-302801
- [Documento de patente 5] Publicación de patente japonesa no examinada nº 2005-509751

55 [Revelación de la presente invención]

[Problema que debe resolver la presente invención]

60 Por lo tanto, el estado técnico convencional no ha proporcionado un material que tenga una gran solidez, junto con una excelente capacidad de mecanización en caliente y resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

65 La presente invención tiene por objeto proporcionar un material de aleación de Cr-Ni que tenga una alta solidez y al mismo tiempo evite el empeoramiento de la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

[Medios para resolver el problema]

Los presentes inventores intentaron producir un material que tuviera mayor resistencia que el material convencional, aumentando el contenido de N. Sin embargo, si se aumenta solamente el contenido de N, disminuye la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, lo cual impide la producción de tuberías sin soldaduras para pozos de petróleo. Teniendo en cuenta esto, los presentes inventores tuvieron la idea de agregar MTR (metales de tierras raras) como medida para evitar la disminución de la capacidad de mecanización en caliente y de la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, que se produce por el mayor contenido de N. Es sabido que los MTR mejoran la capacidad de mecanización en caliente, fijando elementos como O, S o P en la aleación. Sin embargo se ha prestado poca atención a la influencia de los MTR sobre la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

Los presentes inventores prepararon varias aleaciones de distinta composición química con un alto contenido de N y evaluaron su comportamiento. Entonces los presentes inventores vieron que al agregar MTR mejoraba la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. La explicación de por qué los MTR mejoran la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión es que el MTR fija el P, que menoscaba la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

Se encontró que una aleación rica en N que contenga MTR da como resultado un empeoramiento de la capacidad de mecanización en caliente, incluso cuando lleva elementos tales como Ca, Mg o Si, que suelen considerarse efectivos para mejorar la capacidad de mecanización en caliente. Otro estudio intensivo reveló que también se puede lograr una capacidad de mecanización en caliente satisfactoria con aleaciones ricas en N y contenido de MTR, añadiendo Al. Por tanto los presentes inventores se dieron cuenta de que la adición de Al a la aleación rica en N con contenido de MTR es esencial para conseguir la capacidad de mecanización en caliente deseada.

Partiendo de dichos conocimientos, los presentes inventores llegaron a los siguientes hallazgos (a) hasta (f), como resultado de estudios y experimentos adicionales.

(a) En el material de aleación de Cr-Ni, el contenido de N debe ser del 0,10 al 0,30% para tener una resistencia elevada y el contenido de Al debe ajustarse entre el 0,03 y el 0,3% para asegurar la capacidad de mecanización en caliente.

(b) El aumento del contenido de N en el material de aleación de Cr-Ni entre 0,03 y 0,30% disminuye la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

(c) En cambio la fijación del P en la aleación, en forma de compuesto de P mediante la incorporación de MTR a la aleación, no solo mejora la capacidad de mecanización en caliente sino también la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

(d) En vista de ello el contenido de MTR se puede ajustar a la cantidad necesaria para fijar el P como compuesto de P. En otras palabras, la relación [P/MTR] de P a MTR es crucial.

(e) Cuanto menor es el valor [P/MTR], mayor es el efecto supresor de los efectos adversos del P en la capacidad de mecanización en caliente. Por consiguiente la disminución de la capacidad de mecanización en caliente también se puede contrarrestar con un alto contenido de N.

(f) Por lo tanto se puede obtener un material de aleación de Cr-Ni que tenga una resistencia satisfactoria al agrietamiento por corrosión bajo tensión, especificando una relación entre los contenidos de N, P y MTR que satisfaga la siguiente fórmula (1).

$$N \times P/MTR \leq 0,40 \quad \text{-----} \quad \text{fórmula (1)}$$

donde N, P y MTR indican respectivamente en la fórmula (1) los contenidos (% en masa) de N, P y MTR.

La FIG. 1 es una gráfica de materiales de aleación de Cr-Ni de diversas composiciones químicas, las aleaciones nº 1 hasta 30 de la presente invención y las aleaciones comparativas nº L a S, utilizadas en el ejemplo descrito más tarde, donde el contenido de N está representado a lo largo del eje X y la relación del contenido [P/MTR] de P a MTR está representada a lo largo del eje Y.

Como puede verse en la FIG. 1, las aleaciones de la presente invención y las aleaciones comparativas se distinguen entre sí a lo largo de la curva indicada por "N x P/MTR = 0,40" dentro del intervalo del 0,10 al 0,30% del contenido de N necesario para asegurar la resistencia. Concretamente, como se describirá más adelante en el ejemplo, la presente invención, donde el contenido de N es del 0,10 al 0,30% y la relación entre los contenidos de N, P y MTR satisface la fórmula (1), proporciona una capacidad satisfactoria de mecanización en caliente y resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, además de una gran solidez. Por consiguiente la presente invención consiste en materiales de aleación de Cr-Ni que tienen una gran solidez, una excelente capacidad de mecanización en caliente y resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

La presente invención se llevó a cabo basándose en los hallazgos anteriores y se resume en los materiales de aleación de Cr-Ni descritos en los siguientes puntos (1) y (2) y en una tubería sin soldaduras de pozos de petróleo descrita en el siguiente punto (3). A estos aspectos de la presente invención, como los materiales de aleación de Cr-Ni descritos

ES 2 708 942 T3

en los siguientes puntos (1) y (2), y la tubería sin soldaduras de pozos de petróleo descrita en el siguiente punto (3), se alude respectivamente como “la presente invención (1)” a “la presente invención (3)”, y las presentes invenciones (1) hasta (3) también pueden designarse colectivamente como “la presente invención”.

5 (1) Un material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia, compuesto porcentualmente en masa por C: 0,05% o menos, Si: 0,05 hasta 1,0%, Mn: 0,01% o más y menos del 3,0%, P: 0,05% o menos, S: 0,005% o menos, Cu: 0,01 hasta 4%, Ni: 25% o más y menos del 35%, Cr: 20 hasta 30%, Mo: 0,01% o más y menos del 4,0%, N: 0,10 hasta 0,30%, Al: 0,03 hasta 0,30%, O (oxígeno): 0,01% o menos, y MTR (metal de tierras raras): 0,01 hasta 0,20%, y
10 opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre W: menos del 8,0%, uno o más entre Ti, Nb, Zr y V hasta un total del 0,5% o menos, y un total de 0,01% de Ca y/o Mg, siendo el resto Fe e impurezas, que además satisface las condiciones de la siguiente fórmula (1).

$$N \times P / MTR \leq 0,40 \quad \text{-----} \quad \text{fórmula (1)}$$

15 donde N, P y MTR indican respectivamente en la fórmula (1) los contenidos (% en masa) de N, P y MTR.

(2) El material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según el anterior punto (1), cuyo límite elástico después del conformado en frío es de 900 MPa o más, para una tensión de prueba del 0,2%.

20 (3) Una tubería sin soldaduras de pozos de petróleo hecha del material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según cualquiera de los puntos (1) y (2) anteriores.

[Efectos de la presente invención]

25 La presente invención proporciona una tubería sin soldaduras de pozos de petróleo que tiene una gran solidez y una excelente capacidad de mecanización en caliente y resistencia a la corrosión, porque el deterioro de la capacidad de mecanización en caliente y de la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión es evitable, aunque se aumente la solidez del material de la aleación de Cr-Ni con un mayor contenido de N.

[Mejor modo de llevar a cabo la presente invención]

30 A continuación se describen los motivos para limitar las composiciones químicas del material de aleación de Cr-Ni de la presente invención. Cabe señalar que para el contenido de cada elemento, el símbolo “%” indica el “% en masa”.

C: 0,05% o menos

35 El contenido de C es una impureza. Un contenido de C superior al 0,05% tiende a causar agrietamiento por corrosión bajo tensión, además de la ruptura de la interfase granular, que implica la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ (donde M es un elemento como Cr, Mo y Fe). En vista de ello el límite superior del contenido de C se establece en 0,05%. Este límite superior se establece preferiblemente en 0,03%.

40 Si: 0,05 hasta 1,0%

45 El Si es un componente necesario para la desoxidación. Un contenido de Si inferior al 0,05% no proporciona un efecto desoxidante suficiente. Por otra parte, un contenido de Si superior al 1% puede ocasionar una mala capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el contenido de Si se ajusta a 0,05 hasta 1,0%. Preferiblemente se ajusta a 0,05 hasta 0,5%.

Mn: 0,01% o más y menos del 3,0%

50 El Mn es un componente necesario para la desoxidación o como agente desulfurante. Un contenido de Mn inferior al 0,01% no tiene los efectos suficientes. Por otra parte, un contenido de Mn del 3,0% o más puede disminuir la capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el contenido de Mn se ajusta a 0,01 o más y a menos del 3,0%. Se ajusta preferiblemente a 0,01 o más y a menos del 2,0%. Con mayor preferencia se ajusta entre 0,2% y 1,0%.

55 P: 0,05% o menos

60 El P es una impureza en la aleación y puede disminuir drásticamente la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. En vista de ello el límite superior del contenido de P se ajusta hasta 0,05%. El límite superior se ajusta al 0,03%.

S: 0,005% o menos

65 Como el P, el S es una impureza que puede disminuir drásticamente la capacidad de mecanización en caliente. El contenido de S debe rebajarse lo más posible para evitar la disminución de la capacidad de mecanización en caliente. Un límite superior admisible del contenido de S es el 0,005%. Preferiblemente es del 0,002% y con mayor preferencia del 0,001%.

Cu: 0,01 hasta 4,0%

5 El Cu tiene el efecto de estabilizar la capa de pasivación formada en la superficie de la aleación y es necesario para mejorar la resistencia a la corrosión por picadura y a la corrosión en general. Un contenido de Cu inferior al 0,01% no produce ningún efecto sustancial y un contenido de Cu superior al 4,0% puede disminuir la capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el contenido de Cu se ajusta entre 0,01 y 4,0%. Preferiblemente se ajusta entre 0,1 y 2,0%. Con mayor preferencia se ajusta entre 0,6 y 1,4%.

10 Ni: 25% o más y menos del 35%

El Ni es un elemento estabilizador de la austenita. Un contenido de Ni del 25% o más es preferible para la resistencia a la corrosión. Sin embargo un contenido de Ni del 35% o más puede aumentar los costes de fabricación. En vista de ello el contenido de Ni es del 25% o más y de menos del 35%. Preferiblemente es del 28% o más e inferior al 33%.

15 Cr: 20 hasta 30%

20 El Cr es un componente que mejora marcadamente la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Si el contenido de Cr es inferior al 20% no proporciona un efecto suficiente. Por otra parte, un contenido de Cr superior al 30% puede dar lugar a la formación de nitruros tales como CrN y Cr₂N o a carburos como M₂₃C₆, que pueden provocar agrietamiento por corrosión bajo tensión, con ruptura de la interfase granular. En vista de ello el contenido de Cr se ajusta entre el 20 y el 30%. Preferiblemente se ajusta entre el 23 y el 28%.

Mo: 0,01% o más y menos del 4,0%

25 El Mo, como el Cu, tiene el efecto de estabilizar la capa de pasivación formada sobre la superficie de la aleación y de mejorar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Un contenido de Mo inferior al 0,01% no proporciona ningún efecto sustancial. Por otra parte, un contenido de Mo igual o superior al 4,0% puede disminuir la capacidad de mecanización en caliente y aumentar los costes. En vista de ello el contenido de Mo es del 0,01% o más e inferior al 4,0%. Preferiblemente es del 0,1% o más e inferior al 3,5%.

30 N: 0,10 hasta 0,30%

35 El N es un elemento importante en la presente invención, pues tiene el efecto de aumentar la solidez de la aleación. Un contenido de N inferior al 0,10% no garantiza la solidez deseada. Por otro lado un contenido de N superior al 0,10% puede disminuir la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. En vista de ello el contenido de N se ajusta entre el 0,10 y el 0,30%. El contenido de N se ajusta preferiblemente entre el 0,16 y el 0,25%. El contenido de N debe satisfacer su relación con los contenidos de P y MTR según la fórmula (1).

40 Al: 0,03 hasta 0,30%

45 El Al es un elemento importante en la presente invención, pues tiene el efecto de evitar la oxidación del MTR y también de mejorar la capacidad de mecanización en caliente fijando O (oxígeno) en la aleación. Como en una aleación que contiene MTR, pero no Al, se forma una gran cantidad de inclusiones, la capacidad de mecanización en caliente puede disminuir drásticamente. Por consiguiente la aleación también debe incluir Al en caso de llevar MTR. Un contenido de Al inferior al 0,03% no proporciona un efecto suficiente. Por otra parte, un contenido de Al superior al 0,30% puede reducir la capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el contenido de Al se ajusta entre el 0,03 y el 0,30%. Preferiblemente se ajusta entre más del 0,05% y el 0,30% o menos. Con mayor preferencia se ajusta entre más del 0,10% y el 0,20% o menos.

50 O (oxígeno): 0,01% o menos

El O es una impureza en la aleación y puede disminuir drásticamente la capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el límite superior del contenido de O (oxígeno) se fija en el 0,01% y preferiblemente en el 0,005%.

55 MTR: 0,01 hasta 0,20%

60 El MTR es un elemento importante en la presente invención. Se añade MTR por el efecto de mejorar la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. No obstante, como el MTR se oxida fácilmente, es imprescindible que se incluya Al junto con el MTR. Un contenido total de MTR inferior al 0,01% no produce el efecto suficiente. En cambio, un contenido total de MTR superior al 0,20% deja de mejorar la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, e incluso puede disminuirlas. En vista de ello el contenido de MTR se ajusta entre 0,01 y 0,20%, preferiblemente entre 0,02 y 0,10%.

65 En la presente invención el término "MTR" indica uno o más de diecisiete elementos, incluyendo Sc, Y, y lantánidos. Se puede añadir uno o más de estos elementos. Industrialmente se pueden añadir en forma de metal Misch.

ES 2 708 942 T3

$$N \times P/MTR \leq 0,40 \quad \text{-----} \quad \text{fórmula (1)}$$

En esta fórmula N, P y MTR indican respectivamente los contenidos (% en masa) de N, P y MTR.

5 Cuando el contenido de N es de 0,10 a 0,30% y la relación entre los contenidos de N, P y MTR satisface la fórmula (1) se obtiene una capacidad de mecanización en caliente y una resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión satisfactorias, además de una gran solidez. Si se requiere una mejor resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, es preferible "N x P/MTR ≤ 0,30". Con mayor preferencia "N x P/MTR ≤ 0,20".

10 Además de los anteriores elementos de aleación, el material de la aleación de Cr-Ni de la presente invención puede contener uno, dos o más tipos de elementos elegidos entre al menos uno de los siguientes grupos primero a tercero.

Primer grupo: W: menos del 8,0%.

Segundo grupo: Ti, Nb, V, Zr: 0,5% o menos.

15 Tercer grupo: Ca, Mg: 0,01% o menos.

Estos elementos opcionales se describen detalladamente como sigue:

Primer grupo: W: menos del 8,0%

20 Si es necesario se puede incluir W. El W sirve para mejorar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. No obstante un contenido de W del 8,0% o más puede disminuir la capacidad de mecanización en caliente a expensas de la economía. En vista de ello el límite superior de W se ajusta al 8,0% en caso de estar presente. El contenido de W se ajusta preferiblemente al 0,01% o más para conseguir de manera fiable el efecto de resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Con mayor preferencia se ajusta al 0,1% o más y a menos del 7,0%.

Segundo grupo: 0,5% de uno o más elementos elegidos entre Ti: 0,5% o menos, Nb: 0,5% o menos, V: 0,5% o menos, y Zr: 0,5% o menos, o una combinación de ellos hasta el 0,5% en total.

30 Si es necesario se puede incluir Ti, Nb, V o Zr. El contenido de uno o más de estos elementos sirve para formar granos finos de cristal y mejorar la ductilidad. Por tanto estos elementos se pueden incluir si se requiere una mayor ductilidad. No obstante, una aleación cuyo contenido de estos elementos supere el 0,5% puede dar lugar a una gran cantidad de inclusiones y disminuir la ductilidad. En vista de ello el límite superior del contenido total de estos elementos se ajusta al 0,5%. El contenido de estos elementos se ajusta preferiblemente al 0,005% o más, individual o combinadamente, para lograr de manera fiable el efecto de mejorar la ductilidad. Con mayor preferencia se ajusta entre el 0,01 y el 0,5%, y sobre todo entre el 0,05 y el 0,3%.

Tercer grupo: Ca: 0,01% o menos y/o Mg: 0,01% o menos

40 Si es necesario se puede incluir Ca o Mg. El contenido de uno o ambos elementos sirve para mejorar la capacidad de mecanización en caliente.

45 No obstante, un contenido del elemento superior al 0,01% puede generar la formación de inclusiones de gran tamaño y disminuir la capacidad de mecanización en caliente. En vista de ello el contenido total de estos elementos se ajusta al 0,01%. El contenido de estos elementos es preferiblemente del 0,0003% o más, individual o combinadamente, para conseguir de manera fiable el efecto de mejorar la capacidad de mecanización en caliente. Con mayor preferencia se ajusta entre el 0,0003 y el 0,01%, sobre todo entre el 0,0005 y el 0,005%.

50 La tubería sin soldaduras de la presente invención contiene los elementos esenciales arriba mencionados o también los citados elementos opcionales, siendo el resto Fe e impurezas.

55 Las tuberías sin soldaduras hechas de material de aleación de Cr-Ni para usarlas en pozos profundos de petróleo o de gas tienen un límite elástico de 900 MPa o más, para una tensión de prueba del 0,2%, preferiblemente de 964 MPa o más. Para producir un material de aleación de Cr-Ni que tenga un límite elástico de 900 MPa o más se lleva a cabo preferiblemente un proceso de fabricación en el cual un material conformado en frío y producido por mecanización en caliente se somete a un tratamiento en solución y luego se sigue conformando en frío.

60 El material de aleación de Cr-Ni según la presente invención puede fundirse en un horno eléctrico, en un horno AOD, en un horno VOD o en un dispositivo similar. En caso de colar el material fundido en lingotes, éstos se pueden forjar en planchas, lupias o palanquillas. Alternativamente el material se puede conformar en planchas, lupias o palanquillas mediante un método de colada continua. En caso de transformarlo en planchas, el material de aleación de Cr-Ni según la presente invención se puede laminar en caliente en forma de chapas o bobinas. En caso de transformarlo en tubos, el material de aleación de Cr-Ni según la presente invención se puede trabajar mediante un proceso de extrusión en caliente o un proceso Mannesmann de fresado con mandril.

65

5 Para obtener un material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia, que tenga el límite elástico arriba descrito, un material trabajado en caliente se somete preferiblemente a un tratamiento térmico en solución, seguido de laminación en frío, si es un material en forma de chapa; o un material trabajado en caliente se somete a un tratamiento térmico en solución, seguido de un mecanización en frío, como por ejemplo estirado en frío o laminado en frío, incluyendo la laminación Pilger, si es un material tubular. El mecanizado en frío se puede realizar una o más veces. Alternativamente, si es necesario, el mecanizado en frío se puede realizar una o más veces después del tratamiento térmico.

10 La tubería de aleación de Cr-Ni de gran resistencia, obtenida por mecanizado en frío, que tiene un límite elástico de 900 MPa o más, es útil como tubería sin soldaduras para pozos profundos de petróleo o gas. Cuando se efectúa un estirado en frío como etapa final de mecanización después del tratamiento en solución caliente, el correspondiente porcentaje de reducción es preferiblemente del 20 al 35%, referido a la disminución del área de la sección transversal. Si el porcentaje de reducción del mecanizado en frío es inferior al 20% no se podrá obtener la alta resistencia deseada. Por otra parte, si el porcentaje de reducción del mecanizado en frío es superior al 35% puede disminuir la ductilidad y la tenacidad, aunque esté garantizada una resistencia elevada.

15 [Ejemplo 1]

20 La tabla 1 muestra las composiciones químicas (% en masa) según la presente invención (aleaciones n° 1 hasta 30), y la tabla 2 las composiciones químicas (% en masa) de las aleaciones comparativas (aleaciones n° A hasta S). Las aleaciones n° 1 hasta 29 de la presente invención y las aleaciones comparativas n° A hasta S son lingotes de 50 kg y 180 mm de diámetro exterior obtenidos por fusión en un horno de inducción al vacío y colada en lingotes. Cada lingote se sometió a un forjado en caliente, seguido de un laminado en caliente de un material en forma de chapa de 15 mm de grosor. Después la chapa se sometió a un tratamiento en solución, calentándola y manteniendo la temperatura a 1050°C durante 1 hora y enfriándola en agua fría. A continuación la chapa se laminó en frío a un porcentaje del 40% de reducción del área de la sección transversal, obteniendo así los materiales de aleación según la presente invención y los comparativos.

Tabla 1

Aleación nº	Composición química																(% en masa, el resto Fe e impurezas)				MTR	otros
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N	Al	Ca	O								
1	0.020	0.23	0.65	0.017	0.0008	0.81	32.75	25.07	2.99	-	0.199	0.12	0.0006	0.003	0.015Nd							
2	0.011	0.27	0.64	0.018	0.0005	0.79	32.16	25.16	3.03	-	0.190	0.14	0.0019	0.002	0.022Nd							
3	0.025	0.17	1.86	0.017	0.0010	0.79	32.09	24.63	2.95	-	0.197	0.09	0.0021	0.002	0.042Nd	0.02Zr						
4	0.016	0.26	0.60	0.017	0.0019	0.80	32.22	24.85	2.97	-	0.205	0.10	0.0009	0.001	0.130Nd							
5	0.011	0.26	0.63	0.020	0.0007	0.79	32.09	25.15	3.02	-	0.248	0.07	0.0016	0.002	0.015Nd	0.01Nb						
6	0.010	0.15	0.09	0.017	0.0006	1.96	29.40	25.20	2.85	-	0.193	0.13	0.0019	0.002	0.031Nd							
7	0.010	0.07	0.59	0.018	0.0008	3.54	31.30	24.80	1.21	-	0.205	0.04	0.0021	0.001	0.011Nd							
8	0.011	0.27	0.61	0.021	0.0006	3.24	34.20	24.93	0.26	-	0.200	0.08	0.0018	0.003	0.015Nd							
9	0.012	0.16	0.60	0.010	0.0005	0.79	26.50	24.88	3.08	-	0.190	0.11	0.0023	0.001	0.019Nd	0.03V						
10	0.011	0.16	0.60	0.017	0.0004	0.11	33.50	24.97	2.93	-	0.200	0.13	0.0022	0.002	0.023Nd							
11	0.012	0.18	0.57	0.018	0.0009	0.80	31.88	21.90	3.03	-	0.199	0.12	0.0021	0.003	0.010La + 0.012Ce							
12	0.011	0.14	0.58	0.018	0.0008	0.79	32.13	28.50	2.90	-	0.165	0.09	0.0019	0.003	0.010Nd	0.02Ti						
13	0.011	0.26	0.59	0.020	0.0004	0.78	31.92	25.06	3.52	-	0.197	0.12	0.0019	0.004	0.024Nd							
14	0.011	0.28	0.60	0.021	0.0004	0.80	31.93	25.10	0.40	6.42	0.201	0.11	0.0018	0.001	0.011Nd							
15	0.012	0.21	0.61	0.017	0.0004	0.79	32.02	25.04	0.40	2.50	0.202	0.13	0.0018	0.002	0.023Nd							
16	0.011	0.15	0.61	0.022	0.0006	0.79	32.08	25.18	2.50	1.20	0.205	0.10	0.0019	0.004	0.024Nd							
17	0.012	0.12	2.73	0.021	0.0008	0.80	32.13	24.83	3.08	-	0.282	0.13	0.0018	0.001	0.020Nd + 0.012Ce							
18	0.011	0.48	0.15	0.021	0.0008	0.82	32.15	28.60	3.05	-	0.191	0.12	0.0018	0.003	0.025Nd							
19	0.011	0.30	0.61	0.018	0.0004	0.79	32.18	24.98	2.99	-	0.200	0.06	0.0018	0.004	0.033Nd	0.0025Mg						
20	0.011	0.11	0.57	0.019	0.0005	0.79	31.89	24.89	2.94	-	0.200	0.16	0.0021	0.001	0.029Nd							
21	0.010	0.26	0.62	0.022	0.0006	0.81	32.15	24.91	2.97	-	0.199	0.16	-	0.001	0.035Nd							
22	0.011	0.16	0.62	0.019	0.0004	0.80	32.30	25.15	3.00	-	0.190	0.10	0.0017	0.001	0.016Y							
23	0.011	0.27	0.62	0.030	0.0004	0.79	32.31	24.96	3.02	-	0.197	0.10	0.0019	0.003	0.015La							
24	0.042	0.27	0.62	0.018	0.0003	0.79	32.09	24.90	3.00	-	0.201	0.10	0.0019	0.002	0.020Ce							
25	0.035	0.27	0.61	0.018	0.0004	0.79	32.41	24.87	3.02	-	0.203	0.09	0.0019	0.003	0.015Sm							
26	0.010	0.17	0.62	0.018	0.0004	0.78	32.09	24.54	3.01	-	0.192	0.10	0.0019	0.004	0.024Pr							
27	0.011	0.10	0.63	0.019	0.0005	0.79	32.15	25.14	3.04	-	0.115	0.11	0.0023	0.002	0.018Nd							
28	0.011	0.10	0.62	0.030	0.0004	0.79	32.31	24.96	3.02	-	0.142	0.10	0.0019	0.003	0.012La							
29	0.010	0.10	0.62	0.018	0.0003	0.79	32.09	24.90	3.00	-	0.154	0.10	0.0016	0.002	0.020Nd							
30	0.014	0.26	0.57	0.023	0.0002	0.84	30.55	25.05	2.78	0.05	0.206	0.12	0.0014	0.002	0.030Nd							

La presente invención

Tabla 2

Aleación nº	Composición química														(% en masa, el resto Fe e impurezas)				
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N	Al	Ca	O	MTR	otros			
A	0.010	0.12	0.61	0.017	0.0010	0.82	32.56	25.14	2.98	-	0.065	0.10	0.0021	0.005	-				
B	0.010	0.29	0.60	0.015	0.0010	0.79	32.90	25.11	3.01	-	0.164	0.10	0.0023	0.005	-				
C	0.010	0.15	0.61	0.018	0.0012	0.79	32.81	25.05	2.98	-	0.240	0.11	0.0019	0.004	-				
D	0.012	0.14	0.57	0.019	0.0005	0.80	32.21	25.26	2.98	-	0.174	0.11	0.0021	0.002	0.003Nd				
E	0.012	0.10	0.57	0.019	0.0005	0.79	32.21	25.26	2.98	-	0.220	0.11	0.0018	0.002	0.002Nd				
F	0.012	0.25	0.63	0.018	0.0005	0.82	32.21	25.26	2.98	-	0.177	0.11	0.0021	0.002	0.007Nd				
G	0.011	0.11	0.62	0.018	0.0005	0.82	32.31	25.30	3.03	-	0.162	0.12	0.0021	0.001	0.300Nd				
H	0.011	0.10	0.62	0.020	0.0004	0.81	32.12	25.09	2.94	-	0.166	-	0.0019	0.024	0.037Nd				
I	0.011	0.19	0.61	0.021	0.0003	0.82	32.12	24.83	2.95	-	0.205	0.01	0.0018	0.024	0.027Nd				
J	0.011	0.27	0.62	0.018	0.0006	0.82	32.01	24.97	3.07	-	0.192	0.02	0.0019	0.024	0.017Nd				
K	0.011	0.13	0.61	0.020	0.0007	0.81	21.40	24.80	2.96	-	0.204	0.11	0.0019	0.004	0.038Nd				
L	0.010	0.12	0.61	0.024	0.0009	0.80	32.19	24.87	2.94	-	0.192	0.14	0.0023	0.002	0.010Nd				
M	0.010	0.26	0.62	0.021	0.0004	0.81	32.19	24.88	2.99	-	0.203	0.12	0.0022	0.002	0.010Nd				
N	0.011	0.22	0.62	0.025	0.0006	0.79	31.91	25.19	3.05	-	0.210	0.07	0.0021	0.002	0.011Nd				
O	0.011	0.20	0.58	0.023	0.0003	0.79	31.87	25.17	2.92	-	0.282	0.12	0.0023	0.003	0.012Nd				
P	0.011	0.13	0.60	0.042	0.0008	0.78	32.05	24.89	2.91	-	0.164	0.12	0.0019	0.003	0.013Nd				
Q	0.011	0.19	0.63	0.035	0.0006	0.81	32.11	24.81	3.04	-	0.212	0.11	0.0018	0.001	0.012Nd				
R	0.011	0.16	0.61	0.045	0.0005	0.81	31.92	25.05	3.02	-	0.236	0.08	0.0021	0.003	0.014Nd				
S	0.010	0.28	0.57	0.049	0.0007	0.79	31.88	24.99	3.05	-	0.275	0.14	0.0018	0.003	0.015Nd				

Comparativas

La aleación nº 30, que sirve de ejemplo según la presente invención, se fundió sin embargo en un horno eléctrico y se coló en forma de un lingote de 6 toneladas. Este lingote forjó y se conformó como una tubería de 238 mm de diámetro exterior y 22 mm de grosor por extrusión en caliente. Después se estiró en frío, formando una tubería de 194 mm de diámetro exterior y 12 mm de grosor, y luego se sometió a un tratamiento en solución, calentándola y mantenimiento la temperatura a 1090°C durante 5 minutos y enfriándola en agua fría. La tubería se estiró en frío a un porcentaje del 28% de reducción del área de la sección transversal, obteniendo así la aleación nº 30-a según la presente invención.

Para comparar el rendimiento del material tubular con el del material plano, se recortó una plancha del lingote de la aleación nº 30 según la presente invención y luego se forjó y se laminó en caliente para obtener una chapa de 15 mm de grosor. Esta chapa se sometió después a un tratamiento en solución, calentándola y mantenimiento la temperatura a 1050°C durante 1 hora y enfriándola en agua fría. A continuación la chapa se laminó en frío a un porcentaje del 40% de reducción del área de la sección transversal, obteniendo así la aleación nº 30-b según la presente invención.

Las piezas experimentales, de 10 mm de diámetro y 130 mm de longitud, se recortaron respectivamente en dirección longitudinal de la chapa laminada en caliente y del lingote cilíndrico forjado y después se sometieron a un ensayo de tracción en caliente para evaluar la capacidad de mecanización en caliente de estas aleaciones. El ensayo se realizó calentando las piezas experimentales a 1250°C durante 3 minutos, manteniéndolas así durante 3 minutos, enfriándolas respectivamente a 1250°C, 1200°C, 1100°C y 1000°C con un descenso de temperatura de 100°C/s, y sometiéndolas luego a un ensayo de rotura por tracción a una velocidad de deformación 10 s⁻¹. Los porcentajes de reducción del área de la sección transversal de los materiales sometidos al ensayo de rotura por tracción se tomaron como índices de la capacidad de mecanización en caliente. La capacidad de mecanización en caliente de un material que se rompía con una disminución del 70% o más del área de la sección transversal a cualquiera de las temperaturas arriba indicadas se consideró BUENA (o), mientras que la capacidad de mecanización en caliente de un material que se rompía con una disminución del área de la sección transversal inferior al 70% a cualquiera de las temperaturas arriba indicadas se consideró MALA (x).

Las piezas experimentales de 6 mm de diámetro y 40 mm de longitud se recortaron respectivamente en dirección longitudinal de la chapa laminada en frío y del tubo estirado en frío, y luego se sometieron a un ensayo de tracción a la temperatura y aire ambiental para medir la tensión de prueba del 0,2%. Las piezas experimentales de 3,81 mm de diámetro y 25,4 mm de longitud se recortaron respectivamente en dirección longitudinal de la chapa laminada en frío arriba citada y del tubo estirado en frío arriba citado, y luego se sometieron a un ensayo de tracción a baja velocidad de deformación para evaluar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. El ensayo de tracción a baja velocidad de deformación se realizó sometiéndolos a un ensayo de rotura por tracción, a una velocidad de deformación de 4 x 10⁻⁶ s⁻¹ en un ambiente corrosivo de 25% de NaCl + 0,5% de CH₃COOH + 7 atm de H₂S a 177°C, para medir el porcentaje de reducción del área transversal de los materiales rotos. Del mismo modo se efectuó un ensayo de tracción a baja velocidad de deformación en un ambiente inerte, para medir el porcentaje de reducción del área transversal de los materiales rotos. La relación entre el porcentaje de reducción del área de la sección transversal en el entorno corrosivo y en el ambiente inerte se usó como índice de la resistencia al agrietamiento por corrosión por corrosión. La resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de un material con una relación superior a 0,8 o más se consideró BUENA (o), mientras que la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de un material con dicha relación inferior a 0,8 se consideró MALA (x).

La tabla 3 muestra los límites elásticos a una tensión de prueba del 0,2%, los resultados del ensayo de la capacidad de mecanización en caliente y del ensayo de la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, y los valores de N x P/MTR de las aleaciones de la presente invención. La tabla 4 muestra los límites elásticos a una tensión de prueba del 0,2%, los resultados del ensayo de la capacidad de mecanización en caliente y del ensayo de la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, y los valores de N x P/MTR de las aleaciones comparativas (aleaciones nº A hasta S).

ES 2 708 942 T3

Tabla 3

	Aleación nº	Forma	Tensión de prueba del 0,2% (MPa)	Mecanización en caliente	Resistencia a la corrosión bajo tensión	N x P/MTR
La presente invención	1	chapa	1029	o	o	0,23
	2	chapa	1034	o	o	0,16
	3	chapa	986	o	o	0,08
	4	chapa	997	o	o	0,03
	5	chapa	1100	o	o	0,33
	6	chapa	1020	o	o	0,11
	7	chapa	1062	o	o	0,34
	8	chapa	1052	o	o	0,29
	9	chapa	997	o	o	0,10
	10	chapa	1014	o	o	0,15
	11	chapa	1052	o	o	0,16
	12	chapa	989	o	o	0,30
	13	chapa	1012	o	o	0,16
	14	chapa	1032	o	o	0,37
	15	chapa	1027	o	o	0,15
	16	chapa	1041	o	o	0,19
	17	chapa	1176	o	o	0,19
	18	chapa	1022	o	o	0,16
	19	chapa	1022	o	o	0,11
	20	chapa	1032	o	o	0,13
	21	chapa	1026	o	o	0,12
	22	chapa	1000	o	o	0,23
	23	chapa	1010	o	o	0,29
	24	chapa	1042	o	o	0,18
	25	chapa	1061	o	o	0,24
	26	chapa	1027	o	o	0,14
	27	chapa	941	o	o	0,12
	28	chapa	954	o	o	0,36
	29	chapa	970	o	o	0,14
	30-a	tubo	1012	o	o	0,16
30-b	chapa	998	o	o	0,16	

Tabla 4

5

	Aleación nº	Forma	Tensión de prueba del 0,2% (MPa)	Mecanización en caliente	Resistencia a la corrosión bajo tensión	N x P/MTR
Comparativas	A	chapa	862	o	o	(0)
	B	chapa	1011	x	x	(0)
	C	chapa	1083	x	x	(0)
	D	chapa	1034	x	x	(1,10)
	E	chapa	1050	x	x	(2,09)
	F	chapa	995	x	x	(0,46)
	G	chapa	988	x	o	(0,01)
	H	chapa	1003	x	x	(0,09)
	I	chapa	1027	x	x	(0,16)
	J	chapa	1030	x	x	(0,21)
	K	chapa	1048	o	x	(0,11)
	L	chapa	1043	o	x	0,46
	M	chapa	1031	o	x	0,43
	N	chapa	1030	o	x	0,48
	O	chapa	1152	o	x	0,54
	P	chapa	994	o	x	0,53
	Q	chapa	1042	o	x	0,62
R	chapa	1074	o	x	0,76	
S	chapa	1155	o	x	0,90	

Tal como se muestra en la tabla 3, todos los materiales de aleación (aleaciones nº 1 hasta 29, 30-a y 30-b) según la presente invención satisfacen la fórmula (1) y tienen una capacidad de mecanización en caliente y una resistencia a la corrosión bajo tensión satisfactorias. Los valores de tensión de prueba del 0,2% para las aleaciones nº 30-a y 30-b según la presente invención fueron prácticamente idénticos entre sí. Estos resultados demuestran que los materiales de la tubería tienen prácticamente el mismo rendimiento que los materiales de chapa producidos por el método descrito en el ejemplo.

Sin embargo, la aleación comparativa nº A tiene una baja resistencia (tensión de prueba del 0,2%), a pesar de que la capacidad de mecanización en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión son buenas, porque el contenido de N está fuera del ámbito definido en la presente invención. Las aleaciones comparativas nº B y C tienen poca capacidad de mecanización en caliente y poca resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión porque no contienen ningún MTR, a pesar de haberse incrementado el contenido de N con el propósito de aumentar los valores de tensión de prueba del 0,2%. Las aleaciones comparativas nº D hasta F tienen poca resistencia al agrietamiento por corrosión por tensión debido a las deficiencias del contenido de TMR. En cambio la aleación comparativa nº G tiene poca capacidad de mecanización en caliente debido a un contenido excesivo de TMR. Las aleaciones comparativas nº H hasta J tienen poca capacidad de mecanización en caliente y poca resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión debido a las carencias del contenido de Al. La aleación comparativa nº K tiene mala resistencia al agrietamiento por corrosión por tensión debido a una deficiencia del contenido de Ni. Las aleaciones comparativas nº L hasta S tienen poca resistencia al agrietamiento por corrosión por tensión debido a que no se satisface la fórmula (1), a pesar de que los componentes químicos individuales se encuentran dentro del intervalo de composición química definido en la presente invención.

[Aplicabilidad industrial]

El material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la presente invención posee una capacidad de mecanización en caliente y una resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión excelentes, así como una elevada solidez. El material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la presente invención se puede emplear para perforar pozos profundos de petróleo o de gas en entornos muy corrosivos, que eran imposibles de perforar utilizando el material del estado técnico convencional. El material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la presente invención también se puede usar para tuberías sin soldaduras de pozos de petróleo, que no son caras gracias a la reducción de diámetro de los tubos. Por lo tanto el material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la presente invención contribuye en gran medida a la obtención de un suministro estable de energía.

[Breve descripción de la figura]

La fig. 1 es una gráfica de los materiales de aleación empleados en el ejemplo, de diversas composiciones químicas, cuyo contenido de N está representado a lo largo del eje X y cuya relación [P/MTR] de contenido de P a MTR está representada a lo largo del eje Y.

REIVINDICACIONES

1. Un material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia compuesto porcentualmente en masa por C: 0,05% o menos, Si: 0,05 hasta 1,0%, Mn: 0,01% o más y menos del 3,0%, P: 0,05% o menos, S: 0,005% o menos, Cu: 0,01 hasta 4%, Ni: 25% o más y menos del 35%, Cr: 20 hasta 30%, Mo: 0,01% o más y menos del 4,0%, N: 0,10 hasta 0,30%, Al: 0,03 hasta 0,30%, O (oxígeno): 0,01% o menos, y TMR (metal de las tierras raras): 0,01 hasta 0,20%, y opcionalmente al menos un elemento seleccionado entre W: menos del 8,0%, uno o más entre Ti, Nb, Zr y V hasta un total del 0,5% o menos, y Ca y/o Mg hasta un total del 0,01% o menos, siendo el resto Fe e impurezas, que además satisface las condiciones de la siguiente fórmula (1).

10

$$N \times P/MTR \leq 0,40 \quad \text{-----} \quad \text{fórmula (1)}$$

en la cual N, P y MTR indican respectivamente los contenidos (% en masa) de N, P y MTR.

15 2. El material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la reivindicación 1, cuyo límite elástico después del mecanizado en frío es de 900 MPa o más para una tensión de prueba del 0,2%.

20 3. Una tubería sin soldaduras para pozos de petróleo, producida con el material de aleación de Cr-Ni de gran resistencia según la reivindicación 1 o 2.

Fig. 1

