

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 981**

51 Int. Cl.:

C22C 38/02	(2006.01) C22C 38/22	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01) C22C 38/32	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01) C21D 9/46	(2006.01)
C22C 38/12	(2006.01) C21D 8/02	(2006.01)
C22C 38/14	(2006.01) C21D 8/10	(2006.01)
C22C 38/16	(2006.01) C21D 6/00	(2006.01)
C22C 38/08	(2006.01)	
C22C 38/00	(2006.01)	
C22C 38/38	(2006.01)	
C22C 38/24	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2015 PCT/JP2015/077301**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16052397**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2015 E 15846352 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3202938**

54 Título: **Material de acero de alta resistencia para pozos petroleros y productos tubulares de campos petroleros**

30 Prioridad:

01.10.2014 JP 2014203076

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2019

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**KOBAYASHI, KENJI y
TOMIO, YUSAKU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 981 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de acero de alta resistencia para pozos petroleros y productos tubulares de campos petroleros

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo y productos tubulares de campos petroleros, y más particularmente, a un material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo excelente en resistencia al agrietamiento debido al estrés por sulfuro, que lo usa en entornos de pozos de petróleo y pozos de gas y entornos similares que contienen sulfuro de hidrógeno (H₂S) y productos tubulares de campos petroleros que lo utilizan.

Estado de la técnica

10 En pozos de petróleo y en pozos de gas (en adelante, colectivamente denominados simplemente "pozos de petróleo") de petróleo crudo, gas natural, y similares que contienen H₂S, el agrietamiento por corrosión debido al esfuerzo por sulfuro (en adelante, denominado "SSC") del acero en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno plantea un problema y, por lo tanto, se necesitan productos tubulares para campos petroleros con excelente resistencia al SSC. En los últimos años, se ha avanzado en el reforzamiento de productos tubulares de campos petroleros resistentes al maleado de baja aleación utilizados en aplicaciones de revestimiento.

15 La resistencia al SSC se deteriora considerablemente con el aumento de la resistencia del acero. Por lo tanto, convencionalmente, los materiales de acero capaces de asegurar la resistencia al SSC en el entorno de la solución A de NACE (NACE TM0177-2005) que contiene H₂S a un bar, que es la condición de evaluación general, han sido materiales de acero de grado 110 ksi (límite de deformación: 758 a 862 MPa) o menor. En muchos casos, los materiales de acero de mayor resistencia de grado 125 ksi (límite de deformación: 862 a 965 MPa) y grado 140 ksi (límite de deformación: 965 a 1.069 MPa) solo pueden asegurar una resistencia al SSC bajo una presión parcial limitada de H₂S (por ejemplo, 0,1 bar o menor). Se piensa que, en el futuro, el entorno de corrosión se hará cada vez más hostil debido a la mayor profundidad del pozo petrolero, por lo que deben desarrollarse productos tubulares de campos petroleros con mayor resistencia y mayor resistencia a la corrosión.

25 El SSC es una clase de fragilización por hidrógeno en la que el hidrógeno generado en la superficie del material de acero en un entorno de corrosión se difunde en el acero y, como resultado, el material de acero se rompe por el efecto sinérgico con el esfuerzo aplicado al material de acero. En el material de acero que tiene alta susceptibilidad al SSC, las grietas se generan fácilmente por un bajo esfuerzo de carga en comparación con el límite de deformación del material de acero.

30 Hasta el momento, se han realizado muchos estudios sobre la relación entre la microestructura del metal y la resistencia al SSC del acero de baja aleación. En general, se dice que, para mejorar la resistencia al SSC, es más efectivo convertir la microestructura del metal en una estructura martensítica templada, y es deseable convertir la microestructura del metal en una estructura de grano fino.

35 Por ejemplo, el documento de patente 1 propone un método que refina los granos de cristal aplicando medios de calentamiento rápido tales como calentamiento por inducción cuando el acero se calienta. Además, el documento de patente 2 propone un método que refina los granos de cristal templando el acero dos veces. Además, por ejemplo, el documento de patente 3 propone un método que mejora el desempeño del acero al volver la estructura del material de acero bainítica. Todos los aceros objetivo en muchas de las técnicas convencionales descritas anteriormente tienen cada uno una microestructura de metal que consiste principalmente en martensita, ferrita o bainita templada.

40 La martensita o ferrita templada, que es la estructura principal del acero de baja aleación descrito anteriormente, es de un sistema cúbico centrado en el cuerpo (en lo sucesivo, denominado como un "BCC"). La estructura BCC tiene inherentemente alta susceptibilidad de fragilización por hidrógeno. Por lo tanto, para el acero cuya estructura principal es martensita o ferrita templada, es muy difícil prevenir completamente el SSC. En particular, como se describió anteriormente, la susceptibilidad al SSC se hace mayor con el aumento en la resistencia. Por lo tanto, se dice que para obtener un material de acero de alta resistencia excelente en resistencia al SSC es un problema más difícil de resolver para el acero de baja aleación.

45 Por el contrario, si se usa una aleación altamente resistente a la corrosión, como el acero inoxidable o una aleación con alto contenido de Ni, que tiene una estructura austenítica de un sistema cúbico centrado en la cara (en adelante, denominado "FCC"), que inherentemente tiene una baja susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, se puede prevenir el SSC. Sin embargo, el acero austenítico generalmente tiene una resistencia baja ya que se trata con una solución sólida. Además, para obtener una estructura austenítica estable, por lo general, se debe agregar una gran cantidad de un elemento componente costoso, como el Ni, de modo que el costo de producción del material de acero aumenta notablemente.

55 El manganeso se conoce como un elemento estabilizador de austenita. Por lo tanto, se ha considerado el uso de acero austenítico que contiene mucho Mn como material para productos tubulares de campos petroleros en lugar del costoso Ni. El documento de patente 4 describe un acero que contiene C: 1,2% o menos, Mn: 5 a 45%, y similares y se refuerza

5 por deformación plástica. Además, el documento de patente 5 describe una técnica en la que se usa un acero que contiene C: 0,3 a 1,6%, Mn: 4 a 35%, Cr: 0,5 a 20%, V: 0,2 a 4%, Nb: 0,2 a 4%, y similares, y el acero se refuerza precipitando carburos en el proceso de enfriamiento después del tratamiento con solución sólida. Además, el documento de patente 6 describe una técnica en la que un acero que contiene C: 0,10 a 1,2%, Mn: 5,0 a 45,0%, V: 0,5 a 2,0%, y similares se somete a un tratamiento de envejecimiento después del tratamiento con solución sólida, y el acero se refuerza precipitando carburos en V.

Lista de documentos del estado de la técnica

Documento de patente

Documento de patente 1: JP61-9519A
 10 Documento de patente 2: JP59-232220A
 Documento de patente 3: JP63-93822A
 Documento de patente 4: JP10-121202A
 Documento de patente 5: JP60-39150A
 Documento de patente 6: JP9-249940A
 15 Documento de patente 7: JPS51-92718A
 Documento de patente 8: JPS55-104428A

Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

20 Dado que el acero austenítico generalmente tiene una resistencia baja, en el documento de patente 4, se obtiene un límite de deformación un poco mayor que 100 kgf/mm² al realizar una deformación plástica con una relación de deformación del 40%. Sin embargo, el resultado del estudio realizado por los presentes inventores reveló que, en el acero del documento de patente 4, la martensita α' se forma por la transformación inducida por la tensión debido al aumento en el grado de deformación plástica, y la resistencia al SSC a veces se deteriora. Además, habrá un problema de falta de capacidad de un laminador con el aumento en el grado de deformación plástica, por lo que queda espacio para mejorar.

25 Por el contrario, los documentos de patente 5 y 6 pretenden reforzar un acero mediante una precipitación de carburos. El reforzamiento de la precipitación por envejecimiento elimina la necesidad de aumentar el desempeño de los equipos de laminación en frío. Por lo tanto, los aceros austeníticos, en los cuales se puede mantener una estructura estable de austenita incluso después del reforzamiento de la precipitación por el envejecimiento, pueden ser prometedores en vista de la resistencia al SSC.

30 El documento de patente 7 describe un método de fabricación de una placa de acero austenítico con alto contenido de manganeso y alto punto de fluencia que comprende realizar de 3 a 10% de laminado en frío a un acero austenítico con alto contenido de manganeso que consiste en C: 0,7-1,2%, Mn: 11,0 a 16%, V: 0,3 a 1,0%, y el resto Fe y una pequeña cantidad de impurezas, después del tratamiento térmico de la solución, y posteriormente realizar el tratamiento de envejecimiento por calentamiento y enfriamiento rápido de 750-900°C.

35 El documento de patente 8 describe un acero no magnético de austenita con alto contenido de C, alto contenido de Mn, en el que: se añade V a razón de 0,30-0,60% o 0,69-1,00% al acero no magnético de austenita con alto contenido de C y alto contenido de Mn que contiene C: 0,70-1,20%, Mn: 11,0-16,0%. En el momento de laminar en caliente este material de acero en una barra de acero, el estiramiento de la pasada final se realiza en un 10-40%. Además, si la cantidad de adición de V es de 0,30-0,60%, la temperatura de laminado de la pasada final se realiza a 800-950°C y si la cantidad de adición de V es de 0,60-1,00%, la temperatura de laminado de la pasada final se hace de 800-1.050°C. De esta manera, se suprime la liberación de la tensión de trabajo durante la laminación en caliente y los carburos de V se depositan finamente durante el enfriamiento después de la laminación, por lo que se produce el acero no magnético de límite de deformación mediante el doble refuerzo del reforzamiento de trabajo y el reforzamiento de la precipitación.

40 La evaluación de la resistencia al SSC del material de acero para un pozo petrolero se realiza con relativa frecuencia con una prueba de carga constante (por ejemplo, NACE TM0177-2005 Método A). Sin embargo, en los últimos años, se han enfatizado las evaluaciones con base en la prueba de DCB (por ejemplo, NACE TM0177-2005 Método D).

45 En particular, cuando un acero austenítico se somete a transformación en una estructura BCC tal como una martensita α' por transformación inducida por tensión, se produce un marcado deterioro de la resistencia al SSC. En un acero austenítico, la transformación inducida por tensión puede ocurrir posiblemente en una zona de concentración de

tensión cerca de un extremo frontal de la grieta. También desde este punto de vista, la evaluación de la resistencia al SSC por la prueba de DCB, que utiliza una muestra de prueba en la que se incluye por adelantado una parte del defecto, es particularmente importante para los aceros austeníticos.

5 En los documentos de patente 5 y 6, la evaluación de la resistencia al SSC mediante la prueba de DCB no se ha realizado, y existe preocupación por la resistencia al SSC en una zona de concentración de tensión, tal como la proximidad de un extremo frontal de la grieta.

10 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de acero de alta resistencia reforzado por precipitación para un pozo petrolero que exhibe una excelente resistencia al SSC (el valor calculado de K_{iSSC} es grande) en la prueba de DCB, tiene un límite de deformación de 95 ksi (654 MPa) o mayor, y tiene una resistencia general a la corrosión tanto como la de los aceros de baja aleación.

Medios para resolver los problemas.

15 Los presentes inventores realizaron una evaluación de resistencia al SSC usando la prueba de DCB, y realizaron estudios de un método para obtener un material de acero para el cual se superaron los problemas con la técnica anterior, y que tiene una excelente resistencia al SSC en la prueba de DCB y un alto límite de deformación. Como resultado, los presentes inventores obtuvieron los siguientes hallazgos.

(A) Para mejorar la resistencia al SSC en la prueba de DCB, se requiere que el material de acero contenga una gran cantidad de C y Mn, que son elementos estabilizadores de la fase de austenita, más específicamente, que contenga 0,7% o más de C y 16,0% o más de Mn.

20 (B) Para reforzar por precipitación un material de acero, es efectivo utilizar carburos de V. Por este motivo, se requiere que el material de acero contenga más del 0,5% de V.

(C) Por el contrario, un V consume un C disuelto, lo que hace que una austenita sea inestable. Además, para estabilizar una austenita, se desea evitar la coexistencia con un exceso de Cr. Por esta razón, se requiere que la cantidad de C efectiva expresada por $C - 0,18V - 0,06 Cr$ sea de 0,6% o más.

25 La presente invención se ha realizado sobre la base de los hallazgos descritos anteriormente, e incluye el material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo y productos tubulares de campos petroleros descritos a continuación.

(1) Un material de acero de alta resistencia para un pozo petrolero que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, de

C: 0,70 a 1,8%,

Si: 0,05 a 1,00%,

30 Mn: 16,0 a 25,0%,

Al: 0,003 a 0,06%,

P: 0,03% o menos,

S: 0,03% o menos,

N: 0,10% o menos,

35 V: más de 0,5% y 2,0% o menos,

Cr: 0 a 2,0%,

Mo: 0 a 3,0%,

Cu: 0 a 1,5%,

Ni: 0 a 1,5%,

40 Nb: 0 a 0,5%,

Ta: 0 a 0,5%,

Ti: 0 a 0,5%,

Zr: 0 a 0,5%,

Ca: 0 a 0,005%,

Mg: 0 a 0,005%,

B: 0 a 0,015%,

el resto: Fe e impurezas,

satisfaciendo la siguiente fórmula (i),

- 5 en la que la microestructura de metal consiste esencialmente de una sola fase de austenita, con menos de 0,1%, por fracción total de volumen de martensita α' y ferrita, y 10% o menos por fracción de volumen de martensita ϵ de una estructura de HCP permitida,

carburos de V que tienen diámetros equivalentes a un círculo de 5 a 100 nm que existen con una densidad numérica de 20 piezas/ μm^2 o superior, y

- 10 el límite de deformación es de 654 MPa o superior;

$$0,6 \leq C - 0,18 V - 0,06 Cr < 1,44 \quad \dots(i)$$

en la que, el símbolo de un elemento en la fórmula representa el contenido (% en masa) del elemento contenido en el material de acero, y se hace cero en el caso de que el elemento no esté contenido.

(2) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con (1),

- 15 en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,

uno o dos elementos seleccionados de

Cr: 0,1 a 2,0% y

Mo: 0,1 a 3,0%.

(3) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con (1) o (2),

- 20 en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,

uno o dos elementos seleccionados de

Cu: 0,1 a 1,5% y

Ni: 0,1 a 1,5%.

(4) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de (1) a (3),

- 25 en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,

uno o más elementos seleccionados de

Nb: 0,005 a 0,5%,

Ta: 0,005 a 0,5%,

Ti: 0,005 a 0,5% y

- 30 Zr: 0,005 a 0,5%.

(5) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de (1) a (4),

en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,

uno o dos elementos seleccionados de

Ca: 0,0003 a 0,005% y

- 35 Mg: 0,0003 a 0,005%.

(6) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de (1) a (5),

en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,

B: 0,0001 a 0,015%.

(7) El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de (1) a (6), en el que el límite de deformación es de 758 MPa o superior.

(8) Productos tubulares de campo petrolero, que se componen de material de acero de alta resistencia para pozos petroleros de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (7).

5 Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, un material de acero está compuesto esencialmente por una estructura de austenita y, por lo tanto, tiene una excelente resistencia al SSC en la prueba de DCB, y tiene un alto límite de deformación de 654 MPa o mediante la utilización del reforzamiento de la precipitación. Por lo tanto, el material de acero de alta resistencia para pozos petroleros de acuerdo con la presente invención se puede usar adecuadamente para productos tubulares de campos petroleros en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre las temperaturas de calentamiento para el tratamiento de envejecimiento y los límites de deformación.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre los límites de deformación y los valores de K_{ISSC} calculados por la prueba de DCB.

Modo para llevar a cabo la invención

Los componentes de la presente invención se describen a continuación en forma detallada.

1. Composición química

Las razones para restringir los elementos son las que se describen a continuación. En la siguiente explicación, el símbolo "%" para el contenido de cada elemento significa "% en masa".

C: 0,70 a 1,8%

El carbono (C) tiene un efecto de estabilización de la fase de austenita a bajo costo, incluso si se reduce el contenido de Mn o Ni, y también puede mejorar la propiedad de endurecimiento y de alargamiento uniforme de trabajo mediante la promoción de la deformación plástica mediante emparejamiento por lo que C es un elemento muy importante en la presente invención. El acero de la presente invención está destinado a ser reforzado realizando un tratamiento térmico de envejecimiento y precipitando carburos. Dado que C se consume para formar carburos con el tiempo, es necesario ajustar el contenido de C considerando la cantidad de C consumida como carburos. Por lo tanto, tiene que tener un 0,70% o más de C. Por otro lado, si el contenido de C es demasiado alto, la cementita precipita y, por lo tanto, no solo disminuye la resistencia del borde del grano y aumenta la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión, sino que también se reduce considerablemente el punto de fusión del material y se deteriora la capacidad de ser trabajado en caliente. Por lo tanto, el contenido de C se fija en 1,8% o menos. Con el fin de obtener el material de acero de alta resistencia para el pozo petrolero excelente en equilibrio de resistencia y alargamiento, el contenido de C es preferiblemente mayor que 0,80%, aún más preferiblemente 0,85% o más. Además, el contenido de C es preferiblemente de 1,6% o menos, más preferiblemente de 1,3% o menos.

Si: 0,05 a 1,00%

El silicio (Si) es un elemento necesario para la desoxidación del acero. Si el contenido de Si es inferior al 0,05%, la desoxidación es insuficiente y quedan muchas inclusiones no metálicas, y por lo tanto, no se puede lograr la resistencia deseada al SSC. Por otro lado, si el contenido de Si es más del 1,00%, la resistencia del límite de grano se debilita y la resistencia al SSC disminuye. Por lo tanto, el contenido de Si se fija en 0,05 a 1,00%. El contenido de Si es preferiblemente de 0,10% o más, más preferiblemente de 0,20% o más. Además, el contenido de Si es preferiblemente de 0,80% o menos, más preferiblemente de 0,60% o menos.

Mn: 16,0 a 25,0%

El manganeso (Mn) es un elemento capaz de estabilizar la fase de austenita a un bajo costo. Para ejercer el efecto en la presente invención, debe contener un 16,0% o más de Mn. Por otro lado, el Mn se disuelve preferentemente en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno, y los productos de corrosión estables no se forman en la superficie del material. Como resultado, la resistencia general a la corrosión se deteriora con el aumento del contenido de Mn. Si contiene más del 25,0% de Mn, la tasa de corrosión es más alta que la tasa de corrosión estándar de los productos tubulares baja aleación de campos petroleros. Por lo tanto, el contenido de Mn se debe establecer en 25,0% o menos. El contenido de Mn es preferiblemente de 22,5% o menos.

En la presente invención, la "tasa de corrosión estándar de los productos tubulares de baja aleación de campos petroleros" significa una tasa de corrosión convertida a partir de la pérdida de corrosión en el momento en que un

acero se sumerge en la solución A (5% de NaCl + solución acuosa de CH₃COOH al 0,5%, saturada con H₂S a un bar especificada en NACE TM0177-2005 durante 336 h, de 1,5 g/(m²* h).

Al: 0,003 a 0,06%

5 El aluminio (Al) es un elemento necesario para la desoxidación del acero y, por lo tanto, debe contener un 0,003% o más de Al. Sin embargo, si el contenido de Al es superior al 0,06%, es probable que los óxidos se mezclen como inclusiones, y los óxidos pueden ejercer una influencia adversa sobre la tenacidad y la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de Al se fija en 0,003 a 0,06%. El contenido de Al es preferiblemente de 0,008% o más, más preferiblemente de 0,012% o más. Además, el contenido de Al es preferiblemente de 0,05% o menos, más preferiblemente de 0,04% o menos. En la presente invención, Al significa Al soluble en ácido (Al sol).

10 P: 0,03% o menos

15 El fósforo (P) es un elemento que existe inevitablemente en el acero como impureza. Sin embargo, si el contenido de P es más del 0,03%, P se segrega en los límites del grano y deteriora la resistencia al SSC. Por lo tanto, el contenido de P se debe establecer en 0,03% o menos. El contenido de P es deseablemente tan bajo como sea posible, siendo preferiblemente de un 0,02% o menos, más preferiblemente de un 0,012% o menos. Sin embargo, una disminución excesiva en el contenido de P conduce a un aumento en el costo de producción del material de acero. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de P es preferiblemente de 0,001%, más preferiblemente de 0,005%.

S: 0,03% o menos

20 El azufre (S) existe inevitablemente en el acero como una impureza tal como el P. Si el contenido de S es superior al 0,03%, S se segrega en los límites de los granos y forma inclusiones a base de sulfuro y, por lo tanto, deteriora la resistencia al SSC. Por lo tanto, el contenido de S se debe establecer en 0,03% o menos. El contenido de S es deseablemente tan bajo como sea posible, siendo preferiblemente de 0,015% o menos, aún más preferiblemente 0,01% o menos. Sin embargo, una disminución excesiva en el contenido de S conduce a un aumento en el costo de producción del material de acero. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de S es preferiblemente del 0,001%, más preferiblemente del 0,002%.

25 N: 0,10% o menos

30 El nitrógeno (N) generalmente se maneja como un elemento de impureza en los materiales de hierro y acero, y se disminuye por desnitrificación. Dado que N es un elemento para estabilizar la fase de austenita, puede estar contenida una gran cantidad de N para estabilizar la austenita. Sin embargo, dado que la presente invención tiene la intención de estabilizar la austenita por medio de C y Mn, el N no necesita estar contenido de manera positiva. Además, si hay un contenido de N en exceso, la resistencia a altas temperaturas aumenta, la tensión de trabajo a altas temperaturas aumenta y la capacidad de ser trabajado en caliente se deteriora. Por lo tanto, el contenido de N se debe establecer en 0,10% o menos. El contenido de N es preferiblemente de 0,07% o menos, más preferiblemente de 0,04% o menos. Desde el punto de vista del costo de refinación, la desnitrificación no necesita realizarse innecesariamente, por lo que el límite inferior del contenido de N es preferiblemente de 0,0015%.

35 V: más de 0,5% y 2,0% o menos

40 El vanadio (V) es un elemento que refuerza el material de acero realizando un tratamiento térmico a una temperatura y un tiempo adecuados y, por lo tanto, precipitando carburos finos (V₄C₃) en el acero, y por lo tanto debe contener más del 0,5% de V. Sin embargo, si V está contenido en exceso, se satura el efecto y se consume una gran cantidad de C, que estabiliza una fase de austenita. Por lo tanto, el contenido de V se fija en más de 0,5% y 2,0% o menos. Con el fin de asegurar una resistencia suficiente, el contenido de V es preferiblemente del 0,6% o más, más preferiblemente del 0,7% o más. Además, el contenido de V es preferiblemente de 1,8% o menos, más preferiblemente de 1,6% o menos.

Cr: 0 a 2,0%

45 El cromo (Cr) puede estar contenido según sea necesario porque es un elemento para mejorar la resistencia general a la corrosión. Sin embargo, si el Cr está contenido en exceso, la resistencia al SSC se deteriora. Además, la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión (resistencia a SCC) se puede deteriorar, y la estabilidad de la austenita se puede alterar al consumir C en un metal base para formar carburos durante un tratamiento térmico de envejecimiento. Por lo tanto, el contenido de C se fija en 2,0% o menos. Además, cuando el contenido de Cr es alto, es necesario ajustar la temperatura del tratamiento térmico de una solución sólida a una temperatura más alta, lo que conlleva una desventaja económica. Por lo tanto, el contenido de Cr es preferiblemente de 0,8% o menos, más preferiblemente de 0,4% o menos. En el caso en el que se desee lograr el efecto descrito anteriormente, el contenido de Cr se fija preferiblemente en 0,1% o más, más preferiblemente se fija en 0,2% o más, y aún más preferiblemente se fija en 0,5% o más.

50

Mo: 0 a 3,0%

El molibdeno (Mo) puede estar contenido según sea necesario porque es un elemento para estabilizar los productos de corrosión en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno y para mejorar la resistencia general a la corrosión. Sin embargo, si el contenido de Mo es más del 3,0%, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC se pueden deteriorar. Además, dado que Mo es un elemento muy costoso, el contenido de Mo se fija en 3,0% o menos. En el caso en el que se desee lograr el efecto descrito anteriormente, el contenido de Mo se fija preferiblemente en 0,1% o más, más preferiblemente se fija en 0,2% o más, y aún más preferiblemente se fija en 0,5% o más.

Cu: 0 a 1,5%

El cobre (Cu) puede estar contenido según sea necesario, si es en una cantidad pequeña, porque es un elemento capaz de estabilizar la fase de austenita. Sin embargo, en el caso de que se considere la influencia sobre la resistencia a la corrosión, el Cu es un elemento que promueve la corrosión local y es probable que forme una zona de concentración de tensión en la superficie del material de acero. Por lo tanto, si el Cu está contenido en exceso, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC pueden deteriorarse. Por esta razón, el contenido de Cu se fija en 1,5% o menos. El contenido de Cu es preferiblemente de 1,0% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de estabilizar la austenita, el contenido de Cu se fija preferiblemente en 0,1% o más, más preferiblemente se fija en 0,2% o más.

Ni: 0 a 1,5%

El níquel (Ni) puede estar contenido según sea necesario, si es en una cantidad pequeña, porque es un elemento capaz de estabilizar la fase de austenita como es el caso del Cu. Sin embargo, en el caso de que se considere la influencia sobre la resistencia a la corrosión, el Ni es un elemento que promueve la corrosión local y es probable que forme una zona de concentración de tensión en la superficie del material de acero. Por lo tanto, si el contenido de Ni está en exceso, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC se pueden deteriorar. Por esta razón, el contenido de Ni se fija en 1,5% o menos. El contenido de Ni es preferiblemente del 1,0% o menos. En el caso en que se desee lograr el efecto de estabilizar la austenita, el contenido de Ni se fija preferiblemente en 0,1% o más, más preferiblemente se fija en 0,2% o más.

Nb: 0 a 0,5%

Ta: 0 a 0,5%

Ti: 0 a 0,5%

Zr: 0 a 0,5%

El niobio (Nb), el tantalio (Ta), el titanio (Ti) y el circonio (Zr) pueden estar contenidos según sea necesario porque estos son elementos que contribuyen a la resistencia del acero al combinarse con C o N para formar microcarburos o carbonitruros. Sin embargo, el efecto del reforzamiento formando carburos o carbonitruros de estos elementos es limitado en comparación con los de V. Además, si estos elementos están contenidos en exceso, el efecto se satura y puede causar un deterioro de la tenacidad y la desestabilización de la austenita. Por lo tanto, el contenido de cada elemento es 0,5% o menos y preferiblemente 0,35% o menos. Para obtener el efecto, el contenido de uno o más elementos seleccionados de estos elementos es preferiblemente de 0,005% o más, más preferiblemente de 0,05% o más.

Ca: 0 a 0,005%

Mg: 0 a 0,005%

El calcio (Ca) y el magnesio (Mg) pueden estar contenidos según sea necesario porque estos son elementos que tienen efectos para mejorar la tenacidad y la resistencia a la corrosión al controlar la forma de las inclusiones, y mejorar aún más las propiedades de fundición al suprimir la obstrucción de la boquilla durante la fundición. Sin embargo, si estos elementos están contenidos en exceso, el efecto se satura y es probable que las inclusiones se agrupen para deteriorar la tenacidad y la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de cada elemento es 0,005% o menos. El contenido de cada elemento es preferiblemente de 0,003% o menos. Cuando tanto el Ca como el Mg están contenidos, el contenido total de estos elementos es preferible de 0,005% o menos. Para obtener el efecto, el contenido de uno o dos elementos de estos elementos es preferiblemente de 0,0003% o más, más preferiblemente de 0,0005% o más.

B: 0 a 0,015%

El boro (B) puede estar contenido según sea necesario porque este es un elemento que tiene efectos para refinar los precipitados y el tamaño de grano de la austenita. Sin embargo, si B está contenido en exceso, se pueden formar compuestos de bajo punto de fusión que deterioran la capacidad de ser trabajados en caliente. Especialmente, si el contenido de B es más del 0,015%, la capacidad de ser trabajados en caliente puede deteriorarse notablemente. Por lo tanto, el contenido de B es 0,015% o menos. Para obtener el efecto, el contenido de B es preferiblemente de 0,0001%

o más.

El material de acero de alta resistencia para el pozo petrolero de la presente invención tiene la composición química que consiste en los elementos que varían de C a B, siendo el resto Fe e impurezas.

5 El término "impurezas" significa componentes que se mezclan debido a diversos factores en el proceso de producción que incluyen materias primas como el mineral y la chatarra cuando el acero se produce sobre una base industrial, componentes que se permiten en el intervalo en el que los componentes no ejercen una influencia adversa sobre la presente invención.

$$0,6 \leq C - 0,18 V - 0,06 Cr < 1,44 \quad \dots(i)$$

10 donde los símbolos de los elementos en la fórmula representan cada uno el contenido de cada elemento (% en masa) contenido en el material de acero y cada uno se hace cero en el caso de que el elemento no esté contenido.

15 En la presente invención, aunque el contenido de C se regula dentro del intervalo descrito anteriormente para estabilizar una fase de austenita, ya que un material de acero se refuerza precipitando carburos o carbonitruros de V, existe el riesgo de que parte de C se consuma, se disminuye la estabilidad de la austenita. La mayor cantidad de C se consume cuando todo el V se precipita como carburos. Además, C también se consume por la precipitación de carburos de Cr en el caso de que esté contenido el Cr.

20 Suponiendo que los carburos de V son todos V_4C_3 y los carburos de Cr son todos $Cr_{23}C_6$, una cantidad efectiva de C que contribuye a la estabilización de la austenita se expresa mediante $C - 0,18 V - 0,06 Cr$ como se muestra en la fórmula (i), y es necesario ajustar los contenidos de C, V y Cr de modo que la cantidad efectiva de C sea de 0,6 o más para lograr la estabilización de la austenita. Por otro lado, una cantidad efectiva de C de 1,44 o más plantea problemas de falta de homogeneidad de una microestructura y el deterioro de la capacidad de trabajo en caliente con la formación de cementita, y es necesario ajustar los contenidos de C, V y Cr de tal manera que la cantidad efectiva de C sea menor que 1,44. La cantidad efectiva de C es preferiblemente de 0,65 o más, más preferiblemente de 0,7 o más. Además, la cantidad efectiva de C es preferiblemente de 1,4 o menos, más preferiblemente de 1,3 o menos, aún más preferiblemente de 1,15% o menos.

$$25 \quad Mn \geq 3 C + 10,6 \quad \dots(ii)$$

donde los símbolos de los elementos en la fórmula representan cada uno el contenido de cada elemento (% en masa) contenido en el material de acero.

30 Como se describió anteriormente, la presente invención pretende reforzar el acero realizando un tratamiento de envejecimiento y precipitando los carburos. Sin embargo, si la transformación en perlita se produce durante un tratamiento de envejecimiento, la resistencia a la corrosión puede disminuir notablemente. Mn y C son elementos que tienen un efecto en la temperatura para formar perlita, y en el caso de que la fórmula (ii) en la relación de ambos elementos no se cumpla, existe el riesgo de que ocurra la transformación en perlita dependiendo de la condición del tratamiento de envejecimiento. Por lo tanto, es deseable satisfacer la fórmula (ii).

2. Microestructura del metal

35 Como se describió anteriormente, si la martensita α' y la ferrita que tienen una estructura BCC se entremezclan en la microestructura del metal, la resistencia al SSC se deteriora. Por lo tanto, en la presente invención, la microestructura de metal consiste esencialmente en una sola fase de austenita.

40 En la presente invención, como una estructura que consiste esencialmente en una sola fase de austenita, se permite la mezcla de martensita α' y ferrita de menos de 0,1%, en una fracción de volumen total, además de una estructura de FCC que sirve como matriz de acero. Y también se permite la mezcla de martensita ϵ de una estructura de HCP. La fracción de volumen de martensita ϵ es del 10% o menos, más preferiblemente del 2% o menos.

45 Como la martensita α' y la ferrita existen en la microestructura de metal como cristales finos, es difícil medir su fracción de volumen por medio de difracción de rayos X, observación microscópica o similares. Por lo tanto, en la presente invención, la fracción de volumen total de la estructura que tiene una estructura BCC se mide utilizando un medidor de ferrita.

50 Como se describió anteriormente, los materiales de acero de una sola fase de austenita generalmente tienen bajas resistencias. Por esta razón, en la presente invención, un material de acero se refuerza, en particular, por la precipitación de carburos de V. Los carburos de V se precipitan dentro del material de acero y hacen que una dislocación sea difícil de mover, lo que contribuye al reforzamiento. Si los carburos de V tienen diámetros equivalentes a un círculo de menos de 5 nm, no sirven como obstrucciones para el movimiento de una dislocación. Por otra parte, si los carburos de V se vuelven gruesos para tener un tamaño de 100 nm en términos del diámetro equivalente a un círculo, el número de carburos de V disminuye extremadamente, y por lo tanto los carburos de V no contribuyen al reforzamiento. Por lo tanto, los tamaños de carburos adecuados para someter un material de acero al reforzamiento por precipitación son de 5 a 100 nm.

Para obtener un límite de deformación de 654 MPa o superior de manera estable, se requiere que existan carburos de V que tengan diámetros equivalentes a un círculo de 5 a 100 nm, en una microestructura de acero, con una densidad numérica de 20 piezas/ μm^2 o superior. El método para medir la densidad numérica de carburos de V no está sujeto a ninguna restricción especial, pero, por ejemplo, la medición se puede realizar mediante el siguiente método. Se prepara una película delgada con un espesor de 100 nm a partir del interior de un material de acero (parte central del espesor de la pared), se observa la película delgada utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y se cuenta el número de carburos de V que tienen el diámetro equivalente a un círculo de 5 a 100 nm, incluidos en un campo visual de 1 μm cuadrado. Es deseable que la medición de la densidad numérica se realice en una pluralidad de campos visuales, y se calcule su valor promedio. Si se desea alcanzar un límite de deformación de 689 MPa o superior, es deseable que existan carburos de V con diámetros equivalentes a un círculo de 5 a 100 nm a una densidad numérica de 50 unidades/ μm^2 o superior.

3. Propiedades mecánicas

A un nivel de resistencia inferior a 654 MPa, incluso los aceros de baja aleación típicos pueden garantizar suficiente resistencia al SSC. Sin embargo, como se describió anteriormente, dado que la resistencia al SSC disminuye drásticamente con el aumento de la resistencia de un acero, la combinación de una alta resistencia y una excelente resistencia al SSC es difícil de lograr con un acero de baja aleación. Por lo tanto, en la presente invención, el límite de elasticidad se limita a 654 MPa o superior. El material de acero según la presente invención puede lograr la combinación de un alto límite de deformación de 654 MPa o superior y una excelente resistencia al SSC en la prueba de DCB. Para mejorar la ventaja descrita anteriormente, el límite de deformación del material de acero de alta resistencia para el pozo petrolero de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 689 MPa o más, más preferiblemente, de 758 MPa o más.

En la presente invención, tener una excelente resistencia al SSC en la prueba de DCB significa que un valor de K_{ISSC} calculado en la prueba de DCB especificada en NACE TM0177-2005 es de 35 MPa/ $\text{m}^{0.5}$ o más.

4. Método de producción

El método para producir el material de acero de acuerdo con la presente invención no está sujeto a ninguna restricción especial en la medida en que la resistencia descrita anteriormente puede ser dada por el método. Por ejemplo, se puede emplear el método descrito a continuación.

Fusión y colada

Con respecto a la fusión y fundición, se puede emplear un método llevado a cabo en el método para producir materiales generales de acero austenítico, y se puede usar la colada en lingotes o la colada continua. En el caso de que se produzcan tubos de acero sin costura, un acero puede moldearse en forma de lingote redondo para la fabricación de tubos mediante colada continua redonda.

Trabajos en caliente (forja, punzonado, laminado)

Después de la colada, se realiza un trabajo en caliente, como la forja, el punzonado y el laminado. En la producción de tubos de acero estirados, en el caso de que se forme un lingote circular mediante la ronda de colada continua, no son necesarios los procesos de forja, desbastado y similares para formar el lingote circular. En el caso de que el material de acero sea un tubo de acero estirado, después del proceso de punzonado, el laminado se realiza utilizando un laminador de mandril o un laminador cerrado sobre mandril. Además, en el caso de que el material de acero sea un material de placa, el proceso es tal que, después de que una losa se haya laminado en bruto, se realiza el laminado de acabado. Las condiciones deseables del forjado en caliente, tal como el punzonado y el laminado, se describen a continuación.

El calentamiento del lingote se puede realizar hasta un grado tal que el punzonado en caliente se pueda realizar en un laminador de punzonado; sin embargo, el intervalo de temperatura deseable es de 1.000 a 1.250°C. El punzonado y laminado usando un laminador tal como un laminador de mandril o un laminador cerrado sobre mandril tampoco están sujetos a ninguna restricción especial. Sin embargo, desde el punto de vista de la capacidad de ser trabajado en caliente, específicamente, para prevenir defectos en la superficie, es deseable ajustar la temperatura de acabado a 900°C o más. El límite superior de la temperatura de acabado tampoco está sujeto a ninguna restricción especial; sin embargo, la temperatura de acabado es preferiblemente de 1.100°C o inferior.

En el caso de que se produzca una placa de acero, la temperatura de calentamiento de una placa o similar es suficiente para estar en un intervalo de temperatura en el que se pueda realizar un laminado en caliente, por ejemplo, en el intervalo de temperatura de 1.000 a 1.250°C. El programa de la pasada de laminación en caliente es opcional. Sin embargo, teniendo en cuenta la capacidad de trabajo en caliente para reducir la aparición de defectos en la superficie, grietas en los bordes y similares del producto, es conveniente establecer la temperatura de acabado a 900°C o más. La temperatura de acabado es preferiblemente de 1.100°C o inferior como en el caso de tubos de acero estirados.

Tratamiento térmico de solución sólida

El material de acero que se ha trabajado en caliente se calienta a una temperatura suficiente para que los carburos y similares se disuelvan por completo, y luego se enfría rápidamente. En este caso, el material de acero se enfría rápidamente después de mantenerse en el intervalo de temperatura de 1.000 a 1.200°C durante 10 minutos o más. Si la temperatura del tratamiento térmico de la solución sólida es inferior a 1.000°C, los carburos de V no se pueden disolver completamente, por lo que en algunos casos es difícil obtener un límite de deformación de 654 MPa o más debido al insuficiente reforzamiento de la precipitación. Por otro lado, si la temperatura del tratamiento térmico de la solución sólida es superior a 1.200°C, en algunos casos, se precipita una fase heterogénea de ferrita y similares, en donde el SSC tiende a generarse. Además, si el tiempo de mantenimiento es más corto que 10 min, el efecto del tratamiento de solubilización es insuficiente, por lo que en algunos casos, no se puede alcanzar la alta resistencia deseada, es decir, el límite de deformación de 654 MPa o superior.

El límite superior del tiempo de retención depende del tamaño y la forma del material de acero, y no se puede determinar incondicionalmente. De todos modos, es necesario el tiempo para remojar todo el material de acero. Desde el punto de vista de reducir el costo de producción, un tiempo demasiado largo no es deseable, y normalmente es apropiado fijar el tiempo en el lapso de 1 h. Además, para evitar que los carburos, otros compuestos intermetálicos, y similares precipiten durante el enfriamiento, el material de acero se enfría deseablemente a una velocidad de enfriamiento mayor que la velocidad de enfriamiento del aceite.

El valor límite inferior descrito anteriormente del tiempo de retención es el tiempo de retención en el caso en que el material de acero se recalienta al intervalo de temperatura de 1.000 a 1.200°C después de que el material de acero que se ha trabajado en caliente se haya enfriado una vez hasta una temperatura inferior a 1.000°C. Sin embargo, en el caso de que la temperatura de acabado del forjado en caliente (temperatura de acabado) esté en el intervalo de 1.000 a 1.200°C, si se realiza un calentamiento adicional a esa temperatura durante 5 min o más, se puede lograr el mismo efecto que el de tratamiento térmico de la solución sólida realizado en las condiciones descritas anteriormente, de modo que se pueda realizar un enfriamiento rápido tal como es sin recalentamiento. Por lo tanto, el valor límite inferior del tiempo de retención en la presente invención incluye el caso en el que la temperatura de acabado del forjado en caliente (temperatura de acabado) se realiza en el intervalo de 1.000 a 1.200°C, y el calentamiento adicional se realiza a esa temperatura durante 5 min o más largo.

Tratamiento de endurecimiento por edad

El material de acero que ha sido tratado en solución sólida se somete a un tratamiento de envejecimiento para mejorar la resistencia del acero precipitando finamente los carburos en V. El efecto del tratamiento de envejecimiento (endurecimiento por envejecimiento) depende de la temperatura de calentamiento y del tiempo de mantenimiento a la temperatura de calentamiento. Básicamente, cuanto más alta es la temperatura de calentamiento, más corto es el tiempo de mantenimiento requerido. Y por lo tanto, el tratamiento de calentamiento a baja temperatura requiere un tiempo de mantenimiento prolongado. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento y el tiempo de mantenimiento se pueden ajustar de manera apropiada para obtener la resistencia deseada. Como condición de tratamiento de calentamiento, es preferible mantener el acero en el intervalo de temperatura de 600 a 800°C durante 30 minutos o más.

Si la temperatura de calentamiento para el tratamiento de envejecimiento es inferior a 600°C, la precipitación de los carburos de V se vuelve insuficiente, lo que dificulta asegurar el límite de deformación de 654 MPa o más. Por otro lado, si la temperatura de calentamiento es superior a 800°C, los carburos de V se disuelven fácilmente y no pueden precipitarse. Por lo tanto, el límite de deformación descrito anteriormente no se puede alcanzar.

Además, si el tiempo de mantenimiento para el tratamiento de envejecimiento es más corto que 30 minutos, la precipitación de los carburos de V se vuelve insuficiente, lo que dificulta asegurar el límite de desempeño descrito anteriormente. El límite superior del tiempo de retención no está limitado, pero es apropiado que sea de 7 horas o menos. Se desperdicia energía para mantener el calor después de que se satura el efecto del endurecimiento por precipitación. El material de acero que ha sido tratado por envejecimiento puede dejarse enfriar.

A continuación, la presente invención se explica más específicamente con referencia a ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

Se fundieron veintidós tipos de aceros de A a N y de AA a AH que tenían las composiciones químicas dadas en la Tabla 1 en un horno de vacío de 50 kg para producir lingotes. Cada uno de los lingotes se calentó a 1.180°C durante 3 h, y luego se forjó y cortó mediante corte de descarga eléctrica. Posteriormente, el lingote cortado se empapó adicionalmente a 1.150°C durante 1 h, y se laminó en caliente en un material de placa que tenía un espesor de 20 mm. Además, el material de la placa se sometió a un tratamiento térmico de solución sólida (enfriamiento con agua después del tratamiento térmico) a 1.100°C durante 1 h. Posteriormente, el tratamiento de endurecimiento por envejecimiento se realizó en las condiciones que se muestran en la Tabla 2 para obtener un material de prueba.

Para los aceros A a C, se prepararon varias muestras y se sometieron a un tratamiento de envejecimiento en las

diferentes condiciones de temperatura de 600 a 850°C, aparte del tratamiento en la condición mostrada en la Tabla 2, para investigar la relación entre la temperatura de calentamiento para el tratamiento de envejecimiento y el límite de deformación. El tiempo de mantenimiento para el tratamiento de envejecimiento fue de 3 h para el acero A, 10 h para el acero B y 20 h para el acero C, independientemente de la temperatura de calentamiento.

- 5 Los aceros AI y AJ que tienen las composiciones químicas dadas en la Tabla 1 eran aceros de baja aleación convencionales, que se prepararon para comparación. Dos tipos de aceros se fundieron en un horno de vacío de 50 kg para producir lingotes. Cada uno de los lingotes se calentó a 1.180°C durante 3 h, y luego se forjó y cortó mediante corte de descarga eléctrica. Posteriormente, el lingote cortado se empapó adicionalmente a 1.150°C durante 1 h, y se laminó en caliente en un material de placa que tenía un espesor de 20 mm. Además, el material de la placa se sometió a un tratamiento de templado en el que el material de la placa se mantuvo a 950°C durante 15 minutos y luego se enfrió rápidamente. Posteriormente, el material de la placa se sometió a un tratamiento de templado en el que el material de la placa se mantuvo a 705°C para obtener un material de prueba.
- 10

Tabla 1

Tabla 1

Acero		Composición química (en % en masa, el resto: Fe e impurezas)																		
C	Si	Mn	Al	P	S	N	V	Cr	Mo	Cu	Ni	Nb	Ta	Ti	Zr	Ca	Mg	B	C-0.18V-0.06Cr	3C+10.6
A	1.41	0.29	16.13	0.018	0.012	0.004	0.021	1.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.09	14.83
B	1.02	0.31	17.95	0.033	0.011	0.004	0.018	1.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.84	13.66
C	0.75	0.33	20.08	0.029	0.014	0.005	0.016	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.65	12.85
D	0.91	0.16	18.11	0.019	0.011	0.005	0.015	0.79	0.98	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	0.71	13.33
E	0.89	0.13	17.86	0.025	0.011	0.006	0.013	0.81	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	0.74	13.27
F	0.93	0.14	17.98	0.020	0.009	0.006	0.022	0.81	-	0.44	0.48	-	-	-	-	0.003	-	-	0.78	13.39
G	1.22	0.24	22.07	0.013	0.010	0.004	0.014	1.19	-	-	-	0.29	-	0.19	-	-	-	-	1.01	14.26
H	1.17	0.25	21.98	0.018	0.010	0.007	0.016	1.20	-	-	-	-	0.27	-	-	-	0.002	-	0.95	14.11
I	1.18	0.22	21.84	0.017	0.012	0.006	0.019	1.23	-	-	-	-	-	-	0.21	-	0.002	-	0.96	14.14
J	1.01	0.40	14.10	0.031	0.011	0.008	0.064	1.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.82	13.63
K	0.97	0.39	13.86	0.025	0.010	0.007	0.040	1.02	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.76	13.51
L	1.03	0.37	13.77	0.033	0.011	0.008	0.023	0.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.85	13.69
M	1.26	0.51	18.10	0.022	0.013	0.006	0.021	1.92	-	0.89	-	-	-	-	-	-	-	-	0.91	14.38
N	1.25	0.50	17.92	0.021	0.014	0.006	0.015	1.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	14.35
AA	0.59 *	0.25	18.02	0.019	0.011	0.006	0.033	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.49 *	12.37
AB	0.75	0.24	13.14	0.022	0.012	0.005	0.029	1.88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.41 *	12.85
AC	0.91	0.27	8.09 *	0.021	0.012	0.005	0.031	0.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.76	13.33
AD	0.88	0.34	28.10 *	0.018	0.013	0.006	0.011	0.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.74	13.24
AE	0.76	0.33	14.02	0.026	0.012	0.004	0.012	0.40 *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.69	12.88
AF	0.74	0.33	13.88	0.025	0.014	0.006	0.011	0.71	4.18 *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36 *	12.82
AG	0.77	0.35	14.08	0.021	0.012	0.007	0.013	0.79	-	3.95 *	-	-	-	-	-	-	-	-	0.63	12.91
AH	1.02	0.35	15.89	0.018	0.013	0.004	0.014	0.77	-	-	1.95 *	-	-	-	-	-	-	-	0.88	13.66
AI	0.29 *	0.31	0.51 *	0.033	0.010	0.001	0.005	0.11 *	0.72	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	0.21 *	11.47
AJ	0.31 *	0.30	0.48 *	0.026	0.010	0.001	0.004	0.12 *	0.99	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	0.22 *	11.53

* indica que las condiciones no satisfacen aquellas definidas por la presente invención

Tabla 2

Tabla 2

Prueba No.	Acero	Condición de tratamiento de envejecimiento		La densidad numérica de carburos de V (piezas/ μm^2)	Límite de deformación (MPa)	K_{ISSC} (MPa·m ^{0.5})	Tasa de corrosión (g/m ² /h)	Resistencia al SCC	
		Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de espera (h)						
1	A	700	3	>50	910	47.2	1.1	o	Ejemplo de la invención
2	B	650	10	>50	833	39.1	1.2	o	
3	C	650	20	>50	708	36.9	1.4	o	
4	D	650	10	>50	791	36.8	1.4	o	
5	E	650	10	>50	809	37.1	1.3	o	
6	F	650	10	>50	798	36.6	1.4	o	
7	G	700	3	>50	832	46.2	1.2	o	
8	H	700	3	>50	821	44.1	1.2	o	
9	I	700	3	>50	824	40.8	1.1	o	
10	J	650	10	>50	849	37.8	1.3	o	
11	K	650	10	>50	833	36.4	1.4	o	
12	L	650	10	>50	838	38.1	1.3	o	
13	M	800	1	40	664	39.1	1.1	o	
14	N	800	20	7 *	610 *	38.2	1.1	o	Ejemplo comparativo
15	AA *	650	10	>50	667	33.3	1.3	o	
16	AB *	700	3	>50	810	33.9	1.2	o	
17	AC *	650	10	>50	788	32.8	1.1	o	
18	AD *	650	10	>50	769	36.3	1.6	o	
19	AE *	650	10	15 *	647 *	35.7	1.2	o	
20	AF *	650	10	>50	782	34.8	1.2	x	
21	AG *	650	10	>50	825	36.8	1.1	x	
22	AH *	650	10	>50	842	37.3	1.1	x	
23	AI *	-	-	- *	745	30.3	0.9	o	
24	AJ *	-	-	- *	733	29.6	0.8	o	

* indica que las condiciones no satisfacen aquellas definidas por la presente invención.

Los materiales de prueba de los números 10 a 12 son ejemplos de referencia.

5 En los materiales de prueba obtenidos de los números 1 a 22, excluyendo los aceros de baja aleación, en primer lugar, la relación de volumen total de ferrita y martensita α' se midió utilizando un medidor de ferrita (modelo número: FE8e3) fabricado por Helmut Fischer, pero no pudo detectarse en todas las muestras de prueba. Los materiales de prueba también se analizaron mediante difracción de rayos X para medir martensita α' y martensita ϵ . Sin embargo, en todos los especímenes de prueba, no se pudo detectar la existencia de estos tipos de martensita.

10 Además, se preparó una película delgada con un espesor de 100 nm a partir del material de prueba, la película delgada se observó usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y se contabilizaron el número de carburos de V que tienen un diámetro equivalente a un círculo de 5 a 100 nm, incluidos en un campo visual de 1 μm cuadrado.

15 Además, de cada uno de los aceros, se tomaron muestras de un espécimen de ensayo de tracción de barra redonda que tiene una parte paralela que mide 6 mm de diámetro exterior y 40 mm de longitud. Se llevó a cabo una prueba de tensión a temperatura normal (25°C), por lo que se determinó el límite de deformación YS (límite de deformación del 0,2%) (MPa).

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre las temperaturas de calentamiento para el tratamiento de envejecimiento y los límites de deformación con respecto a los aceros A a C. Como se puede ver en la Figura 1,

5 existen temperaturas de calentamiento óptimas correspondientes a las composiciones de los aceros y los tiempos de espera en el tratamiento del envejecimiento. El acero A tiene un alto contenido de V de 1,41% y, por lo tanto, se pueden asegurar altos límites de deformación dentro del intervalo de temperatura de 600 a 800°C, incluso proporcionando un tratamiento de envejecimiento en un corto tiempo de 3 h. Por el contrario, el acero C tiene un contenido de V relativamente bajo de 0,75%, pero se puede observar que, una condición de baja temperatura, que es de 650°C o menos, permite asegurar un límite de deformación de 654 MPa o más proporcionando tratamiento de envejecimiento en un largo tiempo de 20 h.

Posteriormente, utilizando los materiales de prueba, se examinaron la resistencia al SSC en la prueba de DCB, la resistencia al SSC en la prueba de carga constante, la resistencia al SCC y la velocidad de corrosión.

10 En primer lugar, para evaluar la resistencia al SSC, se realizó la prueba de DCB especificada en NACE TM0177-2005. El grosor de una cuña fue de 3,1 mm, la cuña se insertó en una muestra de prueba antes de sumergirla en una solución A especificada en el estándar de prueba (5% de NaCl + de solución acuosa de CH₃COOH al 0,5%, H₂S saturado a 1 bar), a 24°C durante 336 h, y posteriormente, se calculó el valor de K_{ISSC} basándose en el esfuerzo de liberación de la cuña y la longitud de una grieta.

15 La resistencia al SSC en la prueba de carga constante se evaluó como se describe a continuación. Se tomaron muestras de un espécimen de prueba liso con forma de placa, y se aplicó una tensión correspondiente al 90% del límite de deformación a una superficie de la muestra de prueba mediante el método de doblado de cuatro puntos. Posteriormente, la muestra de prueba se sumergió en una solución de prueba, es decir, la misma solución A que la descrita anteriormente, y se mantuvo a 24°C durante 336 h. Posteriormente, se juzgó si se produjo o no la ruptura.
20 Como resultado, no se produce ninguna ruptura en todos los materiales de prueba.

Con respecto a la resistencia al SCC, también se tomaron muestras de un espécimen de prueba lisa en forma de placa, y se aplicó una tensión correspondiente al 90% del límite de deformación a una superficie de prueba mediante un método de doblado de cuatro puntos. Posteriormente, la muestra de prueba se sumergió en una solución de prueba, es decir, la misma solución A que se describió anteriormente, y se mantuvo en un entorno de prueba de 60°C durante
25 336 h. Posteriormente, se juzgó si se produjo o no la ruptura. Como resultado, se evaluó un material de acero que no se rompió, de modo que la resistencia al SCC es buena (denominada como "o" en la Tabla 2), y se evaluó un material de acero roto, de manera que la resistencia al SCC es pobre (denominada "x" en la Tabla 2). Esta solución de prueba es un ambiente de prueba menos propenso a producir SSC porque la temperatura de la misma es de 60°C y, por lo tanto, la concentración saturada de H₂S en la solución disminuye en comparación con la temperatura normal. Con respecto a la muestra de ensayo en la que se produjo el agrietamiento en este ensayo, se evaluó si este agrietamiento es SCC o SSC observando el modo de propagación del agrietamiento bajo un microscopio óptico. Con respecto a la muestra de esta prueba, se confirmó que, para todas las muestras de prueba en las que se produjo el agrietamiento en el entorno de prueba descrito anteriormente, se había producido SCC.
30

La razón por la que se evaluó la resistencia al SCC es como se describe a continuación. Como un tipo de grietas ambientales de los productos tubulares de campos petroleros que se producen en el pozo petrolero, inherentemente, se debe prestar atención al SCC (agrietamiento por corrosión por tensión). El SCC es un fenómeno en el que las grietas se propagan por la corrosión local, y es causado por la fractura parcial de la película de protección en la superficie del material, la segregación del elemento de aleación en el límite de grano y similares. Convencionalmente, los productos tubulares de campo petrolero de acero de baja aleación que tienen una microestructura martensítica templada apenas se han estudiado desde el punto de vista de la resistencia al SCC debido a que la corrosión de esos avances en su totalidad, y la adición excesiva de elementos de aleación que produce la segregación del límite de grano conduce al deterioro en la resistencia al SSC. Además, no se han obtenido resultados suficientes con respecto a la susceptibilidad al SCC de un equivalente de acero o similar al material de acero de la presente invención, que tiene un sistema de componentes muy diferente al del acero de baja aleación, y tiene una estructura austenítica. Por lo tanto, se debe aclarar una influencia del componente en la susceptibilidad de SCC y similares.
35
40
45

Además, para evaluar la resistencia general a la corrosión, la tasa de corrosión se determinó mediante el método que se describe a continuación. El material de prueba descrito anteriormente se sumergió en la solución A a una temperatura normal durante 336 h, se determinó la pérdida de corrosión y la pérdida de corrosión se convirtió en la tasa de corrosión promedio. En la presente invención, se evaluó el material de prueba que mostró una tasa de corrosión de 1,5 g/(m²·h) o menor de modo que la resistencia general a la corrosión es buena.
50

Estos resultados se presentan colectivamente en la Tabla 2. A partir de la Tabla 2, se puede ver que para las Pruebas Nos. 1 a 9, 13, que son ejemplos de realizaciones de la presente invención, un límite de deformación de 654 MPa o superior y se puede proporcionar el valor de K_{ISSC} calculado en la prueba de DCB de 35 MPa/m^{0.5} o más. Además, la resistencia al SCC es excelente, y la tasa de corrosión se puede mantener en 1,5 g/(m²·h), que es el valor objetivo, o menor.
55

Por otro lado, para la Prueba No. 14, que es un ejemplo comparativo, la precipitación de carburos de V fue insuficiente y la densidad numérica fue de 7 piezas/μm², que fue más baja que el límite inferior definido en el presente invención debido a que la condición del tratamiento de envejecimiento era inapropiada, específicamente, la temperatura de calentamiento era demasiado alta y el tiempo de mantenimiento era demasiado largo, aunque la composición química

satisfacía la definición de la presente invención. En consecuencia, el límite de deformación fue de 610 MPa y no se pudo alcanzar el objetivo.

5 También, para las Pruebas Nos. 15 a 17 en los que la cantidad efectiva de C o el contenido de Mn fue menor que los límites inferiores definidos en la presente invención, el resultado del ensayo fue tal que un valor de K_{ISSC} fue menor que $35 \text{ MPa/m}^{0.5}$ y la resistencia al SSC en la prueba de DCB fue pobre. Se presume que el resultado se debió a la formación de martensita α' en la región del extremo frontal de una grieta causada por la disminución de la estabilidad de la austenita debido a la pobreza de la cantidad efectiva de C o el contenido de Mn. Para la Prueba No. 18 en la que el contenido de Mn fue mayor que el límite superior definido, el resultado de la prueba fue tal que, aunque la resistencia al SSC en la prueba de DCB fue buena, la tasa de corrosión fue alta y la resistencia general a la corrosión fue pobre.

10 Además, para la Prueba No. 19 en la que el contenido de V fue menor que el límite inferior definido, el resultado de la prueba fue tal que la precipitación de carburos de V fue insuficiente y la densidad numérica fue de $15 \text{ piezas}/\mu\text{m}^2$, que era inferior al límite inferior definido en la presente invención. En consecuencia, el efecto del reforzamiento de la precipitación fue insuficiente y no se pudo alcanzar la resistencia objetivo. Para la Prueba No. 20 en la que el contenido de Cr era alto y, por lo tanto, la cantidad efectiva de C estaba fuera del intervalo definido, el resultado de la prueba fue tal que el valor de K_{ISSC} fue inferior a $35 \text{ MPa/m}^{0.5}$ y también la resistencia al SCC era pobre. Y, para la Prueba No. 21 en la cual el contenido de Mo estaba fuera del intervalo definido y la Prueba No. 22 en la cual los contenidos de Cu y Ni estaban fuera de los intervalos definidos, los resultados de la prueba fueron tales que la resistencia al SCC fue pobre.

20 La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre los límites de deformación y los valores de K_{ISSC} calculados por la prueba de DCB con respecto a las Pruebas Nos. 1 a 13 y las Pruebas Nos. 23 y 24, que son aceros convencionales de baja aleación. Se puede observar que el material de acero de acuerdo con la presente invención tiene una alta resistencia que es igual o mayor que la del acero de baja aleación convencional, y es extremadamente excelente en resistencia al SSC en la prueba de DCB.

Aplicabilidad industrial

25 De acuerdo con la presente invención, un material de acero está compuesto esencialmente por una estructura de austenita y, por lo tanto, tiene una excelente resistencia al SSC en la prueba de DCB, y tiene un alto desempeño elástico de 654 MPa o superior utilizando un refuerzo por precipitación. Por lo tanto, el material de acero de alta resistencia para pozos petroleros de acuerdo con la presente invención se puede usar adecuadamente para productos tubulares de campos petroleros en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno.

30

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero de alta resistencia para pozos petroleros que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, en
- C: 0,70 a 1,8%,
- 5 Si: 0,05 a 1,00%,
- Mn: 16,0 a 25,0%,
- Al: 0,003 a 0,06%,
- P: 0,03% o menos,
- S: 0,03% o menos,
- 10 N: 0,10% o menos,
- V: más de 0,5% y 2,0% o menos,
- Cr: 0 a 2,0%,
- Mo: 0 a 3,0%,
- Cu: 0 a 1,5%,
- 15 Ni: 0 a 1,5%,
- Nb: 0 a 0,5%,
- Ta: 0 a 0,5%,
- Ti: 0 a 0,5%,
- Zr: 0 a 0,5%,
- 20 Ca: 0 a 0,005%,
- Mg: 0 a 0,005%,
- B: 0 a 0,015%,
- el resto: Fe e impurezas.
- que satisface la siguiente fórmula (i),
- 25 en donde una microestructura de metal consiste en una sola fase de austenita, con menos de 0,1% por fracción de volumen total de martensita α' y ferrita, y 10% o menos por fracción de volumen de martensita ϵ de una estructura de HCP
- siendo permitidos,
- 30 los carburos de V que tienen diámetros equivalentes a un círculo de 5 a 100 nm existen a una densidad numérica de 20 piezas/ μm^2 o superior, y
- un límite de deformación es de 654 MPa o superior;
- $$0,6 \leq C - 0,18 V - 0,06 Cr < 1,44 \quad \dots(i)$$
- donde, el símbolo de un elemento en la fórmula representa el contenido (% en masa) del elemento contenido en el material de acero, y se hace cero en el caso de que el elemento no esté contenido.
- 35 2. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con la reivindicación 1,
- en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,
- uno o dos elementos seleccionados de
- Cr: 0,1 a 2,0% y
- Mo: 0,1 a 3,0%.

3. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa, uno o dos elementos seleccionados de
- Cu: 0,1 a 1,5% y
- 5 Ni: 0,1 a 1,5%.
4. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa, uno o más elementos seleccionados de
- Nb: 0,005 a 0,5%,
- 10 Ta: 0,005 a 0,5%,
- Ti: 0,005 a 0,5% y
- Zr: 0,005 a 0,5%.
5. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,
- 15 uno o dos elementos seleccionados de
- Ca: 0,0003 a 0,005% y
- Mg: 0,0003 a 0,005%.
6. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
- 20 en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa,
- B: 0,0001 a 0,015%.
7. El material de acero de alta resistencia para pozo petrolero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- en el que el límite de deformación es de 758 MPa o superior.
- 25 8. Artículos tubulares para campos petroleros, que se componen del material de acero de alta resistencia para pozos petroleros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

FIGURA 1

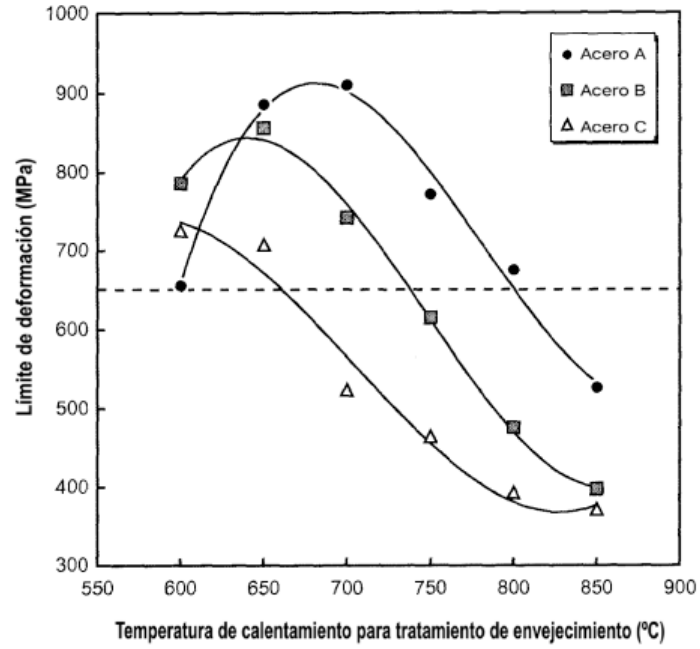


FIGURA 2

