

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 993**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C22C 38/42	(2006.01)	C21D 6/00	(2006.01)
C21D 8/10	(2006.01)	C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)	C22C 38/46	(2006.01)		
C22C 38/58	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)		
C22C 38/08	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)		
C22C 38/12	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)		
C22C 38/14	(2006.01)	E21B 17/00	(2006.01)		
C22C 38/16	(2006.01)	C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/22	(2006.01)	C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/38	(2006.01)	C21D 8/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2014 PCT/JP2014/069580**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15012357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2014 E 14828764 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3026138**

54 Título: **Material de acero de alta resistencia para el uso en pozos de petróleo, y tuberías de pozos de petróleo**

30 Prioridad:

26.07.2013 JP 2013155845

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

13.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOBAYASHI, KENJI y
TOMIO, YUSAKU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 734 993 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 el uso en pozos de petróleo, y tuberías de pozos de petróleo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo y tuberías de pozos de petróleo, y más particularmente, a un material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo excelente en resistencia al agrietamiento bajo tensión en sulfuro, que se usa en entornos de pozos de petróleo y de pozos de gas y entornos similares que contienen sulfuro de hidrógeno (H₂S) y tuberías de pozos de petróleo que usan los mismos.

Antecedentes de la técnica

10 En pozos de petróleo y pozos de gas (de aquí en adelante, colectivamente denominados simplemente "pozos de petróleo") de petróleo en bruto, gas natural y similares que contienen H₂S, el agrietamiento por corrosión bajo tensión en sulfuro (de aquí en adelante, denominado "SSC") de acero en entornos húmedos de sulfuro de hidrógeno plantea un problema y, por lo tanto, se necesitan tuberías de pozos de petróleo con una excelente resistencia al SSC. En los últimos años, se ha avanzado en el endurecimiento de tubos de baja aleación para pozos de petróleo
15 resistentes a la corrosión usados en aplicaciones de entubado.

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 medio de la disolución A de NACE (NACE TM0177-2005) que contiene H₂S a 1 bar, que es la condición de evaluación general, han sido
20 materiales de acero de clase 110 ksi (límite elástico: de 758 a 862 MPa) o inferior. En muchos casos, los materiales de acero de mayor resistencia de 125 ksi (límite elástico: de 862 a 965 MPa) y de la clase 140 ksi (límite elástico: de 965 a 1069 MPa) solo pueden asegurar la resistencia al SSC bajo una presión parcial de H₂S limitada (por ejemplo, 0.1 bar o inferior). Se piensa que, en el futuro, el medio de corrosión será cada vez más hostil debido a la mayor profundidad del pozo de petróleo, por lo que se deben desarrollar tuberías de pozo de petróleo que tengan mayor resistencia y mayor resistencia a la corrosión.

25 El SSC es un tipo de fragilización por hidrógeno en el que el hidrógeno generado en la superficie del material de acero en un medio de corrosión se difunde en el acero y, como resultado, el material de acero se rompe por el efecto sinérgico con la tensión aplicada al material de acero. En el material de acero que tiene una alta susceptibilidad al SSC, las grietas se generan fácilmente por una tensión de baja carga en comparación con la resistencia elástica del material de acero.

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

Por ejemplo, el Documento de Patente 1 propone un método que refina los granos cristalinos mediante la aplicación de medios de calentamiento rápido tales como el calentamiento por inducción cuando se calienta el acero. Además, el Documento de Patente 2 propone un método que refina los granos cristalinos templando el acero dos veces. Además, por ejemplo, el Documento de Patente 3 propone un método que mejora el rendimiento del acero al hacer la estructura del material de acero bainítica. Todos los aceros objetivo en muchas técnicas convencionales descritas anteriormente tienen cada uno una microestructura metálica que consiste principalmente en martensita, ferrita o
40 vainita templadas.

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 (de aquí en adelante, denominado "BCC"). La estructura BCC tiene inherentemente una alta susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Por lo tanto, para el acero cuya estructura principal es la martensita o la ferrita templada, es muy difícil prevenir completamente el SSC. En particular, como se describe anteriormente, la susceptibilidad al SSC se vuelve más alta con el incremento de la resistencia. Por lo tanto, se dice que obtener un material de acero de alta resistencia excelente en resistencia al SSC es el problema más difícil de resolver para el acero de baja aleación.

Por el contrario, si se usa una aleación altamente resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable o una aleación con alto contenido de Ni, que tiene una estructura austenítica de un sistema cúbico centrado en las caras (de aquí 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 baja resistencia ya que se trata por disolución sólida. Además, para obtener una estructura austenítica estable usualmente se debe añadir una gran cantidad de elementos componentes costosos, como el Ni, de modo que el coste de producción del material de acero aumenta notablemente.

55 El manganeso es conocido como un elemento estabilizante de la austenita. Por lo tanto, se ha considerado el uso de acero austenítico que contiene mucho Mn como material para tuberías de pozos de petróleo en lugar del costoso Ni.

El documento de patente 4 describe una técnica en la que se usa un acero que contiene C: de 0.3 a 1.6%, Mn: de 4 a 35%, Cr: de 0.5 a 20%, V: de 0.2 a 4%, Nb: de 0.2 a 4%, y similares, y el acero se endurece precipitando carburos en el procedimiento de enfriamiento después del tratamiento de disolución sólida. Además, el Documento de Patente 5 describe una técnica en la que se somete un acero que contiene C: de 0.10 a 1.2%, Mn: de 5.0 a 45.0%, V: de 0.5 a 2.0%, y similares a tratamiento de envejecimiento después del tratamiento de disolución sólida, y el acero se endurece precipitando carburos de V. Además, el Documento de Patente 6 describe un acero que contiene C: 1.2% o menos, Mn: de 5 a 45%, y similares y se endurece por trabajo en frío.

El documento de patente 7 describe un acero austenítico de manganeso microaleado con nitrógeno, vanadio y titanio usado para fundiciones tales como mantos, cuencos y mordazas fabricados como componentes de desgaste de trituradoras en las industrias de minería y agregados, martillos usados en trituradoras de chatarra, cruces y desvíos usados en cruces de ferrocarriles y cucharones y zapatas de la oruga usados en excavadoras de cuchara de minería. El acero al manganeso austenítico del Documento de Patente 7 incluye, en porcentajes en peso, los siguientes: de alrededor de 11.0% a 24.0% de manganeso, de alrededor de 1.0% a 1.4% de carbono, hasta alrededor de 1% de silicio, hasta alrededor de 1.9% de cromo, hasta alrededor de 0.25% de níquel, hasta alrededor de 1.0% de molibdeno, hasta alrededor de 0.2% de aluminio, hasta alrededor de 0.25% de cobre, fósforo y azufre presentes como impurezas en cantidades de alrededor de 0.07% como máximo y de alrededor de 0.06% como máximo; respectivamente, adiciones microaleantes de titanio en cantidades de alrededor de 0.020-0.070%, opcionalmente, adiciones microaleantes de niobio en cantidades de alrededor de 0.020-0.070%, adiciones de microaleante de vanadio en cantidades de alrededor de 0.020-0.070%, nitrógeno en cantidades de alrededor de 100 a 1000 ppm, y tal que la cantidad total de las adiciones de microaleante de titanio + niobio + vanadio + nitrógeno es no menos de alrededor de 0.05% y no más de alrededor de 0.22%, la proporción de carbono a adiciones de microaleación está en el intervalo de alrededor de 10:1-25:1, y siendo el resto de la aleación esencialmente hierro, estando caracterizada la aleación por una ausencia sustancial de circonio y la presencia de precipitados de carbonitruro de titanio.

El documento de patente 8 trata de un alambre de acero no magnético o barra de acero que contiene, en masa, de 0.40 a 0.8% de C, 0.50% o menos de Si (excluyendo 0%), de 8 a 25% de Mn, 0.03% o menos de P (excluyendo 0%), 0.030% o menos de S (excluyendo 0%), de 0.010 a 0.10% de Al, y de 0.0010 a 0.020% de N, siendo el resto hierro e impurezas inevitables, en el que la cantidad de N en estado de disolución sólida es 0.001% o menos (excluyendo 0%). La estructura del acero es una estructura monofásica de austenita, y el número de granos cristalinos de austenita que tienen un tamaño de grano cristalino de 30 a 80 µm es del 80% o más en relación con todos los granos cristalinos de austenita.

El documento de patente 9 se refiere a láminas de acero para automóviles.

El Documento de Patente 10 proporciona componentes de base ferrosa que contienen alto contenido de manganeso y su uso en aplicaciones de petróleo, gas y/o petroquímicas. Los componentes incluyen de 5 a 40% en peso de manganeso, de 0.01 a 3.0% en peso de carbono y el resto hierro. Los componentes pueden incluir opcionalmente uno o más elementos de aleación elegidos entre cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio, cobre, titanio, vanadio, nitrógeno, boro y combinaciones de los mismos.

Lista de documentos de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de Patente 1: JP61-9519A

Documento de Patente 2: JP59-232220A

Documento de Patente 3: JP63-93822A

Documento de Patente 4: JP60-39150A

Documento de Patente 5: JP9-249940A

Documento de Patente 6: JP10-121202A

Documento de Patente 7: US 2002/048529 A1

Documento de Patente 8: JP 2013 023743 A

Documento de Patente 9: FR 2 881 144 A1

Documento de Patente 10: WO 2012/092122 A1

Descripción de la invención

Problema técnico

5 Dado que el acero austenítico generalmente tiene una baja resistencia, en los Documentos de Patente 4 y 5, el acero se endurece con la precipitación de carburos. Sin embargo, para obtener una alta resistencia, el envejecimiento se debe realizar durante un período de tiempo considerablemente largo, y el largo periodo de envejecimiento no es necesariamente favorable desde el punto de vista de la productividad.

10 En el Documento de Patente 6, se logra un límite elástico un poco mayor de 100 kgf/mm² realizando un trabajo en frío de 40% de relación de trabajo. Sin embargo, el resultado del estudio realizado por los presentes inventores reveló que, en el acero del Documento de Patente 6, se forma martensita α' por la transformación inducida por tensión debido al incremento del grado de trabajo en frío, y la resistencia al SSC a veces se deteriora. Además, para el acero del Documento de Patente 6, la elongación se reduce bruscamente con el incremento del grado de trabajo en frío, y la trabajabilidad disminuye, de modo que queda espacio para la mejora.

15 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de acero de alta resistencia para pozos de petróleo y tuberías de pozo de petróleo usando el mismo que es excelente en resistencia al SSC, tiene una resistencia a la corrosión tan alta como la del acero de baja aleación desde el punto de vista de la corrosión general, y además, tiene una alta eficiencia económica y es capaz de ser producido sin muchos problemas usando la instalación industrial convencional.

Solución al problema

20 Como se describe anteriormente, el SSC es un tipo de fragilización por hidrógeno. Los presentes inventores realizaron estudios, como en la invención del Documento de Patente 6, para formar una fase austenítica usando una cantidad relativamente grande de Mn, y para incrementar la resistencia del acero por medio del trabajo en frío. Sin embargo, como se describe anteriormente, en el Documento de Patente 6, para obtener el límite elástico de la clase 125 ksi, se requiere una relación de trabajo de alrededor del 40%, que está sujeta a la restricción de instalación.

25 Los presentes inventores se centraron en una región que contiene grandes cantidades de elementos estabilizantes de la fase austenita, es decir, una región en la que el equivalente de Ni ($Nieq = Ni + 30C + 0.5Mn$) definido en la presente invención es alto, región que no se ha confirmado convencionalmente, y examinaron el comportamiento práctico de la región. Como resultado, los presentes inventores llegaron a obtener los siguientes hallazgos.

30 (A) Al incrementar principalmente el contenido de C y Mn para $Nieq$ de 27.5 o superior, se puede obtener una alta resistencia incluso en una relación de trabajo relativamente baja, y la relación de estructura de la estructura BCC se puede restringir incluso después de un trabajo pesado, de modo que la resistencia al SSC se puede asegurar.

(B) Al incrementar principalmente el contenido de C y Mn para $Nieq$ de 27.5 o superior, se puede mantener una gran elongación incluso después de un trabajo pesado, y se puede prevenir la aparición de grietas finas en la superficie, de modo que el trabajo en frío se pueda realizar razonablemente incluso en una alta relación de trabajo.

35 (C) Cuando el valor de $Nieq$ se incrementa, si el contenido de Mn es excesivo, la resistencia general a la corrosión se deteriora.

(D) Aunque el Ni contribuye a la estabilización de la austenita, si el Ni está contenido en exceso, la resistencia al SSC se deteriora en un material de alta resistencia.

La presente invención se ha conseguido sobre la base de los resultados descritos anteriormente e implica al material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo y tuberías de pozo de petróleo descritos a continuación.

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

C: de 0.60 a 1.4%,

Si: 0.20 o más y 1.00% o menos,

Mn: de 12 a 25%,

45 Al: de 0.003 a 0.06%,

P: 0.03% o menos,

S: 0.03% o menos,

N: menos de 0.1%,

Cr: 0% o más y menos de 5.0%,

Mo: 0% o más y menos de 3.0%,

Cu: 0% o más y menos de 1.0%,

Ni: 0% o más y menos de 1.0%,

V: de 0 a 0.5%,

5 Nb: de 0 a 0.5%,

Ta: de 0 a 0.5%,

Ti: de 0 a 0.5%,

Zr: de 0 a 0.5%,

Ca: 0% o más y menos de 0.005%,

10 Mg: 0% o más y menos de 0.005%,

B: de 0 a 0.015%,

el resto: Fe e impurezas,

15 en la que N_{ieq} definido por la siguiente Fórmula (i) es 32 o más alto, una microestructura metálica es una estructura que consiste principalmente en una estructura FCC, fracción de volumen total de ferrita y martensita α' : menos de 0.10%, y una fracción de volumen de martensita ϵ : 10% o menos, un límite elástico de 862 MPa o más alto;

$$N_{ieq} = Ni + 30C + 0.5Mn \quad (i)$$

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 de petróleo según (1),

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

uno o dos elementos seleccionados de

Cr: 0.1% o más y menos de 5.0% y

Mo: 0.1% o más y menos de 3.0%.

(3) El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según (1) o (2),

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

uno o dos elementos seleccionados de

Cu: 0.1% o más y menos de 1.0% y

Ni: 0.1% o más y menos de 1.0%.

(4) El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según uno cualquiera de (1) a (3),

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

uno o más elementos seleccionados de

V: de 0.005 a 0.5%,

Nb: de 0.005 a 0.5%,

Ta: de 0.005 a 0.5%,

35 Ti: de 0.005 a 0.5% y

Zr: de 0.005 a 0.5%.

(5) El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según uno 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% o más y menos de 0.005% y

Mg: 0.0003% o más y menos de 0.005%.

(6) El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según uno cualquiera de (1) a (5),

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

B: de 0.0001 a 0.015%.

(7) El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según uno cualquiera de (1) a (6),

en el que el límite elástico es 965 MPa o más alto.

10 (8) Tuberías de pozo de petróleo, que están compuestas de material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según uno cualquiera de (1) a (7).

Efectos ventajosos de la invención.

15 Según la presente invención, un material de acero que tiene una alta resistencia y una excelente resistencia al SSC se puede obtener a un bajo coste usando la instalación industrial convencional. Adicionalmente, debido a que también es excelente en elongación, el material de acero de la presente invención es excelente en trabajabilidad. Por lo tanto, el material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según la presente invención se puede usar apropiadamente para tuberías de pozo de petróleo en medios húmedos de sulfuro de hidrógeno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de trabajo en frío y la elongación.

20 La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de trabajo en frío y la fracción de volumen total de ferrita y martensita α' .

Modo de llevar a cabo la invención.

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

1. Composición química

25 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 quiere decir "% en masa".

C: de 0.60 a 1.40%

30 El carbono (C) tiene el efecto de estabilizar la fase austenítica a un bajo coste, incluso si se reduce el contenido de Mn o Ni, y también puede mejorar la propiedad de endurecimiento por trabajo y la elongación uniforme mediante la promoción de la deformación plástica por maclaje, de modo que el C es un elemento muy importante en la presente invención. Por lo tanto, tiene que estar contenido un 0.60% o más de C. Por otra parte, si el contenido de C es demasiado alto, precipita cementita, y por lo tanto no solo disminuye la resistencia de borde de grano y se incrementa la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión, sino que también se reduce notablemente el punto de fusión del material y se deteriora la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de C se establece en 1.40% o menos. Con el fin de obtener el material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo excelente en equilibrio entre resistencia y elongación, el contenido de C es preferentemente mayor de 0.80%, aún más preferentemente 0.85% o más. Además, el contenido de C es preferentemente de 1.30% o menos, más preferentemente de 1.25% o menos.

Si de 0.20 a 1.00%

40 El silicio (Si) es un elemento necesario para la desoxidación del acero. Si el contenido de Si es inferior al 0.20%, 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 1.0%, la resistencia del borde de grano se debilita y disminuye la resistencia al SSC. Por lo tanto, el contenido de Si se establece en de 0.20 a 1.00%. Además, el contenido de Si es preferentemente de 0.80% o menos, más preferentemente de 0.60% o menos.

Mn: de 12 a 25%

45 El manganeso (Mn) es un elemento capaz de estabilizar la fase austenítica a bajo coste. Para ejercer el efecto en la presente invención, debe contener un 12% o más de Mn. Por otro lado, el Mn se disuelve preferentemente en medios 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% de Mn, la velocidad de corrosión es mayor que la velocidad de corrosión estándar de una tubería de pozo de petróleo de baja aleación. Por lo tanto, el contenido de Mn se debe establecer en 25% o menos.

5 En la presente invención, la "velocidad de corrosión estándar de la tubería de pozo de petróleo de baja aleación" quiere decir una velocidad de corrosión convertida a partir de la pérdida por corrosión en el momento en que un acero se sumerge en la disolución A (5% de NaCl + 0.5% de disolución acuosa de CH₃COOH, H₂S saturado a 1 bar) especificada en NACE TM0177-2005 durante 336 h, que es 1.5 g/(m² h).

Al: de 0.003 a 0.06%

10 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 más del 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 establece en de 0.003 a 0.06%. El contenido de Al es preferentemente de 0.008% o más, más preferentemente de 0.012% o más. Además, el contenido de Al es preferentemente de 0.05% o menos, más preferentemente de 0.04% o menos. En la presente invención, Al quiere decir Al soluble en ácido (disolución de Al).

15 P: 0.03% o menos

20 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%, se segrega P en los bordes de 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 preferentemente del 0.02% o menos, más preferentemente del 0.012% o menos. Sin embargo, una disminución excesiva del contenido de P conduce a un aumento en el coste de producción del material de acero. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de P es preferentemente del 0.001%, más preferentemente del 0.005%.

S: 0.03% o menos

25 El azufre (S) existe inevitablemente en el acero como una impureza como el P. Si el contenido de S es más del 0.03%, se segrega S en los bordes de grano y forma inclusiones a base de sulfuro, y por lo tanto deteriora la resistencia al SSC. Por lo tanto, el contenido de S se tiene que establecer en 0.03% o menos. El contenido de S es deseablemente tan bajo como sea posible, siendo preferentemente 0.015% o menos, adicionalmente preferentemente 0.01% o menos. Sin embargo, una disminución excesiva del contenido de S conduce a una elevación del coste de producción del material de acero. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de S es preferentemente 0.001%, además preferentemente 0.002%.

30 N: menos de 0.10%

35 El nitrógeno (N) se maneja usualmente como un elemento de impureza en materiales de acero y hierro, y se disminuye por desnitrificación. Dado que el N es un elemento para estabilizar la fase austenítica, puede contener una gran cantidad de N para estabilizar la austenita. Sin embargo, dado que la presente invención intenta estabilizar la austenita por medio de C y Mn, no necesita contener N positivamente. Además, si contiene nitrógeno en exceso, se eleva la resistencia a alta temperatura, se incrementa la tensión de trabajo a altas temperaturas, y se deteriora la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de N se tiene que establecer en menos de 0.10%. Desde el punto de vista del coste de refinado, la desnitrificación no se necesita llevar a cabo innecesariamente, de modo que el límite inferior del contenido de N es preferentemente 0.0015%.

40 Cr: 0% o más y menos de 5.0%

45 Puede contener cromo (Cr) según sea necesario porque es un elemento para mejorar la resistencia general a la corrosión. Sin embargo, si el contenido de Cr es 5.0% o más, el Cr se segrega en los bordes de grano, y por ello la resistencia al SSC se deteriora. Además, la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión (resistencia al SCC) se puede deteriorar. Por lo tanto, el contenido de Cr, si está contenido, se establece en menos de 5.0%. El contenido de Cr es preferentemente menos de 4.5%, además preferentemente menos de 3.5%. En el caso en el que se desea conseguir el efecto anteriormente descrito, el contenido de Cr se establece preferentemente en 0.1% o más, además preferentemente se establece en 0.2% o más, y aún más preferentemente se establece en 0.5% o más.

Mo: 0% o más y menos de 5.0%

50 Puede contener molibdeno (Mo) según sea necesario porque es un elemento para estabilizar los productos de corrosión en medios húmedos de sulfuro de hidrógeno y para mejorar la resistencia general a la corrosión. Sin embargo, si el contenido de Mo es del 3% o más, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC se pueden deteriorar. Además, dado que el Mo es un elemento muy costoso, el contenido de Mo, si está contenido, se establece en menos del 3.0%. En el caso en el que se desee lograr el efecto descrito anteriormente, el contenido de Mo se establece preferentemente en 0.1% o más, más preferentemente se establece en 0.2% o más, y aún más

preferentemente se establece en 0.5% o más.

Cu: 0% o más y menos de 1.0%

5 Puede contener cobre (Cu) según sea necesario, si está en una pequeña cantidad, porque es un elemento capaz de estabilizar la fase austenítica. 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 se pueden deteriorar. Por esta razón, el contenido de Cu, si está contenido, se establece en menos del 1.0%. En el caso de que se desee lograr el efecto de estabilizar la austenita, el contenido de Cu se establece preferentemente en 0.1% o más, más preferentemente se establece en 0.2% o más.

10 Ni: 0% o más y menos de 1.0%

15 Puede contener níquel (Ni) según sea necesario, si está en una cantidad pequeña, porque es un elemento capaz de estabilizar la fase austenítica 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 es excesivo, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC se pueden deteriorar. Por esta razón, el contenido de Ni, si está contenido, se establece en menos del 1.0%. En el caso en el que se desee lograr el efecto de estabilizar la austenita, el contenido de Ni se establece preferentemente en 0.1% o más, más preferentemente se establece en 0.2% o más.

V: de 0 a 0.5%

20 Nb: de 0 a 0.5%

Ta: de 0 a 0.5%

Ti: de 0 a 0.5%

Zr: de 0 a 0.5%

25 Puede contener vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y circonio (Zr) según sea necesario porque son elementos que contribuyen a la resistencia del acero al combinarse con C o N para formar microcarburos o carbonitruros. El material de acero de la presente invención se pretende que se endurezca mediante trabajo en frío después del tratamiento de disolución sólida. Además, el material de acero de puede endurecer mediante el reforzamiento por precipitación durante el tratamiento térmico de envejecimiento cuando están contenidos los elementos que tienen la capacidad de formar carburos y carbonitruros. Sin embargo, si estos elementos están contenidos en exceso, el efecto está saturado y se puede producir un deterioro de la tenacidad y la desestabilización de la austenita. Por lo tanto, el contenido de cada elemento es de 0.5% o menos. Con el fin de obtener el efecto, el contenido de uno o más elementos seleccionados de estos elementos es preferentemente de 0.005% o más, más preferentemente de 0.1% o más.

30 Ca: 0% o más y menos de 0.005%

35 Mg: 0% o más y menos de 0.005%

40 Puede contener calcio (Ca) y magnesio (Mg) 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 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 está saturado 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 inferior al 0.005%. El contenido de cada elemento es preferentemente 0.003% o menos. Cuando contiene tanto Ca como Mg, el contenido total de estos elementos es preferible menos del 0.005%. Para obtener el efecto, el contenido de uno o dos elementos de estos elementos es preferentemente de 0.0003% o más, más preferentemente de 0.0005% o más.

45 B: de 0 a 0.015%

50 Puede contener boro (B) según sea necesario porque este es un elemento que tiene efectos para refinar los precipitados y el tamaño de grano de austenita. Sin embargo, si contiene B en exceso, se pueden formar compuestos de bajo punto de fusión para deteriorar la trabajabilidad en caliente. Especialmente, si el contenido de B es más del 0.015%, la trabajabilidad en caliente se puede deteriorar notablemente. Por lo tanto, el contenido de B es 0.015% o menos. Para obtener el efecto, el contenido de B es preferentemente de 0.0001% o más.

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

El término "impurezas" quiere decir componentes que están mezclados debido a varios factores en el procedimiento de producción, que incluyen materias primas tales como mineral y chatarra cuando el acero se produce de modo industrial, componentes que se permiten en el intervalo en el que los componentes no ejercen una influencia adversa sobre la presente invención.

5 Nieq: 32 o superior

Nieq quiere decir equivalente de Ni, y se define mediante la siguiente Fórmula (i). En la presente invención, la alta resistencia del material de acero se puede lograr por trabajo en frío. Sin embargo, en el caso de que la fase austenítica no sea estable, se forma martensita α inducida por la tensión y, por ello, la resistencia al SSC se deteriora notablemente. Incluso en el caso de que el material de acero tenga la composición química descrita anteriormente, si ambos contenidos de C y Mn son bajos, la fase austenítica se vuelve inestable. Por lo tanto, para que el material de acero de la presente invención, establezca suficientemente la fase austenítica, la composición química se debe regular de modo que el Nieq representado por la Fórmula (i) sea 32 o superior.

$$\text{Nieq} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0.5\text{Mn} \quad (\text{i})$$

15 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. Microestructura del metal.

Como se describe anteriormente, si la martensita α y la ferrita que tienen una estructura BCC se mezclan en la microestructura del metal, la resistencia al SSC se deteriora. En particular, si la fracción de volumen total de la martensita α y la ferrita es del 0.1% o más, la resistencia al SSC se deteriora notablemente. Considerando este punto, en la presente invención, la microestructura metálica se hace una estructura que consiste principalmente en una estructura FCC, y la fracción de volumen total de la martensita α y la ferrita se define como menos del 0.1%.

En la presente invención, como una estructura que consiste principalmente en una estructura FCC, se permite la mezcla de martensita ϵ de una estructura HCP además de una estructura FCC que sirve como una matriz de acero. La fracción de volumen de martensita ϵ es preferentemente del 10% o menos.

25 Dado que la martensita α y la ferrita existen en la microestructura metálica como cristales finos, es difícil medir su fracción de volumen por medio de difracción de rayos X, observación por microscopio o similares. Por lo tanto, en la presente invención, la fracción de volumen total de la estructura que tiene una estructura BCC se mide usando un medidor de ferrita.

30 Dado que el Nieq definido por la Fórmula (i) se hace 32 o más, el material de acero según la presente invención tiene una microestructura metálica que consiste principalmente en austenita en el estado después del tratamiento térmico de disolución sólida. Para obtener un límite de elasticidad de 862 MPa o superior, el material de acero según la presente invención se endurece mediante trabajo en frío. En el caso de que un acero austenítico se trabaje en frío, una parte de la austenita a veces se transforma por transformación inducida por tensión.

35 El material de acero según la presente invención tiene una posibilidad de ser sometido a una transformación martensítica ϵ mediante transformación inducida por deformación; sin embargo, incluso si se forma martensita α' , la formación se suprime hasta una cantidad muy pequeña. Además, como la martensita ϵ tiene una estructura HCP, incluso si se forma martensita, no se produce la fragilización por hidrógeno y la resistencia al SSC no se ve afectada de manera adversa. Es decir, para el material de acero de la presente invención, incluso si se produce una transformación inducida por deformación, la martensita α' apenas se forma, de modo que es menos probable que se deteriore la resistencia al SSC.

3. Propiedades mecánicas.

45 El material de acero según la presente invención es un material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo que tiene un límite elástico de 862 MPa o superior. Como se describe anteriormente, la resistencia al SSC se deteriora rápidamente con el aumento de la resistencia del acero; sin embargo, en el material de acero según la presente invención, un límite elástico tan alto como 862 MPa y una excelente resistencia al SSC pueden ser compatibles entre sí. Además, cuando el límite elástico es de 965 MPa o superior, el material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según la presente invención consigue además los efectos de los mismos.

50 El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según la presente invención tiene la característica de tener una gran elongación incluso cuando se trabaja en frío a una alta relación de trabajo. El material de acero según la presente invención exhibe una elongación (elongación después de la fractura) de preferentemente 15% o más, más preferentemente de 20% o más.

4. Método de producción

El método para producir el material de acero según 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>

5 Con respecto a la fusión y la colada, se puede emplear un método llevado a cabo en el método para producir materiales de acero austenítico generales, 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 se puede moldear en forma de palanquilla redonda para la fabricación de tubos mediante colada continua redonda.

<Trabajo en caliente (forja, perforación, laminado)>

10 Después de la colada, se realiza un trabajo en caliente como la forja, la perforación y el laminado. En la producción de tubos de acero sin costura, en el caso de que se forme una palanquilla circular mediante la colada continua redonda, no son necesarios los procesos de forja, desbaste y similares para formar la palanquilla circular. En el caso de que el material de acero sea un tubo de acero sin costura, después del proceso de perforación, el laminado se realiza usando un molino de mandril o un molino de tapón. Además, en el caso de que el material de acero sea un material de placa, el proceso es tal que, después de que un plancha se haya laminado en bruto, se realiza el laminado de acabado. Las condiciones deseables del trabajo en caliente, como la perforación y el laminado, se describen a continuación.

20 El calentamiento del tocho se puede realizar hasta un grado tal que la perforación en caliente se pueda realizar en un tren de laminado-perforación; sin embargo, el intervalo de temperatura deseable es de 1000 a 1250°C. La perforación-laminado y el laminado que usa 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 trabajabilidad 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 preferentemente inferior a 1100°C.

25 En el caso de que se produzca una placa de acero, la temperatura de calentamiento de una plancha o similar es suficiente para estar en un intervalo de temperatura en el que se pueda realizar el laminado en caliente, por ejemplo, en el intervalo de temperatura de 1000 a 1250°C. El programa de paso de laminación en caliente es opcional. Sin embargo, teniendo en cuenta la trabajabilidad 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 en 900°C o más. La temperatura de acabado es preferentemente inferior a 1100°C como en el caso de tubos de acero sin costura.

30 <Tratamiento térmico de disolución sólida>

35 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 a continuación se enfría rápidamente. En este caso, es necesario que el material de acero se enfríe rápidamente después de mantenerse en el intervalo de temperatura de 1000 a 1200°C durante 10 minutos o más. Es decir, si la temperatura de calentamiento es inferior a 1000°C, los carburos, especialmente los carburos basados en Cr-Mo en el caso de que estén contenidos Cr y Mo, no se pueden disolver completamente. Por lo tanto, se forma una capa deficiente en Cr y Mo alrededor del carburo basado en Cr-Mo, y se produce el agrietamiento por corrosión bajo tensión causado por la aparición de picaduras, de modo que en algunos casos, la resistencia al SSC deseada no se puede lograr. Por otro lado, si la temperatura de calentamiento es superior a 1200°C, se precipita una fase heterogénea de ferrita y similares, por lo que en algunos casos, la resistencia al SSC deseada no se puede lograr. Además, si el tiempo de mantenimiento es inferior a 10 min, el efecto de formar una disolución sólida es insuficiente y los carburos no se pueden disolver completamente. Por lo tanto, en algunos casos, la resistencia al SSC deseada no se puede lograr por la misma razón que en el caso de que la temperatura de calentamiento sea inferior a 1000°C.

45 El límite superior del tiempo de retención depende del tamaño y forma del material de acero, y no se puede determinar incondicionalmente. De todos modos, el tiempo para remojar todo el material de acero es necesario. Desde el punto de vista de reducir el coste de producción, un tiempo demasiado largo no es deseable, y normalmente es apropiado establecer el tiempo dentro de 1 h. Además, con respecto al enfriamiento, para evitar que los carburos (principalmente, carburos basados en Cr-Mo) durante el enfriamiento, otros compuestos intermetálicos, y similares precipiten, el material de acero se enfría deseablemente a una velocidad de enfriamiento más alta que la velocidad de enfriamiento del petróleo.

55 El valor del límite inferior del tiempo de mantenimiento es el tiempo de mantenimiento en el caso de que el material de acero se recaliente al intervalo de temperatura de 1000 a 1200°C después de que el material de acero que se ha trabajado en caliente se haya enfriado una vez a una temperatura inferior a 1000°C. Sin embargo, en el caso de que la temperatura de acabado de trabajo en caliente (temperatura de acabado) se haga en el intervalo de 1000 a 1200°C, si se realiza un calentamiento suplementario a esa temperatura durante 5 min o más, se puede conseguir el mismo efecto que el del tratamiento térmico de disolución sólida realizado en las condiciones descritas anteriormente, de modo que se puede realizar un enfriamiento rápido tal como es sin recalentamiento. Por lo tanto, el valor del límite inferior del tiempo de retención en la presente invención incluye el caso en el que la temperatura

de acabado del trabajo en caliente (temperatura de acabado) se realiza en el intervalo de 1000 a 1200°C, y el calentamiento adicional se realiza a esa temperatura durante 5 min o más tiempo.

<Tratamiento térmico de envejecimiento>

5 El presente material de acero se endurece básicamente por el trabajo en frío después del calentamiento de disolución sólida. Sin embargo, el tratamiento térmico de envejecimiento se puede realizar antes del procedimiento de trabajo en frío, con el fin de fortalecer la precipitación precipitando principalmente carburos y carbonitruros. En particular, es efectivo en el caso de que estén contenidos uno o más elementos seleccionados de V, Nb, Ta, Ti y Zr. Sin embargo, el excesivo tratamiento térmico de envejecimiento induce la formación de carburos en exceso y reduce la concentración de C en la fase original para conducir a la desestabilización de la austenita. Como condición de calentamiento, es preferible calentar el material de acero desde alrededor de varias decenas de minutos hasta varias horas en el intervalo de temperatura de 600 a 800°C.

<Trabajo en frío>

15 El material de acero que se ha sometido a un tratamiento térmico de disolución sólida o a un tratamiento térmico de envejecimiento adicional se trabaja en frío para obtener el límite elástico objetivo, una resistencia de 862 MPa (125 ksi) o superior. En este caso, es preferible realizar el trabajo en frío con una relación de trabajo (reducción de área) de 20% o más. Para obtener una alta resistencia de 965 MPa o más, es preferible hacer la relación de trabajo del 30% o más alta. Dado que el material de acero según la presente invención mantiene una alta ductilidad, incluso después de ser muy trabajado, incluso si la relación de trabajo se incrementa a 40%, el trabajo en frío se puede realizar sin la aparición de grietas finas y similares en la superficie.

20 El método de trabajo en frío no está sujeto a ninguna restricción especial con tal de que el material de acero se pueda trabajar uniformemente por el método. Sin embargo, en el caso de que el material de acero sea un tubo de acero, es ventajoso en una escala industrial utilizar el llamado banco de estirado en frío usando una boquilla hueca y un tapón, un tren de laminado en frío llamado tren de laminado Pilger en frío, o similares. Además, en el caso de que el material de acero sea un material de placa, es ventajoso en términos industriales usar un tren de laminado que se ha usado para producir la placa ordinaria laminada en frío.

<Recocido>

30 Después del trabajo en frío, se puede realizar el recocido. En particular, el recocido se puede aplicar con el fin de reducir la resistencia cuando se obtiene exceso de resistencia mediante el trabajo en frío, y recuperar la elongación. Como una condición de recocido, es preferible calentar el material de acero entre varios minutos y 1 hora en el intervalo de temperatura de 300 a 500°C.

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

Ejemplo 1

35 Treinta y cinco tipos de aceros de A a V y de AA a AM que tienen las composiciones químicas dadas en la Tabla 1 se fundieron en un horno de vacío de 50 kg para producir lingotes. Cada uno de los lingotes se calentó a 1180°C durante 3 h, y posteriormente se forjó y se cortó mediante corte por descarga eléctrica. Después de eso, el lingote cortado se normalizó adicionalmente a 1150°C durante 1 h, y se laminó en caliente en forma de un material de placa que tenía un grosor de 20 mm. Subsecuentemente, el material de la placa se sometió a un tratamiento térmico de disolución sólida a 1100°C durante 1 h. Finalmente, el material de la placa se laminó en frío hasta un 50% de reducción del grosor ("reducción de grosor" es sustancialmente igual a "reducción de área" en este caso) para obtener un material de ensayo.

[Tabla 1]

Tabla 1

Acero	Composición química (% en masa, resto: Fe e impurezas)																				
	C	Si	Mn	Al	P	S	N	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Nb	Ta	Ti	Zr	Ca	Mg	B	Ni _{eq}	
A	1.21	0.31	20.17	0.020	0.010	0.006	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46.4
B	1.23	0.40	23.92	0.032	0.010	0.004	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48.9
C	0.88	0.22	19.64	0.011	0.014	0.007	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36.2
D	0.80	0.50	22.98	0.012	0.008	0.006	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.5
E	0.62	0.51	24.07	0.012	0.008	0.006	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.6*
F	0.60	0.32	19.97	0.009	0.010	0.006	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.0*
G	1.18	0.41	12.53	0.033	0.009	0.004	0.003	4.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.7
H	1.22	0.41	15.95	0.030	0.010	0.005	0.005	1.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44.6
I	0.81	0.51	15.02	0.011	0.009	0.005	0.003	-	2.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.8*
J	0.77	0.50	19.14	0.011	0.009	0.006	0.003	-	0.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32.7
K	0.99	0.21	15.02	0.010	0.005	0.003	0.050	-	-	0.50	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.7
L	1.00	0.23	15.23	0.052	0.005	0.004	0.004	2.12	1.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.6
M	0.91	0.27	19.79	0.017	0.014	0.005	0.069	0.10	0.05	0.05	0.20	0.19	0.03	-	-	-	-	-	-	-	37.4
N	0.98	0.21	16.24	0.020	0.009	0.004	0.003	-	-	-	-	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	37.5
O	0.99	0.18*	15.90	0.016	0.009	0.004	0.005	-	-	-	-	-	0.48	-	-	-	-	-	-	-	37.7
P	0.96	0.16*	16.13	0.028	0.010	0.005	0.005	-	-	-	-	-	-	0.42	-	-	-	-	-	-	36.9
Q	0.99	0.22	16.05	0.022	0.009	0.004	0.006	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	-	37.7
R	0.95	0.15*	15.88	0.031	0.011	0.004	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	36.4
S	1.17	0.31	19.64	0.032	0.012	0.005	0.003	0.28	0.31	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	44.9
T	1.21	0.33	19.55	0.033	0.011	0.004	0.003	0.51	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	46.1
U	1.17	0.28	19.82	0.026	0.009	0.004	0.004	1.01	0.98	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.001	-	-	45.0
V	1.18	0.27	20.04	0.031	0.010	0.006	0.002	0.48	0.52	0.49	0.48	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	45.9
AA	1.19	0.32	9.98*	0.019	0.008	0.003	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.7
AB	1.01	0.29	10.07*	0.019	0.010	0.003	0.003	4.97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.3
AC	0.49*	0.25	12.13	0.035	0.006	0.003	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.8*
AD	0.51*	0.26	19.85	0.033	0.005	0.005	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.2*
AE	0.78	0.50	11.09*	0.012	0.007	0.006	0.004	-	3.09*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.9
AF	0.70	0.26	12.05	0.034	0.005	0.003	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.0*
AG	0.51*	0.24	27.92*	0.032	0.005	0.003	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.3
AH	1.21	0.42	28.12*	0.036	0.009	0.004	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.4
AI	0.80	0.48	27.19*	0.011	0.008	0.005	0.006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.6
AJ	0.98	0.21	14.92	0.049	0.005	0.004	0.005	5.95*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36.9
AK	1.00	0.21	14.95	0.051	0.006	0.003	0.003	-	5.88*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.5
AL	1.01	0.20	14.89	0.051	0.006	0.003	0.002	-	-	3.07*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.7
AM	1.01	0.23	15.11	0.055	0.005	0.004	0.003	-	-	-	2.99*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.8

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

En el material de ensayo obtenido, primero, se midió la relación de volumen total de ferrita y martensita α' usando un medidor de ferrita (número de modelo: FE8e3) fabricado por Helmut Fischer. En la muestra de ensayo obtenida, la martensita α' y la martensita ϵ se confirmaron por difracción de rayos X. Sin embargo, en todas las muestras de ensayo, la existencia de estos tipos de martensita no se pudo detectar con la difracción de rayos X.

5 Mediante el uso de los materiales de ensayo descritos anteriormente, se examinaron la resistencia al SSC, la resistencia al SCC y las propiedades mecánicas. La resistencia al SSC y la resistencia al SCC se evaluaron usando una muestra de ensayo de tracción de tipo barra redonda (parte paralela: 6.35 mm de diámetro x 25.4 mm de longitud) muestreada de la dirección L (dirección de rodadura) del material de ensayo. La tensión de carga se hizo el 90% del valor medido del límite elástico del metal base. La razón por la cual se evaluó la resistencia al SCC es como se describe a continuación.

10 Como un tipo de grietas ambientales de una tubería de pozo de petróleo que ocurren en el pozo de petróleo, inherentemente, se debe prestar atención al SCC (agrietamiento por corrosión bajo tensión). El SCC es un fenómeno en el que las grietas se propagan por corrosión local, y es causado por la fractura parcial de la película de protección en la superficie del material, la segregación de borde de grano del elemento de aleación y similares. 15 Convencionalmente, el SCC apenas se ha estudiado desde el punto de vista de la resistencia al SCC porque la corrosión avanza totalmente en una tubería de pozo de petróleo de baja aleación que tiene martensita templada, y la adición excesiva del elemento de aleación que provoca la segregación de borde de grano conduce al deterioro de resistencia al SCC. Además, no se han obtenido suficientes resultados con respecto a la susceptibilidad al SCC de un acero equivalente 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 al SCC y similares. 20

La resistencia al SSC se evaluó como se describe a continuación. Se tomaron muestras de una muestra de ensayo lisa en forma de placa y se aplicó una tensión correspondiente al 90% del límite elástico a una superficie de la muestra de ensayo mediante el método de doblado de cuatro puntos. A continuación, la muestra de ensayo se sumergió en una disolución de ensayo, es decir, disolución A (NaCl al 5% + disolución acuosa de CH_3COOH al 0.5%, saturada con H_2S 1 bar) especificada en NACE TM0177-2005, y se mantuvo a 24°C durante 336 h. Subsecuentemente, se juzgó si se produjo o no la ruptura. Como resultado, se evaluó un material de acero no roto, de modo que la resistencia al SSC es buena (denominado "NF" en la Tabla 2), y se evaluó un material de acero roto, de manera que la resistencia al SSC es pobre (denominado "F" en la Tabla 2). 25

30 También con respecto a la resistencia al SCC, se tomaron muestras de una muestra de ensayo lisa en forma de placa, y se aplicó una tensión correspondiente al 90% del límite elástico a una superficie de la muestra de ensayo mediante un método de doblado de cuatro puntos. Posteriormente, la muestra de ensayo se sumergió en una disolución de ensayo, es decir, la misma disolución A que la descrita anteriormente, y se mantuvo en un entorno de ensayo de 60°C durante 336 h. Subsecuentemente, 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 (denominado "NF" en la Tabla 2), y se evaluó un material de acero roto, de manera que la resistencia al SCC es pobre (denominado "F" en la Tabla 2). Esta disolución de ensayo es un medio de ensayo menos propenso a producir SSC porque su temperatura es de 60°C y, por lo tanto, la concentración saturada de H_2S en la disolución disminuye en comparación con la de 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 este ensayo, se confirmó que, para todas las muestras de ensayo en las que se había producido el agrietamiento en el medio de ensayo descrito anteriormente, se había producido SCC. 35 40

Además, para evaluar la resistencia general a la corrosión, la velocidad de corrosión se determinó mediante el método descrito a continuación. El material de ensayo descrito anteriormente se sumergió en la disolución A a una temperatura normal durante 336 h, se determinó la pérdida por corrosión y la pérdida por corrosión se convirtió en la velocidad media de corrosión. 45

Con respecto a las propiedades mecánicas, se midió el límite elástico y la elongación. De cada uno de los aceros, se tomaron muestras de una muestra 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 realizó un ensayo de tensión a temperatura normal (25°C), por lo que se determinó el límite elástico Y_S (límite elástico de 0.2%) (MPa) y la elongación (%). 50

Estos resultados se presentan colectivamente en la Tabla 2. Para los resultados del examen de la relación de volumen total de ferrita y martensita α' , la resistencia al SSC, la resistencia al SCC y la velocidad de corrosión, la Tabla 2 muestra los valores de un material de ensayo que ha sido sometido al 40% de trabajo en frío. Esto se debe a que, dado que estos resultados de medida tienden a deteriorarse con el aumento en el grado de trabajo en frío, la evaluación se realiza en condiciones más severas. 55

Además, con respecto al límite elástico y la elongación, se dan los valores de un material de ensayo que se ha sometido a un 30% de trabajo en frío. Esto se debe a que, si el grado de trabajo en frío es del 30%, se puede proporcionar el límite elástico y la elongación sin muchos problemas usando la instalación de trabajo en frío general, de modo que se puede considerar que los valores obtenidos son realistas.

ES 2 734 993 T3

[Tabla 2]

Ensayo No.	Acero	Fración de volumen de estructura BCC (%)	Resistencia al SSC	Resistencia al SCC	Velocidad de corrosión (g/m ² /h)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)	
1	A	0.00	NF	NF	1.3	1131	26.8	Ejemplo de la invención
2	B	0.00	NF	NF	1.4	1117	30.7	
3	C	0.00	NF	NF	1.3	1037	38.2	
4	D	0.00	NF	NF	1.4	1069	20.5	
5	E *	0.00	NF	NF	1.5	1124	17.3	Ejemplo comparativo
6	F *	0.00	NF	NF	1.3	927	28.8	
7	G	0.06	NF	NF	1.0	1138	19.4	Ejemplo de la invención
8	H	0.02	NF	NF	1.2	1124	21.3	
9	I *	0.05	NF	NF	1.2	1034	15.8	Ejemplo comparativo
10	J	0.01	NF	NF	1.3	1048	18.7	Ejemplo de la invención
11	K	0.00	NF	NF	1.1	993	16.8	
12	L	0.00	NF	NF	1.0	1014	23.4	
13	M	0.00	NF	NF	1.2	1121	25.2	
14	N	0.00	NF	NF	1.1	1180	19.6	Ejemplo comparativo
15	O *	0.00	NF	NF	1.2	1158	18.8	
16	P *	0.00	NF	NF	1.2	1136	17.8	
17	Q	0.00	NF	NF	1.2	1173	24.3	Ejemplo de la invención
18	R *	0.00	NF	NF	1.3	1103	21.8	Ejemplo comparativo
19	S	0.00	NF	NF	1.3	1128	24.6	Ejemplo de la invención
20	T	0.00	NF	NF	1.3	1109	23.2	
21	U	0.00	NF	NF	1.4	1072	18.5	
22	V	0.00	NF	NF	1.4	1090	17.8	
23	AA*	0.19*	F	NF	1.1	1041	5.5	Ejemplo comparativo
24	AB*	0.10*	F	NF	1.1	1089	16.8	
25	AC*	0.41*	F	NF	1.0	889	3.1	
26	AD *	0.22*	F	NF	1.4	917	7.6	
27	AE*	0.17*	F	NF	1.2	1000	5.2	
28	AF*	0.26*	F	NF	1.1	958	4.2	
29	AG*	0.03	NF	NF	1.7	986	29.1	
30	AH*	0.00	NF	NF	1.6	1089	28.8	
31	AI*	0.00	NF	NF	1.7	1041	24.2	
32	AJ*	0.00	NF	F	0.8	1110	20.4	
33	AK*	0.00	F	F	0.9	1055	21.2	
34	AL*	0.00	NF	F	1.2	1069	17.8	
35	AM *	0.00	F	F	0.7	1089	19.2	

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

En la Tabla 2, se puede ver que para los ensayos Nos. 1 a 22 se puede proporcionar un límite elástico de 862 MPa o más por trabajo en frío a una relación de trabajo del 30%, que se puede realizar sin mucho problema usando la instalación industrial convencional. Además, incluso en el caso de que el trabajo pesado se realice en una proporción de trabajo del 40%, que es una condición más severa, la resistencia al SSC y la resistencia al SCC son excelentes, y también la velocidad de corrosión se puede mantener en 1.5 g/(m².h), que es el valor objetivo, o menor.

Por otra parte, para los ensayos Nos. 23 a 27 en los que el contenido de C o Mn era inferior a los límites inferiores definidos en la presente invención, el resultado del ensayo fue tal que la fracción de volumen total de la estructura BCC era del 0.1% o más, y la resistencia al SSC era pobre. Del mismo modo, para el ensayo No. 28, en el que, aunque los contenidos de C y Mn estaban dentro del intervalo definido en la presente invención, el valor de Nieq era menor que el límite inferior definido en la presente invención, el resultado del ensayo fue tal que la resistencia al SSC era pobre.

Además, para los ensayos Nos. 29 a 31 en los que el contenido de Mn era mayor que el límite superior definido en la presente invención, el resultado del ensayo era tal que, aunque la resistencia al SSC era buena, la velocidad de corrosión era alta y la resistencia a la corrosión general era pobre. Además, para el ensayo No. 32 en el que el contenido de Cr estaba fuera del intervalo definido, y el ensayo No. 34 en el que el contenido de Cu estaba fuera del intervalo definido, el resultado del ensayo era tal que la resistencia al SCC era pobre. Para el ensayo No. 33 en el que el contenido de Mo estaba fuera del intervalo definido, y el ensayo No. 35 en el que el contenido de Ni estaba fuera del intervalo definido, el resultado del ensayo era tal que la resistencia al SSC y la resistencia al SCC eran deficientes.

Las Figuras 1 y 2 son gráficos que muestran la elongación y la fracción de volumen total de ferrita y martensita α', respectivamente, en el grado de trabajo en frío de 0 a 50% para acero A que satisface la definición de la presente invención y aceros AA y AD fuera del intervalo definido. Como también se desprende de las Figuras 1 y 2, el material de acero según la presente invención tiene una elongación excelente, y puede mantener baja la fracción volumétrica de la estructura BCC incluso en el caso de trabajo en frío en una alta proporción de trabajo.

Ejemplo 2

Los efectos del tratamiento térmico de envejecimiento después del tratamiento de disolución sólida y antes del trabajo en frío, y el recocido después del trabajo en frío, respectivamente, se investigaron usando aceros C, F y M después del laminado en caliente que se prepararon en el EJEMPLO 1. La condición del tratamiento térmico de disolución sólida es la misma que en el EJEMPLO 1. Adicionalmente, el tratamiento térmico de envejecimiento se realiza en condiciones de 600°C y 30 min, y el recocido se realiza en condiciones de 500°C y 30 min. Para los ensayos Nos. 36 a 38, los aceros C, F y M fueron sometidos a un tratamiento térmico de envejecimiento antes del trabajo en frío. Por otra parte, para los ensayos Nos. 39 a 41, de manera similar los aceros C, F y M se sometieron al recocido después del trabajo en frío. Los métodos para el trabajo en frío y el ensayo de evaluación fueron los mismos que en el EJEMPLO 1. La Tabla 3 muestra estos resultados.

[Tabla 3]

Ensayo No.	Acero	Fracción de volumen de estructura BCC (%)	Resistencia al SSC	Resistencia al SCC	Velocidad de corrosión (g/m ² /h)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)	
36	C	0.00	NF	NF	1.3	1025	34.6	Ejemplo de la invención
37	F *	0.00	NF	NF	1.4	935	24.4	Ejemplo comparativo
38	M	0.00	NF	NF	1.2	1195	21.4	Ejemplo de la invención
39	C	0.00	NF	NF	1.2	988	37.8	
40	F *	0.00	NF	NF	1.4	905	30.1	Comparativo
41	M	0.00	NF	NF	1.3	1023	29.4	Ejemplo de la invención

La Tabla 3 ilustra que es efectivo contener V y Nb porque para el ensayo No. 38 se logra una mayor límite elástico al realizar un tratamiento térmico de envejecimiento antes del trabajo en frío en comparación con el del ensayo No. 13

5 para el que se usa el acero M. En contraste, para los ensayos Nos. 36 y 37 que usaban los aceros C y F que no contenían V ni Nb, los límites elásticos no se mejoran en comparación con los de los ensayos Núm. 3 y 6 para los que se usan los mismos aceros. Además, para los ensayos Nos. 39, 40 y 41, el recocido se realiza después del trabajo en frío, lo que da como resultado una disminución de los límites elásticos de aproximadamente 20 a 100 MPa y un aumento de la elongación de hasta el 4%.

Aplicabilidad industrial

10 Según la presente invención, un material de acero que tiene una alta resistencia y excelente resistencia al SSC se puede obtener a un bajo coste usando la instalación industrial convencional. Adicionalmente, debido a que también es excelente en elongación, el material de acero de la presente invención es excelente en trabajabilidad. Por lo tanto, el material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según la presente invención se puede usar apropiadamente para tuberías de pozo de petróleo en medios húmedos de sulfuro de hidrógeno.

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo que tiene una composición química que consiste, en porcentaje en masa, en

- 5 C: de 0.60% a 1.4%,
Si: 0.20% o más y 1.00% o menos,
Mn: de 12 a 25%,
Al: de 0.003 a 0.06%,
P: 0.03% o menos,
10 S: 0.03% o menos,
N: menos de 0.1%,
Cr: 0% o más y menos de 5.0%,
Mo: 0% o más y menos de 3.0%,
Cu: 0% o más y menos de 1.0%,
15 Ni: 0% o más y menos de 1.0%,
V: de 0 a 0.5%,
Nb: de 0 a 0.5%,
Ta: de 0 a 0.5%,
Ti: de 0 a 0.5%,
20 Zr: de 0 a 0.5%,
Ca: 0% o más y menos de 0.005%,
Mg: 0% o más y menos de 0.005%,
B: de 0 a 0.015%,
el resto: Fe e impurezas.

- 25 en el que $Nieq$ definido por la siguiente fórmula (i) es 32 o más alto,
una microestructura metálica es una estructura que consiste principalmente en una estructura FCC,
una fracción de volumen total de ferrita y martensita α' : menos del 0.10%, y
una fracción en volumen de martensita ϵ : 10% o menos,
un límite elástico es 862 MPa o más alto;

$$30 \quad Nieq = Ni + 30C + 0.5Mn \quad (i)$$

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 de petróleo según la reivindicación 1, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa, uno o dos elementos seleccionados de

- 35 Cr: 0.1% o más y menos de 5.0% y
Mo: 0.1% o más y menos de 3.0%.

3. El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según 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% o más y menos de 1.0% y

Ni: 0.1% o más y menos de 1.0%.

4. El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa, uno o más elementos seleccionados de

V: de 0.005 a 0.5%,

5 Nb: de 0.005 a 0.5%,

Ta: de 0.005 a 0.5%,

Ti: de 0.005 a 0.5% y

Zr: de 0.005 a 0.5%.

10 5. El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición química contiene, en porcentaje en masa, uno o dos elementos seleccionados de

Ca: 0.0003% o más y menos de 0.005% y

Mg: 0.0003% o más y menos de 0.005%.

6. El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

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

B: de 0.0001 a 0.015%.

7. El material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el límite elástico es de 965 MPa o más alto.

20 8. Una tubería de pozo de petróleo, que se compone del material de acero de alta resistencia para pozo de petróleo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. La tubería de pozo de petróleo según la reivindicación 8, que es una tubería sin costura.

10. El uso del material de acero de alta resistencia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para una tubería de pozo de petróleo.

FIGURA 1

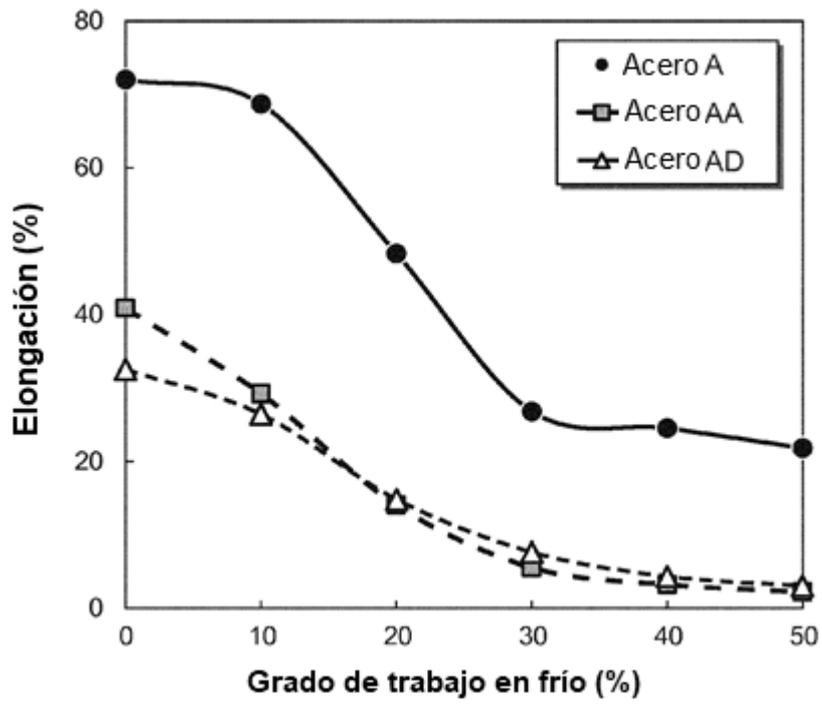


FIGURA 2

