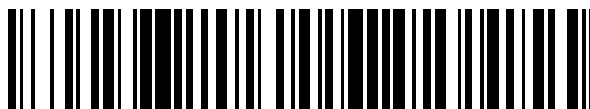


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 255**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01) C21D 6/00	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01) C21D 9/08	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01) C21D 9/14	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01) C21D 1/25	(2006.01)
C22C 38/42	(2006.01)	
C22C 38/44	(2006.01)	
C22C 38/46	(2006.01)	
C22C 38/48	(2006.01)	
C22C 38/50	(2006.01)	
C21D 1/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2009** **PCT/JP2009/001238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009** **WO09119048**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009** **E 09726339 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2256225**

54 Título: **Acero inoxidable para su uso en tubo de pozo de petróleo**

30 Prioridad:

28.03.2008 JP 2008087643

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

28.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMAYA, HISASHI;
KONDO, KUNIO;
TAKABE, HIDEKI y
OHE, TARO**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 674 255 T3

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

DESCRIPCIÓN

Acero inoxidable para su uso en tubo de pozo de petróleo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a acero inoxidable y más específicamente a acero inoxidable usado para productos tubulares para países productores de petróleo para su uso en pozos de gas o pozos de petróleo.

10 Técnica anterior

El petróleo o gas natural producidos de pozos de petróleo o pozos de gas contiene asociados gas corrosivo tal como gas dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Por tanto, los productos tubulares para países productores de petróleo usados para producir petróleo o gas natural necesitan alta resistencia a la corrosión.

Se han usado acero al carbono o acero de baja aleación como acero para productos tubulares para países productores de petróleo. Como los productos han llegado a usarse en un entorno corrosivo más fuerte en un pozo de petróleo o un pozo de gas, se ha usado acero inoxidable martensítico SUS420 (acero basado en 13 % de Cr) que tiene un contenido de Cr de aproximadamente el 13 % o acero inoxidable que tiene alta resistencia a la corrosión como acero basado en 13 % de Cr mejorado producido añadiendo Ni al acero basado en 13 % de Cr.

Recientemente, la perforación de pozos de petróleo o de gas profundos ha creado una demanda de productos tubulares para países productores de petróleo que tengan resistencia más alta para tales pozos de petróleo o de gas profundos. Además, en un pozo de petróleo o de gas profundo, se crea un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura de hasta 150 °C o más que incluye gas sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, e incluso se requiere resistencia a la corrosión más alta que el producto tubular para países productores de petróleo convencional. En un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura tal que incluye gas sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, puede usarse acero inoxidable bifásico que tiene resistencia a la corrosión y resistencia superiores al acero inoxidable convencional. El acero inoxidable bifásico, sin embargo, contiene una gran cantidad de elementos de aleación y, por tanto, el coste de fabricación es alto.

Los documentos JP 2005-336595 A (denominado en lo sucesivo "Documento de patente 1"), JP 2006-16637 A (denominado en lo sucesivo "Documento de patente 2") y JP 2007-332442 A (denominado en lo sucesivo "Documento de patente 3") proponen el uso de tuberías de acero inoxidable que contienen menos elementos de aleación que el acero inoxidable bifásico y que tienen alta resistencia y alta resistencia a la corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que incluye gas dióxido de carbono. Las tuberías de acero inoxidable desveladas por estos documentos de patente tienen cada una mayor contenido de Cr que el acero basado en 13 % de Cr convencional, de forma que puede mejorarse la resistencia a la corrosión.

Más específicamente, en la divulgación del Documento de patente 1, el contenido de Cr de la tubería de acero inoxidable es del 15,5 % al 18 %, que es mayor que el del acero basado en 13 % de Cr convencional. Además, cuando se establece $\text{Cr}+\text{Mo}+0,3\text{Si}-43,5\text{C}-0,4\text{Mn}-\text{Ni}-0,3\text{Cu}-9\text{N}\geq 11,5$, el acero tiene una estructura bifásica que incluye una fase de ferrita y una fase de martensita, de manera que mejora la capacidad para ser trabajado en caliente del producto tubular para países productores de petróleo. La estructura bifásica podría reducir la resistencia a la corrosión, mientras que cuando se añaden Ni, Mo y Cu que mejoran la resistencia a la corrosión de forma que se establece $\text{Cr}+0,65\text{Ni}+0,6\text{Mo}+0,55\text{Cu}-20\text{C}\geq 19,5$, se previene la reducción en la resistencia a la corrosión del producto tubular para países productores de petróleo.

Similarmente, según la divulgación del Documento de patente 2, el contenido de Cr del acero inoxidable es del 15,5 % al 18 % y está contenido Ni que mejora la resistencia a la corrosión. La composición química del acero inoxidable desvelado por el documento es similar a aquella en el Documento de patente 1, pero el Mo no es un elemento esencial, y, por tanto, se propone un diseño de aleación menos costoso. Además, el Cu también es un elemento opcional.

El acero inoxidable desvelado por el Documento de patente 3 contiene 14 % al 18 % de Cr, además de Ni, Mo y Cu, de manera que se obtiene alta resistencia a la corrosión. Además, el acero incluye una fase de martensita y 3 % al 15 % de fase de austenita en volumen, y, por tanto, mejora la dureza.

Los tipos de acero inoxidable desvelados por los Documentos de patente 1 a 3 contienen sin duda alguna una cantidad mayor de Cr que el acero basado en 13 % de Cr convencional y se añaden elementos de aleación tales como Ni, Mo y Cu, de manera que se reduce la velocidad de corrosión en un entorno corrosivo de alta temperatura. Por ejemplo, en una realización en el Documento de patente 1, usando una solución acuosa al 20 % en peso de NaCl a 230 °C en una atmósfera de CO₂ de 100 atm, se examinó la velocidad de corrosión (mm/año) y se estableció que se redujo la velocidad de corrosión (véase la Tabla 2 en el Documento de patente 1).

Sin embargo, basándose en la investigación de los inventores se encontró que el uso de acero inoxidable que tiene un alto contenido de Cr en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono reduce la velocidad de corrosión, pero es más probable que se produzca SCC (fisuración por corrosión bajo tensión).

En el acero inoxidable convencional tal como el acero al 13 % de Cr, la velocidad de corrosión es extremadamente alta en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura. Por tanto, mientras que se genera corrosión general, no se genera SCC que es fisuración local. Por otra parte, cuando el contenido de Cr es mayor que el del acero inoxidable convencional, la velocidad de corrosión se reduce como se ha desvelado por los Documentos de patente 1 a 3. La reducción en la velocidad de corrosión se produce por una película pasiva que se forma sobre la superficie del acero inoxidable. Sin embargo, la película pasiva es localmente debilitada y destruida en un entorno de alta temperatura. Es más probable que se disuelva la parte destruida, y es probable que esta disolución sea la causa de SCC.

Por tanto, en el acero inoxidable usado en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono, es necesario no solo reducir la velocidad de corrosión, sino también mejorar la resistencia de SCC.

El documento EP-A1-1.683.885 desvela una tubería de acero inoxidable de alta resistencia altamente resistente a la corrosión para tubería de línea, que tiene una composición que contiene 0,001 al 0,015 % de C, 0,01 al 0,5 % de Si, 0,1 al 1,8 % de Mn, 0,03 % o menos P, 0,005 % o menos S, 15 al 18 % de Cr, 0,5 % o más y menos del 5,5 % de Ni, 0,5 al 3,5 % de Mo, 0,02 al 0,2 % de V, 0,001 al 0,015 % de N y 0,006 % o menos de O, en masa, de manera que cumpla $[Cr + 0,65Ni + 0,6Mo + 0,55Cu - 20C \geq 18,5]$, $[Cr + Mo + 0,3Si - 43,5C - 0,4Mn - Ni - 0,3Cu - 9N \geq 11,5]$ y $[C + N \leq 0,025]$.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar acero inoxidable para productos tubulares para países productores de petróleo que tenga alta resistencia a la corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono a 150 °C o superior. Más específicamente, es proporcionar acero inoxidable para productos tubulares para países productores de petróleo que tiene una velocidad de corrosión reducida y alta resistencia de SCC en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono.

Los inventores consideraron que sería necesario añadir al menos el 16 % en masa de Cr y una pequeña cantidad de Mo al acero con el fin de reducir la velocidad de corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono a 150 °C o mayor. Sin embargo, el Cr y Mo son elementos formadores de ferrita y, por tanto, si están contenidos al menos el 16 % en masa de Cr y una pequeña cantidad de Mo, una parte importante de la estructura del acero se convierte en una fase de ferrita y, por tanto, no puede obtenerse alta resistencia.

Por otra parte, se estabiliza una fase de austenita a altas temperaturas añadiendo Ni que es un elemento formador de austenita, de manera que se forma una fase de martensita por temple y se obtiene una estructura de acero de alta resistencia. Sin embargo, si la cantidad de Ni es demasiado grande, la temperatura de partida para la transformación de martensita (punto Ms) es reducida y, por tanto, no se genera la transformación de martensita incluso a temperatura ambiente, de manera que no se proporciona alta resistencia. Por tanto, cuando el contenido de Ni se ajusta apropiadamente, se forma una estructura que incluye principalmente una fase de martensita y aproximadamente al menos el 10 % de fase de ferrita en volumen y puede proporcionarse alta resistencia.

El cobre (Cu) potencia eficazmente una fase de ferrita y, por tanto, puede proporcionarse una estructura de alta resistencia añadiendo Cu. Además, el Cu reduce la velocidad de corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura y mejora la resistencia de SCC.

Basándose en los hallazgos anteriores, los inventores llegaron a la conclusión de que puede proporcionarse acero inoxidable que tiene resistencia prescrita y velocidad de corrosión reducida cuando el acero contiene 16 % al 18 % de Cr, más del 2 % y no más del 4 % de Mo, 3,5 % al 7 % de Ni, y 1,5 % al 4 % de Cu.

Los inventores también encontraron que añadiendo al menos una cantidad prescrita de un metal de las tierras raras (REM) en la composición química descrita anteriormente resulta alta resistencia de SCC incluso en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono. Ahora, esto se describirá en detalle.

Los inventores prepararon acero inoxidable que tiene las composiciones químicas en la Tabla 1 y estos tipos de acero inoxidable se evaluaron para su resistencia de SCC.

Tabla 1

Acer o N.º	Composición química (unidad: % en masa, consistiendo el resto en Fe y impurezas)													
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al sol.	Ca	N	O	REM
A1	0,01 9	0,31 1	0,5 1	0,01 6	0,000 9	1, 9	17, 1	3, 9	2, 4	0,02 9	0,001 0	0,02 0	0,00 3	0,000 1
A2	0,01 8	0,30	0,5 5	0,01 5	0,001 0	2, 0	17, 2	4, 2	2, 5	0,03 0	0,000 8	0,01 8	0,00 5	0,000 2
A3	0,02 1	0,29	0,5 2	0,01 7	0,001 0	2, 1	16, 9	4, 1	2, 5	0,02 9	0,001 3	0,01 6	0,00 6	0,000 5
A4	0,02 0	0,29	0,4 9	0,01 6	0,000 8	2, 0	17, 0	4, 0	2, 6	0,02 8	0,001 6	0,01 9	0,00 3	0,001 1
A5	0,01 9	0,31	0,5 1	0,01 5	0,001 0	1, 9	17, 2	4, 1	2, 4	0,03 2	0,001 1	0,02 2	0,00 5	0,002 8
A6	0,01 9	0,31	0,5 0	0,01 6	0,000 9	1, 9	17, 1	4, 1	2, 4	0,02 9	0,000 9	0,01 8	0,00 3	0,03

Con referencia a la Tabla 1, en las calidades de acero inoxidable con los N.º A1 a A6, las composiciones químicas son las mismas, excepto por REM. El contenido de REM es diferente entre las calidades de acero inoxidable numeradas en el intervalo del 0,0001 % al 0,03 %. Además, estas calidades de acero inoxidable numeradas se sometieron a temple-revenido de forma que la resistencia al estiramiento de cada tipo de acero inoxidable se ajustó en el intervalo de 860 MPa a 900 MPa. Las estructuras de estas calidades de acero inoxidable numeradas incluyen, en porcentaje en volumen, 60 % de fase de martensita, 30 % de fase de ferrita y 10 % de fase de austenita.

Se muestreó un espécimen para la prueba de flexión de cuatro puntos que tiene una longitud de 75 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 2 mm de cada una de las calidades de acero inoxidable numeradas. Los especímenes muestreados se sometieron a una carga de flexión por la flexión de cuatro puntos. En el momento, se determinó la cantidad de flexión de cada espécimen según ASTM G39 de forma que la tensión aplicada sobre cada espécimen fuera igual a la resistencia al estiramiento de cada espécimen.

Cada espécimen de flexión se sumergió durante un mes en una solución acuosa de NaCl al 25 % en peso en un autoclave a 204 °C (400F) que tenía encerrado CO₂ en su interior bajo una presión de 30 atm. Después de la inmersión durante un mes, se examinó cada espécimen para la presencia de SCC. Más específicamente, se observó una sección longitudinal de cada espécimen con un microscopio óptico de 100x aumentos y se determinó la presencia/ausencia de SCC por inspección visual.

El resultado de la prueba se da en la Fig. 1. En la Fig. 1, la abscisa representa el contenido de REM (% en masa) y la ordenada representa la presencia/ausencia de SCC. En la Fig. 1, "●" en "SCC presente" en la ordenada indica la presencia de SCC, mientras que "●" en "no SCC" indica la ausencia de SCC. Como puede observarse claramente a partir de la Fig. 1, cuando el contenido de REM no fue inferior al 0,001 %, no SCC se generó incluso en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene dióxido de carbono. Aunque no se sabe claramente cómo REM mejora la resistencia de SCC, esto puede ser por el siguiente motivo.

Como resultado de la observación microscópica de especímenes de acero inoxidable que tuvieron SCC en las pruebas anteriormente descritas, se encontró que SCC se originó a partir de un hoyo y se propagó a lo largo de un límite de grano de austenita previo en una estructura predominante en martensita. Esto puede sugerir que los comportamientos de acumulación de dislocaciones hacia el límite de austenita previo bajo tensión y propagación de figuras están algo correlacionados.

Entonces, REM tiene probablemente algún efecto sobre los comportamientos de acumulación de dislocaciones hacia el límite de austenita previo y puede mejorarse la resistencia de SCC del acero inoxidable que contiene al menos 0,001 % de REM. Obsérvese que las calidades de acero inoxidable con N.º A1 a A3 contuvieron 0,0008 % al 0,0013 % de Ca, pero sus contenidos de REM fueron inferiores al 0,001 % y por tanto se generó SCC. Por tanto, al menos el 0,001 % de contenido de REM contribuyó a la mejora de la resistencia de SCC más que el Ca.

Los inventores han completado la siguiente invención basándose en los hallazgos anteriores.

El acero inoxidable usado para los productos tubulares para países productores de petróleo según la invención consiste en, en porcentaje en masa, 0,001 % al 0,05 % de C, 0,05 % al 1 % de Si, como máximo 2 % de Mn, como máximo 0,03 % de P, menos del 0,002 % de S, 16 % al 18 % de Cr, 3,5 % al 7 % de Ni, más del 2 % y como máximo 4 % de Mo, 1,5 % al 4 % de Cu, 0,001 % al 0,3 % de metal de las tierras, 0,001 % al 0,1 % de Al sol., 0,0001 % al 0,01 % de Ca, como máximo 0,05 % de O, como máximo 0,05 % de N, y uno o más seleccionados del grupo que consiste en como máximo 0,5 % de Ti, como máximo 0,5 % de Zr, como máximo 0,5 % de Hf, como máximo 0,5 % de V y como máximo 0,5 % de Nb, el resto consiste en Fe e impurezas, en el que el acero tiene una estructura que incluye, en porcentaje en volumen, 10 % al 60 % de fase de ferrita y 2 % al 10 % de fase de austenita residual y tiene una resistencia al estiramiento de al menos 654 MPa.

El acero inoxidable según la invención incluye preferentemente adicionalmente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 0,005 % al 0,5 % de Ti, 0,005 % al 0,5 % de Zr, 0,005 % al 0,5 % de Hf, 0,0055 al 0,5 % de V y 0,005 % al 0,5 % de Nb.

5

De esta forma, puede reducirse la generación de un hoyo atribuible de una capa agotada en Cr.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que muestra la relación entre el contenido de metales de las tierras raras en acero inoxidable y SCC.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Ahora, se describirán en detalle realizaciones de la invención. El acero inoxidable según la invención es aplicable a productos tubulares para países productores de petróleo para su uso en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono a 150 °C o más. En lo sucesivo, este entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono a 150 °C o más se denominará simplemente "entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura".

1. Composición química

El acero inoxidable según la invención tiene la siguiente composición química. En lo sucesivo, "%" relacionado con elementos significa "%" en masa."

C: 0,001 % al 0,05 %

El carbono (C) forma carburo con Cr y reduce la resistencia a la corrosión del acero en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura. Por tanto, el contenido de C es preferentemente tan pequeño como sea posible. Por tanto, el límite superior para el contenido de C es del 0,05 %. Obsérvese que el límite más bajo para el contenido de C que puede controlarse sustancialmente es del 0,001 %.

Si: 0,05 % al 1 %.

El silicio (Si) desoxida el acero en el proceso de refinado. Para obtener el efecto, el límite inferior para el contenido de Si es del 0,05 %. Por otra parte, un excesivo contenido de Si no solo satura el efecto desoxidante, sino que también reduce la capacidad para ser trabajado en caliente el acero. Por tanto, el límite superior para el contenido de Si es del 1 %.

Mn: 2 % o menos

El manganeso (Mn) mejora la resistencia del acero. Sin embargo, es más probable que un contenido de Mn excesivo produzca segregación en el acero. La segregación en el acero reduce la tenacidad del acero y también reduce la resistencia de SCC en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura. Por tanto, el contenido de Mn no es superior al 2 %. El contenido de Mn es preferentemente no inferior al 0,2 % con el fin de mejorar la resistencia. Sin embargo, si el contenido de Mn es inferior al 0,2 %, la resistencia del acero mejora de algún modo.

P: 0,03 % o menos

El fósforo (P) es una impureza y reduce la resistencia de SSC (tensofisuración por sulfuros) y la resistencia de SCC en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura. Por tanto, el contenido de P es preferentemente tan pequeño como sea posible. El contenido de P es, por tanto, no más del 0,03 %.

S: menos del 0,002 %

El azufre (S) se combina con Mn o similares y forma una inclusión. La inclusión formada llega a ser un origen para un hoyo o SCC y reduce la resistencia a la corrosión del acero. Además, el S reduce la capacidad para ser trabajado en caliente el acero. Por tanto, el contenido de S es preferentemente tan pequeño como sea posible. Por tanto, el contenido de S es inferior al 0,002 %.

Cr: 16 % al 18 %

El cromo (Cr) es un elemento esencial que mejora la resistencia a la corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura. Con el fin de lograr alta resistencia de SCC en el entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura, el límite inferior para el contenido de Cr es del 16 %. Por otra parte, como el Cr es un elemento formador de ferrita, un contenido de Cr excesivo aumenta la relación de una fase de ferrita en la estructura de acero y reduce la resistencia del acero. Además, reduce la relación de una fase de austenita residual, que reduce la tenacidad del acero. Por tanto, el límite superior para el contenido de Cr es del 18 %. El contenido de Cr es preferentemente del 16,5 % al 17,5 %.

Ni: 3,5 % al 7 %

5 El níquel (Ni) mejora la resistencia a la corrosión en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura y también mejora la tenacidad del acero. Con el fin de obtener estos efectos, el límite inferior para el contenido de Ni es del 3,5 %. Por otra parte, el Ni es un elemento formador de austenita y un contenido de Ni excesivo aumenta la relación de una fase de austenita residual en la estructura del acero, que reduce la resistencia del acero. Por tanto, el límite superior para el contenido de Ni es del 7 %. El contenido de Ni es preferentemente del 3,5 % al 6,5 %, más preferentemente del 3,8 % al 5,8 %.

10 Cu: 1,5 % al 4 %

15 El cobre (Cu) reduce la velocidad de solución del acero en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura y también mejora la resistencia de SCC del acero. Además, el Cu fortalece una fase de ferrita en la estructura del acero. Con el fin de obtener estos efectos, el límite inferior para el contenido de Cu es del 1,5 %. Por otra parte, un contenido de Cu excesivo reduce la capacidad para ser trabajado en caliente el acero. Por tanto, el límite superior para el contenido de Cu es del 4 %. El contenido de Cu es preferentemente del 1,5 % al 3,0 %, más preferentemente del 1,5 % al 2,5 %.

20 Mo: superior al 2 % y no superior 4 %

25 El molibdeno (Mo) mejora la resistencia a la corrosión por picaduras y la resistencia de SCC del acero cuando coexiste con Cr. Con el fin de obtener los efectos, el contenido de Mo es superior al 2 %. Por otra parte, el Mo es un elemento formador de ferrita y, por tanto, un contenido de Mo excesivo aumenta la relación de una fase de ferrita en la estructura del acero, que reduce la resistencia. Por tanto, el contenido de Mo no es superior al 4 %. El contenido de Mo es preferentemente del 2,1 % al 3,3 %, más preferentemente del 2,3 % al 3,0 %.

Al sol.: 0,001 % al 0,1 %

30 El aluminio (Al) desoxida el acero en el proceso de refino. Con el fin de obtener el efecto, el límite inferior para el contenido de Al es del 0,001 %. Por otra parte, un contenido de Al excesivo produce una gran cantidad de una inclusión de alúmina que va a generarse en el acero, que reduce la tenacidad del acero. Por tanto, el límite superior para el contenido de Al es del 0,1 %. Obsérvese que el contenido de Al en la memoria descriptiva significa el contenido de aluminio soluble en ácido (Al sol.).

35 Ca: 0,0001 % al 0,01 %

40 El calcio (Ca) desoxida el acero en el proceso de refino. Además, el Ca mejora la capacidad para ser procesado en caliente. Con el fin de obtener estos efectos, el límite inferior para el contenido de Ca es del 0,0001 %. Por otra parte, un contenido de Ca excesivo produce una gran cantidad de una inclusión tal como CaO que va a generarse en el acero, que reduce la tenacidad del acero. Además, la inclusión tal como CaO forma un origen para un hoyo. Por tanto, el límite superior para el contenido de Ca es del 0,01 %.

N: 0,05 % o menos

45 El nitrógeno (N) estabiliza una fase de austenita y también mejora la resistencia a la corrosión por picaduras. Por otra parte, un contenido de N excesivo hace que se formen diversos nitruros en el acero, que reduce la tenacidad del acero. Por tanto, el contenido de N no es superior al 0,05 %. Con el fin de obtener eficazmente el efecto, el límite inferior para el contenido de N es preferentemente del 0,005 %.

50 O: 0,05 % o menos

55 El oxígeno (O) es una impureza y se combina con otro elemento para formar óxido, que reduce la tenacidad y la resistencia a la corrosión del acero. Por tanto, el contenido de O es preferentemente tan pequeño como sea posible. Por tanto, el contenido de O no es superior al 0,05 %.

Metales de las tierras raras: 0,001 % al 0,3 %

60 Los metales de las tierras raras (REM) son elementos importantes según la invención. Los REM mejoran la resistencia de SCC en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura como se ha descrito anteriormente. Con el fin de obtener el efecto, el límite inferior para el contenido de REM es del 0,001 %. Por otra parte, un contenido excesivo de REM satura el efecto. Por tanto, el límite superior para el contenido de REM es del 0,3 %. El contenido de REM es preferentemente del 0,001 % al 0,1 %, más preferentemente del 0,001 % al 0,01 %.

65 Obsérvese que REM según la invención se refieren a itrio (Y) con número atómico 39 y lantanoides del lantano (La) con número atómico 57 a lutecio (Lu) con número atómico 71.

El acero inoxidable según la invención contiene al menos uno de los REM anteriores. Por tanto, el contenido de REM significa el contenido total de al menos uno seleccionado de la pluralidad de REM descritos anteriormente.

El equilibrio de la composición química consiste en Fe e impurezas.

El acero inoxidable según la invención contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V y Nb en lugar de una parte de Fe si fuera necesario.

Ti: 0,5 % o menos
Zr: 0,5 % o menos
Hf: 0,5 % o menos
V: 0,5 % o menos
Nb: 0,5 % o menos

El titanio (Ti), circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V) y niobio (Nb) no son elementos esenciales y se añaden como elementos opcionales. Estos elementos fijan cada uno el C y reducen la generación de carburo de Cr. Por tanto, se reduce la generación de un hoyo atribuible a una capa agotada en Cr formada alrededor del carburo de Cr y se reduce la sensibilidad de SCC. Sin embargo, un contenido excesivo de cualquiera de estos elementos reduce la tenacidad del acero. Por tanto, los límites superiores para el contenido de estos elementos son cada uno del 0,5 %. Con el fin de obtener eficazmente el efecto anteriormente descrito, los límites inferiores para el contenido de estos elementos son cada uno preferentemente del 0,005 %. Obsérvese, sin embargo, que si el contenido de estos elementos es inferior al límite inferior preferible, el efecto anteriormente descrito se obtiene de algún modo.

2. Método de fabricación

El acero inoxidable según la invención puede tener la siguiente estructura llevando a cabo temple-revenido como tratamiento térmico, de manera que pueda proporcionarse la resistencia a la corrosión como se pretende y la resistencia necesaria cuando se usan como productos tubulares para países productores de petróleo. Ahora, se describirá a modo de ejemplo un método de fabricación de una tubería de acero inoxidable según la invención.

El acero que tiene la composición química anteriormente descrita se funde y se fabrica en una palanquilla. La palanquilla producida se somete a trabajo en caliente y se fabrica en una tubería de acero inoxidable. Se emplea un método de Mannesmann, por ejemplo, como el trabajo en caliente para fabricar una tubería de acero sin costuras. Obsérvese que el trabajo en caliente puede ser extrusión en caliente o forjado en caliente.

La tubería de acero inoxidable producida se somete a temple y revenido. En el momento, la temperatura de temple preferible es de 900 °C a 1200 °C, y la temperatura de revenido preferible es de 450 °C a 650 °C.

3. Estructura

La estructura del acero inoxidable producido por el método anteriormente descrito incluye, en porcentaje en volumen, 10 % al 60 % de fase de ferrita y 2 % al 10 % de fase de austenita residual.

Ahora, el porcentaje en volumen de la fase de ferrita se obtiene por el siguiente método. Se graba un espécimen que tiene su superficie pulida usando una solución en mezcla de agua regia y glicerina. Usando el espécimen grabado, la relación de área de la fase de ferrita en la superficie del espécimen se mide por un método de recuento de puntos según JISG0555. La relación de área medida se usa como un porcentaje en volumen. El porcentaje en volumen de la fase de austenita residual se mide por difracción de rayos X.

Obsérvese que en la estructura de acero inoxidable, la porción distinta de la fase de ferrita y la fase de austenita residual es principalmente una fase de martensita revenida. Pueden incluirse carburo, nitruro, boruro y una fase de Cu distinta de la fase de martensita.

El acero inoxidable según la invención tiene la estructura anteriormente descrita, de manera que la resistencia al estiramiento no es inferior a 654 MPa (que se corresponde con 95 ksi). La resistencia al estiramiento puede ajustarse a 758 MPa (que se corresponde con 110 ksi) o más y adicionalmente a 862 MPa (que se corresponde con 125 ksi) o más. La resistencia al estiramiento en esta memoria descriptiva se refiere al 0,2 % de resistencia al estiramiento en el punto de fluencia basado en la norma ASTM.

El acero inoxidable según la invención tiene alta tenacidad ya que contiene la fase de austenita residual igual que el porcentaje en volumen anteriormente descrito en la estructura.

Ejemplos

Se produjo y examinó una pluralidad de tipos de acero inoxidable que tenían diversas composiciones químicas para su resistencia de SCC en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura.

Fabricación de especímenes

Se fundieron una pluralidad de tipos de acero inoxidable que tenían las composiciones químicas en la Tabla 2.

Tabla 2

Acero N.º	Composición química (unidad: % en masa, considerando el resto en Fe e impurezas)														
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al sol.	Ca	N	O	REM	Ti
1	0,022	0,36	0,51	0,017	0,001	2,4	16,3	3,6	2,4	0,014	0,0003	0,019	0,005	0,03 a)	-
2	0,011	0,39	0,65	0,018	0,0008	1,6	17,6	6,3	2,1	0,039	0,0005	0,044	0,018	0,002 a)	-
3	0,018	0,38	1,28	0,019	0,0009	3,3	17,2	3,9	2,2	0,029	0,001	0,011	0,003	0,001 a)	-
4	0,032	0,84	1,79	0,017	0,001	1,7	16,3	4,5	3,5	0,021	0,0015	0,016	0,004	0,008 c)	-
5	0,042	0,29	0,23	0,011	0,0015	3,5	17,8	6,2	3,6	0,033	0,0005	0,008	0,004	0,019 b)	-
6	0,039	0,11	0,59	0,019	0,0018	1,8	16,2	4,2	2,3	0,018	0,0008	0,015	0,005	0,22 b)	-
7	0,022	0,36	0,55	0,022	0,0009	2,3	16,4	4,5	2,6	0,015	0,0012	0,026	0,004	0,015 c)	-
8	0,025	0,52	0,68	0,028	0,0008	1,6	16,5	5,6	2,5	0,029	0,0029	0,022	0,008	0,011 c)	0,04
9	0,019	0,48	0,66	0,019	0,0009	1,9	17,2	6,1	2,5	0,036	0,0005	0,018	0,005	0,007 a)	-
10	0,018	0,33	0,55	0,017	0,001	2,1	16,6	5,9	2,8	0,055	0,0002	0,019	0,003	0,002 a)	-
11	0,023	0,22	0,49	0,015	0,001	2,8	17,5	4,8	2,7	0,057	0,0009	0,017	0,004	0,009 c)	-
12	0,026	0,28	0,48	0,011	0,0009	2,4	16,8	4,2	3,2	0,022	0,001	0,021	0,006	0,026 b)	0,15
13	0,021	0,35	0,44	0,018	0,0008	2,3	16,9	3,7	1,9	0,028	0,0012	0,019	0,005	0,011 a)	-
14	0,018	0,39	0,41	0,017	0,0008	2,3	15,1	3,8	2,3	0,019	0,0011	0,009	0,005	0,008 a)	-
15	0,023	0,32	0,49	0,015	0,001	1,3	17,2	4,5	2,5	0,033	0,0009	0,018	0,011	0,015 a)	-
16	0,025	0,33	0,51	0,014	0,001	2,3	17,5	4,4	2,3	0,036	0,0009	0,015	0,004	-	-
17	0,021	0,35	0,55	0,014	0,0009	2,2	16,9	3,1	2,8	0,039	0,0012	0,014	0,004	0,014 a)	-

Un valor numérico subrayado está fuera del intervalo definido por la invención.

Los valores numéricos en la Tabla 2 se refieren al contenido de elementos correspondientes (% en masa). Entre estas composiciones químicas, el resto distinto de los elementos descritos en la Tabla 1 es Fe e impurezas. Los símbolos a) a c) unidos a los valores numéricos en la columna "REM" representan cada uno el tipo de REM incluido en el acero. Más específicamente, a) significa que el REM contenido es neodimio (Nd). Similarmente, b) significa que el REM contenido es itrio (Y) y c) significa que el REM contenido es metal mixto. El metal mixto contiene, en porcentaje en masa, 51,0 % de cerio (Ce), 25,5 % de lantano (La), 18,6 % de neodimio (Nd), 4,8 % de praseodimio (Pr) y 0,1 % de samario (Sm).

Con referencia a la Tabla 2, los tipos de acero con N.º 1 a 12 tuvieron cada uno una composición química dentro del intervalo definido por la invención. Con respecto al acero con N.º 13, su contenido de Mo fue inferior al límite definido por la invención. Con respecto al acero con N.º 14, su contenido de Cr fue inferior al límite inferior definido por la invención. Con respecto al acero con N.º 15, su contenido de Cu fue inferior al límite inferior definido por la invención. El acero con N.º 16 no contuvo REM. Con respecto al acero con N.º 17, su contenido de Ni fue inferior al límite inferior definido por la invención.

Estos aceros numerados se sometieron cada uno a forjado en caliente y laminado en caliente, y se produjo una placa de acero que tenía un espesor de 12 mm. Las placas de acero numeradas se sometieron a temple y revenido. En el procesamiento por temple, las placas de acero se calentaron cada una durante 15 minutos a una temperatura de temple de 980 °C a 1200 °C y entonces se enfriaron con agua. En el procesamiento por revenido, la temperatura de revenido fue de 500 °C a 650 °C. A través de estas etapas, se ajustó la resistencia al estiramiento de cada placa de acero para estar en el intervalo de 800 MPa a 950 MPa.

Observación de estructura y pruebas de tracción

Se obtuvo el porcentaje en volumen (%) de la fase de ferrita y la fase de austenita residual de cada placa de acero por el método de medición descrito en 3.

Entonces, se muestreó un espécimen de ensayo de tracción de varilla redonda a partir de cada una de las placas de acero y se sometió a un ensayo de tracción. La dirección longitudinal del espécimen de ensayo de tracción de varilla redonda se dispuso en la dirección de laminado de la placa de acero y la parte paralela del espécimen de ensayo de tracción de varilla redonda tuvo un diámetro de 14 mm, y una longitud de 20 mm. Las pruebas de tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Pruebas de evaluación de SCC

Se muestreó un espécimen de flexión de cuatro puntos que tenía una longitud de 75 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 2 mm de cada una de las placas de acero. Cada uno de los especímenes muestreados se flexionó por la flexión de cuatro puntos. En el momento, según ASTM G39, la cantidad de flexión de cada uno de los especímenes se determinó de manera que la tensión aplicada en cada uno de los especímenes fuera igual a la resistencia al estiramiento de cada uno de los especímenes.

Los especímenes de flexión se sumergieron cada uno durante un mes en una solución acuosa de NaCl al 25 % en peso en un autoclave a 204 °C (400F) que tenía CO₂ encerrado en su interior a una presión de 30 atm. Después de la inmersión durante un mes, los especímenes se examinaron para la presencia de SCC. Más específicamente, se observó una sección longitudinal de cada espécimen con un microscopio óptico de 100x aumentos y se examinó la presencia/ausencia de SCC por inspección visual. El peso de cada espécimen se midió antes y después de la prueba. A partir de la diferencia entre los pesos medidos, se obtuvo la pérdida de peso de cada espécimen producida por la corrosión y se calculó la velocidad de corrosión basándose en la pérdida de peso.

Resultado de la prueba

El resultado de la prueba se da en la Tabla 3.

Tabla 3

Acero N.º	YS (MPa)	Porcentaje de fase de ferrita en volumen (%)	Porcentaje de fase de austenita en volumen (%)	Resultado de la evaluación de SCC	Velocidad de corrosión (g/(m ² •hr))
1	924	25	2,1	NO SCC	<0,1
2	915	26	5,2	NO SCC	<0,1
3	901	28	5,6	NO SCC	<0,1
4	893	35	3,2	NO SCC	<0,1
5	940	15	4,2	NO SCC	<0,1
6	886	38	2,2	NO SCC	<0,1
7	922	20	4,1	NO SCC	<0,1
8	928	21	4,5	NO SCC	<0,1

Acero N.º	YS (MPa)	Porcentaje de fase de ferrita en volumen (%)	Porcentaje de fase de austenita en volumen (%)	Resultado de la evaluación de SCC	Velocidad de corrosión (g/(m ² •hr))
9	926	24	3,6	NO SCC	<0,1
10	933	19	6,8	NO SCC	<0,1
11	911	28	5,2	NO SCC	<0,1
12	903	33	3,3	NO SCC	<0,1
13	880	38	2,3	SCC PRESENTE	<0,1
14	932	20	4,9	SCC PRESENTE	≥ 0,1
15	873	42	2,0	SCC PRESENTE	<0,1
16	899	30	3,5	SCC PRESENTE	<0,1
17	880	35	2,8	SCC PRESENTE	<0,1

La columna "YS" en la Tabla 3 representa la resistencia al estiramiento (MPa) de cada una de las placas de acero numeradas obtenidas por las pruebas de tracción. Las columnas "fase de ferrita" y "fase de austenita residual" representan los porcentajes en volumen (%) de la fase de ferrita y la fase de austenita residual en cada una de las placas de acero. En la columna "resultado de evaluación de SCC", "NO SCC" indica que no hubo SCC generada en el espécimen de prueba de flexión de cuatro puntos, y "SCC PRESENTE" indica que hubo SCC. En la columna "velocidad de corrosión", "<0,1" indica que la velocidad de corrosión fue menos de 0,1 g/(m²•hr), mientras que "≥0,1" indica que la velocidad de corrosión no fue menos de 0,1 g/(m²•hr).

Con referencia a la Tabla 3, los aceros con N.º 1 a 12 no tuvieron SCC y sus velocidades de corrosión fueron todas menos de 0,1 g/(m²•hr). Sus valores de resistencia al estiramiento fueron todos 654 MPa o más.

Por otra parte, los aceros con N.º 13, 15 y 17 tuvieron SCC debido a que sus contenidos de Mo, Cu y Ni fueron pequeños. El acero con N.º 14 tuvo SCC debido a que contuvo solo una pequeña cantidad de Cr, y su velocidad de corrosión no fue menos de 0,1 g/(m²•hr). Además, el acero con N.º 16 tuvo SCC debido a que no contuvo REM.

Campo aplicable en la industria

El acero inoxidable según la invención puede aplicarse como productos tubulares para países productores de petróleo y aplicarse particularmente adecuadamente a un producto tubular para países productores de petróleo para su uso en un entorno de solución acuosa de cloruro de alta temperatura que contiene gas dióxido de carbono a 150 °C o superior.

REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable usado para productos tubulares para países productores de petróleo, que consiste en, en
5 porcentaje en masa, 0,001 % al 0,05 % de C, 0,05 % al 1 % de Si, como máximo 2 % de Mn,
como máximo 0,03 % de P, menos del 0,002 % de S, 16 % al 18 % de Cr, 3,5 % al 7 % de Ni, más del
2 % y como máximo 4 % de Mo, 1,5 % al 4 % de Cu, 0,001 % al 0,3 % de metal de las tierras raras,
0,001 % al 0,1 % de Al sol., 0,0001 % al 0,01 % de Ca, como máximo 0,05 % de O, y como máximo
10 0,05 % de N, y uno o más seleccionados del grupo que consiste en como máximo 0,5 % de Ti, como máximo
0,5 % de Zr, como máximo 0,5 % de Hf, como máximo 0,5 % de V y como máximo 0,5 % de Nb, consistiendo el
resto en Fe e impurezas, en el que el acero tiene una estructura que incluye, en porcentaje en volumen, 10 % al
60 % de fase de ferrita y 2 % al 10 % de fase de austenita residual y tiene una resistencia al estiramiento de al
menos 654 MPa.
2. El acero inoxidable según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno seleccionado del grupo que
15 consiste en 0,005 % al 0,5 % de Ti, 0,005 % al 0,5 % de Zr, 0,005 % al 0,5 % de Hf, 0,005 % al 0,5 % de V y
0,005 % al 0,5 % de Nb.

FIG.1

