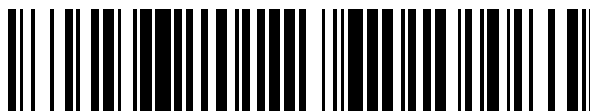


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 759**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2009** **E 09823629 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2341161**

54 Título: **Tubería de acero inoxidable de alta resistencia que tiene resistencia sobresaliente al agrietamiento bajo tensión por sulfuro y resistencia a la corrosión por dióxido de carbono a alta temperatura**

30 Prioridad:

30.10.2008 JP 2008279014

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

11.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 553 759 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

Tubería de acero inoxidable de alta resistencia que tiene resistencia sobresaliente al agrietamiento bajo tensión por sulfuro y resistencia a la corrosión por dióxido de carbono a alta temperatura

Campo técnico

- 5 La presente invención se relaciona con un tubo de acero inoxidable que tiene una alta resistencia, en particular un tubo de acero inoxidable o una tubería para uso en pozos petroleros, usada para pozos petroleros que producen petróleo crudo o pozos de gas que producen gas natural; en particular, la presente invención se relaciona con un tubo de acero inoxidable que tiene una excelente resistencia a la corrosión y una alta resistencia, adecuado para el uso en pozo petrolero o pozo de gas en un ambiente severamente corrosivo a alta temperatura que contiene sulfuro de carbono gaseoso, ácido carbónico gaseoso e iones cloruro.

Fundamento técnico

- 15 Para pozos petroleros y pozos de gas en ambientes que contienen ácido carbónico gaseoso, ha sido común usar tubos de acero inoxidable martensítico con 13% de Cr, con excelente resistencia a la corrosión por ácido carbónico gaseoso. Sin embargo, el reciente incremento en la profundidad de pozos petroleros y pozos de gas (en lo sucesivo, abreviados como pozos petroleros) requiere materiales con mayor fortaleza de la que ha sido requerida hasta ahora. El ambiente del pozo petrolero es tal que a medida que se incrementa la profundidad del pozo petrolero, la temperatura y presión del ambiente se vuelven mayores, y mayor es la presión parcial de ácido carbónico gaseoso y sulfuro de hidrógeno. Por ello, se necesitan ahora tubos de acero que tienen suficiente resistencia a la corrosión, incluso en ambientes más severos.
- 20 Puesto que la acción corrosiva del ácido carbónico gaseoso a elevadas temperaturas es controlada generalmente mediante el contenido de Cr, se requiere un diseño de composición para incrementar más el contenido de Cr, con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión de un tubo de acero. Sin embargo, cuando se incrementa el contenido de Cr, generalmente se produce δ -ferrita, y de acuerdo con ello no se obtiene microestructura de fase individual martensítica y se deterioran la fortaleza y la tenacidad. Por ello, en pozos petroleros que requieren alta resistencia, se han usado frecuentemente tubos de acero inoxidable de dos fases producidos por trabajo en frío. Sin embargo, infortunadamente, los tubos de acero inoxidable de dos fases contienen grandes cantidades de elementos de aleación y además requieren un paso especial de producción de trabajo en frío, y por ello los tubos de acero inoxidable de dos fases no son tales materiales que puedan ser ofrecidos de manera barata.
- 25 De acuerdo con ello, recientemente se han investigado tubos de acero en los cuales se toma como material base acero inoxidable martensítico, y se incrementa adicionalmente la cantidad de Cr comparada con los tubos de acero convencionales. Ejemplos de tales investigaciones incluyen los documentos de patente 1 a 16.

Documento de patente 1: JP3-75335A

Documento de patente 2: JP7-166303A

Documento de patente 3: JP9-291344A

- 35 Documento de patente 4: JP2002-4009A

Documento de patente 5: JP2004-107773A

Documento de patente 6: JP2005-105357A

Documento de patente 7: JP2006-16637A

Documento de patente 8: JP2005-336595A

- 40 Documento de patente 9: JP2005-336599A

Documento de patente 10: WO2004/001082

Documento de patente 11: JP2006-307287A

Documento de patente 12: JP2007-146226A

Documento de patente 13: JP2007-332431A

- 45 Documento de patente 14: JP2007-332442A

Documento de patente 15: JP2007-169776A

Documento de patente 16: JP10-25549A

EP 1,683,885 divulga un tubo de acero que consiste, en % en masa, en C: 0.012, Si: 0.25, Mn: 0.36, P: 0.01, S: 0.001, Cr: 16.9, Ni: 4.56, Mo: 2.12, V: 0.046, N: 0.008, O: 0.0027, Cu: 1.17, Al: 0.001 y un Fe restante con un límite elástico de 476 MPa, 29.4 % en volumen de martensita, 36.5 % en volumen de austenita retenida y 34.1 % en volumen de ferrita.

Divulgación de la invención

Problemas que deben ser resueltos por la invención

Los documentos de patente descritos arriba no hacen divulgación específica de aceros o tubos de acero que satisfagan todas las siguientes condiciones (1) a (3), correspondientes a pozos petroleros o pozos de gas muy profundos.

(1) La alta resistencia es esencial.

(2) que se mantenga suficiente resistencia a la corrosión, incluso en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a una temperatura tan alta como 200°C.

(3) que se mantenga suficiente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro, incluso cuando la temperatura ambiente del pozo petrolero o del pozo de gas desciende por suspensión temporal de la recolección de petróleo crudo o gas.

De acuerdo con ello, la presente invención ha investigado la composición de componentes de un acero inoxidable que satisface simultáneamente las tres condiciones descritas arriba (alta resistencia, suficiente resistencia a la corrosión en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura, suficiente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro). Específicamente, primero, para el propósito de ser capaz de asegurar suficiente resistencia a la corrosión, incluso en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura (por ejemplo 200°C), se ha ejecutado la investigación de la composición de la aleación del acero inoxidable. En consecuencia, se ha descubierto que el contenido de Cr es de máxima importancia para el propósito de asegurar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Adicionalmente, se ha descubierto también que es necesario el contenido de una cierta cantidad de Mo en el acero inoxidable, para el propósito de asegurar suficiente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro.

En conexión con esto, hasta ahora ha sido costumbre pretender una microestructura de una fase individual martensítica del metal, para el propósito de asegurar la alta resistencia y la alta tenacidad del acero inoxidable. Sin embargo, de acuerdo con las diferentes investigaciones, se ha revelado que se requiere la adición de una cantidad considerablemente grande de Ni en un acero inoxidable que tiene un sistema de componente que contiene Cr en una alta cantidad y contiene Mo, con el propósito de buscar una fase individual martensítica a temperatura normal y un sistema de fase individual austenítica en el momento del trabajo en caliente o al comienzo de la detención de la reacción. Adicionalmente, se ha revelado recientemente que la adición de una cantidad grande de Ni incrementa drásticamente en proporción la fase y retenida y de acuerdo con ello el aseguramiento de la fortaleza se vuelve más bien difícil.

De acuerdo con ello, se ha investigado el sistema componente de un acero inoxidable que es capaz de satisfacer la fortaleza, tenacidad y resistencia a la corrosión, aunque el sistema componente no es un sistema de fase individual martensítica. Específicamente, la δ -ferrita fue usada de manera positiva, y sobre la base de la δ -ferrita, se realizó investigación sobre el aseguramiento de una fortaleza tan alta como las fortalezas convencionales y sobre la mejora adicional de la resistencia a la corrosión. De modo consecuente, se ha revelado que usando el efecto de fortalecimiento por precipitación mediante la adición de Cu, puede asegurarse la fortaleza y adicionalmente se mejora también la resistencia a la corrosión.

Adicionalmente, el Ni es también un elemento que mejora la resistencia a la corrosión, y la adición de una mayor cantidad de Ni puede mejorar la resistencia a la corrosión; sin embargo, la adición de una mayor cantidad de Ni reduce el punto Ms, es decir, la temperatura de punto de transformación martensítica. De modo consecuente, la fase y retenida se vuelve mayor en proporción y es estabilizada, y por ello se deteriora drásticamente la fortaleza del acero inoxidable. Por ello, se han hecho varias investigaciones sobre la base de la idea de que si puede suprimirse el deterioro de la fortaleza incrementando el punto Ms, puede usarse Ni de manera efectiva. Consecuentemente, se ha revelado que si no se imponen ciertas restricciones al contenido de N y el contenido de Mn, no puede suprimirse la reducción del punto Ms debida a la adición de Ni y no puede obtenerse la alta resistencia buscada. A partir de los resultados de esta investigación se ha descubierto que la limitación del contenido de N y el contenido de Mn hace posible la adición de cada uno de Cr, Mo, Cu y Ni en una cantidad tan grande como sea posible, y pueden hacerse mutuamente compatibles la alta resistencia y la elevada resistencia a la corrosión del tubo de acero inoxidable.

De acuerdo con ello, un objeto de la presente invención es suministrar un tubo de acero inoxidable que tiene una alta resistencia que puede enfrentar pozos petroleros o pozos de gas muy profundos, tiene una suficiente resistencia a la corrosión incluso en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a una temperatura tan alta como 200°C, y tiene una suficiente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro, incluso cuando la temperatura ambiente del pozo petrolero o el pozo de gas desciende por suspensión temporal de la recolección de petróleo crudo o gas.

Debe notarse que en la presente invención, la declaración "se mantiene una suficiente resistencia a la corrosión, incluso en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura" significa el hecho de que en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura que contiene iones cloruro, se exhibe una excelente resistencia a la corrosión contra el agrietamiento por corrosión por tensión. Específicamente, la declaración significa que incluso en tal ambiente severo en el que la temperatura está por encima de 200°C, se mantiene una resistencia a la corrosión capaz de suprimir la ocurrencia del agrietamiento por corrosión por tensión. Adicionalmente, el término "suficiente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro" significa que en el ambiente de un pozo petrolero (pozo de gas) que contiene una cantidad traza de sulfuro de hidrógeno, se mantiene una excelente resistencia contra el fenómeno del agrietamiento, debido a la fragilidad de hidrógeno y se mantiene un excelente desempeño de la resistencia a la corrosión contra el fenómeno del agrietamiento, que es alto en sensibilidad a temperatura aproximadamente normal. Adicionalmente, el término "un tubo de acero inoxidable de alta resistencia" se refiere a un tubo de acero inoxidable de alta resistencia que tiene un límite elástico de 758 MPa (110 ksi) o más y más preferiblemente 861 MPa (125 ksi) o más.

Medios para resolver los problemas

Primero, se ha realizado una investigación sobre la composición de la aleación de acero inoxidable con el propósito de asegurar una suficiente resistencia a la corrosión de un tubo de acero inoxidable, incluso en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura (por ejemplo, 200°C). En consecuencia, se ha descubierto que el contenido de Cr es de máxima importancia para asegurar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable y que se requiere que el contenido de Cr exceda 16%.

Luego, en un material (acero inoxidable) se ha investigado el efecto de otros elementos de la aleación de un sistema de componente que tiene un contenido de Cr mayor a 16%, desde el punto de vista del aseguramiento de la fortaleza. Primero, se realizó una investigación sobre Ni como uno de los otros elementos de la aleación. En un material de 13Cr, usualmente el Ni estabiliza la fase austenítica a altas temperaturas. La fase austenítica estabilizada con Ni a una alta temperatura es transformada en una fase martensítica por un tratamiento térmico subsiguiente (tratamiento de enfriamiento). En consecuencia, se obtiene un acero inoxidable de alta resistencia.

Sin embargo, varias investigaciones ejecutadas han revelado que se requiere una adición de una cantidad mayor de Ni para formar una fase individual austenítica a alta temperatura, en un acero inoxidable que tiene un contenido de Cr mayor a 16%. Adicionalmente, se ha revelado también que la adición de una cantidad mayor de Ni hace descender el punto Ms, que es la temperatura de inicio de transformación martensítica, hasta cerca de la temperatura ambiente y que la fase austenítica se vuelve estable cerca a temperatura ambiente, y por ello no se obtiene fase martensítica, y se deteriora drásticamente la fortaleza del acero inoxidable. A partir del resultado de la investigación, se ha descubierto que se requiere limitar el contenido de Ni con objeto de prevenir el descenso del punto Ms. Específicamente para ajustar el punto Ms a una temperatura suficientemente mayor que la temperatura ambiente, se requiere que el contenido de Ni esté limitado a menos de 5%.

Por otro lado, cuando se limita el contenido de Ni a menos de 5%, se obtiene una microestructura mixta que incluye martensita y ferrita, en lugar de un acero de fase individual martensítica, causando como problema que la presencia de ferrita deteriora la fortaleza del acero inoxidable. Se ha descubierto que es necesario añadir Cu para asegurar la fortaleza, incluso en presencia de ferrita. Además, se ha descubierto que es necesario añadir Mo para asegurar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable contra una traza de sulfuro de hidrógeno a temperatura normal.

Adicionalmente, se ha descubierto que la adición de Cu y Mo hace descender más el punto Ms, y por ello es necesario limitar el contenido de N y el contenido de Mn en el acero inoxidable, con el propósito de asegurar la alta resistencia necesaria, incrementando el punto Ms.

La presente invención ha sido perfeccionada sobre la base de los hallazgos arriba descritos, y la esencia de la presente invención está compuesta por los tubos de acero inoxidable presentados en los siguientes (1) a (3). En lo sucesivo, los tubos de acero inoxidable (1) a (3) son denominados como los aspectos (1) a (3) de la presente invención, respectivamente. Estos aspectos son denominados de manera colectiva como la presente invención, según sea el caso.

(1) Un tubo de acero inoxidable de alta resistencia con excelente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro y resistencia a la corrosión por ácido carbónico gaseoso a alta temperatura y que tiene un límite elástico de 758MPa o más, caracterizado porque: el tubo de acero inoxidable consiste, en % en masa, en C: 0.05% o menos, Si: 1.0% o menos, P: 0.05% o menos, S: menos de 0.002%, Cr: más de 16% y 18% o menos, Mo: más de 2% y 3%

o menos, Cu: 1% a 3.5%, Ni: 3% o más y menos de 5%, Al: 0.001% a 0.1% y O: 0.01 % o menos, Mn: 1% o menos y N: 0.05% o menos, y Mn y N en los rangos de arriba que satisfacen la fórmula (1), y opcionalmente uno o más de Ca: 0.01% o menos, B: 0.01% o menos, V: 0.3% o menos, Ti: 0.3% o menos, Zr: 0.3% o menos y Nb: 0.3% o menos, y donde el balance es Fe e impurezas; y la microestructura de metal del tubo de acero inoxidable comprende, en fracción de volumen, 50% o más de una fase martensítica, 10 a 40% de una fase ferrítica y 10% o menos de una fase y retenida:

$$[\text{Mn}] \times ([\text{N}] - 0.0045) \leq 0.001 \quad (1)$$

en donde los símbolos de los elementos representan respectivamente los contenidos (unidad: % en masa) de los elementos en el acero.

(2) El tubo de acero inoxidable de acuerdo con (1), caracterizado en que el tubo de acero inoxidable comprende uno o más de Ca: 0.0003 a 0.01% y B: 0.0002 a 0.01%.

(3) El tubo de acero inoxidable de acuerdo con (1) o (2), caracterizado porque el tubo de acero inoxidable comprende uno o más de V: 0.003 a 0.3%, Ti: 0.003 a 0.3%, Zr: 0.003 a 0.3% y Nb: 0.003 a 0.3%.

Ventaja de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede suministrarse un tubo de acero inoxidable que tiene una alta resistencia y que adicionalmente tiene una excelente resistencia a la corrosión, y el tubo de acero inoxidable hace posible ejecutar, a un costo bajo, la producción de petróleo crudo o gas natural en una posición aún más profunda que las posiciones convencionales. Por ello, la presente invención tiene gran valor porque contribuye al suministro global estable de energía.

Mejor forma de llevar a cabo la invención

A continuación, se describen en detalle los requerimientos individuales para el tubo de acero inoxidable de la presente invención. Debe notarse que en las siguientes descripciones, a menos que se especifique de otro modo, las representaciones "%" del contenido de los elementos individuales significan los valores "% en masa" de los elementos individuales en el acero inoxidable.

1. Composición química

C: 0.05% o menos

Cuando el contenido de C excede 0.05%, precipita el carburo de Cr en el momento de la atemperación y por ello se deteriora la resistencia a la corrosión contra ácido carbónico gaseoso a alta temperatura. De acuerdo con ello, se ajusta el contenido de C a 0.05% o menos. Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, es preferible reducir el contenido de C, y el contenido de C es preferiblemente 0.03% o menos. El contenido más preferido de C es 0.01% o menos.

Si: 1.0% o menos

Si es un elemento que funciona como un desoxidante. Cuando el contenido de Si excede 1%, se incrementa la cantidad de producción de ferrita, y no se obtiene la alta resistencia pretendida. De acuerdo con ello, se ajusta el contenido de Si a 1.0% o menos. El contenido preferible de Si es 0.5% o menos. Para el propósito del funcionamiento como desoxidante, Si está presente preferiblemente en un contenido de 0.05% o más.

P: 0.05% o menos

P es un elemento que deteriora la resistencia a la corrosión contra ácido carbónico gaseoso a alta temperatura. Cuando el contenido de P excede 0.05%, se deteriora la resistencia a la corrosión, y por ello se requiere que el contenido de P sea reducido a 0.05% o menos. El contenido preferible de P es 0.025% o menos y el contenido preferible de P es 0.015% o menos.

S: menos de 0.002%

S es un elemento que deteriora la capacidad para el trabajo en caliente. En particular, el acero inoxidable de acuerdo con la presente invención toma, en el momento del trabajo en caliente a alta temperatura, una microestructura de dos fases compuesta de ferrita y austenita, y el efecto adverso de S en la capacidad para trabajo en caliente es significativo. Por ello, para obtener un tubo de acero inoxidable libre de defectos superficiales, se

requiere que el contenido de S sea reducido a menos de 0.002%. El contenido más preferible de S es 0.001 % o menos.

Cr: más de 16% y 18% o menos

- 5 Cr es un elemento que es necesario para asegurar la resistencia a la corrosión contra ácido carbónico gaseoso a alta temperatura. A través de los efectos sinérgicos con otros elementos que mejoran la resistencia a la corrosión, el Cr suprime el agrietamiento por corrosión por tensión en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura (por ejemplo, 200°C). Con objeto de suprimir de manera suficiente el agrietamiento por corrosión por tensión en el ambiente de ácido carbónico gaseoso, se requiere que el contenido de Cr sea mayor a 16%. Aunque el incremento en el contenido de Cr mejora la resistencia a la corrosión en el ambiente de ácido carbónico gaseoso, el Cr tiene la
- 10 función de incrementar la cantidad de ferrita y deteriorar la fortaleza, y por ello es necesario imponer una restricción al contenido de Cr. Específicamente, cuando el contenido de Cr excede 18%, se incrementa la cantidad de ferrita hasta deteriorar drásticamente la fortaleza del acero inoxidable, y por ello se ajusta el contenido de Cr a 18% o menos. El límite inferior preferible de contenido de Cr es 16.5%, y el límite preferible superior es 17.8%.

Mo: más de 2% y 3% o menos

- 15 Cuando se suspende temporalmente la producción de petróleo crudo (o gas) en un pozo petrolero (o un pozo de gas), la temperatura ambiental del pozo petrolero (o el pozo de gas) desciende; en este caso, cuando el ambiente del pozo petrolero (o el pozo de gas) contiene sulfuro de hidrógeno, la sensibilidad al agrietamiento por corrosión por tensión del tubo de acero inoxidable presenta un problema. En particular, un material de alta resistencia tiene alta dicha sensibilidad, y por ello es importante la resistencia a la corrosión del material al agrietamiento bajo tensión por
- 20 sulfuro. Mo es un elemento que mejora la resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro, y es necesario un contenido de Mo mayor a 2% para asegurar una alta resistencia y una resistencia satisfactoria al agrietamiento bajo tensión por sulfuro. Por otro lado, Mo tiene una función de incrementar la cantidad de ferrita y deteriorar la fortaleza del acero inoxidable, y no se prefiere la adición de más de 3% de Mo. De acuerdo con ello, se ajusta el rango de contenido de Mo para que exceda 2% y sea 3% o menos. El límite inferior preferible de contenido de Mo es 2.2%, y
- 25 el límite superior preferible es 2.8%.

Cu: 1% a 3.5%

- En el acero inoxidable de acuerdo con la presente invención, la porción que es austenita a una alta temperatura (en el momento del trabajo en caliente), es transformada en martensita a temperatura normal, y así a temperatura normal, el acero inoxidable se convierte en uno de microestructura del metal compuesta principalmente de la fase
- 30 martensítica y la fase ferrítica; sin embargo, para el propósito de asegurar la fortaleza fijada como objetivo por la presente invención, la precipitación por envejecimiento de la fase de Cu es importante. Debe notarse que cuando el contenido de Cu es menor a 1%, no se alcanza de manera suficiente la alta resistencia, y cuando el contenido de Cu excede 3.5%, se deteriora la capacidad para trabajo en caliente, y se vuelve difícil la producción del tubo de acero. De acuerdo con ello, se ajusta el rango del contenido de Cu a 1% a 3.5%. El límite inferior preferible de contenido de
- 35 Cu es 1.5% y el límite inferior más preferible es 2.3%. El límite superior preferible de contenido de Cu es 3.2% y el límite superior más preferible es 3.0%.

Ni: 3% o más y menos de 5%

- Ni es un elemento capaz de mejorar la fortaleza del acero inoxidable estabilizando la austenita a altas temperaturas e incrementando la cantidad de martensita a temperatura normal. Además, Ni tiene como función la mejora de la
- 40 resistencia a la corrosión en un ambiente de alta temperatura, por esto es un elemento deseable para ser añadido en una gran cantidad, si tal adición es posible, y requiere ser añadido en un contenido de 3.5% o más. Sin embargo, cuando aumenta el contenido de Ni, la función de reducción del punto Ms es grande. En consecuencia, cuando se añade Ni en una gran cantidad, independientemente del enfriamiento de la fase austenítica estable a altas temperaturas, no ocurre la transformación en martensita y una gran cantidad de fase y permanece como la fase y
- 45 retenida a temperatura normal. Junto con esto, se deteriora drásticamente la fortaleza del acero inoxidable. Sin embargo, una pequeña cantidad de la fase y retenida tiene un pequeño efecto en el deterioro de la fortaleza del acero inoxidable, y es preferible para asegurar la alta tenacidad. Para el propósito de no producir una gran cantidad de la fase y retenida, incluso cuando se añade tanto Ni como es posible, es efectiva la reducción en el contenido de Mn o el contenido de N. Sin embargo, cuando el contenido de Ni es 5% o más, se produce una gran cantidad de la
- 50 fase y retenida, incluso para reducción del contenido de Mn o del contenido de N. De acuerdo con ello, el contenido de Ni es ajustado a 3% o más y menos de 5%. El límite inferior preferible de contenido de Ni es 3.6% y el límite inferior más preferible es 4.0%. El límite superior preferible de contenido de Ni es 4.9% y el límite superior más preferible es 4.8%.

Al: 0.001% a 0.1%

Al es un elemento que es necesario para la desoxidación. Cuando el contenido de Al es menor a 0.001 %, el efecto de Al no es suficiente, y cuando el contenido de Al excede 0.1 %, se incrementa la cantidad de ferrita y deteriora la fortaleza. De acuerdo con ello, el rango de contenido de Al es ajustado a 0.001% a 0.1%.

O (oxígeno): 0.01% o menos

- 5 El O (oxígeno) es un elemento que deteriora la tenacidad y la resistencia a la corrosión, y por ello es preferible reducir el contenido de O. Para asegurar la tenacidad y resistencia a la corrosión que son objetivo de la presente invención, es necesario ajustar el contenido de O a 0.01 % o menos.

Mn: 1% o menos

N: 0.05% o menos

10

$$[\text{Mn}] \times ([\text{N}] - 0.0045) \leq 0.001 \quad (1)$$

en donde los símbolos de los elementos en la fórmula (1) representan respectivamente los contenidos (unidad: % en masa) de los elementos en el acero.

- 15 En el tubo de acero inoxidable de acuerdo con la presente invención, el aumento en los contenidos de Cr, Mo, Ni y Cu hace posible mejorar la resistencia a la corrosión; sin embargo, la adición de estos elementos en cantidades predeterminadas o más hace descender el punto Ms y estabiliza la fase γ retenida. En consecuencia, se deteriora drásticamente la fortaleza del tubo de acero inoxidable. De acuerdo con ello, en la presente invención, los rangos de los contenidos de Cr, Mo, Ni y Cu están definidos como se describió arriba. Adicionalmente, se ha descubierto que es necesario limitar el contenido de Mn y el contenido de N con objeto de mejorar suficientemente la fortaleza del tubo de acero inoxidable mientras se limitan los respectivos contenidos de Cr, Mo, Ni y Cu dentro de los rangos descritos arriba.

- 20 De acuerdo con ello, se ha examinado en detalle cómo varía la fortaleza cuando varían el contenido de Mn y el contenido de N en un acero inoxidable en el cual los contenidos de Cr, Mo, Ni y Cu son respectivamente cercanos a los valores límite superiores de los rangos descritos arriba. Específicamente, se ha examinado en detalle cómo varía la fortaleza cuando varían el contenido de Mn y el contenido de N en un acero inoxidable que contiene C: 0.01%, Cr: 17.5%, Mo: 2.5%, Ni: 4.8% y Cu: 2.5%. Los resultados así obtenidos son mostrados en la figura 1. Debe notarse que el acero inoxidable usado para el examen fue preparado mediante aplicación de calor a 980°C por 15 minutos, y subsiguiente detención del calentamiento mediante enfriamiento con agua y subsiguiente atemperación. En la figura 1, el símbolo O se refiere a los casos en donde se aseguró el límite de resistencia (límite elástico: YS) de 861 MPa o más bajo las condiciones de atemperación de 500°C o más y 30 minutos, y el símbolo 3 se refiere a los casos donde YS fue menor a 861 MPa incluso bajo las condiciones de atemperación de 500°C o más y 30 minutos e incluso bajo las condiciones de atemperación de menos de 500°C y 30 minutos.

- 25 Como se muestra en la figura 1, el acero inoxidable que tiene la composición base descrita arriba tiene un límite elástico de 861 MPa (125 ksi) o más, cuando el acero inoxidable satisface la fórmula descrita arriba (1). Por ello, se ha limitado el contenido de Mn y el contenido de N al rango que satisface la fórmula descrita arriba (1). En consecuencia, la fortaleza del acero inoxidable ha sido suficientemente mejorada. Debe notarse que cuando el contenido de Mn excede 1%, se deteriora la tenacidad, y por ello se ajusta el contenido de Mn a 1% o menos, independientemente del contenido de N. Por otro lado, cuando el contenido de N excede 0.05%, se aumenta la cantidad de precipitación de nitruro de Cr para deteriorar la resistencia a la corrosión, y por ello se ajusta el contenido de N a 0.05% o menos independientemente del contenido de Mn.

30 Ca: 0.01 % o menos

B: 0.01% o menos

- 35 Ca y B son elementos para ser añadidos opcionalmente. En el momento de la producción de un tubo por trabajo en caliente, el acero inoxidable de acuerdo con la presente invención toma una microestructura de dos fases compuesta por ferrita y austenita, y por ello dependiendo de las condiciones de trabajo en caliente, pueden producirse imperfecciones y defectos en el tubo de acero inoxidable. Cuando uno o más de Ca y B están presentes de acuerdo con la necesidad para el propósito de resolver este problema, se hace posible el trabajo de un tubo de acero inoxidable que tiene una condición superficial satisfactoria. Sin embargo, cuando el contenido de Ca excede 0.01 %, se incrementan las cantidades de inclusiones y deterioran la tenacidad del tubo de acero inoxidable.
- 40 Adicionalmente, cuando el contenido de B excede 0.01%, precipitan carbo-boruros de Cr en la vecindad del grano de cristal, para deteriorar la tenacidad del tubo de acero inoxidable. De acuerdo con ello, los contenidos preferibles de Ca y B son ajustados cada uno a 0.01% o menos. Debe notarse que los efectos arriba descritos de Ca y B se vuelven notables cuando el contenido de Ca es 0.0003% o más, o cuando el contenido de B es 0.0002% o más. De

acuerdo con ello, cuando uno o más de Ca y B son incluidos para el propósito de mejorar la capacidad para ser trabajado del tubo, se ajusta el contenido de Ca más preferiblemente en un rango de 0.0003% a 0.01% y se ajusta el contenido de B más preferiblemente en un rango de 0.0002% a 0.01%. En esta conexión, el límite superior del contenido total de Ca y B es preferiblemente 0.01% o menos.

5 V, Ti, Zr, Nb: 0.3% o menos

V, Ti, Zr y Nb son elementos para ser añadidos opcionalmente. La inclusión de uno o más de V, Ti, Zr y Nb resulta en la producción de carbo-nitruros en el acero inoxidable, y el efecto de precipitación y el efecto de refinación de grano mejoran la fortaleza y la tenacidad. Sin embargo, cuando el contenido de cualquiera de estos elementos excede 0.3%, se incrementan en cantidad los carbonitruros gruesos, para deteriorar la tenacidad del acero inoxidable. De acuerdo con ello, el contenido preferible de cada uno de V, Ti, Zr y Nb es ajustado a 0.3% o menos. Debe notarse que los efectos arriba descritos de V, Ti, Zr y Nb se vuelven notables cuando el contenido de cualquiera de estos elementos es 0.003% o más. De acuerdo con ello, cuando uno o más de V, Ti, Zr y Nb son incluidos para mejorar más la fortaleza y la tenacidad del acero inoxidable, es más preferible ajustar el contenido de cada uno de estos elementos en un rango de 0.003% a 0.3%. En esta conexión, el límite superior del contenido total de V, Ti, Zr y Nb es preferiblemente 0.3% o menos.

2. Microestructura del metal

Fase ferrítica: 10% a 40%

Cuando se añade Ni en un rango que no causa deterioro de la fortaleza debido al descenso del punto Ms, mientras se aseguran el contenido de Cr y el contenido de Mo requeridos para asegurar resistencia satisfactoria a la corrosión del acero inoxidable, es difícil obtener una microestructura de metal compuesta de una fase individual martensítica a temperatura normal. Específicamente, la microestructura del metal se vuelve, a temperatura normal, una microestructura de metal que contiene 10% o más de una fase ferrítica, por fracción de volumen. Debe notarse que cuando el contenido de la fase ferrítica del acero inoxidable excede 40% por fracción de volumen, se torna difícil asegurar una alta resistencia. De acuerdo con ello, se ajusta el contenido de la fase ferrítica a 10 a 40% por fracción de volumen. Debe notarse que la fracción de volumen de la fase ferrítica puede ser calculada, por ejemplo, por el método en el cual el acero inoxidable base es sometido a ataque corrosivo con una solución mixta de agua regia y glicerina, y entonces la proporción de área de la fase ferrítica es medida por el método de recuento de puntos.

Fase γ retenida: 10% o menos

Una pequeña cantidad de la fase γ retenida ejerce sólo un pequeño efecto sobre el deterioro de la fortaleza del acero inoxidable y mejora drásticamente la tenacidad. Sin embargo, cuando la cantidad de la fase γ retenida es grande, se deteriora drásticamente la fortaleza del acero inoxidable. De acuerdo con ello, aunque la presencia de la fase γ retenida es necesaria, el valor límite superior del contenido de la fase γ retenida es ajustado a 10% por fracción de volumen. La fracción de volumen de la fase γ retenida puede ser medida, por ejemplo, por un método de difracción de rayos X. Debe notarse que para mejorar la tenacidad del acero inoxidable de acuerdo con la presente invención, la fase γ retenida está presente preferiblemente en una fracción de volumen de 1.0% o más.

Fase martensítica

En el acero inoxidable de acuerdo con la presente invención, la microestructura del metal diferente a la fase ferrítica y la fase γ retenida está compuesta principalmente de la fase martensítica atemperada. En la presente invención, la fase martensítica está incluida en una fracción de volumen de 50% o más. Debe notarse que, adicionalmente a la fase martensítica, pueden estar presentes carburos, nitruros, boruros, fases de Cu y similares.

3. Método de producción

El método de producción del tubo de acero inoxidable de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado y es requerido sólo para satisfacer los requerimientos individuales arriba descritos. Como un ejemplo del método de producción del tubo de acero inoxidable, primero se produce una palanquilla del acero inoxidable que tiene la composición de aleación descrita arriba. Después se produce un tubo de acero a partir de la palanquilla, de acuerdo con un proceso para la producción de un tubo de acero común sin unión. A continuación, después de que el tubo de acero se ha enfriado, se ejecuta un tratamiento de atemperación o un tratamiento de atemperación con apagamiento. Con la ejecución del tratamiento de atemperación a 500°C a 600°C, puede obtenerse una alta resistencia y una alta tenacidad pretendidas a través de la producción de una cantidad apropiada de la fase γ retenida y el simultáneo fortalecimiento por precipitación debido a la fase de Cu.

A continuación se describe la presente invención de manera más específica con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos Ejemplos.

Ejemplos

Se prepararon los tubos de acero inoxidable de las muestras Nos. 1 a 31 que tienen las microestructuras de metal mostradas en la Tabla 2, a partir de los tipos de acero A a Z, materiales de acero inoxidable a y b que tienen las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1. Específicamente cada uno de los tipos de acero A a Z, materiales de acero inoxidable a y b fueron fundidos y calentados a 1250°C por 2 horas; a continuación, mediante forja se preparó una palanquilla redonda para cada uno de los tipos de acero. Luego, cada una de las palanquillas redondas fue mantenida bajo calentamiento a 1100°C por 1 hora, y después de ello se preparó un tubo de acero inoxidable con diámetro de 125 mm y pared de 10 mm de espesor, mediante perforación con un molino de perforación para uso de laboratorio. A continuación, las superficies interna y externa de cada uno de los tubos de acero inoxidable fueron amoladas hasta 1 mm mediante mecanizado. Después de ello, cada uno de los tubos de acero inoxidable fue calentado a 980°C a 1200°C por 15 minutos y entonces enfriado con agua (apagamiento), y adicionalmente, atemperación a 500°C a 650°C para regular de este modo la microestructura de metal y la fortaleza. En la tabla 2 se muestran los detalles de las condiciones de apagamiento y las condiciones de atemperación para cada uno de los tubos de acero inoxidable. Debe notarse que para cada uno de los tipos de acero H, P y N, se condujeron dos tipos diferentes de tratamiento térmico, y así se prepararon los tubos de acero inoxidable que tenían diferentes microestructuras de metal (las muestras Nos. 8, 14, 16, y 29 a 31 en la Tabla 2).

[Tabla 1]

ES 2 553 759 T3

Tabla 1

Tipo de acero	Composiciones químicas (% en masa, balance: Fe e impurezas)													[Mn] x([N]- 0.0045)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	Al sol	N	O	Otros	
A	0.008	0.16	0.27	0.009	0.0007	17.2	2.4	2.4	3.9	0.035	0.006	0.003	-	0.000405
B	0.004	0.43	0.28	0.011	0.0008	17.4	2.5	2.6	4.3	0.032	0.005	0.004	-	0.00014
C	0.025	0.06	0.13	0.011	0.0008	17.4	2.4	2.5	4.2	0.018	0.011	0.002	-	0.000845
D	0.011	0.41	0.14	0.012	0.0006	17.4	2.6	2.2	3.8	0.018	0.011		-	0.00091
E	0.008	0.21	0.13	0.011	0.0012	16.8	2.4	2.7	4.8	0.021	0.007	0.003	-	0.000325
F	0.017	0.20	0.14	0.010	0.0007	16.6	2.6	2.4	4.5	0.030	0.007	0.002	-	0.00035
G	0.029	0.39	0.23	0.008	0.0011	16.9	2.6	2.5	4.2	0.018	0.008	0.004	B:0.0009	0.000805
H	0.025	0.21	0.08	0.008	0.0008	17.2	2.6	2.4	3.6	0.029	0.013	0.003	Ca:0.0009, B:0.0004	0.00068
I	0.015	0.04	0.11	0.010	0.0012	17.1	2.7	2.2	4.6	0.031	0.004	0.003	Ca:0.0020	- 0.000055
J	0.021	0.37	0.25	0.009	0.0012	16.7	2.4	2.3	4.0	0.035	0.003	0.003	V:0.05, Ti:0.033, Ca:0.0019	- 0.000375
Tipo de acero	Composiciones químicas (% en masa, balance: Fe e impurezas)													[Mn] x([N]- 0.0045)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	Al sol	N	O	Otros	
K	0.014	0.43	0.21	0.008	0.0007	17.0	2.6	2.4	4.3	0.030	0.003	0.002	V:0.06, Ca:0.0015	- 0.000315
L	0.024	0.28	0.07	0.008	0.0006	17.0	2.4	2.4	4.5	0.026	0.012	0.003	Ti:0.011, B:0.0010	0.000525
M	0.023	0.50	0.07	0.010	0.0009	16.8	2.6	2.7	4.6	0.031	0.013	0.003	V:0.04, Ca:0.0017	0.000595
N	0.007	0.17	0.12	0.012	0.0009	17.0	2.4	2.5	4.8	0.025	0.003	0.003	V:0.03, Ca:0.0014	-0.00018
O	0.021	0.34	0.09	0.009	0.0007	16.8	2.5	2.6	4.8	0.033	0.006	0.002	V:0.05, Ca:0.0019	0.000135
P	0.009	0.12	0.22	0.010	0.0012	17.5	2.6	2.2	3.7	0.029	0.004	0.003	Nb:0.015, Zr:0.032	-0.00011
Q	0.005	0.27	0.14	0.009	0.0009	17.1	2.7	2.4	4.2	0.016	0.011	0.003	V:0.06	0.00091
R	0.014	0.45	0.11	0.010	0.0005	17.1	2.6	2.5	4.5	0.031	0.003	0.002	V:0.05	- 0.000165
S	0.021	0.38	0.28	0.008	0.0008	17.8	2.7	2.7	4.9	0.027	0.028	0.003	V:0.06, Ca:0.0017	*0.00658
T	0.019	0.29	0.84	0.010	0.0011	17.6	2.6	2.6	4.9	0.026	0.015	0.003	V:0.07, Ti:0.008,	*0.00882

ES 2 553 759 T3

U	0.018	0.31	0.16	0.009	0.0009	17.7	2.7	2.6	4.9	0.025	0.033	0.002	Ti:0.013, Ca:0.0012	*0.00456
V	0.012	0.06	0.13	*0.058	0.0005	16.7	2.6	2.4	4.7	0.022	0.004	0.002	Ca:0.0008	- 0.000065
W	0.024	0.38	0.23	0.010	0.0008	*18.8	2.4	2.5	4.8	0.031	0.008	0.003	Ca:0.0013, V:0.05	0.000805
X	0.021	0.28	0.09	0.011	0.0006	17.8	2.5	2.4	*5.7	0.016	0.012	0.003	Ca:0.0015, V:0.04, B:0.0012	0.000675
Y	0.024	0.20	0.08	0.009	0.0006	*15.4	2.2	2.2	3.9	0.029	0.005	0.004	Ca:0.0013, V:0.05	0.00004
Z	0.021	0.16	0.28	0.010	0.0010	17.5	*1.6	2.5	3.6	0.024	0.006	0.003	V:0.04, Ti:0.028	0.00042
a	0.021	0.12	0.13	0.012	0.0006	17.5	2.5	*0.6	3.9	0.028	0.012	0.004	Ti:0.013	0.000975
b	0.022	0.43	0.09	0.011	0.0006	16.8	2.6	2.5	*2.3	0.016	0.007	0.002	Nb:0.031, Ti:0.024	0.000225
El símbolo "*" significa la desviación de las condiciones definidas en la presente invención.														

Tabla 2

	Muestra No.	Tipo de acero	Fase ferrítica, Fracción de volumen (%)	Fase y retenida, Fracción de Volumen (%)	Límite de fluencia (MPa)	Prueba de agrietamiento por corrosión por tensión en ambiente de ácido carbónico gaseoso	Prueba de agrietamiento por tensión por sulfuro	Condiciones de apagamiento		Condiciones de atemperado	
								Temperatura de apagamiento (°C)	Tiempo de enfriamiento con agua (min)	Tiempo de atemperado (°C)	Tiempo de enfriamiento con aire (min)
Ejemplos	1	A	33	3.1	896	000	000	980	15	540	30
	2	B	32	5.6	882	000	000	980	15	540	30
	3	C	25	4.9	916	000	000	980	15	530	30
	4	D	39	3.5	875	000	000	980	15	580	30
	5	E	11	5.7	958	000	000	980	15	500	30
	6	F	17	4.2	944	000	000	980	15	520	30
	7	G	23	4.0	930	000	000	980	15	530	30
	8	H	38	2.5	889	000	000	980	15	570	30
	9	I	24	5.9	909	000	000	980	15	550	30
	10	J	26	2.0	930	000	000	980	15	540	30
	11	K	27	4.5	909	000	000	980	15	550	30
	12	L	18	4.7	937	000	000	980	15	520	30
	13	M	16	5.5	944	000	000	980	15	510	30
	14	N	18	6.0	930	000	000	980	15	520	30
	15	O	13	5.8	951	000	000	980	15	540	30
	16	P	39	3.4	875	000	000	980	15	600	30
	17	Q	30	4.7	896	000	000	980	15	550	30
	18	R	25	5.7	909	000	000	980	15	540	30
Ejemplos Comparativos	19	S	18	*36.4	579	-	-	980	15	580	30
	20	T	21	*33.3	593	-	-	980	15	580	30
	21	U	19	*32.6	582	-	-	980	15	580	30
	22	V	15	5.2	944	xxx	00x	980	15	520	30
	23	W	34	*51.6	501	-	-	980	15	580	30
	24	X	*7	*77.3	438	-	-	980	15	590	30
	25	Y	*8	*0	1006	0xx	00x	980	15	510	30
	26	Z	31	0.9	923	0xx	xxx	980	15	530	30
	27	a	40	1.8	723	-	-	980	15	560	30
	28	b	*63	*0	737	-	-	980	15	560	30
	29	H	*58	1.8	751	-	-	1200	15	560	30
	30	P	*63	3.0	675	-	-	1200	15	560	30
	31	N	11	*13.5	696	-	-	980	15	650	30

Símbolo "*" significa la desviación de las condiciones definidas en la presente invención

Los tipos de acero A a R en la Tabla 1 son los materiales de acero inoxidable en cada uno de los cuales la composición química estuvo dentro de los rangos definidos en la presente invención. Por otro lado, los tipos de acero S a Z, a y b son los materiales de acero inoxidable de Ejemplos Comparativos en cada uno de los cuales la composición química se desvió de los rangos definidos en la presente invención.

Adicionalmente, en la Tabla 2, los tubos de acero inoxidable de las muestras Nos. 1 a 18 son los tubos de acero inoxidable de los Ejemplos en cada uno de los cuales la composición química y la microestructura del metal estuvieron dentro de los rangos definidos en la presente invención, y los tubos de acero inoxidable de las muestras Nos. 19 a 31 son los tubos de acero inoxidable de los Ejemplos Comparativos en cada uno de los cuales la composición química o la microestructura de metal se desvió de los rangos definidos en la presente invención.

Debe notarse que en la Tabla 2, la fracción de volumen de la fase ferrítica fue calculada por el método en el cual cada uno de los aceros inoxidables base (especímenes) fue sometido a acción corrosiva con una solución mixta de agua regia y glicerina, y entonces se midió la proporción de área de la fase ferrítica mediante el método de recuento de puntos. Adicionalmente, se midió la fracción de volumen de la fase y retenida, con un método de difracción de rayos X. en la Tabla 2, se muestran también los resultados de la prueba de tensión descrita abajo y prueba de corrosión de flexión en cuatro puntos.

Para ejecutar la prueba de tensión y la prueba de corrosión de flexión en cuatro puntos, se tomaron muestras de los especímenes de los tubos de acero inoxidable preparados como se describió arriba. Como los especímenes de prueba de tensión, se tomaron muestras de especímenes de prueba de tensión en forma de barra redonda donde cada una tenía un diámetro de 4 mm y una longitud de 20 mm, en la porción paralela a lo largo de la dirección longitudinal de cada uno de los tubos de acero inoxidable. La prueba de tensión fue ejecutada a temperatura normal y se midió el límite elástico (límite de tensión).

Como la prueba de corrosión de flexión en cuatro puntos, se ejecutaron la prueba de agrietamiento por corrosión por tensión en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura y la prueba de agrietamiento bajo tensión por sulfuro en un ambiente de una traza de sulfuro de hidrógeno. Cada una de las pruebas de flexión en cuatro puntos fue ejecutada de acuerdo con los siguientes lineamientos. Debe notarse que la prueba de flexión en cuatro puntos fue ejecutada para los especímenes de las muestras Nos. 1 a 18, 22, 25 y 26 (ver Tabla 2).

(Lineamientos de ejecución de prueba de flexión en un ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura)

Especímenes: se tomaron muestras de tres especímenes (ancho: 10 mm, espesor: 2 mm, longitud: 75 mm) para la prueba de flexión en cuatro puntos, de cada una de las muestras numeradas.

5 Tensión aplicada: un valor de 100% del límite elástico (el límite elástico de cada uno de los especímenes obtenidos de los mismos tubos de acero inoxidable: ver Tabla 2) obtenido en la prueba de tensión fue aplicado de acuerdo con las especificaciones ASTM-G39 controlando la magnitud de la deflexión.

Ambiente de prueba: CO₂ a 3 MPa (30 bar), solución acuosa de NaCl con una concentración de 25%, 200°C.

Tiempo de prueba: 720 horas.

10 Evaluación: se ejecutó la prueba de flexión en cuatro puntos para cada uno de los especímenes bajo las condiciones descritas arriba, y se evaluó la ocurrencia-no ocurrencia del agrietamiento. En la Tabla 2, el símbolo "O" representa la no ocurrencia de agrietamiento, y el símbolo "x" representa la ocurrencia del agrietamiento. Por ejemplo, en el acero inoxidable de la muestra No. 22, todos los especímenes (3 piezas) soportaron la ocurrencia del agrietamiento, por ello la muestra No. 22 es marcada con "333."

(Lineamientos de ejecución de prueba de flexión en un ambiente de una traza de sulfuro de hidrógeno)

15 Especímenes: se tomaron muestras de tres especímenes (ancho: 10 mm, espesor: 2 mm, longitud: 75 mm) para la prueba de flexión en cuatro puntos, de cada una de las muestras numeradas.

Tensión aplicada: un valor de 100% del límite elástico (el límite elástico de cada uno de los especímenes obtenidos de los mismos tubos de acero inoxidable: ver Tabla 2) obtenidos en la prueba de tensión, fue aplicado de acuerdo con las especificaciones ASTM-G39 controlando la magnitud de la deflexión.

20 Ambiente de prueba: Gas a 0.1 MPa (1 bar) compuesto de H₂S a 0.001 MPa (0.01 bar) y el balance (CO₂), solución acuosa de NaCl con una concentración de 20% + una solución acuosa de NaHCO₃ con una concentración de 21 mg/L, 25°C y pH de 4.

Tiempo de prueba: 336 horas.

25 Evaluación: se realizó la prueba de flexión en cuatro puntos para cada uno de los especímenes bajo las condiciones arriba descritas, y se evaluó la ocurrencia-no ocurrencia del agrietamiento. En la tabla 2, el símbolo "O" representa la no ocurrencia de agrietamiento, y el símbolo "x" representa la ocurrencia de agrietamiento. Por ejemplo, en el acero inoxidable de la muestra No. 22, dos piezas de los tres especímenes soportaron la no ocurrencia de agrietamiento, y una pieza de los tres especímenes soportó la ocurrencia de agrietamiento, y por ello la muestra No. 22 está marcada con "OOx."

30 Primero, la discusión parte de los resultados de la prueba de tensión. Como se muestra en la Tabla 2, en cada uno de los aceros inoxidables de las muestras Nos. 1 a 18 que son Ejemplos de la presente invención, se obtuvo un alto límite de resistencia (límite elástico) de 861 MPa (125 ksi) o más. Por otro lado, en los aceros inoxidables (ver los tipos de acero S a U en la Tabla 1) de las muestras Nos. 19 a 21, en cada una de las cuales el contenido de N y el contenido de Mn se desvió de los rangos definidos por la presente invención (donde los rangos satisfacen la fórmula (1)), descendió el punto Ms y la fase γ retenida se incrementó así de manera notable. Consecuentemente, no se obtuvo suficiente límite de resistencia en cada uno de los aceros inoxidables de las muestras Nos. 19 a 21.

40 También, en cada uno del acero inoxidable (ver el tipo de acero W en la Tabla 1) de la muestra No. 23 en el cual el contenido de Cr excedió el rango definido en la presente invención y el acero inoxidable (ver el tipo de acero X en la Tabla 1) de la muestra No. 24 en el cual el contenido de Ni excedió el rango definido en la presente invención, se incrementó de modo notable la fase γ retenida debido al descenso del punto Ms, y en consecuencia, no se obtuvo suficiente límite de resistencia.

45 También, en el acero inoxidable (ver el acero de tipo a en la Tabla 1) de la muestra No. 27 en el cual el contenido de Cu fue inferior al rango definido en la presente invención, el aumento de fortaleza debido al fortalecimiento por precipitación no fue suficiente, y no se obtuvo suficiente límite de resistencia. También, en el acero inoxidable (ver el acero tipo b en la Tabla 1) de la muestra No. 28 en el cual el contenido de Ni fue inferior al rango definido en la presente invención, se incrementó en cantidad la fase ferrítica, y en consecuencia no se obtuvo suficiente límite de resistencia.

50 También, en los aceros inoxidables de las muestras Nos. 29 a 31 en cada una de las cuales la composición química estuvo dentro del rango definido en la presente invención, pero la microestructura de metal (la fracción de volumen de la fase ferrítica o la fracción de volumen de la fase γ retenida) se desvió del rango definido en la presente invención, no se obtuvo suficiente fortaleza. Debe notarse que en las muestras Nos. 29 y 30, la temperatura de apagamiento fue de 1200°C y el apagamiento fue realizado desde la región donde la δ -ferrita era estable. Se infiere que en consecuencia, se incrementó el contenido de ferrita. También, en la muestra No. 30, la temperatura de

atemperación fue la temperatura de la región de dos fases ferrita-austenita, y consecuentemente con ello, la austenita retenida se incrementó en cantidad. De este hecho se ve que la regulación de la microestructura de metal del acero inoxidable se llevó a cabo mediante tratamiento térmico, de modo que la microestructura de metal cae dentro del rango de la presente invención y mejora el límite de resistencia.

5 Ahora, se discuten los resultados de la prueba de flexión en cuatro puntos. La prueba de flexión en cuatro puntos fue ejecutada para los aceros inoxidables de las muestras Nos. 1 a 18 que son ejemplos de la presente invención, y fue ejecutada para los aceros inoxidables de las muestras Nos. 22, 25 y 26, para cada una de las cuales se había obtenido una predeterminada fortaleza, de los aceros inoxidables de los Ejemplos Comparativos.

10 Como se muestra en la Tabla 2, en cada uno de los aceros inoxidables de las muestras Nos. 1 a 18 que son ejemplos de la presente invención, no ocurrió agrietamiento en la prueba de agrietamiento por corrosión por tensión en el ambiente de ácido carbónico gaseoso a alta temperatura y en la prueba de agrietamiento bajo tensión por sulfuro en el ambiente de una traza de sulfuro de hidrógeno. A partir de este hecho, se ha verificado que cada uno de los aceros inoxidables de las muestras Nos. 1 a 18 que son ejemplos de la presente invención, tiene una alta resistencia y adicionalmente una excelente resistencia a la corrosión capaz de prevenir de manera suficiente el agrietamiento por corrosión por tensión en el ácido carbónico gaseoso a alta temperatura y el agrietamiento bajo tensión por sulfuro a temperatura normal.

15 Por otro lado, en el acero inoxidable (ver el acero tipo V en la Tabla 1) de la muestra No. 22 en la cual el contenido de P excedió el rango definido de la presente invención, ocurrió agrietamiento en la prueba de flexión en cuatro puntos. De este hecho, se ve que el acero inoxidable de la muestra No. 22 es inferior en resistencia a la corrosión a los aceros inoxidables de acuerdo con la presente invención. En particular, en la prueba de flexión en cuatro puntos en el ácido carbónico gaseoso a alta temperatura, el acero inoxidable de la muestra No. 22 soportó la ocurrencia de agrietamiento en dos especímenes, y por ello se ve que mejoró la sensibilidad al agrietamiento por corrosión por tensión del acero inoxidable de la muestra No. 22 temperatura.

20 También, en cada uno del acero inoxidable (ver el acero tipo Y en la Tabla 1) de la muestra No. 25 en la cual el contenido de Cr es inferior al rango definido de la presente invención y el acero inoxidable (ver el acero tipo Z en la Tabla 1) de la muestra No. 26 en la cual el contenido de Mo es inferior al rango definido en la presente invención, ocurrió agrietamiento en la prueba de flexión en cuatro puntos. De este hecho, se ve que una escasez en el contenido de Cr o el contenido de Mo deterioran la resistencia a la corrosión.

Aplicabilidad industrial

30 El tubo de acero inoxidable de acuerdo con la presente invención puede ser usado de manera adecuada en varios pozos petroleros y pozos de gas.

Breve descripción del dibujo

35 La figura 1 es una gráfica que muestra la variación de la fortaleza, observada cuando variaron el contenido de Mn y el contenido de N en un acero inoxidable que tiene una composición base de C: 0.01 %, Cr: 17.5%, Mo: 2.5%, Ni: 4.8% y Cu: 2.5%.

REIVINDICACIONES

5 1. Un tubo de acero inoxidable de alta resistencia con excelente resistencia al agrietamiento bajo tensión por sulfuro y resistencia a la corrosión por ácido carbónico gaseoso a alta temperatura, y que tiene un límite de resistencia de 758 MPa o más, **caracterizado porque**:

10 el tubo de acero inoxidable consiste, en % en masa, en C: 0.05% o menos, Si: 1.0% o menos, P: 0.05% o menos, S: menos de 0.002%, Cr: más de 16% y 18% o menos, Mo: más de 2% y 3% o menos, Cu: 1% a 3.5%, Ni: 3% o más y menos de 5%, Al: 0.001% a 0.1% y O: 0.01% o menos, Mn: 1% o menos y N: 0.05% o menos, y Mn y N en los rangos de arriba satisfacen la fórmula (1), y opcionalmente uno o más de Ca: 0.01% o menos, B: 0.01% o menos, V: 0.3% o menos, Ti: 0.3% o menos, Zr: 0.3% o menos y Nb: 0.3% o menos, y donde el balance es Fe e impurezas; y

la microestructura de metal del tubo de acero inoxidable comprende, en fracción de volumen, 50% o más de una fase martensítica, 10 a 40% de una fase ferrítica y 10% o menos de una fase γ retenida:

$$[\text{Mn}] \times ([\text{N}] - 0.0045) \leq 0.001 \quad (1),$$

15 en donde los símbolos de los elementos representan respectivamente los contenidos (unidad: % en masa) de los elementos en el acero.

2. El tubo de acero inoxidable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tubo de acero inoxidable comprende uno o más de Ca: 0.0003 a 0.01% y B: 0.0002 a 0.01%.

3. El tubo de acero inoxidable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el tubo de acero inoxidable comprende uno o más de V: 0.003 a 0.3%, Ti: 0.003 a 0.3%, Zr: 0.003 a 0.3% y Nb: 0.003 a 0.3%.

20

Figura 1

