

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 195**

51 Int. Cl.:

C22C 30/02 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/16 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2019 PCT/JP2019/001361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019 WO19146504**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2019 E 19744243 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3744865**

54 Título: **Aleación de Cr-Ni y tubo sin costura hecho de aleación de Cr-Ni**

30 Prioridad:

26.01.2018 JP 2018011080

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2025

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.00%)
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**TOMIO, AKIKO;
UEYAMA, MASAKI y
TOMIO, YUSAKU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 994 195 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

Aleación de Cr-Ni y tubo sin costura hecho de aleación de Cr-Ni

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a una aleación de Cr-Ni y a un tubo sin costura hecho de aleación de Cr-Ni.

5 Antecedentes de la invención

En un contexto de creciente conciencia sobre la energía baja en carbono, la generación de energía geotérmica ha ganado atención. En la generación de energía geotérmica, la energía se genera mediante vapor extraído de las profundidades de un pozo geotérmico en la tierra. Especialmente en los últimos años se han desarrollado pozos geotérmicos más profundos que antes. Por lo tanto, los tubos de aleación, etc. que se usarán en un pozo geotérmico profundo requieren un alto límite elástico (límite elástico del 0,2 %) para poder soportar la presión en la tierra.

Además, un pozo geotérmico profundo, en el que la temperatura es tan alta como no menos de 250°C, contiene sustancias corrosivas. Un ejemplo de dicha sustancia corrosiva es el ácido sulfúrico. Un pozo geotérmico profundo contiene una gran cantidad de ácido reductor tal como el ácido sulfúrico. Además, el pozo geotérmico profundo contiene sustancias corrosivas tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono gas e iones cloruro. En otras palabras, un pozo geotérmico profundo es un ambiente corrosivo severo (en adelante, dicho ambiente de pozo geotérmico profundo se denomina "ambiente geotérmico severo").

Por lo tanto, para los tubos de aleación, etc., que se usen en un pozo geotérmico profundo, además de un alto límite elástico, se requiere una excelente resistencia a la corrosión contra tales sustancias corrosivas, particularmente ácido sulfúrico. Por ejemplo, en un ambiente que contiene una gran cantidad de ácido sulfúrico, la corrosión general por ácido sulfúrico es un factor dominante de corrosión. Por lo tanto, para los tubos de aleación, etc. que se usen en un ambiente geotérmico severo, además de un alto límite elástico, se requiere una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura de 250°C.

Convencionalmente, las aleaciones de Cr-Ni se han desarrollado principalmente con el fin de aplicarlas a pozos de petróleo. Como aleaciones de Cr-Ni convencionales, se proponen por ejemplo, la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 58-210158 (Publicación de Patente 1), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 58-9924 (Publicación de Patente 2), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 11-302801 (Publicación de Patente 3), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158844 (Publicación de Patente 4), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158845 (Publicación de Patente 5) y la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158846 (Publicación de Patente 6). Sin embargo, las aleaciones de Cr-Ni convencionales se han dirigido a pozos de petróleo que contienen una gran cantidad de sulfuro de hidrógeno (H₂S), no a pozos geotérmicos profundos que contienen una gran cantidad de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Por esa razón, estas aleaciones a veces sufrieron corrosión general por ácido sulfúrico en un pozo geotérmico profundo que contenían una gran cantidad de ácido sulfúrico.

Por otro lado, en la Publicación de Solicitud Internacional de Número WO 2009/119630 (Publicación de Patente 7) y en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 2011-63863 (Publicación de Patente 8) se propone una aleación a base de Ni que exhibe una excelente resistencia a la corrosión en un ambiente corrosivo tal como una planta química que contiene un ácido reductor tal como ácido sulfúrico.

La Publicación de Patente 7 propone una aleación a base de Ni que exhibe una excelente resistencia a la corrosión en un ambiente corrosivo severo que contiene un ácido reductor tal como ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). La aleación a base de Ni de la Publicación de Patente 7 contiene, en % en masa, C: no más del 0,03 %, Si: del 0,01 al 0,5 %, Mn: del 0,01 al 1,0 %, P: no más del 0,03 %, S: no más del 0,01 %, Cr: no menos del 20 % y menos del 30 %, Ni: más del 40 % y no más del 60 %, Cu: más del 2,0 % y no más del 5,0 %, Mo: del 4,0 al 10 %, Al: del 0,005 al 0,5 %, y N: más del 0,02 % y no más del 0,3 %, y satisface una Fórmula de 0,5 Cu + Mo ≥ 6,5... (1), siendo el resto Fe e impurezas. La Publicación de Patente 7 establece que, como resultado de esto, se obtiene una aleación a base de Ni con una resistencia a la corrosión equivalente a una aleación a base de Ni con un alto contenido de Mo, tal como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, y que también presenta una buena maquinabilidad así como un bajo costo.

La Publicación de Patente 8 propone una aleación a base de Ni con una excelente resistencia a la corrosión en un ambiente en el que se produce corrosión por ácido clorhídrico y/o corrosión por ácido sulfúrico. La aleación a base de Ni de la Publicación de Patente 8 contiene, en % en masa, C: no más del 0,03 %, Si: del 0,01 al 0,5 %, Mn: del 0,01 al 1,0 %, P: no más del 0,03 %, S: no más del 0,01 %, Cr: no menos del 20 % y menos del 30 %, Ni: más del 40 % y no más del 50 %, Cu: más del 2,0 % y no más del 5,0 %, Mo: del 4,0 al 10 %, Al: del 0,005 al 0,5 %, W: del 0,1 a 10 %, y N: más de 0,10 % y no más de 0,35 %, y satisface una Fórmula de 0,5 Cu + Mo ≥ 6,5... (1), siendo el resto Fe e impurezas, en la que la dureza Vickers de la superficie a 500°C no es menos de 350. La Publicación de Patente 8 establece que, como resultado de esto, es posible garantizar una resistencia a la corrosión equivalente a la de una aleación a base de Ni con un alto contenido de Mo tal como Hastelloy C22 y Hastelloy C276 en un ambiente severo en el que la temperatura es de 100 a 500°C y se produce erosión, así como corrosión por ácido clorhídrico y/o corrosión

por ácido sulfúrico y, además, debido a la alta dureza de la superficie, es posible evitar la aparición de erosión.

Lista de citas

Publicaciones de Patente

- Publicación de Patente 1: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 58-210158
- 5 Publicación de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 58-9924
- Publicación de Patente 3: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 11-302801
- Publicación de Patente 4: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158844
- Publicación de Patente 5: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158845
- Publicación de Patente 6: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 62-158846
- 10 Publicación de Patente 7: Publicación de Solicitud Internacional de Número WO 2009/119630 (corresponde al Documento de Patente de Número EP 2 256 220 A1)
- Publicación de Patente 8: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa de Número 2011-63863

Publicaciones No de Patente

- 15 Publicación No de Patente 1: Koichi Nakajima, et al., "Evaluation method of dislocation density by use of X-ray diffraction", Current Advances in Materials and Processes (CAMP-ISIJ), The Iron and Steel Institute of Japan, 2004, Vol. 17, N.º 3, pág. 396.
- Publicación No de Patente 2: G. K. Williamson y W. H. Hall, "X-RAY LINE BROADENING FROM FILED ALUMINIUM AND WOLFRAM", Acta Metallurgica, 1953, Vol. 1, N.º 1, pág. 22-31.
- 20 Publicación No de Patente 3: H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", Journal of Applied Crystallography, 1969, Vol. 2, pág. 65-71.

Resumen de la invención

Problema técnico

- 25 Sin embargo, incluso cuando se usan las tecnologías descritas en las Publicaciones de Patentes 7 y 8, hay casos en los que no se obtienen un alto límite elástico y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C .

El objetivo de la presente invención es proporcionar una aleación de Cr-Ni con un alto límite elástico y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C, y un tubo sin costura hecho de la aleación de Cr-Ni.

Solución al problema

- 30 Una aleación de Cr-Ni de la presente realización tiene una composición química que consiste en, % en masa, Si: del 0,01 al 0,50 %, Mn: del 0,01 al 1,00 %, Cr: del 21,0 al 27,0 %, Ni: del 40,0 a menos del 50,0 %, Mo: del 4,5 a menos del 9,0 %, W: del 2,0 al 6,0 %, Cu: más del 2,0 % y no más del 6,0 %, Co: del 0,01 al 2,00 %, uno o dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg: del 0,001 al 0,010 % en total, Al soluble: del 0,005 al 0,200 %, N: del 0,01 al 0,20 %, uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr, y V: del 0 al 0,50 % en total, REM: del 0 al 0,050 %, C: no más del 0,030 %, P: no más del 0,030 %, S: no más del 0,0010 %, O: no más del 0,010 %, siendo el resto Fe e impurezas. Una densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni satisface la siguiente Fórmula (1).
- 35

$$8,00 \cdot 10^{14} \leq \rho \leq 2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \dots (1)$$

Donde, en la Fórmula (1), ρ denota densidad de dislocaciones (m^{-2}), y Cu y Co denotan respectivamente el contenido de Cu (% en masa) y el contenido de Co (% en masa) en la aleación de Cr-Ni.

- 40 El tubo sin costura de la presente realización está hecho de la aleación de Cr-Ni descrita anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

La aleación de Cr-Ni de la presente realización tiene un alto límite elástico y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C .

Descripción de realizaciones

Los presentes inventores han estudiado el límite elástico y la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico de la aleación de Cr-Ni a 250°C. Como resultado de ello, se han obtenido los siguientes hallazgos.

5 Para lograr el límite elástico que se requiere en un pozo geotérmico profundo, es efectivo introducir dislocaciones en la aleación de Cr-Ni mediante el uso de medios tales como trabajo en frío, etc. Específicamente, cuando los contenidos de Cr y Ni se ajustan de manera apropiada, y la densidad de dislocaciones no es menos de $8,00 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, se puede lograr un límite elástico suficiente.

10 Sin embargo, se ha descubierto que aumentar la densidad de dislocaciones deteriora la resistencia a la corrosión de la aleación de Cr-Ni en un ambiente fuertemente ácido tal como un ambiente geotérmico severo en el que la temperatura es tan alta como 250°C y que contiene una gran cantidad de ácido sulfúrico. Los presentes inventores investigaron las causas de esto en detalle. Como resultado, han descubierto que cuando la densidad de dislocaciones es demasiado alta, la resistencia contra la corrosión general por ácido sulfúrico (resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico) se deteriora en un ambiente geotérmico severo de 250°C y, por lo tanto, se deteriora la resistencia a la corrosión de la aleación Cr-Ni. Esto se considera porque las dislocaciones introducidas en la aleación de Cr-Ni aceleran la reacción de disolución de la aleación de Cr-Ni en un ambiente fuertemente ácido, y la reacción de disolución se acelera aún más en un ambiente de alta temperatura de 250°C.

En consecuencia, los presentes inventores han investigado la relación entre la densidad de dislocaciones después del trabajo en frío y la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C de la aleación de Cr-Ni añadiendo a la misma varios elementos de aleación.

20 Como resultado, los presentes inventores han descubierto que el Cu tiene un "efecto suavizante" al hacer que sea menos probable que se introduzcan dislocaciones en una aleación de Cr-Ni. En otras palabras, cuando el contenido de Cu es alto, se restringe que se introduzcan excesivas dislocaciones en la aleación de Cr-Ni. Además, el Cu mejora la resistencia a la corrosión de la aleación de Cr-Ni contra el ácido sulfúrico. Esto mejorará la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico de la aleación de Cr-Ni. Los presentes inventores han descubierto además que el Co mejora la resistencia contra la corrosión general por ácido sulfúrico.

30 Como se ha descrito hasta ahora, los presentes inventores han descubierto por primera vez que si Cu y Co están contenidos en una aleación de Cr-Ni en cantidades apropiadas respectivamente, se logrará una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico incluso cuando se aumenta la densidad de dislocaciones. Específicamente, cuando la densidad de dislocaciones en la aleación Cr-Ni no es más de $2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$, se logrará una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a 250°C. Donde, Cu y Co representados por el término $[\text{Cu} + \text{Co}]$ descrito anteriormente indican respectivamente el contenido de Cu (% en masa) y el contenido de Co (% en masa) en la aleación de Cr-Ni.

35 Convencionalmente, la densidad de dislocaciones se ha estudiado en relación con la resistencia. Por lo tanto, no se ha aclarado la relación entre la densidad de dislocaciones y la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico, y la relación entre la densidad de dislocaciones y el contenido de Cu y el contenido de Co.

40 Por otro lado, en la presente realización, el límite superior de la densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni está limitado por una relación entre ella misma y el contenido de Cu y el contenido de Co. Como resultado de esto, es posible por primera vez lograr simultáneamente un alto límite elástico y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a 250°C, que se requieren en un pozo geotérmico profundo. Por lo tanto, la aleación de Cu-Ni de la presente realización se ha completado en base a una idea técnica que es diferente de las del pasado.

45 La aleación de Cr-Ni de la presente realización que se ha completado en base a los hallazgos descritos anteriormente tiene una composición química que consiste en, % en masa, Si: del 0,01 al 0,50 %, Mn: del 0,01 al 1,00 %, Cr: del 21,0 al 27,0 %, Ni: del 40,0 a menos del 50,0 %, Mo: del 4,5 al menos del 9,0 %, W: del 2,0 al 6,0 %, Cu: más del 2,0 % y no más del 6,0 %, Co: del 0,01 al 2,00 %, uno o dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg: del 0,001 al 0,010 % en total, Al soluble: del 0,005 al 0,200 %, N: del 0,01 al 0,20 %, uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr, y V: del 0 al 0,50 % en total, REM: del 0 al 0,050 %, C: no más del 0,030 %, P: no más del 0,030 %, S: no más del 0,0010 %, O: no más del 0,010 %, siendo el resto Fe e impurezas. La densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni satisface la siguiente Fórmula (1).

$$8,00 \cdot 10^{14} \leq \rho \leq 2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \dots (1)$$

50 Donde, en la Fórmula (1), ρ denota densidad de dislocaciones (m^{-2}), y Cu y Co denotan respectivamente el contenido de Cu (% en masa) y el contenido de Co (% en masa) en la aleación de Cr-Ni.

La aleación de Cr-Ni de la presente realización tiene una composición química apropiada y una densidad de dislocaciones que satisface la Fórmula (1). Por lo tanto, la aleación de Cr-Ni tiene un alto límite elástico y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C.

55 Preferiblemente, el contenido de uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V de la

composición química descrita anteriormente es del 0,01 al 0,50 % en total.

En este caso, se mejora aún más la resistencia y ductilidad de la aleación de Cu-Ni .

Preferiblemente el, el contenido de REM de la composición química descrita anteriormente es del 0,005 al 0,050 %.

En este caso, se mejora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni.

5 Preferiblemente, el límite elástico (límite elástico del 0,2 %) de la aleación de Cr-Ni no es menos de 758 MPa.

Preferiblemente, el límite elástico (límite elástico del 0,2 %) de la aleación de Cr-Ni no es menos de 861 MPa.

Preferiblemente, el límite elástico (límite elástico del 0,2 %) de la aleación de Cr-Ni no es menos de 965 MPa.

El tubo sin costura de la presente realización está hecho de la aleación de Cr-Ni descrita anteriormente.

A continuación se describirá en detalle la aleación de Cr-Ni de la presente realización.

10 [Composición química]

La composición química de la aleación de Cr-Ni de la presente realización contiene los siguientes elementos. El carácter de referencia "%" respecto de cada elemento significa, salvo que se indique lo contrario, % en masa.

Si: del 0,01 al 0,50 %

15 El silicio (Si) es un elemento necesario para desoxidar la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de Si es menos del 0,01 %, no se puede conseguir tal efecto. Por otra parte, cuando el contenido de Si es más del 0,50 %, se puede deteriorar la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de Si es del 0,01 al 0,50 %. El límite inferior del contenido de Si es preferiblemente el 0,05 % y más preferiblemente el 0,10 %. El límite superior del contenido de Si es preferiblemente el 0,45 % y más preferiblemente el 0,40 %.

Mn: del 0,01 al 1,00 %

20 El manganeso (Mn) es un elemento que es necesario como agente desoxidante y/o desulfurante de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de Mn es menos del 0,01 %, no se pueden conseguir tales efectos. Por otra parte, cuando el contenido de Mn es más del 1,00 %, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de Mn es del 0,01 al 1,00 %. El límite inferior del contenido de Mn es preferiblemente el 0,05 % y más preferiblemente el 0,10 %. El límite superior del contenido de Mn es preferiblemente el 0,80 % y más preferiblemente el 0,70 %.

Cr: del 21,0 al 27,0 %

30 El cromo (Cr) es un elemento que mejora la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Cuando el contenido de Cr es menos del 21,0 %, no se pueden lograr de manera suficiente tales efectos. Por otra parte, cuando el contenido de Cr es más del 27,0 %, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de Cr es más del 27,0 %, además, es probable que se genere una fase TCP (por sus siglas en inglés) representada por la fase sigma, de modo que se deteriorarán bastante la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Por lo tanto, el contenido de Cr es del 21,0 al 27,0 %. El límite inferior del contenido de Cr es preferiblemente el 21,2 %, más preferiblemente el 21,4 % y aún más preferiblemente el 21,6 %. El límite superior del contenido de Cr es preferiblemente el 26,8 %, más preferiblemente el 26,5 % y aún más preferiblemente el 26,0 %.

Ni: del 40,0 a menos del 50,0 %

40 El níquel (Ni) es un elemento estabilizador de la austenita. Cuando el contenido de Ni es menos del 40,0 %, se deteriora la resistencia a la corrosión de la aleación de Cr-Ni. Por otra parte, cuando el contenido de Ni no es menos del 50,0 %, se producirá un aumento de los costes. Por lo tanto, el contenido de Ni es del 40,0 a menos del 50,0 %. El límite inferior del contenido de Ni es preferiblemente el 41,5 %, más preferiblemente el 43,5 % y aún más preferiblemente el 44,0 %. El límite superior del contenido de Ni es preferiblemente el 49,7 %, más preferiblemente el 49,3 % y aún más preferiblemente el 49,0 %.

Mo: del 4,5 a menos del 9,0 %

45 El molibdeno (Mo) mejora la resistencia a la corrosión por picaduras de la aleación de Cr-Ni en un ambiente en el que están presentes el sulfuro de hidrógeno y el ion cloruro. Cuando el contenido de Mo es menos del 4,5 %, no se puede conseguir tal efecto. Por otra parte, cuando el contenido de Mo no es menos del 9,0 %, se deteriora notablemente la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de Mo no es menos del 9,0 %, esto provocará un aumento adicional de los costes. Por lo tanto, el contenido de Mo es del 4,5 a menos del 9,0 %. El límite inferior del contenido de Mo es preferiblemente el 4,7 %, más preferiblemente el 4,8 % y aún más preferiblemente el 5,0 %.

50 El límite superior del contenido de Mo es preferiblemente el 8,5 %, más preferiblemente menos del 8,3 %, aún más

preferiblemente el 8,2 % y lo más preferiblemente el 8,0 %.

W: del 2,0 al 6,0 %

5 El tungsteno (W), al igual que el Mo, mejora la resistencia a la corrosión por picaduras de la aleación de Cr-Ni en un ambiente en el que están presentes el sulfuro de hidrógeno y el ion cloruro. Cuando el contenido de W es menos del 2,0 %, no se puede conseguir de forma suficiente tal efecto. Por otra parte, cuando el contenido de W es más del 6,0 %, se deteriora notablemente la trabajabilidad en caliente de la aleación de Co-Ni. Cuando el contenido de W es más del 6,0 %, esto provocará un aumento adicional de los costes. Por lo tanto, el contenido de W es del 2,0 al 6,0 %. El límite inferior del contenido de W es preferiblemente el 2,5 %, más preferiblemente el 2,7 % y aún más preferiblemente el 3,0 %. El límite superior del contenido de W es preferiblemente el 5,5 %, más preferiblemente el 5,0 % y aún más preferiblemente el 4,5 %.

10 Cu: más del 2,0 % a no más del 6,0 %

15 El cobre (Cu) es un elemento importante para garantizar la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico en un ambiente geotérmico severo. El Cu mejora notablemente la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de Cu no es más del 2,0 %, no es suficiente para garantizar la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico. Por otra parte, cuando el contenido de Cu es más del 6,0 %, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de Cu es más del 2,0 % y no más del 6,0 %. El límite inferior del contenido de Cu es preferiblemente el 2,1 %, más preferiblemente el 2,3 % y aún más preferiblemente el 2,5 %. El límite superior del contenido de Cu es preferiblemente el 4,6 %, más preferiblemente el 4,3 % y aún más preferiblemente el 4,0 %.

20 Co: del 0,01 al 2,00 %

25 El cobalto (Co) es, al igual que el Cu, un elemento que garantiza la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico en un ambiente geotérmico severo. Cuando el contenido de Co es menos del 0,01 %, no se puede conseguir de forma suficiente tal efecto. Por otra parte, cuando el contenido de Co es más del 2,00 %, se deteriora la eficiencia económica. Por lo tanto, el contenido de Co es del 0,01 al 2,00 %. El límite inferior del contenido de Co es preferiblemente el 0,02 %, más preferiblemente el 0,04 % y aún más preferiblemente el 0,05 %. El límite superior del contenido de Co es preferiblemente el 1,80 % y más preferiblemente el 1,60 %.

Uno o dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg: del 0,001 al 0,010 % en total.

30 El calcio (Ca) y el magnesio (Mg) mejoran la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni, y también mejoran la productividad de la aleación de Cr-Ni. Cuando un contenido total de uno o de los dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg es menos del 0,001 %, no se puede lograr tal efecto. Por otra parte, cuando el contenido total de uno o de los dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg es más del 0,010 %, se deteriora bastante la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido total de uno o de los dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg es más del 0,010 %, se producirán inclusiones más gruesas, deteriorando así la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de uno o de los dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg es del 0,001 al 0,010 % en total. El límite superior del contenido total de uno o de los dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg es preferiblemente el 0,007 %.

40 No es necesario que estén contenidos tanto el Ca como el Mg. La composición química de la aleación de Cr-Ni puede contener solo Ca y no contener Mg. Cuando está contenido solo el Ca, el contenido de Ca es del 0,001 al 0,010 %. Cuando está contenido solo el Ca, el límite superior del contenido de Ca es preferiblemente el 0,007 %. La composición química de la aleación de Cr-Ni puede contener solo Mg y no contener Ca. Cuando está contenido solo el Mg, el contenido de Mg es del 0,001 al 0,010 %. Cuando está contenido solo el Mg, el límite superior del contenido de Mg es preferiblemente el 0,007 %.

Al soluble: del 0,005 al 0,200 %

45 El aluminio (Al) inmoviliza el O (oxígeno) en la aleación y mejora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Por otro lado, cuando el contenido de Al soluble es más del 0,200 %, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de Al es del 0,005 al 0,200 % en Al soluble. El límite inferior del contenido de Al soluble es preferiblemente el 0,008 %. El límite superior del contenido de Al soluble es preferiblemente el 0,160 % y más preferiblemente el 0,150 %. Tenga en cuenta que "Al soluble" significa el denominado "Al soluble en ácido".

50 N: del 0,01 al 0,20 %

55 El nitrógeno (N) aumenta el límite elástico (límite elástico del 0,2 %) de la aleación de Cr-Ni. Cuando el contenido de N es menos del 0,01 %, no se puede conseguir tal efecto. Por otro lado, cuando el contenido de N es más del 0,20 %, se deteriora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni debido al aumento de los nitruros. Por lo tanto, el contenido de N es del 0,01 al 0,20 %. El límite inferior del contenido de N es preferiblemente el 0,02 % y más preferiblemente el 0,04 %. El límite superior del contenido de N es preferiblemente el 0,18 % y más preferiblemente el 0,15 %.

El resto de la composición química de la aleación de Cr-Ni según la presente realización es Fe e impurezas. En otras palabras, la composición química de la aleación de Cr-Ni según la presente realización contiene esencialmente Fe. Cuando una impureza está presente en la composición química, significa un elemento que se introduce a partir de minerales y desechos como materia prima, o a partir de un ambiente de producción, etc. cuando se produce industrialmente el material de acero inoxidable, se permite dicha impureza dentro de un intervalo que no afecte negativamente a la aleación de Cr-Ni de la presente realización.

[Elementos opcionales]

La composición química de la aleación de Cr-Ni de la presente realización puede contener además los siguientes elementos opcionales.

Uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V: del 0 al 0,50 % en total.

Titanio (Ti), Niobio (Nb), Circonio (Zr) y Vanadio (V) son todos elementos opcionales y pueden no estar contenidos. En otras palabras, el contenido total de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V puede ser el 0 %. Cada uno de Ti, Nb, Zr y V refina los granos cristalinos, mejorando así la resistencia y ductilidad de la aleación de Cr-Ni. Para ese fin, pueden estar contenidos uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V, según sea necesario. Sin embargo, cuando el contenido total de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V es más del 0,50 %, se produce una gran cantidad de inclusiones, lo que reduce la ductilidad y deteriora aún más la trabajabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V es del 0 al 0,50 % en total. El límite inferior del contenido total de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V es preferiblemente el 0,01 %, más preferiblemente el 0,02 % y aún más preferiblemente el 0,04 %. El límite superior del contenido total de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V es preferiblemente el 0,30 %.

Cuando están contenidos uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V, pueden estar contenidos solo Ti, Nb, Zr o V. Cuando el Ti está contenido solo, el contenido de Ti es del 0 al 0,50 %. Cuando el Nb está contenido solo, el contenido de Nb es del 0 al 0,50 %. Cuando el Zr está contenido solo, el contenido de Zr es del 0 al 0,50 %. Cuando V está contenido solo, el contenido de V es del 0 al 0,50 %.

REM: del 0 al 0,050 %

El metal de tierras raras (REM, por sus siglas en inglés) es un elemento opcional y puede estar no contenido. En otras palabras, el contenido de REM puede ser del 0 %. El REM mejora la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. A tal efecto, podrá estar contenido según sea necesario. Por otra parte, cuando el contenido de REM es más del 0,050 %, se deteriora la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de REM es del 0 al 0,050 %. El límite inferior del contenido de REM es preferiblemente el 0,005 %, más preferiblemente el 0,008 % y aún más preferiblemente el 0,010 %. El límite superior del contenido de REM es preferiblemente el 0,030 %. Donde, REM significa 17 elementos, incluidos aquellos desde el Lantano (La), cuyo número de elemento es 57, hasta el Lutecio (Lu), cuyo número de elemento es 71 en la tabla periódica, complementados con el itrio (Y) y el escandio (Sc). El contenido de REM significa el contenido total de estos elementos. Industrialmente, el REM se puede añadir como metal misch.

[Elementos de impureza]

La composición química de la aleación de Cr-Ni de la presente realización contiene los siguientes elementos como impurezas. El contenido de estos elementos está limitado por los siguientes motivos.

C: no más del 0,030 %

El carbono (C) es una impureza contenida inevitablemente en la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de C es más del 0 %. Cuando el contenido de C es más del 0,030 %, es probable que se produzca el agrietamiento por corrosión bajo tensión asociado con la fractura intergranular debido a la precipitación de los carburos tipo $M_{23}C_6$ ("M" se refiere a un elemento de aleación tal como Cr, Mo y/o Fe). Por lo tanto, el contenido de C no es más del 0,030 %. El límite superior del contenido de C es preferiblemente el 0,025 % y más preferiblemente el 0,020 %. Por otro lado, reducir el contenido de C al extremo conducirá a un aumento en el costo de producción debido a la descarbonización. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de C es preferiblemente el 0,0001 %.

P: no más del 0,030 %

El fósforo (P) es una impureza contenida inevitablemente en la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de P es más del 0 %. El P deteriora notablemente la trabajabilidad en caliente y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de P no es más del 0,030 %. El límite superior del contenido de P es preferiblemente el 0,025 % y más preferiblemente el 0,020 %. Por otro lado, reducir el contenido de P al extremo conducirá a un aumento en el costo de producción debido a la desfosforización. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de P es preferiblemente el 0,0001 %.

S: no más del 0,0010 %

El azufre (S) es una impureza contenida inevitablemente en la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de S es más del 0 %. El S, al igual que el P, deteriora notablemente la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Desde el punto de vista de limitar el deterioro de la trabajabilidad en caliente, el contenido de S es preferiblemente lo más bajo posible. Por lo tanto, el contenido de S no es más del 0,0010 %. El límite superior del contenido de S es preferiblemente el 0,0008 %. Por otro lado, reducir el contenido de S al extremo conducirá a un aumento en el costo de producción debido a la desulfuración. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de S es preferiblemente el 0,0001 %.

O: no más del 0,010 %

El oxígeno (O) es una impureza contenida inevitablemente en la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de O es más del 0 %. El O deteriora notablemente la trabajabilidad en caliente de la aleación de Cr-Ni. Por lo tanto, el contenido de O no es más del 0,010 %. Preferiblemente el contenido de O es lo más bajo posible. Por otro lado, reducir el contenido de O al extremo conducirá a un aumento en el costo de producción debido a la desoxidación. Por lo tanto, el límite inferior del contenido de O es preferiblemente el 0,0001 %.

[Microestructura]

La microestructura de la aleación de Cr-Ni de la presente realización es una fase única de austenita.

[Densidad de dislocaciones]

La densidad de dislocaciones en la aleación Cr-Ni satisface la Fórmula (1).

$$8,00 \cdot 10^{14} \leq \rho \leq 2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \dots (1)$$

Donde, en la Fórmula (1), ρ denota densidad de dislocaciones (m^{-2}), y Cu y Co denotan respectivamente el contenido de Cu (% en masa) y el contenido de Co (% en masa) en la aleación de Cr-Ni.

En una aleación de Cr-Ni con la composición química descrita anteriormente, cuando la densidad de dislocaciones ρ es menos de $8,00 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, no se puede conseguir un límite elástico suficiente (límite elástico del 0,2 %) adecuado para su uso en un pozo geotérmico profundo. Por otro lado, la dislocación acelera la reacción de disolución de la aleación de Cr-Ni en un ambiente fuertemente ácido de 250°C. Por esa razón, cuando la densidad de dislocaciones ρ es demasiado alta, se deteriora la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico de la aleación de Cr-Ni. Específicamente, cuando la densidad de dislocaciones ρ es más de $\{2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]\} \text{ m}^{-2}$, se deteriora la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico en un ambiente fuertemente ácido, tal como un ambiente geotérmico severo, cuya temperatura no es menos de 250°C y contiene una gran cantidad de ácido sulfúrico. Por lo tanto, cuando la densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni satisface la Fórmula (1), es posible lograr simultáneamente un límite elástico suficientemente alto y una alta resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a una temperatura alta de 250°C.

El límite inferior de la densidad de dislocaciones ρ es preferiblemente $1,60 \cdot 10^{15}$, más preferiblemente $1,70 \cdot 10^{15}$ y aún más preferiblemente $1,80 \cdot 10^{15}$. El límite superior de la densidad de dislocaciones ρ es preferiblemente $2,40 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$, más preferiblemente $2,25 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$, y aún más preferiblemente $2,15 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$.

[Método de medición de la densidad de dislocaciones]

La densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni se mide mediante el siguiente método. Primero, se corta una muestra de ensayo con una longitud y un ancho de 20 mm cada uno y un espesor de 2 mm de una porción central en la dirección del espesor (en el caso de una placa, una porción central del espesor de la placa; y en el caso de un tubo, una porción central del espesor de pared del tubo) de la aleación de Cr-Ni. A continuación, la superficie de la muestra de ensayo se somete a pulido electrolítico a 10°C con una disolución de ácido perclórico-ácido acético al 10 % como electrolito. La muestra de ensayo después del pulido electrolítico se usa para medir la densidad de dislocaciones. La medición de la densidad de dislocaciones se realiza usando un método de evaluación basado en el método de Williamson-Hall descrito en la Publicación de No Patente 2, que se propone por Nakajima et al., en la Publicación de Patente 1. Específicamente, se mide un perfil de difracción de rayos X. mediante un aparato de medición: Rint-2500 suministrado por Rigaku Corporation; tubo catódico: tubo de Co; perfil: método de difracción θ - 2θ ; e intervalo de escaneo: de 40° a 130° en 2θ . Luego, se realiza el ajuste en cada difracción del plano {111}, del plano {220} y del plano {311} de la estructura cristalina de FCC usando el método de Rietveld descrito en la Publicación de No Patente 3. Usando el valor medio del ancho obtenido, se determina la deformación ϵ . Además, la densidad de dislocaciones ρ (m^{-2}) se determina calculando la siguiente Fórmula (2) representada por la deformación ϵ y el vector de Burgers b.

$$\rho = 14,4 \epsilon^2 / b^2 \dots (2)$$

Tenga en cuenta que, para medir el perfil resultante a partir del aparato de medición, se usa una muestra de ensayo que ha sido tratada mediante inmersión a 1100°C y luego enfriada con agua ya que la densidad de dislocaciones se

considera muy baja en dicha muestra de ensayo. Además, se usa un valor de $0,2545 \cdot 10^{-9}$ m como el vector b de Burgers descrito anteriormente.

[Límite elástico]

5 El límite elástico requerido en un pozo geotérmico profundo es, por ejemplo, no menos de 758 MPa. Por lo tanto, el límite elástico de la aleación de Cr-Ni de la presente realización es preferiblemente no menos de 758 MPa. En este caso, la aleación puede soportar de manera estable una alta presión subterránea en un pozo geotérmico profundo. El límite elástico de la aleación de Cr-Ni es preferiblemente no menos de 861 MPa, y más preferiblemente no menos de 965 MPa. El límite superior del límite elástico es preferiblemente 1175 MPa, más preferiblemente 1103 MPa y aún más preferiblemente 1000 MPa.

10 [Método de medición del límite elástico]

Se supone que el límite elástico es el límite elástico del 0,2 % determinado mediante un método conforme a la norma JIS Z2241 (2011). Se toman dos muestras para el ensayo de tracción de barra redonda, cada una de las cuales tiene una porción paralela de 6 mm de diámetro y una longitud calibrada de 40 mm. La dirección de muestreo de la muestra para el ensayo de tracción de barra redonda es la dirección del laminado. Para las muestras de ensayo de tracción de barra redonda, el ensayo de tracción se realiza a temperatura ambiente mediante un método conforme a la norma JIS Z2241 (2011) para determinar el límite elástico (límite elástico del 0,2 %).

[Forma de la aleación Cr-Ni]

20 La forma de la aleación de Cr-Ni de la presente realización no está particularmente limitada. La aleación de Cr-Ni puede ser, por ejemplo, un tubo de aleación, una placa de aleación, una barra de aleación o un material en forma de alambre. La aleación de Cr-Ni de la presente realización se puede usar adecuadamente como tubo sin costura.

La aleación de Cr-Ni de la presente realización sobresale en la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico. Por lo tanto, se puede usar adecuadamente en pozos geotérmicos profundos. La aleación de Cr-Ni de la presente realización también sobresale en resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión (resistencia SCC). Por lo tanto, también se puede usar para pozos de petróleo.

25 [Método de producción]

La aleación de Cr-Ni de la presente realización se puede producir, por ejemplo, mediante el siguiente método. A continuación, se describirá como ejemplo un método de producción para producir un tubo sin costura. Sin embargo, el método de producción de la presente realización no se limitará al caso de producir el tubo sin costura.

30 En primer lugar, se prepara un material con la composición química descrita anteriormente. Específicamente, el metal fundido se produce usando un horno eléctrico, un horno AOD (por sus siglas en inglés) o un horno VOD (por sus siglas en inglés), y se ajusta su composición química. Cuando el procesamiento de desulfuración se realiza mediante REM combinado con Ca y/o Mg, es deseable que se añadan REM y Ca y/o Mg después de realizar una desoxidación suficiente usando Al, etc.

35 A continuación, se produce el material a partir del metal fundido cuya composición química se ha ajustado. El material puede ser un planchón, un bloque o un tocho producido mediante un proceso de colada continua (incluida la colada continua redonda). Además, el material puede ser un tocho que se produce trabajando en caliente un lingote producido mediante un proceso de fabricación de lingotes. El material también puede ser un tocho que se produce mediante trabajo en caliente de un planchón o bloque.

40 A continuación, el material se carga en un horno de calentamiento o en un pozo de inmersión para calentarlo. La temperatura de calentamiento es, por ejemplo, de 850 a 1300°C. El material calentado se somete a un trabajo en caliente. Por ejemplo, se realiza el método Mannesmann como trabajo en caliente. Específicamente, el material se lamina con perforación mediante una máquina perforadora para darle forma de carcasa hueca. Sucesivamente, la carcasa hueca se somete a un laminado de alargamiento y a un laminado de ajuste de diámetro mediante una unidad de mandril y una unidad de dimensionamiento para producir un tubo sin costura. Se puede realizar extrusión en caliente, o también se puede realizar forjado en caliente como trabajo en caliente. La temperatura del trabajo en caliente es de 800 a 1300°C. Tenga en cuenta que cuando el material se procesa en una placa, se puede procesar en forma de placa o bobina mediante laminación en caliente.

45 A continuación, la carcasa hueca después del trabajo en caliente se somete a un tratamiento térmico en inmersión. La temperatura del tratamiento térmico en inmersión es, por ejemplo, de 1000 a 1250°C. El tiempo para el tratamiento térmico de inmersión es, por ejemplo, de 45 minutos a 2 horas.

Además, la carcasa hueca se somete a trabajo en frío de modo que la densidad de dislocaciones ρ satisfaga la Fórmula (1) descrita anteriormente. El trabajo en frío puede ser, por ejemplo, estirado en frío o laminado Pilger, etc. El trabajo en frío se puede realizar una o varias veces.

Cuando el trabajo en frío se realiza varias veces, se puede realizar un tratamiento térmico intermedio entre dos

procesos de trabajo en frío. Por ejemplo, se realiza un tratamiento térmico intermedio después del trabajo en frío y posteriormente se puede realizar el trabajo en frío una o más veces. En la aleación de Cr-Ni de la presente realización, se limita el límite superior de la densidad de dislocaciones ρ dependiendo del contenido de Cu y del contenido de Co. Cuando el contenido de Cu y el contenido de Co son altos, incluso si se aumenta la densidad de dislocaciones ρ , se puede lograr una excelente resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico. Por otro lado, cuando el contenido de Cu y el contenido de Co son bajos, la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico se deteriorará a menos que la densidad de dislocaciones ρ se limite a un valor fijo. Para que la densidad de dislocaciones ρ no supere el límite superior especificado por la Fórmula (1), por ejemplo, la reducción del área (%) durante el trabajo en frío no se puede hacer más que el valor (%) obtenido de la Fórmula (3). La Fórmula (3) es $8,8 \times [\text{Cu} + \text{Co}] + 12,5 \dots$ (3). Esto hace posible controlar el límite superior de la densidad de dislocaciones ρ para que esté dentro del intervalo de la Fórmula (1) en las condiciones con la composición química de la presente solicitud. El límite inferior de la reducción del área durante el trabajo en frío es, por ejemplo, el 30 %. Cuando se realiza un tratamiento térmico intermedio después del trabajo en frío, y posteriormente se realiza el trabajo en frío una o más veces, la reducción del área después del tratamiento térmico intermedio es, por ejemplo, no menos del 30 % y no más del $\{8,8 \times [\text{Cu} + \text{Co}] + 12,5\}$ %. El límite inferior de la reducción del área es preferiblemente el 35 %. En este caso, la densidad de dislocaciones aumentará aún más.

Para controlar la microestructura del material, se puede realizar un tratamiento térmico a no más de 600°C después de realizar el trabajo en frío. Esto hace que se difundan el C y el N del material, lo que dificulta el movimiento de las dislocaciones. Como resultado, se puede reducir la anisotropía del límite elástico. Si la temperatura del tratamiento térmico es más de 600°C, se reducirá el límite elástico. Esto se considera porque la temperatura es demasiado alta, y por tanto las dislocaciones se unen para extinguirse. En el método de producción de la aleación de Cr-Ni de la presente descripción, no se realiza el tratamiento de inmersión después del trabajo final en frío. Después del tratamiento térmico, se puede realizar una etapa de desincrustación (las incrustaciones de óxido formadas en la superficie se eliminan mediante granallado, decapado, etc.). Finalmente, se puede realizar un lavado para eliminar materias extrañas en la superficie. Mediante los procesos descritos anteriormente, es posible producir un tubo sin costura.

[Ejemplos]

Se fundieron aleaciones con las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1 mediante un horno de fusión de alta frecuencia a vacío para colar un lingote de 30 kg.

[Tabla 1]

Composición química (% en masa) (Siendo el resto Fe e impurezas)

11

Las aleaciones A a R en la Tabla 1 eran aleaciones cada una con una composición química apropiada. Por otro lado, las Aleaciones S y T eran aleaciones cada una con una composición química que se desviaba de la condición especificada en la presente invención.

5 Después de ser sometido a un tratamiento de inmersión a 1200°C durante 3 horas, cada lingote se procesó mediante forjado en caliente hasta obtener una barra rectangular con una sección transversal de 50 mm x 100 mm. Después de recalentarla adicionalmente a 1200°C durante una hora, cada barra rectangular se sometió a laminación en caliente para obtener una placa con un espesor de 17 mm. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico de inmersión a 1100°C durante una hora y sucesivamente se realizó un enfriamiento con agua para obtener una estructura monofásica de austenita.

10 A continuación, una porción de la placa después del tratamiento de enfriamiento con agua se sometió a laminación en frío para obtener una placa de cada número de ensayo. Con respecto a la Aleación A, se fabricaron tres tipos de placas con espesores de 16,2 mm (una reducción del área del 4,7 %), 11,9 mm (una reducción del área del 30 %) y 8,5 mm (una reducción del área del 50 %), respectivamente. Con respecto a la Aleación H, se fabricaron dos tipos de placas con espesores de 11,9 mm (una reducción del área del 30 %) y 10,2 mm (una reducción del área del 40 %), respectivamente. Además, con respecto a las Aleaciones B, D, E, J y O, se fabricaron dos tipos de placas con espesores de 11,9 mm (una reducción del área del 30 %) y 11,1 mm (una reducción del área del 35 %), respectivamente. Respecto a otras aleaciones, se fabricó una placa con un espesor de 11,9 mm (una reducción del área del 30 %).

[Medición de la densidad de dislocaciones]

20 La densidad de dislocaciones de la placa de cada número de ensayo se midió mediante el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ensayo de tracción]

25 La placa de cada número de ensayo se sometió a un ensayo de tracción. De cada placa se tomaron dos muestras de ensayo de tracción de barra redonda, cada una de las cuales tenía una porción paralela de 6 mm de diámetro y una longitud calibrada de 40 mm. La dirección de muestreo de la muestra de ensayo de tracción de barra redonda fue la dirección de laminación. Las muestras de ensayo de tracción de barras redondas muestreadas se sometieron a un ensayo de tracción a temperatura ambiente, para determinar el límite elástico (límite elástico del 0,2 %). Cada límite elástico enumerado en la Tabla 2 es un valor medio aritmético del límite elástico de dos muestras de ensayo. En la investigación de las propiedades de tracción, cuando el valor medio del límite elástico de las dos muestras de ensayo no era menos de 758 MPa, se consideró que el límite elástico era suficientemente alto.

[Ensayo de evaluación de la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico]

35 Se tomaron dos muestras de ensayo de corrosión, cada una con una longitud de 40 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 3 mm, procedentes de la placa de cada número de ensayo. Cada muestra de ensayo de corrosión tenía un orificio con un diámetro de 3 mm para colgar la muestra de ensayo en un soporte. Se midió el peso de la muestra de ensayo de corrosión antes del ensayo. La muestra de ensayo de corrosión se sumergió en una disolución de ensayo en un autoclave que se ajusta a las siguientes condiciones de ensayo.

Condiciones de ensayo

Disolución de ensayo: 0,01 mol/L de H_2SO_4 + 1,7 % en masa de NaCl

Gas de ensayo: 0,1 bar de H_2S + 5 bar de CO_2

40 Temperatura de ensayo: 250°C

Tiempo de ensayo: 360 horas

45 Se midió el peso de la muestra de ensayo de corrosión después de transcurrido el tiempo de ensayo. Se determinó la pérdida por corrosión de cada muestra de ensayo en base a la cantidad de cambio en el peso de la muestra de ensayo de corrosión antes y después del ensayo. A partir de la pérdida por corrosión obtenida, se calculó la velocidad de corrosión (mm/año) de la placa de cada número de ensayo. Se suponía que un valor de 0,10 mm/año de dicha velocidad de corrosión era el valor objetivo de la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico. Cuando la velocidad de corrosión no era más de 0,10 mm/año, se consideró que la resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico es satisfactoria. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ensayo de resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión]

50 De la placa de cada número de ensayo, se tomaron cuatro muestras de ensayo de tracción de baja tasa de deformación, que tenían una porción paralela de 3,81 mm de diámetro y una longitud de 25,4 mm, de conformidad con el método de ensayo de tracción de baja tasa de deformación especificado en NACE TM0198. Específicamente, se tomó una muestra de ensayo de la placa de cada número de ensayo de modo que la porción paralela estuviera

orientada en paralelo con la dirección de laminación. Luego se realizó un ensayo de tracción a baja tasa de deformación según NACE TM0198 para evaluar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. El ambiente de ensayo tenía dos condiciones: un ambiente atmosférico y un ambiente que simulaba un ambiente de pozo de petróleo (la condición de ensayo se describirá más adelante).

- 5 Para una muestra de ensayo de las cuatro muestras de ensayo, se determinaron los valores de ductilidad de ruptura y reducción del área de ruptura (en lo sucesivo, denominados "valor de referencia de ductilidad de ruptura" y "valor de referencia de reducción del área de ruptura") mediante un ensayo de tracción en un ambiente atmosférico. Para las otras tres muestras de ensayo, se determinaron los valores de ductilidad de ruptura y reducción del área de ruptura mediante un ensayo de tracción en un ambiente que simula el ambiente de un pozo de petróleo (en lo sucesivo, denominados "valor de comparación de ductilidad de ruptura" y "valor de comparación de la reducción de área de ruptura"). En otras palabras, en la presente realización, para cada material laminado en frío, se determinaron un valor de referencia de ductilidad de ruptura, tres valores de comparación de ductilidad de ruptura, un valor de referencia de reducción del área de ruptura y tres valores de comparación de reducción del área de ruptura.

- 15 Luego, para cada material laminado en frío, se determinaron respectivamente las diferencias entre el valor de referencia de la ductilidad de ruptura y los tres valores de comparación de la ductilidad de ruptura (en lo sucesivo, cada diferencia se denomina "diferencia de la ductilidad de ruptura"). De manera similar, se determinaron respectivamente las diferencias entre el valor de referencia de la reducción del área de ruptura y los tres valores de comparación de la reducción del área de ruptura (en adelante, cada diferencia se denomina "diferencia de la reducción del área de ruptura"). En esta evaluación, se estableció un objetivo de resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de tal manera que todas las "diferencias de ductilidad de ruptura" no fueran más del 20 % del "valor de referencia de la ductilidad de ruptura", y que todas las "diferencias de la reducción del área de ruptura" no fueran más del 20 % del "valor de referencia de reducción del área de ruptura". Luego, cuando se lograban los objetivos descritos anteriormente, se consideraba que la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión era excelente y se marcaba un carácter de referencia "O" en la columna de ensayo de resistencia SCC en la Tabla 2. Por otro lado, cuando no se alcanzaba el objetivo, se marcaba un carácter de referencia "x".

Condiciones de ensayo

Disolución de ensayo: 25 % de NaCl + 0,5 % de CH₃COOH

Gas de ensayo: 6,89 MPa de H₂S

Temperatura de ensayo: 204°C

- 30 Velocidad de deformación: $4.0 \cdot 10^{-6}$ /s

[Tabla 2]

TABLA 2

N.º Ensayo	Aleación	Fórmula (3) (%)	Reducción de área (%)	Valor límite superior de la Fórmula (1) ($\cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$)	Densidad de dislocaciones ($\cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$)	Límite elástico (MPa)	Velocidad de corrosión (mm/año)	Ensayo de resistencia SCC
1	A	43	30	2,99	2,14	882	0,031	O
2	B	43	30	2,99	1,93	841	0,044	O
3	C	47	30	3,04	2,22	899	0,025	O
4	D	47	30	3,05	1,56	762	0,042	O
5	E	50	30	3,10	1,62	774	0,057	O
6	F	47	30	3,05	2,66	978	0,006	O
7	G	50	30	3,10	2,89	1017	0,007	O
8	H	63	30	3,31	2,92	1023	0,004	O
9	I	51	30	3,11	2,32	917	0,014	O
10	J	40	30	2,94	1,64	778	0,068	O
11	K	44	30	3,00	2,05	865	0,055	O
12	L	51	30	3,11	2,04	863	0,036	O
13	M	52	30	3,13	2,72	989	0,008	O
14	N	48	30	3,07	2,36	924	0,017	O
15	O	40	30	2,93	1,82	817	0,071	O
16	P	52	30	3,13	2,42	935	0,013	O
17	Q	43	30	2,98	1,92	838	0,059	O
18	R	62	30	3,29	2,80	1002	0,003	O
19	H	63	40	3,31	3,20	1068	0,006	O
20	B	43	35	2,99	2,28	910	0,048	O
21	D	47	35	3,05	1,88	831	0,046	O
22	E	50	35	3,10	1,94	843	0,063	O
23	J	40	35	2,94	1,96	847	0,075	O
24	O	40	35	2,93	2,16	886	0,078	O
25	A	43	4,7	2,99	0,38	401	0,027	O
26	A	43	50	2,99	3,65	1137	0,160	x
27	S	27	30	2,73	1,60	771	0,310	x
28	T	33	30	2,82	1,55	759	0,190	x

[Resultados de la evaluación]

- 5 Con referencia a las Tablas 1 y 2, las composiciones químicas de los N.º de Ensayo del 1 al 24 fueron apropiadas y las densidades de dislocaciones cumplieron con la Fórmula (1). Como resultado de eso, cada placa de los N.º de Ensayo del 1 al 24 mostró un límite elástico de no menos de 758 MPa y, por lo tanto, exhibió un límite elástico suficiente para su aplicación a pozos geotérmicos profundos. Cada placa de los N.º de Ensayo del 1 al 24 mostró una velocidad de corrosión de no más de 0,10 mm/año, exhibiendo así una excelente resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico a 250°C. Además, cada placa de los N.º de Ensayo del 1 al 24 no mostró grietas en el ensayo de agrietamiento por corrosión bajo tensión y, por lo tanto, era aplicable adecuadamente no sólo a pozos geotérmicos, sino también a pozos de petróleo.
- 10 Por otro lado, la placa de N.º de Ensayo 25 tenía una densidad de dislocaciones de $0,38 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ y, por lo tanto, no satisfacía la Fórmula (1). Por esa razón, el límite elástico de la placa de N.º de Ensayo 25 fue de 401 MPa y, por lo tanto, no presentaba un límite elástico suficiente.
- 15 La placa de N.º de Ensayo 26 tenía una densidad de dislocaciones de $3,65 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ y, por lo tanto, no satisfacía la Fórmula (1). Por esa razón, la velocidad de corrosión de la placa de N.º de Ensayo 26 fue de 0,160 mm/año, exhibiendo así una pobre resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico.
- En la placa de N.º de Ensayo 27, el contenido de Cu de la aleación usada era demasiado bajo. Por esa razón, la placa de N.º de Ensayo 27 mostró una velocidad de corrosión de 0,310 mm/año, exhibiendo así poca resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico.
- 20 En la placa de N.º de Ensayo 28, el contenido de Co de la aleación usada era demasiado bajo. Por esa razón, la placa de N.º de Ensayo 28 mostró una velocidad de corrosión de 0,190 mm/año, exhibiendo así poca resistencia a la corrosión general por ácido sulfúrico.
- 25 Hasta ahora, se han descrito realizaciones de la presente invención. Sin embargo, las realizaciones descritas anteriormente son meros ejemplos para poner en práctica la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limitará a las realizaciones descritas anteriormente y se puede poner en práctica modificando apropiadamente las realizaciones descritas anteriormente dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad industrial

La aleación de Cr-Ni de la presente realización se puede aplicar a pozos geotérmicos. La aleación de Cr-Ni de la presente realización también se puede usar para pozos de petróleo.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación de Cr-Ni, con una composición química que consiste en, % en masa,
Si: del 0,01 al 0,50 %,
Mn: del 0,01 al 1,00 %,5
Cr: del 21,0 al 27,0 %,
Ni: del 40,0 a menos del 50,0 %,
Mo: del 4,5 a menos del 9,0 %,
W: del 2,0 al 6,0 %,
Cu: más del 2,0 % y no más del 6,0 %,10
Co: del 0,01 al 2,00 %, uno o dos tipos seleccionados del grupo que consiste en Ca y Mg: del 0,001 al 0,010 % en total,
Al soluble: del 0,005 al 0,200 %,15
N: del 0,01 al 0,20 %, uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V: del 0 al 0,50 % en total,
REM: del 0 al 0,050 %,20
C: no más del 0,030 %,
P: no más del 0,030 %,25
S: no más del 0,0010 %,30
O: no más del 0,010 %, y
siendo el resto Fe e impurezas, en donde una densidad de dislocaciones en la aleación de Cr-Ni medida como se define en la descripción satisface la siguiente Fórmula (1):
$$8,00 \cdot 10^{14} \leq \rho \leq 2,50 \cdot 10^{15} + 1,40 \cdot 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \dots (1)$$

donde, en la Fórmula (1), ρ denota la densidad de dislocaciones en m^{-2} , y Cu y Co denotan respectivamente el contenido de Cu en % en masa y el contenido de Co en % en masa en la aleación de Cr-Ni.
2. La aleación de Cr-Ni según la reivindicación 1, en donde el contenido de uno o más de los tipos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Nb, Zr y V de la composición química es del 0,01 al 0,50 % en total.
3. La aleación de Cr-Ni según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el contenido de REM de la composición química es del 0,005 al 0,050 %.
4. La aleación de Cr-Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el límite elástico del 0,2 % medido según la norma JIS Z2241:2011 no es menos de 758 MPa.
5. La aleación de Cr-Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el límite elástico del 0,2 % medido según la norma JIS Z2241:2011 no es menos de 861 MPa.
6. La aleación de Cr-Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el límite elástico del 0,2 % medido según la norma JIS Z2241:2011 no es menos de 965 MPa.
7. Un tubo sin costura, que consiste en la aleación de Cr-Ni según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.