



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0419207-9 B1

(22) Data do Depósito: 07/12/2004

(45) Data de Concessão: 21/03/2017



(54) Título: PRODUTO TUBULAR PARA CAMPOS DE PETRÓLEO DE AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO

(51) Int.Cl.: C22C 38/00; C22C 38/58; C21D 8/10

(73) Titular(es): NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION

(72) Inventor(es): HISASHI AMAYA; KUNIO KONDO; MASAKATSU UEDA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PRODUTO TUBULAR PARA CAMPOS DE PETRÓLEO DE AÇO
INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO"**.

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se a um produto tubular para campos de petróleo de aço inoxidável martensítico, e mais particularmente a um produto tubular para campos de petróleo de aço inoxidável martensítico para uso em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

[002] O petróleo e o gás natural produzidos em poços de petróleo e poços de gás contêm gás corrosivo tal como gás dióxido de carbono e gás sulfeto de hidrogênio. Em tal ambiente úmido de gás de dióxido de carbono, tubos de aço inoxidável martensítico tendo alta resistência à corrosão são usados como produto tubular para campos de petróleo. Mais especificamente, tubos de aço inoxidável 13Cr, tipicamente tubos de aço API13Cr são amplamente usados. O tubo de aço inoxidável 13Cr é resistente à corrosão pelo gás dióxido de carbono uma vez que ele contém cerca de 13% de Cr e é martensítico em sua estrutura uma vez que contém cerca de 0,2% de C.

[003] Em anos recentes, poços mais profundos de gás e de petróleo têm sido explorados e desenvolvidos. Um produto tubular para campos de petróleo (doravante referido simplesmente como OCTG) para uso em um poço profundo em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono deve ter uma alta resistência igual a 655 MPa ou maior e alta dureza. Em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a altas temperaturas na faixa de 80°C a 150°C, há a preocupação de que uma fratura por estresse por corrosão do tipo corrosão de caminho ativo (doravante simplesmente "SCC") possa ser gerada, e portanto é necessária alta resistência à SCC.

[004] As desvantagens a seguir são encontradas quando um tubo de aço inoxidável 13Cr é usado em um poço profundo em um ambiente de gás dióxido de carbono a alta temperatura.

(1) Por seu alto teor de C, a tenacidade necessária não pode ser obtida se a resistência for aumentada até 655 MPa ou maior.

(2) O tubo de aço inoxidável 13Cr é submetido a resfriamento brusco e revenido no processo de produção, e carbonetos de Cr 50 são formados na estrutura após o revenido conforme mostrado na Figura 1. Uma região empobrecida em Cr 60 como uma região de baixo teor de Cr forma na periferia do carboneto de Cr 50 ou no limite do grão. A região empobrecida em Cr 60 aumenta a susceptibilidade à SCC. Portanto, o tubo de aço inoxidável 13Cr tendo a região empobrecida em Cr 60 não tem resistência à SCC necessária para uso em um poço profundo em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura.

[005] É por esta razão que o tubo de aço inoxidável martensítico 13Cr super usável em um poço profundo em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura foi desenvolvido. O tubo de aço inoxidável martensítico 13Cr super tem maior resistência à SCC que o tubo de aço inoxidável 13Cr devido a uma película passiva na superfície formada pela adição de um elemento de ligação tal como Mo e Cu e seu teor de C ajustado para 0,1% ou menos. Isto é porque quase nenhum carboneto de Cr é precipitado na estrutura após o revenido para o baixo teor de C conforme mostrado na Figura 2, desde que a condição de revenido seja adequadamente ajustada.

[006] Uma vez que uma grande quantidade de Ni como um elemento formador de austenita está contida no lugar de C que é também um elemento formador de austenita, a estrutura martensítica pode ser mantida, mesmo se o teor de C for baixo. Portanto, o tubo de aço inoxidável martensítico 13CR super tem alta resistência e dureza neces-

sárias para uso em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura.

[007] O tubo de aço inoxidável martensítico 13Cr convencional é submetido ao resfriamento brusco e ao revenido para obter a resistência desejada, mas um tubo de aço inoxidável martensítico 13Cr sem o revenido seguido de laminação (doravante referido como "tubo de aço inoxidável martensítico com revenido omitido") foi desenvolvido para reduzir os custos de produção. O tubo de aço inoxidável martensítico com revenido omitido está descrito na JP 2003-183781 A, na JP 2003-193203 A e na JP 2003-129190 A. De acordo com essas publicações, a resistência e a dureza desejadas podem ser obtidas, mesmo se o revenido for omitido.

[008] Entretanto, os inventores descobriram através de análises que o tubo de aço martensítico com revenido omitido tem resistência à SCC menor que a do tubo de aço inoxidável martensítico 13Cr super convencional. Conforme mostrado na Figura 3, uma região empobrecida em Cr não é produzida no lado interno do que uma região com cerca de 100 μm a partir da superfície do tubo de aço inoxidável martensítico de revenido omitido, mas uma região empobrecida em Cr 60 é gerada em uma região a partir da superfície até uma profundidade de cerca de 100 μm .

[009] A região empobrecida em Cr 60 sob a superfície se forma após o trabalho a quente. Mais especificamente, a região empobrecida em Cr 60 se forma quando a carepa de usina se forma após a laminação e o Cr sob a superfície é absorvido na carepa de usina, ou um carboneto de Cr 50 se forma sob a superfície devido ao grafite usado como lubrificante para a laminação, de forma que a região empobrecida em Cr 60 se forma em torno do carboneto de Cr 50. O tubo de aço inoxidável martensítico Cr13 super convencional é submetido ao revenido após a laminação, e, portanto, tal região empobrecida em Cr 60

sob a superfície é eliminada durante o processo de revenido, mas o tubo de aço inoxidável martensítico com revenido omitido é produzido sem ser submetido ao revenido, e portanto muitas regiões empobrecidas em Cr podem ser deixadas sem remoção sob a superfície.

[0010] O tubo de aço inoxidável martensítico com revenido omitido descrito pela JP 2003-193204 A tem alta resistência à SCC. Entretanto, nos testes para avaliação da resistência à SCC na descrição, foi usado um corpo de prova liso, isto é, um corpo de prova tendo uma superfície polida. Mais especificamente, a resistência à SCC não foi avaliada usando-se um corpo de prova que incluísse uma região empobrecida em Cr sob a superfície. Os inventores conduziram testes de SCC usando corpos de prova que incluíam uma região empobrecida em Cr sob a superfície conforme a condição descrita e descobriram que a resistência à SCC dos corpos de prova que incluíam uma região empobrecida em Cr sob a superfície foi menor que a do corpo de prova liso.

[0011] Portanto, se for usado o tubo de aço martensítico com revenido omitido incluindo muitas regiões empobrecidas em Cr sob a superfície em um poço profundo em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura, a SCC pode ser gerada.

[0012] Como método de remoção de tais regiões empobrecidas em Cr sob a superfície, podem ser executados jateamento de areia e/ou decapagem. Esses tipos de processamento, entretanto, aumentam o custo de produção. Mesmo após esses tipos de processamento, há ainda a possibilidade de que regiões empobrecidas em Cr sob a superfície possam permanecer sem remoção dependendo das condições de processamento.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0013] É um objetivo da presente invenção fornecer um aço inoxidável martensítico OCTG tendo alta resistência à SCC apesar da pre-

sença de uma região empobrecida em Cr sob a superfície.

[0014] Os inventores descobriram que se uma película passiva não for formada, o teor de Ni é de não mais que 0,5% em massa, e o teor de Mn é de 1,5% a 5% em massa, a alta resistência à SCC ocorre, apesar da presença de uma região empobrecida em Cr sob a superfície. A seguir serão descritas As necessidades.

(1) Não é formada uma película passiva

[0015] Os inventores consideraram que, em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono, a SCC pode ser reprimida desgastando-se por igual a superfície total a uma baixa taxa de corrosão sem formar-se uma película passiva ao invés de reprimir-se a SCC através de uma película passiva formada na superfície do aço. Quando uma película passiva é formada, uma parte da película passiva pode ser destruída por causas estranhas tais como o impacto de um fio e grãos de areia, íons de cloreto, ou similares, mesmo de Mo e Cu forem adicionados para reforçar a película passiva. Conforme mostrado na Figura4, se uma parte da película passiva 2 do aço inoxidável martensítico 1 for destruída, a superfície 3 removida da película passiva 2 serve como um anodo, e a película passiva 2 serve como um catodo. Como resultado, a corrente corrosiva se concentra na superfície 3 e a corrosão local é mais provável de ser gerada. Mais especificamente, a susceptibilidade à SCC aumenta. Se a película passiva 2 não for formada, pode ser evitada a concentração da corrente corrosiva e, portanto, a corrosão local pode ser reprimida. Em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono, se o limite superior para o teor de Cr for de 13% em massa, e o teor de Mo e o teor de Cu forem, cada um, de não mais de 2% em massa, a película passiva 2 não é formada.

(2) O teor de Ni é de não mais que 0,5% em massa

[0016] Mesmo sem uma película passiva, se uma região de grande quantidade de dissolução e uma região de pequena quantidade de

dissolução forem formadas na superfície do aço sob um ponto de vista microscópico, a superfície pode ser corroída de maneira irregular. Se a corrosão irregular avança, a SCC pode ser gerada na fronteira entre a região de grande quantidade de dissolução e a região de pequena quantidade de dissolução.

[0017] Os inventores, portanto, submergiram uma pluralidade de peças de aço inoxidável martensítico tendo regiões empobrecidas em Cr em uma solução aquosa de cloreto (NaCl) em uma concentração saturada, e analisaram a relação entre os íons metálicos eluídos do aço e a quantidade de dissolução da superfície do aço. Foram usados vários tipos de aço inoxidável martensítico cujo teor de Cr vai de 9% a 13% e cujo teor de Mo é de não mais de 2% sem película passiva. O teor de Ni foi trocado entre os diferentes tipos de aço.

[0018] Como resultado da análise, os inventores descobriram recentemente que, se não for formada nenhuma película passiva e o teor de Ni for de não mais que 0,5% em massa, pode ser evitada a geração da SCC se existir uma região empobrecida em Cr sob a superfície.

[0019] Em relação à Figura 5, a superfície do aço inoxidável martensítico sem película passiva é corroída uniformemente. Nesse momento, íons de Fe e íons de Cr eluídos da superfície do aço diminuem o pH da solução. Portanto, o pH da solução nas regiões de superfície 10 e 11 onde os íons de Fe e os íons de Cr são eluídos é diminuído.

[0020] Nesse meio tempo, íons de Ni da superfície restringem a redução do pH da solução. Portanto, o pH da solução nas regiões de superfície 12 e 13, onde os íons de Ni são eluídos, é maior que o pH da solução nas regiões de superfície 10 e 11. Portanto, conforme mostrado na Figura 6, a quantidade de dissolução das regiões de superfície 12 e 13 é pequena e a quantidade de dissolução das regiões de superfície 10 e 11 é grande. Como resultado, a corrosão avança nas

regiões de superfície 10 e 11, e a superfície é corroída irregularmente. Se a corrosão prossegue irregularmente de um ponto de vista microscópico, a SCC é mais provável de ser gerada no limite entre a região de grande quantidade de dissolução e a região de pequena quantidade de dissolução, como na região 15.

[0021] No aço inoxidável martensítico conforme descrito acima, sem película passiva, é gerado um processo de corrosão irregular devido ao Ni e à SCC. Em resumo, a susceptibilidade à SCC depende mais do teor de Ni que da região empobrecida em Cr. Se portanto o teor de Ni for reduzido, a corrosão local pode ser evitada apesar da presença de regiões empobrecidas em Cr sob a superfície, e a geração da SCC pode ser evitada.

(3) O teor de Mn é de 1,5 a 5% em massa

[0022] Uma vez que o Ni pode provocar a SCC, portanto seu teor é preferivelmente reduzido. Entretanto, se o teor de Ni como elemento formador de austenita for reduzido, é formada martensita bem como δ ferrita. A δ ferrita não apenas diminui a resistência e a dureza do aço mas também pode gerar uma SCC originada na interfase entre a martensita e a ferrita. Portanto, ao invés de reduzir o teor de Ni, o teor de Mn, também como elemento formador de austenita, pode ser aumentado para reprimir a formação de δ ferrita, de forma que a SCC que começa na interfase possa ser reprimida.

[0023] Em consideração ao acima, os inventores terminaram a seguinte invenção.

[0024] Um aço inoxidável martensítico OCTG de acordo com a invenção contém, em massa, 0,005% a 0,1% de C, 0,05% a 1% de Si, 1,5% a 5% de Mn, no máximo 0,05% de P, no máximo 0,01% de S, 9% a 13% de Cr, no máximo 0,5% de Ni, no máximo 2% de Mo, no máximo 2% de Cu, 0,001% a 0,1% de Al, e 0,001% a 0,1% de N, com o restante sendo Fe e impurezas, e o tubo tem uma região empobreci-

da em Cr sob a superfície.

[0025] Nesse caso, a região empobrecida em Cr sob a superfície é uma parte tendo uma concentração de Cr de 8,5% ou menos em massa no aço e tais regiões são dispersas, por exemplo, em uma região a partir da superfície até uma profundidade de menos de 100 μm na direção do interior do aço. A região empobrecida em Cr é formada, por exemplo, na periferia de um carboneto de Cr ou de um limite de grão. A região empobrecida em Cr é especificada, por exemplo, pelo método a seguir. Uma amostra de película fina é produzida a partir de uma parte arbitrária em uma região a partir da superfície até uma profundidade de menos de 100 μm para o interior do aço inoxidável martensítico OCTG. A amostra de película fina é produzida, por exemplo, pelo equipamento de processamento de raio de imagem focada (FIB). A amostra de película fina é observada usando-se um (TEM) e a concentração de Cr da região observada é analisada por um espectrômetro de raio-x dispersivo de energia (EDS) montado no TEM, de forma que a presença de uma região de CR possa ser determinada.

[0026] O aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção não tem uma película passiva formada na superfície em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura. O teor de Ni que pode provocar a formação de um catodo é limitado. Portanto, conforme mostrado na Figura 7, no aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção, pode ser evitada a geração da corrosão local em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono a alta temperatura apesar da presença de uma região empobrecida em Cr sob a superfície, a superfície total é corroída igualmente a baixa velocidade. O teor de Mn, elemento formador de austenita como o Ni, é aumentado, de forma que a estrutura possa ser tornada martensítica, e a geração de δ ferrita pode ser reprimida. Portanto, a SCC originada da interfase pode ser evitada. Conseqüentemente, o aço inoxidável martensítico OCTG con-

forme a invenção tem alta resistência à SCC.

[0027] O aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção preferivelmente contém pelo menos um entre 0,005% a 0,5% de Ti, 0,005% a 0,5% de V, 0,005% a 0,5% de Nb, 0,005% a 0,5% de Zr.

[0028] Nesse caso, cada um desses elementos se combina com C no aço para formar um carboneto fino. Portanto, a tenacidade do aço é melhorada. Note que a adição desses elementos não afeta a resistência à SCC.

[0029] O aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção preferivelmente também contém pelo menos um entre 0,0002% a 0,005% de B, 0,0003% a 0,005% de Ca, 0,003% a 0,005% de Mg, e 0,0003% a 0,005% de um elemento terras raras.

[0030] Nesse caso, cada um desses elementos adicionados melhora a capacidade de trabalho a quente do aço. Note que esses elementos não afetam a resistência à SCC.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0031] A Figura 1 é uma vista esquemática mostrando o conceito de estrutura do aço inoxidável 13Cr;

[0032] A Figura 2 é uma vista esquemática mostrando o conceito da estrutura do aço inoxidável martensítico 13Cr super.

[0033] A Figura 3 é uma vista esquemática mostrando o conceito da estrutura do aço inoxidável martensítico com revenido omitido.

[0034] A Figura 4 é uma vista esquemática para uso na ilustração do conceito de como uma SCC é gerada no aço inoxidável martensítico tendo uma película passiva formada nele.

[0035] A Figura 5 é uma vista mostrando o conceito de como um aço contendo Ni e Cr é corroído em uma etapa inicial;

[0036] A Figura 6 é uma vista mostrando o conceito de como um aço contendo Ni e Cr é corroído; e

[0037] A Figura 7 é uma vista mostrando o conceito de como um

aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção é corroído.

MELHOR FORMA DE EXECUÇÃO DA INVENÇÃO

[0038] Agora uma configuração da invenção será descrita em detalhes.

1. Composição química

[0039] O tubo de aço inoxidável martensítico conforme a configuração da invenção tem composição a seguir: Doravante, "%" relativo aos elementos significa "% em massa".

C: 0,005% a 0,1%

[0040] O carbono contribui para a melhoria da resistência do aço. Por outro lado, se o teor de C for excessivo, um carboneto de Cr é precipitado excessivamente e uma SCC é originada do carboneto de Cr. Portanto, o teor de C está na faixa de 0,005% a 0,1%, preferivelmente de 0,01% a 0,07%, mais preferivelmente de 0,01% a 0,05%.

Si: 0,05% a 1%

[0041] O silício é eficazmente aplicado para desoxidar o aço. Por outro lado, o Si é um elemento formador de ferrita e portanto um teor excessivo de Si provoca a geração de δ ferrita, o que reduz a tenacidade do aço. Portanto, o teor de Si é de 0,05% a 1%.

Mn: 1,5% a 5%

[0042] O manganês é um elemento formador de austenita e contribui para a formação de uma estrutura martensítica. O teor de Ni que é também um elemento formador de austenita é reduzido de acordo com a invenção, e portanto o teor de Mn é preferivelmente aumentado para tornar martensítica a estrutura do aço e obter uma maior resistência e tenacidade.

[0043] Além disso, o Mn contribui para a melhoria da resistência à SCC. O manganês pode reprimir a geração de δ ferrita e evitar que a SCC seja originada na interfase entre δ ferrita e martensita.

[0044] Por outro lado, um teor excessivo de Mn diminui a tenaci-

dade. Portanto, o teor de Mn é de 1,5% a 5%, preferivelmente de 1,7% a 5%, mais preferivelmente de 2,0% a 5%.

P: 0,05% ou menos

[0045] O fósforo é uma impureza. O fósforo, que é um elemento formador de ferrita produz δ ferrita e diminui a tenacidade do aço. Portanto, o teor de P é preferivelmente tão baixo quanto possível. O teor de P é de 0,05% ou menos, preferivelmente 0,02% ou menos.

S: 0,01% ou menos

[0046] O enxofre é uma impureza. O enxofre, que é um elemento formador de ferrita, produz δ ferrita no aço e reduz a capacidade de trabalho a quente do aço. Portanto, o teor de S é preferivelmente tão baixo quanto possível. O teor de S é 0,01% ou menos, preferivelmente 0,005% ou menos.

Cr: 9% a 13%

[0047] O cromo contribui para a melhoria da resistência à corrosão em um ambiente úmido de gás dióxido de carbono. O cromo pode também reduzir a velocidade da taxa de corrosão quando toda a superfície do aço é corroída. Por outro lado, o Cr é um elemento formador de ferrita e um teor excessivo de Cr provoca a geração de δ ferrita, o que reduz a capacidade de trabalho a quente e a tenacidade. Uma quantidade muito grande de Cr também provoca a formação de uma película passiva. Portanto, o teor de Cr é de 9% a 13%.

Ni: 0,5% ou menos

[0048] O níquel é uma impureza segundo a invenção. Conforme descrito acima, íons de Ni reprimem a redução do pH da solução e portanto reduzem a resistência à SCC. Portanto, no tubo de aço inoxidável martensítico de acordo com a configuração, o teor de Ni é preferivelmente tão baixo quanto possível. Portanto, o teor de Ni é 0,5% ou menos, preferivelmente de 0,25% ou menos, mais preferivelmente 0,1% ou menos.

Mo: 2% ou menos

Cu: 2% ou menos

[0049] O aço inoxidável martensítico OCTG conforme a invenção não tem película passiva formada e tem a superfície total corroída a uma baixa taxa de corrosão. O molibdênio e o cobre servem para estabilizar e aumentar uma película passiva, e portanto os teores de Mo e de Cu são preferivelmente tão baixos quanto possível. Portanto, os teores de Mo e de Cu são ambos 2% ou menos. Preferivelmente o teor de Mo é de 1% ou menos e o teor de Cu é de 1% ou menos.

Al: 0,001% a 0,1%

[0050] O alumínio é eficazmente aplicável como agente desoxidante. Por outro lado, um teor excessivo de Al aumenta as inclusões não-metálicas no aço, o que reduz a tenacidade e a resistência à corrosão do aço. Portanto, o teor de Al é de 0,001% a 0,1%.

N: 0,001% a 0,1%

[0051] O nitrogênio é um elemento formador de austenita e reprime a geração de δ ferrita, tornando assim martensítica a estrutura do aço. Por outro lado, uma quantidade muito grande de N aumenta excessivamente a resistência e diminui a tenacidade. Portanto, o teor de N é de 0,001% a 0,1%, preferivelmente de 0,01% a 0,08%.

[0052] Note que o restante consiste de Fe e impurezas.

[0053] O tubo de aço inoxidável martensítico conforme a configuração também contém pelo menos um entre Ti, V, Nb e Zr se necessário. Agora será fornecida uma descrição sobre esses elementos.

Ti: 0,005% a 0,5%

V: 0,005% a 0,5%

Nb: 0,005% a 0,5%

Zr: 0,005% a 0,5%

[0054] Cada um desses elementos se acopla ao C para produzir um carboneto fino e melhorar a tenacidade do aço. Os elementos tam-

bém reprimem a geração do carboneto de Cr, e portanto é evitado a diminuição da quantidade de solução sólida de Cr. Se o teor de cada um desses elementos for ajustado para a faixa de 0,0005% a 0,5%, essas vantagens podem ser efetivamente fornecidas. Note que uma adição excessiva desses elementos aumenta a quantidade de carbonetos a ser gerada, o que reduz a tenacidade do aço.

[0055] O aço inoxidável martensítico OCTG de acordo com a configuração também inclui pelo menos um entre B, Ca, Mg e REM se necessário. Agora será fornecida a descrição desses elementos.

B: 0,0002% a 0,005%

Ca: 0,0003% a 0,005%

Mg: 0,0003% a 0,005%

REM: 0,0003% a 0,005%

[0056] Note que esses elementos contribuem para a melhoria da capacidade de trabalho a quente do aço. Se os teores dos elementos forem ajustados para as faixas descritas acima, a vantagem pode ser efetivamente fornecida. Note que teores excessivos desses elementos diminuem a tenacidade do aço e diminuem a resistência à corrosão em um ambiente corrosivo. Portanto, os teores desses elementos estão todos preferivelmente na faixa de 0,0005% a 0,003%, mais preferivelmente de 0,0005% a 0,002%.

2. Método de produção

[0057] Um aço fundido tendo a composição química descrita acima é produzido em um alto forno ou em um forno elétrico de fusão. O aço fundido produzido é submetido ao processo de desgaseificação. O processo de desgaseificação pode ser executado por AOD (descarbonetação por argônio e oxigênio) ou VOD (Descarbonetação por oxigênio e vácuo). Alternativamente, a AOD e a VOD podem ser combinadas.

[0058] O aço fundido desgaseificado é conformado em um materi-

al de lingotamento contínuo. O material de lingotamento contínuo é, por exemplo, uma placa, um lingote ou uma barra. Alternativamente, o ao fundido pode ser transformado em lingotes por um método de lingotamento em lingotes.

[0059] A placa, o bloco ou o lingote é conformado em barras pelo trabalho a quente. No momento, as barras podem ser formadas por laminação a quente ou por forjamento a quente.

[0060] As barras produzidas pelo lingotamento contínuo ou pelo trabalho a quente são submetidas a outro trabalho a quente e conformados em tubos de aço inoxidável martensítico para poços de petróleo. O processo Mannesmann é empregado como método de trabalho a quente. Por exemplo, um processo de laminador de mandril Mannesmann, processo de laminador de válvula Mannesmann, processo de passo de peregrino Mannesmann, processo de laminador Assel Mannesmann, ou um processo similar pode ser executado. Alternativamente, um processo de extrusão a quente Ugine-Sejournet pode ser empregado como trabalho a quente, enquanto um método de produção de tubo por forjamento tal como método Ehrhardt pode ser empregado. A temperatura de aquecimento durante o trabalho a quente é preferivelmente de 1100°C a 1300°C. Isto é porque se a temperatura de aquecimento for muito baixa, o trabalho a quente torna-se difícil. Se a temperatura for muito alta, é gerada δ ferrita, o que degrada as propriedades mecânicas ou a resistência à corrosão. A temperatura de acabamento para o material durante o trabalho a quente é preferivelmente de 800°C a 1150°C.

[0061] O tubo de aço após o trabalho a quente é resfriado até a temperatura ambiente. O tubo pode ser resfriado a ar ou a água.

[0062] O tubo de aço após o resfriamento não é submetido a um processo de revenido. Note que após ser resfriado até a temperatura ambiente seguido de laminação a quente, o tubo de aço pode ser

submetido a tratamento térmico em solução. Mais especificamente, após ser resfriado até a temperatura ambiente, o tubo de aço é aquecido até 800°C a 1100°C, aquecido por um período pr escrito, e então resfriado. O período de aquecimento é preferivelmente de 3 a 30 minutos embora não limitado a essa faixa específica. Note que após o tratamento térmico em solução o processo de revenido não é executado.

[0063] Uma região empobrecida em Cr se forma sob a superfície do aço inoxidável martensítico OCTG produzido pelas etapas acima descritas, e se forma uma carepa de laminação na superfície. A carepa de laminação pode ser removida por jateamento de areia ou processo similar.

Exemplo 1

[0064] Materiais de amostra tendo as composições químicas dadas na Tabela 1 foram produzidas e analisadas quanto à sua resistência, tenacidade e resistência à SCC.

Tabela 1

Materiais de amostra	Composição química (o restante sendo Fe e impurezas, unidade: % em massa)																			Condições		
	No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	Mo	Cu	Ti	V	Nb	Zr	B	Ca	Mg		REM	
Aço da invenção	1	0,011	0,1	2,1	0,012	0,001	9,2	0,08	0,015	0,066	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado	
	2	0,011	0,1	2,1	0,012	0,001	9,2	0,08	0,015	0,066	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	tratamento térmico em solução	
	3	0,07	0,8	3,6	0,018	0,004	12,5	0,48	0,07	0,08	0,5	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado	
	4	0,03	0,2	4,9	0,011	0,001	10,3	0,13	0,018	0,07	1,3	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado	
	5	0,04	0,15	2,9	0,015	0,001	11,1	0,15	0,028	0,029	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado	
	6	0,08	0,7	3,2	0,013	0,001	12,9	0,07	0,044	0,05	1,8	0	0,015	0,05	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado
	7	0,05	0,4	2,5	0,032	0,001	10,9	0,11	0,024	0,07	0,7	0,8	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado
	8	0,01	0,15	1,7	0,011	0,002	9,8	0,38	0,022	0,08	0	1,6	0,02	0	0,01	0,01	0	0	0	0	0	conforme laminado
	9	0,05	0,28	2,4	0,015	0,001	10,9	0,24	0,015	0,06	0,2	0,3	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	conforme laminado
	10	0,01	0,12	3,8	0,012	0,001	11,8	0,44	0,03	0,05	0,1	0,3	0	0	0	0	0,0019	0,003	0,001	0	0	conforme laminado
	11	0,03	0,19	2,6	0,018	0,001	11,5	0,22	0,025	0,05	0,5	0,2	0,3	0,01	0,2	0	0	0,0018	0,0007	0,002	0	conforme laminado

Materiais de amostra		Composição química (o restante sendo Fe e impurezas, unidade: % em massa)																			Condições
Aço comparativo	No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	Mo	Cu	Ti	V	Nb	Zr	B	Ca	Mg	REM	
	12	*0,15	0,15	*0,31	0,012	0,001	11,8	0,30	0,022	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado
	13	0,07	0,18	*0,9	0,011	0,001	12,3	0,37	0,025	0,07	*2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado
	14	0,04	0,11	3,2	0,015	0,001	12,2	*0,6	0,018	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado
	15	0,03	0,18	3,9	0,013	0,001	12,8	*1,2	0,012	*0,15	0,9	*2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	conforme laminado

*Fora da faixa da invenção

[0065] Foi fundido um aço tendo as composições químicas dadas na tabela 1. Conforme mostrado na Tabela 1, as composições químicas dos materiais de amostra 1 a 11 estavam dentro da faixa das composições químicas conforme a invenção. Os materiais de amostra 1 e 2 têm a mesma composição química. Por enquanto, nos materiais de amostra 12 a 15, o teor de qualquer um dos elementos está fora da faixa da invenção.

[0066] O aço fundido dos materiais de amostra 1 e 3 a 15 foi lingotado em lingotes. Os lingotes produzidos foram aquecidos por duas horas a 1250°C, e então forjados usando-se uma máquina de forjamento em barras redondas. As barras redondas foram aquecidas a 1250°C por uma hora, e as barras redondas aquecidas foram são furadas e alongadas pelo processo de laminador de mandril Mannesmann, de forma que uma pluralidade de tubos de aço sem costura (produtos tubulares para campo de petróleo) foram formados. Os tubos de aço sem costura após o alongamento foram resfriados a ar e conformados em materiais de amostra. Carepas de laminação foram anexadas às superfícies internas dos materiais de amostra resfriados a ar.

[0067] O material de amostra 2 foi conformado como segue. Um aço tendo a composição química dada na Tabela 1 foi conformado em aço fundido, e então transformado em tubos de aço sem costura pelo mesmo processo executado para os outros materiais de amostra. Então os tubos de aço sem costura foram submetidos a um tratamento térmico em solução. Mais especificamente, os tubos de aço sem costura foram aquecidos a 1050°C por 10 minutos, e então os tubos de aço sem costura aquecidos foram resfriados rapidamente.

[0068] Em cada um dos materiais de amostra, em alguns da pluralidade de tubos de aço sem costura produzidos, as carepas de laminação foram removidas nas superfícies internas por jateamento de areia.

(Doravante os tubos de aço sem costura serão referidos como "aço desescamado"). Os outros tubos sem costura tiveram suas carepas anexadas às suas superfícies internas mantidas intactas. (Doravante, esses serão referidos como "aço com carepa de laminação"). Resumindo, dois tipos de aços sem costura foram preparados a partir de cada um dos materiais de amostra.

[0069] Foi examinada a presença/ausência de uma região empobrecida em Cr sob as superfícies internas do aço com carepa de laminação e do aço desescamado. Mais preferivelmente, uma amostra de película fina foi produzida a partir de uma peça a 100 μm da superfície interna do aço com carepa de laminação usando-se um equipamento de processamento de raio de imagem focada (FIB). A amostra de película fina foi observada usando-se um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), e a concentração de Cr da região observada foi analisada com um raio tendo um tamanho de 1,5 nm emitido de um espectrômetro de raio X dispersivo de energia (EDS) montado no TEM. Como resultado da observação do TEM, todos os tubos de aço sem costura tiveram uma região empobrecida em Cr sob suas superfícies internas.

[0070] Usando-se os materiais de amostra produzidos, a resistência e a resistência à SCC dos materiais das amostras foram analisados.

1. Teste de resistência

[0071] Para analisar os materiais de amostra quanto à sua resistência, foi produzido um corpo de prova de tração nº 4, com base na JIS Z2201, de cada um dos materiais de amostras. Usando-se as varas redondas dos corpos de prova de tração, foram executados testes de tração com base na JIS Z2241 e foram obtidos seus limites de escoamento (MPa).

2. Teste de resistência à SCC

[0072] Um espécime de flexão em de quatro pontos é produzido

para cada um dos aços com carepa de laminação e para os aços desescamados de cada um dos materiais de amostra e os espécimes foram submetidos aos testes de fratura de corrosão por estresse em um ambiente de gás dióxido de carbono a alta temperatura.

[0073] Os espécimes têm, cada um, um comprimento de 75 mm, uma largura de 10 mm, e uma espessura de 2 mm na direção do comprimento do tubo de aço sem costura, e uma superfície de cada espécime (75 mm x 10 mm) serviu como superfície interna do tubo de aço. Em resumo, um espécime tendo uma superfície com carepa (superfície com carepa de laminação) foi produzida a partir do aço com carepa de laminação, e um espécime tendo uma superfície com carepa removida por jateamento de areia (superfície desescamada) foi produzido a partir de um aço desescamado.

[0074] Os espécimes foram submetidos aos testes de dobramento de quatro pontos. Mais especificamente, 100% do estresse real foi aplicado em cada espécime conforme o método ASTM G39. No momento, o limite de escoamento foi aplicado na superfície com carepa de laminação e na superfície desescamada. Posteriormente, os espécimes foram imersos em uma solução aquosa de NaCl a 25% tendo 30 bar de gás CO₂ saturado e mantido a 100°C. O tempo de teste foi de 720 horas.

[0075] Após os testes, uma seção de cada um dos espécimes foi analisada quanto à presença/ausência de fraturas visualmente e por microscópio ótico na potência 100. As composições químicas das superfícies foram analisadas usando-se como equipamento um espectroscópio de raio x dispersivo de energia (EDX) para determinar a presença ou ausência de uma película passiva nas superfícies dos espécimes após os testes, e compostos formados nas superfícies foram submetidos a análises de raio x.

3. Resultados dos testes

[0076] Os resultados estão dados na Tabela 2. A unidade do limite de escoamento na Tabela 2 é MPa. O "O" para resistência à corrosão SCC indica que não houve fraturas geradas e "x" indica que houve fratura.

Tabela 2

Material de amostra n	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à SCC	
		Aço com carepa de laminação	Aço descamado
1	862	o	o
2	883	o	o
3	952	o	o
4	917	o	o
5	814	o	o
6	896	o	o
7	876	o	o
8	834	o	o
9	883	o	o
10	827	o	o
11	862	o	o
12	1020	x	x
13	917	x	x
14	896	x	x
15	958	x	x

[0077] Como pode ser visto, os materiais de amostra 1 a 11 tiveram, cada um, um limite de escoamento maior que 758 MPa e tiveram resistência suficiente como um produto tubular para campos de petróleo embora o processamento de revenido tenha sido omitido. Note que o material da amostra 2 submetido ao tratamento térmico em solução teve também alta resistência.

[0078] Os materiais de amostra 1 a 11 foram analisados quanto à sua tenacidade, e os materiais de amostra 6 a 8 contendo pelo menos um entre Ti, V, Nb e Zr tiveram maior tenacidade que os materiais de amostra 1 a 5. Mais especificamente, o $vTrs$ dos materiais de amostra 6 a 8 é maior que o $vTrs$ dos outros materiais de amostra em 10°C ou mais.

[0079] Os materiais de amostra 1 a 11 após a produção de tubos

foram observadas visualmente quanto à presença/ausência de defeitos, e como resultado foi descoberto que os materiais de amostra 9 a 11 contendo pelo menos um entre B, Ca, Mg e REM tiveram maior capacidade de trabalho que os materiais de amostra 1 a 8.

[0080] Além disso, o aço com carepa de laminação e o aço descamado dos materiais de amostra 1 a 11 não tiveram fraturas nos testes de resistência à SCC e tiveram alta resistência à SCC. Como resultado da análise do EDX e dos raios X após os testes de SCC, nenhuma película passiva foi gerada nos materiais de amostra 1 a 11; Mais especificamente, materiais amorfos à base de Cr e à base de Fe provavelmente gerados pela corrosão foram descobertos nas superfícies dos materiais de amostra 1 a 11 após os testes de SCC.

[0081] Enquanto isso, os materiais de amostra 12 a 15 tiveram SCC tanto no aço com carepa de laminação quanto no aço descamado. Mais especificamente, o material de amostra 12 teve sua resistência muito aumentada por seu alto teor de C e teve uma SCC que foi provavelmente causada pela formação de δ ferrita por seu baixo teor de Mn. O material de amostra 13 teve uma SCC que foi provavelmente causada por uma película passiva instável formada devido ao seu alto teor de Mo. O material de amostra 14 teve uma SCC devido ao seu alto teor de Ni. O material de amostra 15 teve uma SCC devido aos seus altos teores de Ni, N e Cu.

[0082] Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada em detalhes, é claramente entendido que isto é um meio de exemplo e ilustração apenas e não deve ser tomado como limitação. A invenção pode ser configurada de várias formas modificadas sem sair do espírito e do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Produto tubular para campos de petróleo de aço inoxidável martensítico, caracterizado pelo fato de que compreende, em % em massa:

C: 0,005 a 0,1%;

Si: 0,05 a 1,0%;

Mn: 1,7 a 5%;

P: \leq 0,05%;

S: \leq 0,01%;

Cr: 9 a 13%;

Ni: \leq 0,13%;

Mo: \leq 2%;

Cu: \leq 2%;

Al: 0,001 a 0,1%;

N: 0,001 a 0,1%,

com o restante sendo Fe e impurezas,

o referido produto tubular para campos de petróleo tendo uma região empobrecida em Cr sob a superfície.

2. Produto tubular para campos de petróleo de aço inoxidável martensítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que também compreende pelo menos um entre Ti: 0,005 a 0,5%; V: 0,005 a 0,5%; Nb: 0,005 a 0,5%; e Zr: 0,005 a 0,5%.

3. Produto tubular para campos de petróleo de aço inoxidável martensítico de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que também compreende pelo menos um entre B: 0,0002 a 0,005%; Ca: 0,0003 a 0,005%; Mg: 0,0003 a 0,005%; e um metal terra rara: 0,0003 a 0,005%.

FIG.1

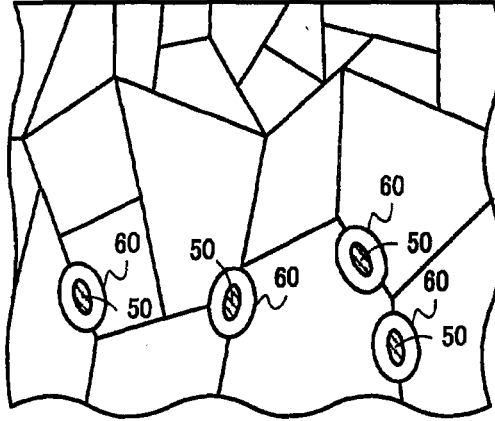


FIG.2

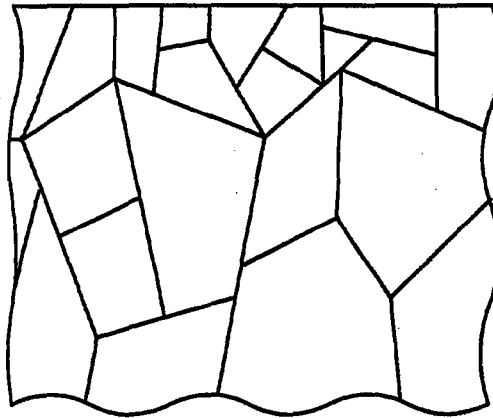


FIG.3

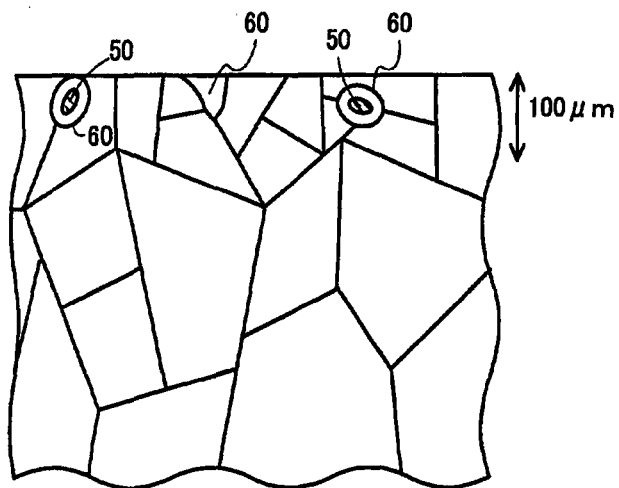


FIG.4

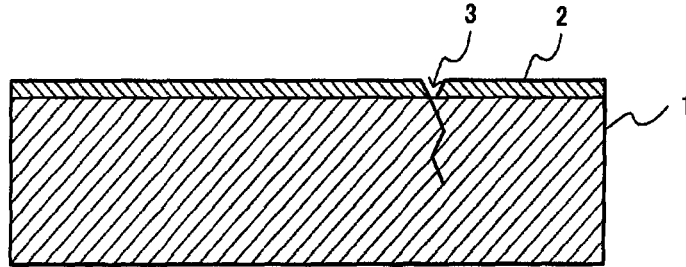


FIG.5

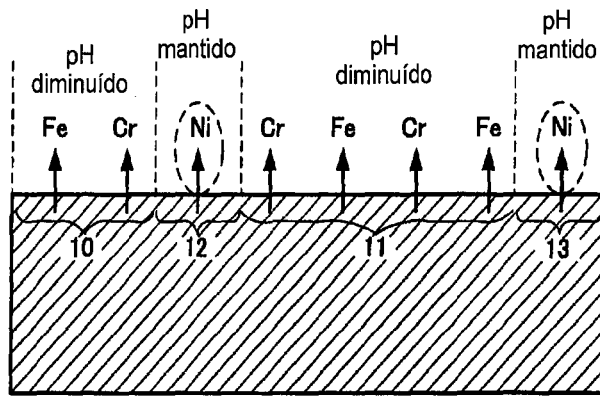


FIG.6

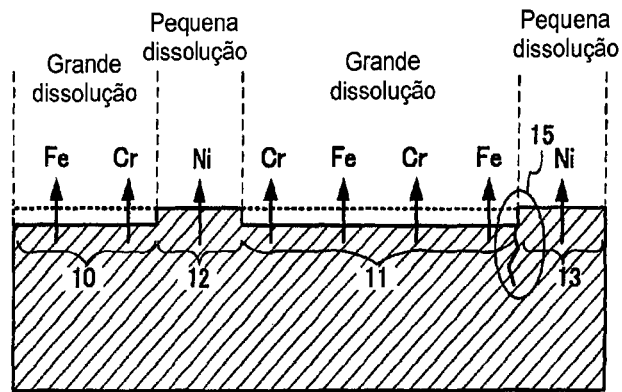


FIG.7

