



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

(21) BR 102014005015-9 A2

(22) Data do Depósito: 28/02/2014

(43) Data da Publicação: 16/02/2016

(RPI 2354)



(54) Título: AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, PRODUTO MANUFATURADI, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU BARRAS FORJADAS OU LAMINAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUDO SEM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO

(51) Int. Cl.: C22C 38/50; C22C 38/48; C22C 38/46; C22C 38/44; C22C 38/42; (...)

(52) CPC: C22C 38/50; C22C 38/48; C22C 38/46; C22C 38/44; C22C 38/42; C22C 38/40; C22C 38/06; C22C 38/001; C22C 38/02; C22C 38/04; C21D 8/105; C21D 9/08

(73) Titular(es): VALLOUREC TUBOS DO BRASIL S.A., VILLARES METALS S/A

(72) Inventor(es): RICARDO NOLASCO DE CARVALHO, MARCELO ALMEIDA CUNHA FERREIRA, MARÍLIA MENDONÇA DE LIMA, RAFAEL AGNELLI MESQUITA, ALEXANDRE BELLEGARD FARINA, RODRIGO CESAR NASCIMENTO LIBERTO

(74) Procurador(es): CAROLINA NAKATA

(57) Resumo: AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, PRODUTO MANUFATURADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUBO SEM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO. A presente invenção se refere a um aço inoxidável martensítico-ferrítico com alta resistência a corrosão que compreende a seguinte composição química: C: de 0,005 a 0,030%; Si: de 0,10 a 0,40%; Mn de 0,20 a 0,80%; P: 0,020% máx; S: 0,005% máx; Cr: de 13 a 15%; Ni: de 4,0 a 6,0%; Mo: de 2,0 a 4,5%; V: de 0,01 a 0,10%; Nb: de 0,01 a 0,50%; N: de 0,001 a 0,070%; Al: de 0,001 a 0,060%; Ti: de 0,001 a 0,050%; Cu: de 0,01 a 1,50%; O: 0,005% máx (todos em % de massa), balanceados pelo Fe e impurezas inevitáveis do processo industrial em níveis aceitáveis. Ainda, o aço inoxidável martensítico-ferrítico da presente invenção apresenta parâmetro de corrosão localizada (PCL) com valor entre 3,2 e 6,2, definido pela equação abaixo: $PCL = 0.500 \%CR + 1.287 \cdot \%MO + 1.308 \cdot \%N - 5.984$. A presente invenção também se refere a produto manufaturado compreendendo o aço inoxidável martensítico-ferrítico(...)

**“AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, PRODUTO
MANUFATURADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU
BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO-FERRÍTICO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUBO
SEM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO”**

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção se refere a um aço inoxidável martensítico-ferrítico utilizado na fabricação de produtos de aço, tais como tubos de completação (*tubings*) e tubos de revestimentos (*casings*), dentre outros, para aplicações no setor de óleo e gás, onde elevada resistência mecânica (limite de escoamento usualmente maior do que 655 MPa (95 ksi)) e tenacidade são exigidas em combinação com uma superior resistência a corrosão.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

[002] Com a descoberta de novos campos de óleo, especialmente aqueles sob uma espessa camada de sal, os ambientes dos poços para óleo e gás natural movem as condições operacionais para além do conhecimento existente. Pressões de CO₂, que usualmente apresentam faixas abaixo de 5 MPa (50 bar), são facilmente ultrapassadas nesses campos, podendo atingir valores superiores a 20 MPa (200 bar).

[003] Essas novas condições operacionais, combinadas com outros contaminantes como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), diferentes teores de bicabornato e baixos valores de pH, aumentam a severidade das condições de corrosão dos poços para bem acima das condições classicamente relatadas e utilizadas nos modelos atuais. Usualmente os modelos para previsão de corrosão são baseados em estatísticas, observações de campo e na composição química, representada pelo número equivalente da resistência a corrosão por pite (PREN - *Pitting Resistance Equivalent Number*), calculado

através da equação $PREN = \%Cr + 3.3 \%Mo + 16 \%N$.

[004] As normas NACE MR0175 e ISO 15.156 fornecem um roteiro para seleção de ligas resistentes à corrosão (CRAs – *Corrosion Resistance Alloys*) baseadas na aplicação (equipamento ou componente), grupo de materiais incluindo processo de fabricação e PREN, e finalmente nos parâmetros do ambiente tais como temperatura, pressão parcial de H_2S , teores de Cl^- e pH.

[005] No passado, o aço inoxidável martensítico 13Cr (0,2% C e 13% Cr) era frequentemente selecionado para aplicações em poços contendo elevados níveis de CO_2 . Posteriormente, com o aumento dos teores de H_2S , a classe dos aços inoxidáveis supermartensíticos, contendo baixos teores de C, aproximadamente 13% de Cr e adições de Ni e Mo, foi desenvolvida e sua aplicação foi ampliada. Os aços inoxidáveis supermartensíticos têm uma microestrutura completamente martensítica, endurecida por têmpera e revenimento, fornecida normalmente com limite de escoamento entre 95 e 140 ksi. As patentes US 5.496.421 e US 5.944.921 são bons exemplos desse estágio de desenvolvimento para esta classe de CRA.

[006] A US 5.496.421 propôs um aço inoxidável martensítico que apresenta uma dispersão muito fina de precipitados de cobre em uma matriz martensítica. Através dessa precipitação, o limite de escoamento é melhorado sem efeito negativo na tenacidade. Entretanto, a ductilidade a quente é bastante reduzida para as elevadas temperaturas demandadas pelo processo Mannesmann de conformação de tubos sem costura. A US 5.944.921 propôs um aço inoxidável supermartensítico que apresenta elevadas resistências mecânica e à corrosão e PREN maior do que 19.

[007] Os aços propostos acima apresentam uma microestrutura completamente martensítica, sendo geralmente aceitas quantidades residuais e inevitáveis de ferrita δ e austenita retida.

[008] No entanto, vale notar que as reservas atuais de óleo contêm grandes quantidades de H_2S , permitindo a ocorrência de corrosão sob tensão por sulfeto (SSC - *sulphide stress corrosion cracking*) nos aços empregados. A aplicação de aços inoxidáveis supermartensíticos (super 13Cr) encontra-se, atualmente, no seu limite devido a esse mecanismo de falha e, de acordo com o conhecimento e modelos existentes, o uso de aços inoxidáveis duplex e superduplex é inevitável.

[009] Aços inoxidáveis duplex apresentam uma estrutura austenítica e ferrítica e uma resistência à corrosão desejável para essa aplicação. Entretanto, não é capaz de ser endurecida por tratamentos térmicos convencionais de têmpera e revenimento. Para atingir propriedades mecânicas mais elevadas, esse tipo de aço deve ser deformado a frio, aumentando a complexidade e os custos de processamento.

[010] Além disso, aços inoxidáveis duplex e superduplex apresentam um processamento bastante complexo e alta quantidade de elementos de liga. Por essa razão, o custo dessas classes de aço é muito mais elevado quando comparado com os aços inoxidáveis supermartensíticos.

[011] Para superar essas dificuldades, alguns pesquisadores propuseram modificações nos aços inoxidáveis supermartensíticos, objetivando melhorar sua resistência à corrosão e, conseqüentemente, expandir seu campo de aplicação como, por exemplo, os documentos US 7.662.244, US 7.361.236, US 8.157.930, US 2008/0213120, US 7.767.039 e US 2009/0162239. Vale a pena destacar que, por tratar-se de aços inoxidáveis supermartensíticos, a microestrutura em questão é unicamente martensítica com quantidades residuais de ferrita δ e austenita retida. Outro ponto importante é que nenhum desses aços foi desenvolvido para aplicação em ambientes com pH muito baixo e alto teor de CO_2 .

[012] Estes aços apresentam uma resistência à corrosão muito

parecida com o aço inoxidável supermartensítico, Super 13Cr e, portanto, seu campo de aplicação não difere muito do supermartensítico tradicional da técnica.

[013] Dessa forma, mesmo com modificações em sua composição, a classe dos aços inoxidáveis supermartensíticos apresenta claramente um limite em termos da resistência à corrosão em campos de óleo e gás contendo elevada pressão parcial de dióxido de carbono (CO_2) e baixo pH, combinado com uma pequena quantidade de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e elevada quantidade de cloreto (Cl^-).

[014] Para desenvolver um aço com melhor resistência à corrosão e, conseqüentemente, evitar a seleção de um aço inoxidável duplex, aços inoxidáveis martensítico-ferrítico têm sido recentemente propostos.

[015] Graças a uma quantidade adequada de martensita, essa nova classe de aço inoxidável apresenta boa resistência mecânica sem qualquer processo de deformação a frio, como é necessário ao aço inoxidável duplex. Neste aço inoxidável martensítico-ferrítico, o mecanismo de endurecimento é baseado em características microestruturais originadas na transformação de fases, durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Transformação martensítica e precipitação de carbonetos e nitretos são geralmente os mecanismos de endurecimento adotados. A transformação martensítica depende basicamente da estabilidade da austenita na temperatura ambiente e conseqüentemente da sua composição química.

[016] Essa classe de aço inoxidável, projetada para ter uma microestrutura martensítica-ferrítica, tem como exemplo os documentos US 7.767.037, US 7.862.666, US 2011/0014083, US 2011/0226378 e US 2012/0031530.

[017] A US 7.767.037 propõe um aço para uso como tubos em poços de óleo tendo um limite de escoamento de, no mínimo, 654 MPa e

resistência à corrosão em ambientes com elevada pressão de CO₂ e temperaturas de até 230°C. O aço possui de 15,5 a 18% de Cr e apresenta um parâmetro chamado “Comprimento de Trinca”, baseado na composição química que mede a ductilidade a quente. De acordo com os autores, uma boa ductilidade a quente é obtida quando esse parâmetro é maior do que 11,5. O parâmetro “Comprimento de Trinca” é fortemente correlacionado à quantidade de ferrita. Isso significa que, quando esse parâmetro torna-se maior do que 11,5, a quantidade de ferrita ultrapassa 10% e o material volta a ter uma boa ductilidade a quente. Os autores também apresentam um parâmetro que avalia, através da composição química, a taxa de corrosão uniforme. O teste usado para avaliar a resistência à corrosão foi um teste de imersão em autoclave com 5 MPa de CO₂, 230°C e 20% de NaCl. Após o teste, as amostras foram pesadas e a taxa de corrosão foi calculada, permitindo a correlação entre taxa de corrosão e o parâmetro de corrosão. De acordo com os autores, uma boa resistência à corrosão (menor do que 0,5 mm/ano) é atingida quando esse parâmetro de corrosão é maior do que 18,5. A liga é então projetada com base nesses dois parâmetros. Nenhuma investigação foi feita sobre a resistência à corrosão por sulfeto para esse material.

[018] A US 7.862.666 propôs um aço inoxidável com alta resistência mecânica e alta resistência corrosão para tubulações. Esse aço inoxidável contém de 15 a 18% de Cr em % de massa, e apresenta martensita como fase principal, 10 a 60% de ferrita e 30% ou menos de fase austenita. Esse aço é similar àquele apresentado pela US 7.767.037 mas, uma vez que objetiva aplicação como tubulação, os elementos intersticiais foram limitados à $C+N \leq 0,025$ para melhorar a soldabilidade. Foram aqui utilizados os mesmos parâmetros apresentados pela US 7.767.037, como o parâmetro “Comprimento de Trinca” e o parâmetro de corrosão. Adicionalmente, foi investigada a resistência à corrosão de juntas soldadas, em que se avaliou a corrosão

uniforme e localizada por imersão de amostras numa solução aquosa de 20% de NaCl (200°C de temperatura e atmosfera de CO₂ sob 50 atm de pressão) em autoclave por um período de 2 semanas. Após o teste, a taxa de corrosão foi calculada através da pesagem das amostras e a ocorrência de pites foi observada. Também foi avaliada a resistência à corrosão por sulfetos nas juntas soldadas, através do Método A da norma NACE-TM0177, em que se utilizou uma solução aquosa com 20% de NaCl, pH de 4,0 e pressão parcial de H₂S de 0,005 MPa. O teste foi conduzido aplicando-se 90% do limite de escoamento do material base, por um período de 720 h. Uma vez que o aço foi desenvolvido para tubulações, um limite de escoamento maior do que 413 MPa (60 ksi) é considerado um valor elevado. Entretanto, para aplicação em poços de óleo e gás, um limite de escoamento superior a 655 MPa (95 ksi) é desejado.

[019] A US 2011/0014083 propôs um novo aço inoxidável para poços de óleo e gás em ambientes contendo solução aquosa de Cl⁻ com elevada pressão parcial de CO₂ e elevada temperatura. O aço inoxidável contém de 16 a 18% em massa de Cr. De acordo com os autores, metais terras raras (tais como Nd, Y, Ce, La e outros) podem melhorar a resistência à corrosão por sulfetos se adicionadas ao aço em quantidades variando entre 0,001 a 0,3%. Também foi utilizado Cu para melhorar a resistência à corrosão por sulfetos. A quantidade de Mo é preferivelmente maior do que 2% (para melhorar a resistência ao pite) mas menor do que 4% (para evitar excessiva formação de ferrita e consequentemente baixa resistência mecânica). O aço proposto é pensado para limite de escoamento maior do que 654 MPa e apresenta uma fração volumétrica de ferrita de aproximadamente 10-60% e austenita entre 2-10%, sendo o restante martensita.

[020] A US 2011/0226378 propôs um aço inoxidável com elevada resistência mecânica para aplicação como tubo para poços de óleo e

gás. De acordo com os autores, a quantidade de Mn e N deve ser limitada para controlar as propriedades mecânicas. A composição química proposta é muito parecida com a da US 2011/0014083, mas com teor de carbono mais baixo e teor de cobre ligeiramente mais alto. Além dessas modificações, a resistência à corrosão é também muito próxima àquela obtida pelo aço inoxidável da US 2011/0014083.

[021] A US 2012/0031530, propôs um tubo de aço inoxidável para aplicação em poços de óleo e gás tendo elevada resistência mecânica (limite de escoamento maior do que 758 MPa) e excelente resistência à corrosão por sulfeto em temperaturas elevadas. Esse aço tem também outras combinações específicas de alguns elementos tais como Cr, Cu, Ni, Mo, C, N e Mn. De acordo com os autores, para evitar as trincas provocadas pela corrosão por sulfeto em temperaturas elevadas, a microestrutura deve apresentar martensita, uma fração volumétrica de 10 a 40% de ferrita e um relação de distribuição da fase ferrita maior do que 85%. Essa relação mede a continuidade da fase ferrita próxima da superfície do material e tal continuidade deve ser responsável por interromper a propagação de uma trinca causada pela corrosão por sulfeto.

[022] Como pode ser visto em todos os aços martensítico-ferríticos apresentados anteriormente US 7.767.037, US 7.862.666, US 2011/0014083, US 2011/0226378 e US 2012/0031530, há uma opção clara por um projeto de aço contendo maior teor de Cr, especificamente acima de 15% de Cr, além de 2,0 a 2,5% de Mo e, em alguns casos Cu acima de 2,0%. O teor mais elevado de Cr, comparado ao aço inoxidável supermartensítico tem, como efeito negativo, uma forte tendência a formar fases deletérias, tais como α' ou fase Sigma, durante o revenimento a temperaturas entre 400 e 600°C ou durante o resfriamento ao ar a partir da faixa de temperaturas acima.

[023] A evolução da tecnologia de aços inoxidáveis demonstra

que, para o campo técnico de poços de óleo e gás, havia a necessidade de um aço que tivesse maior resistência à corrosão do que os aços martensíticos, porém mais baratos do que os aços duplex, além de diminuir as fases deletérias.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[024] A presente invenção divulga um aço inoxidável martensítico-ferrítico que compreende uma microestrutura martensítica-ferrítica, e uma composição química na faixa de C: de 0,005 a 0,030%; Si: de 0,10 a 0,40%; Mn de 0,20 a 0,80%; P: 0,020% máx; S: 0,005% máx; Cr: de 13 a 15%; Ni: de 4,0 a 6,0%; Mo: de 2,0 a 4,5%; V: de 0,01 a 0,10%; Nb: de 0,01 a 0,50%; N: de 0,001 a 0,070%; Al: de 0,001 a 0,060%; Ti: de 0,001 a 0,050%; Cu: de 0,01 a 1,50%; O: 0,005% máx (em % de massa), em que o balanço é feito pelo Fe e impurezas inevitáveis do processamento industrial em níveis aceitáveis; e em que possui um parâmetro de corrosão localizada (PCL) entre 3,2 e 6,2 definido pela equação abaixo:

$$PCL = 0.500 \cdot \%Cr + 1.287 \cdot \%Mo + 1.308 \cdot \%N - 5.984$$

[025] A presente invenção trata de um produto manufaturado, para aplicação em óleo e gás, que compreende o aço inoxidável martensítico-ferrítico da presente invenção, tendo uma microestrutura final composta por ferrita δ , martensita, austenita retida e quantidades desprezíveis de fases deletérias tais como fase Chi ou Sigma; em que a quantidade de ferrita δ varia entre 20 e 50%, a quantidade de martensita varia de 50 a 80% e possui não mais do que 15% austenita retida.

[026] Outra realização da presente invenção é o processo para a produção de peças ou barras forjadas ou laminadas de aço inoxidável martensítico-ferrítico, que compreende as seguintes etapas:

a) produção do aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 13 por fusão dos elementos químicos;

b) lingotamento da matéria fundida na etapa a);
 c) homogeneização do lingote da etapa b) por tratamento térmico;
 d) conformação a quente o produto da etapa c) por laminação ou forjamento, em que a temperatura de processo no final desta etapa deve seguir a seguinte equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

e) opcionalmente, tratar termicamente o produto da etapa d).

[027] Ainda, a presente invenção tem por objeto um processo para a produção de tubo sem costura de aço inoxidável martensítico-ferrítico, que compreende as seguintes etapas:

a) laminação de tubo que compreende o aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 13 seguido de um tratamento térmico, em que a temperatura de aquecimento para os passes de acabamento deve seguir a equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

b) tratamento térmico, dividido nas subetapas seguintes:

b1) opcionalmente têmpera, e, quando presente, deve seguir a equação da temperatura de aquecimento da etapa a);

b2) revenimento simples ou duplo, compreendendo temperaturas entre 550 a 680°C, diretamente após a laminação ou após um ciclo térmico de têmpera; e

c) resfriamento por ar ou água após têmpera ou revenimento.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[028] A Fig. 1 mostra uma microestrutura de um aço inoxidável martensítico-ferrítico, tomando como exemplo a microestrutura do aço G.

[029] A Fig. 2 mostra as curvas de polarização do aço A, para duas diferentes rotas de processamento: revenimento simples e duplo.

[030] A **Fig. 3** mostra uma trinca nucleada sob um pite localizado na superfície da amostra do aço A (aço inoxidável martensítico) após teste pelo método A da norma NACE TM 0177-96, no ambiente 2.

[031] A **Fig. 4** mostra um pite nucleado na superfície de uma amostra do aço H (aço inoxidável martensítico-ferrítico), testada pelo método A da norma NACE TM 0177-96, no ambiente 2.

[032] A **Fig. 5** mostra uma correlação entre o parâmetro de corrosão PCL e o potencial de fresta.

[033] A **Fig. 6** mostra uma correlação entre o parâmetro de corrosão PCL e o resultado do teste NACE TM 0177 Método A.

[034] A **Fig. 7** mostra uma correlação entre o teste eletroquímico e o teste NACE TM 0177 Método A.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[035] A presente invenção divulga um aço inoxidável martensítico-ferrítico com uma microestrutura composta por uma matriz martensítica, contendo elevada quantidade de ferrita delta e alguma austenita retida, como mostrado na **Fig. 1**.

[036] O aço inoxidável da presente invenção é especialmente adequado para aplicações em óleo e gás, ou seja, em locais que apresentam uma pressão parcial de CO₂ bastante elevada, baixo pH e elevados teores de cloretos. Para esse ambiente, os aços inoxidáveis martensíticos tradicionais não apresentam a resistência à corrosão adequada e, usualmente, aços inoxidáveis duplex e superduplex são selecionados.

[037] O aço da presente invenção exibe uma melhor resistência à corrosão quando comparado com um aço inoxidável supermartensítico no mesmo nível de propriedades mecânicas.

[038] Outra vantagem do aço da presente invenção é que não necessita de deformação a frio para aumentar as propriedades mecânicas,

como requer os aços inoxidáveis duplex ou superduplex, podendo ser endurecido por tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Adicionalmente, a menor quantidade de liga e menor complexidade de processamento faz com que essa solução tenha um custo muito menor do que o duplex ou superduplex.

[039] Em muitos casos, a estratégia de seleção de um aço inoxidável duplex ou superduplex extrapola a necessidade de resistência à corrosão e aumenta significativamente os custos de um dado projeto. Para resolver este problema, os inventores desenvolveram um aço inoxidável tendo melhor resistência à corrosão que aquela obtida pelo aço inoxidável martensítico.

[040] Ainda, quando comparado aos aços inoxidáveis martensíticos-ferríticos do estado da técnica, o aço da presente invenção tem uma menor tendência a formação de fases deletérias tais como Sigma ou α' durante os ciclos de revenimento graças ao seu menor teor de Cr.

[041] O aço martensítico-ferrítico da presente invenção tem menor teor de Cr e teor de Mo balanceado quando comparado com aqueles aços inoxidáveis martensítico-ferríticos desenvolvidos no estado da técnica. Esse critério diferente de desenvolvimento da liga tem por objetivo diminuir a tendência de formar fases deletérias durante os ciclos de revenimento e, conseqüentemente, melhorar a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Na presente invenção, o aço inoxidável martensítico-ferrítico e seu processamento foram desenvolvidos para melhorar a resistência à corrosão e, conseqüentemente, preencher esta lacuna na seleção de materiais para esta aplicação.

[042] Os presentes inventores realizaram pesquisas intensivas sobre o efeito da composição química e rotas de processamento (especialmente etapas de laminação de acabamento e tratamento térmico)

sobre a resistência à corrosão no meio descrito anteriormente.

[043] PREN ou outro parâmetro baseado somente na composição química não podem, por eles mesmos, definir a resistência à corrosão em um dado meio. A microestrutura final e sua composição química desempenham também um papel importante no comportamento à corrosão. Isso dá um pouco mais importância ao processo, mais especificamente às etapas de acabamento da laminação a quente e ao tratamento térmico. Uma comparação de curvas de polarização em amostras da composição A, submetidas a dois tratamentos térmicos diferentes (um baseado em revenimento simples e outro baseado em duplo revenimento) são apresentados na **Fig. 2**. Pode ser visto nesta figura que, mesmo com a mesma liga e consequentemente mesmo PREN, o tratamento térmico de duplo revenimento pode promover uma camada passiva, enquanto que o tratamento térmico baseado em revenimento simples não desenvolveu esta camada.

[044] Para medir o efeito da microestrutura final e sua composição química na resistência à corrosão, testes eletroquímicos específicos foram usados.

[045] Técnicas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas foram usadas para investigar a resistência à corrosão por pite e fresta com sucesso relativo para vários metais. A técnica de polarização potenciodinâmica foi a técnica preferida para determinação do potencial de pite (E_{pite}) e o potencial de fresta (E_{fresta}) devido à sua simplicidade. Entretanto, em alguns casos, a determinação do E_{pite} e o E_{fresta} são bastante difíceis e pouco precisas devido a algumas limitações técnicas. A técnica de polarização potencioestática, tais como a "*Step Potential*", é mais trabalhosa, mas tem mostrado resultados mais confiáveis que a técnica anterior.

[046] Uma versão da técnica "*Step Potential*" envolve aplicação de pequenos incrementos no potencial de teste acima do Potencial de Circuito

Aberto (OCP - Open Circuit Potential) e o monitoramento da corrente por 1 hora para cada patamar de potencial. O processo é repetido até que a corrente aumenta exponencialmente. Para potenciais abaixo de E_{pite} ou E_{fresta} a corrente diminui com o tempo. Quando o potencial atinge o valor de E_{pite} ou E_{fresta} a corrente começa a aumentar com o tempo. A técnica eletroquímica "Step Potential" foi usada aqui para avaliar o potencial de iniciação de fresta.

[047] Os testes foram realizados em numa solução desaerada com 20.000 ppm de cloreto e 0,4 g/l de bicarbonato de sódio a um pH de 3,3, ajustado com ácido acético. Os formadores de frestas foram montados em ambos os lados da amostra com uma pressão de contato de 5 N/mm². Depois de medido o potencial de circuito aberto durante duas horas, o potencial foi aumentado com incrementos de 50 mV a cada uma hora e, a cada patamar, a corrente foi registrada em função do tempo até atingir 10 mA. O nível de potencial para o qual a densidade de corrente é equivalente à 0,1 mA foi definido como o potencial de iniciação de fresta. Após a execução do teste, a superfície da amostra é examinada para confirmar a presença de frestas.

[048] Com relação à corrosão por sulfetos na temperatura ambiente e tomando um aço inoxidável martensítico como referência, pode-se notar que as falhas são geralmente associadas à propagação de uma trinca por hidrogênio na fase martensítica. A **Fig. 3** mostra uma trinca nucleada sob um pite localizado na superfície de uma amostra de aço inoxidável martensítico, Super 13Cr, testada pelo método A da norma NACE TM 0177-96. As condições de teste são as mesmas aplicadas na presente invenção.

[049] O aço inoxidável martensítico-ferrítico desta invenção tem a microestrutura composta, principalmente, por martensita e ferrita, tendo também uma pequena quantidade de austenita retida, como mostra a **Fig. 1**. Os inventores observaram que as falhas decorrentes da corrosão por sulfeto à temperatura ambiente neste aço estão mais associadas à corrosão preferencial

do que ao trincamento por hidrogênio. A **Fig. 4** mostra um pite nucleado na superfície de uma amostra após o teste de corrosão por sulfeto. Pode-se observar nesta figura que a corrosão avança pela fase martensítica, empobrecida de Cr e Mo, de baixo PREN, preservando a ferrita δ enriquecida destes elementos e com maior PREN.

[050] Os inventores revelam que, para o aço inoxidável martensítico-ferrítico, a forma com que os principais elementos de liga, tais como Cr, Ni, Mo, Cu, Ti, Nb, V e N, estão distribuídos nas diferentes fases é um fator importante para a resistência à corrosão, especialmente a corrosão localizada por pite e fresta. Materiais com microestrutura bifásica apresentam maior variação química entre fases do que aqueles com uma única fase, tais como o aço inoxidável supermartensítico. Durante o processamento em temperaturas elevadas a austenita tende a ser enriquecida em Ni enquanto a ferrita δ apresenta mais Cr e Mo em sua matriz.

[051] Os presentes inventores observaram que a temperatura durante a etapa final de laminação a quente e a temperatura de reaustenitização para têmpera, são parâmetros bastante importantes para o controle da quantidade de fases, variação de composição química entre elas e, conseqüentemente, da resistência à corrosão do aço.

[052] Nesta invenção, um Parâmetro de Corrosão Localizada (PCL), derivado da diferença de PREN entre as fases ferrita δ e austenita a 1.000°C dos aços apresentados na **Tab. 1**, foi estabelecido conforme abaixo:

$$\text{PCL} = 0.500 \cdot \% \text{Cr} + 1.287 \cdot \% \text{Mo} + 1.308 \cdot \% \text{N} - 5.984$$

[053] Os inventores ensinam que esse parâmetro mede a suscetibilidade de corrosão localizada em termos do mecanismo de corrosão preferencial observado na fase martensítica. A **Fig. 5** mostra a correlação entre o PCL e o potencial de fresta medido pelo teste eletroquímico “*Step Potential*”,

descrito anteriormente. Essa figura mostra que uma diminuição no PCL, e também o PREN da liga, diminui a resistência à corrosão medida pelo potencial de fresta. Entretanto, para elevados valores de PCL a resistência à corrosão também diminui, mesmo tendo elevados valores de PREN. Isso ocorre devido ao aumento da variação de composição química entre as fases ferrita δ e martensita.

[054] O aço da presente invenção foi também testado de acordo com o método A da norma NACE TM 0177-96 nas três condições apresentadas abaixo:

- Ambiente 1: 20.000 ppm Cl^- ; pH 3,3; 20 mbar de H_2S e 80% do limite de escoamento especificado;
- Ambiente 2: 20.000 ppm Cl^- ; pH 3,3; 40 mbar de H_2S e 80% do limite de escoamento especificado;
- Ambiente 3: 20.000 ppm Cl^- ; pH 3,3; 40 mbar de H_2S e 90% do limite de escoamento especificado;

[055] Os resultados são apresentados na **Tab. 2** e **Fig. 6**.

TABELA 2

Aço	Microestrutura ⁽¹⁾		Rp _{0,2%} (Mpa)	Rm (Mpa)	PCL	Potencial de Fresta (mV) ⁽²⁾	NACE TM 0177 Método A ^(3,4)					
	Fases	% ferrita δ					Ambiente 1		Ambiente 2		Ambiente 3	
							Amostras	Resultado	Amostras	Resultado	Amostras	Resultado
A	martensita	~0	699	863	2,9	56	○●●	▲	●●●	▲	●●●	▲
B	martensita	~0	737	924	3,1	71	○○○	△	●●●	▲	●●●	▲
C	martensita + ferrita δ	12	683	948	3,6	123	○○○	△	○○○	△	○○○	△
D	martensita + ferrita δ	31	784	960	4,9	147	○○○	△	○○○	△	○○○	△
E	martensita + ferrita δ	28	698	963	5,4	115	○○○	△	○○○	△	○○○	△
F	martensita + ferrita δ	30	718	997	5,7	125	○○○	△	○○○	△	○○○	△
G	martensita + ferrita δ	31	740	1043	6,2	96	○○○	△	○○○	△	○○○	△
H	martensita + ferrita δ	39	701	1013	6,7	34	○○○	△	○●●	▲	●●●	▲
I	martensita + ferrita δ	29	721	1002	6,8	25	○○○	△	●●●	▲	●●●	▲

(1) Alguns austenita retida está presente em todos os aços

(2) Média de 3 medições no mínimo

(3) Amostra: ● Ruptura ou trincas ○ Sem ruptura e sem trincas

(4) Resultado: ▲ Reprovado △ Aprovado

[056] Esses resultados apresentam boa correlação com aqueles obtidos pelos testes eletroquímicos uma vez que o modo de falha é comandado pelo mecanismo de corrosão preferencial medido pelo PCL. A Fig. 7 mostra a correlação entre o PCL, potencial de fresta e resultados

de NACE A. Para ter uma resistência à corrosão adequada, baseada nessas correlações, um valor de 80 mV de potencial de fresta foi estabelecido como mínimo. Isso significa que o PCL é preferivelmente maior do que 3,2 e menor do que 6,2, como mostrado na Fig. 7.

[057] Para atingir a mínima resistência à corrosão necessária para a aplicação, o aço da presente invenção tem a seguinte composição química:

[058] C: de 0,005 a 0,030%; Si: de 0,10 a 0,40%; Mn de 0,20 a 0,80%; P: 0,020% máx; S: 0,005% máx; Cr: de 13 a 15%; Ni: de 4,0 a 6,0%; Mo: de 2,0 a 4,5%; V: de 0,01 a 0,10%; Nb: de 0,01 a 0,50%; N: de 0,001 a 0,070%; Al: de 0,001 a 0,060%; Ti: de 0,001 a 0,050%; Cu: de 0,01 a 1,50%; O: 0,005% máx (todos em % de massa), balanceados pelo Fe e impurezas inevitáveis do processo industrial em níveis aceitáveis. Adicionalmente, o parâmetro de corrosão PCL tem valor entre 3,2 e 6,2. A resistência à corrosão mínima necessária para o aço da presente invenção é atingida quando o PCL é igual a 3,2, atribuída à ação combinada de teor necessário de cromo e molibdênio e a distribuição mais equilibrada desses elementos na microestrutura. Para valores de PCL maiores do que 6,2 a resistência à corrosão do aço é prejudicada pela grande variação de composição química entre as fases, mesmo com teores mais elevados de cromo e molibdênio.

[059] O aço inoxidável da presente invenção apresenta limite de escoamento entre 655 a 1034 MPa (95 e 150 ksi), sendo mais resistente à corrosão do que o aço inoxidável supermartensítico, super 13Cr. Além disso, é capaz de resistir 720 h no teste NACE TM 0177-96 – método A, numa solução contendo 20.000 ppm de cloreto, pH de 3,3 e 4 kPa (40 mbar) de H₂S, sob uma tensão de 90% do limite de escoamento mínimo especificado.

MELHOR MODO DE EXECUTAR A INVENÇÃO

1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

[060] Para o aço da presente invenção, uma porcentagem de cromo e molibdênio diferente do adotado no estado da técnica (cromo mais baixo e molibdênio balanceado) foi proposta. Esse novo balanço tem por objetivo diminuir a quantidade de fases deletérias, especialmente as que formam nos tratamentos térmicos de baixa temperatura tais como os ciclos de revenimento, e melhorar a resistência à corrosão. As fases deletérias de baixa temperatura (Sigma, α' ou outra) são usualmente associadas à fragilização de aços inoxidáveis que contêm ferrita em sua microestrutura, tais como a “fragilização a 475 °C”. Além do cromo e do molibdênio, outros elementos desempenham um papel fundamental nas propriedades finais do aço.

[061] O carbono é um elemento importante para aumentar a resistência, mas prejudica a resistência à corrosão e soldabilidade. No aço da presente invenção, o teor de carbono mais baixo do que 0,030% é importante para prevenir a formação de carbonetos ricos em cromo e molibdênio, $M_{23}C_6$ e permite que esses elementos permaneçam em solução sólida. Assim, o teor de carbono é mantido abaixo de 0,030%, e preferivelmente entre 0,005 e 0,015%.

[062] O silício é um elemento necessário no processo de produção do aço uma vez que atua como desoxidante. Entretanto, teores elevados deste elemento produzem um efeito negativo sobre a resistência à corrosão por sulfeto, devido à formação de inclusões de silicatos. Embora um teor de silício maior do que 0,10% seja necessário para manter o teor de oxigênio em níveis adequados, um teor maior do que 0,40% pode levar a formação de silicatos que diminuem a resistência a corrosão por sulfeto. Dessa forma, o teor de silício é mantido entre 0,10 e 0,40%, sendo preferível entre 0,15 e 0,30%.

[063] O manganês é um elemento desoxidante e dessulfurante

no processo de produção do aço. Em teores apropriados, esse elemento aumenta a dureza e a resistência à tração e diminui a fragilidade do aço. Teores de manganês entre 0,20 e 0,80% resultam num produto com baixo teor de oxigênio e boa resistência à corrosão. O teor de manganês é mantido entre 0,20 e 0,80%, sendo preferível entre 0,20 e 0,50%.

[064] O fósforo e o enxofre estão presentes no aço como impureza e diminuem a tenacidade do aço. São desejáveis que os teores desses elementos no aço sejam os menores possíveis, dentro da viabilidade industrial. É importante manter os teores de fósforo e enxofre abaixo de 200 ppm e 50 ppm respectivamente, para manter boa ductilidade a quente e boa resistência à corrosão por sulfeto. Os teores de fósforo e enxofre são mantidos abaixo de 0,020% e 0,005%, sendo preferíveis abaixo de 0,010% e 0,003%, respectivamente.

[065] O cromo é o elemento responsável pela formação da camada passiva no aço inoxidável. Entretanto, elevados teores de cromo não são desejáveis devido à precipitação de fases intermetálicas que diminuem a resistência à corrosão do aço. Teores de cromo mais baixos do que 15% são preferíveis para evitar a precipitação dessas fases. Teores de cromo menores do que 13% resultam em aços com baixo PREN e, conseqüentemente, com menor resistência à corrosão.

[066] Por outro lado, elevados teores de cromo resultam em maiores diferenças de PREN entre a ferrita δ e a austenita. Para evitar um aumento na diferença de PREN entre essas duas fases, e conseqüentemente melhorar o desempenho à corrosão, o teor de cromo é mantido entre 13,0 e 15,0%, sendo preferível entre 13,5 e 14,5%.

[067] O níquel é um elemento importante para estabilizar a fase austenita. Com teores mais elevados de níquel, mais austenita retida é formada devido à diminuição da temperatura de início da transformação martensítica

(Ms). Teores de níquel maiores do que 6,0% poderiam resultar numa grande quantidade de austenita retida e teores abaixo de 4,0% aumentariam a quantidade de ferrita, diminuindo a resistência à corrosão. Assim, o níquel é mantido entre 4,0 e 6,0% sendo preferível entre 4,5 e 5,5%.

[068] O molibdênio é um elemento que melhora a resistência à corrosão localizada e a resistência à corrosão por sulfeto. O molibdênio também estabiliza fases intermetálicas que formam em temperaturas elevadas, tais como a fase Chi. É muito importante ter esse elemento em solução sólida e evitar sua segregação para prevenir a precipitação dessas fases intermetálicas que diminuem a resistência à corrosão do aço e também sua tenacidade.

[069] A temperatura necessária para re-solubilizar a fase Chi é fortemente determinada pelo teor de Molibdênio e, para evitar uma temperatura muito elevada durante a etapa de acabamento da laminação ou durante o ciclo de austenitização para têmpera, o teor de molibdênio é limitado neste aço a 4,5% no máximo. Portanto, para obter uma boa resistência à corrosão e para evitar a precipitação de fases intermetálicas, o teor de molibdênio é mantido entre 2,0 e 4,5%, sendo preferível entre 3,0 e 4,0%.

[070] O vanádio é um elemento que aumenta a resistência mecânica do aço e atua como refinador de grão. No aço da presente invenção, entretanto, este mecanismo de endurecimento é principalmente devido à precipitação de carbonitreto de nióbio, que atua capturando o carbono evitando sua precipitação com o cromo e o molibdênio, melhorando conseqüentemente a resistência à corrosão. O teor de vanádio do aço da presente invenção é mantido entre 0,01 e 0,10%, de preferência entre 0,01 a 0,05%.

[071] O nióbio previne a formação de carbonetos e nitretos de cromo devido ao sua maior afinidade química pelo carbono e nitrogênio. Conseqüentemente, a precipitação de carbonitreto de nióbio deixa mais cromo na matriz para garantir a resistência à corrosão necessária. Por outro lado,

elevadas quantidades de carbonitretos de nióbio torna o processamento mecânico mais difícil, uma vez que reduz a ductilidade a quente, aumenta a resistência da austenita e, conseqüentemente, aumenta o desgaste de ferramentas durante a laminação de tubos sem costura. O teor de nióbio do aço da presente invenção é mantido entre 0,01 e 0,50%, sendo preferido entre 0,03 e 0,20%.

[072] O nitrogênio aumenta a resistência mecânica do aço através dos mecanismos de endurecimento por solução sólida e precipitação de nitretos e carbonitretos. Entretanto, elevada resistência é normalmente prejudicial à resistência à corrosão, especialmente no que diz respeito à resistência à corrosão por sulfeto. Teores de nitrogênio mais baixos do que 0,070% são desejados para melhorar a resistência à corrosão por sulfeto do aço. Além disso, os teores de nitrogênio devem estar associados aos teores de nióbio, para otimizar a precipitação deste último e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas pelo controle do tamanho e distribuição dos precipitados.

[073] Embora o nitrogênio em solução sólida aumente o PRN e conseqüentemente aumente a resistência à corrosão, ele não é usado no aço da presente invenção com esse propósito. O teor de nitrogênio é mantido entre 0,001 e 0,070%, sendo preferido entre 0,005 e 0,020%.

[074] De forma preferida, quando o aço inoxidável da presente invenção apresenta teor de Nb de 0,03 a 0,20%, o teor de N é de 0,006 a 0,020%. Ainda, quando o aço inoxidável da presente invenção apresenta teor de Nb de 0,20 a 0,50%, o teor de N é de 0,020 a 0,050%.

[075] O alumínio é um forte agente desoxidante que é adicionado ao aço líquido principalmente para controlar o teor de oxigênio do produto final, através da precipitação e flotação de alumina (Al_2O_3). Após a fabricação do aço, algum alumínio residual permanece em solução sólida e pode também

atuar como controlador do crescimento de grão durante o processo de laminação a quente, através da precipitação de nitreto de alumínio (AlN). Apesar do fato de esta prática ser muito eficiente para diminuir o teor de oxigênio, as partículas de alumina diminuem a tenacidade e resistência à corrosão do aço e, por esta razão, o alumínio é mantido entre 0,001 e 0,060%, sendo preferido entre 0,004 e 0,050%.

[076] O titânio é o elemento que controla o tamanho de grão e também tende a minimizar a ocorrência de corrosão intergranular através da precipitação de nitreto de titânio (TiN). O titânio também tem um efeito endurecedor por solução sólida em aços e ligas. Para o aço da presente invenção, é esperado que todos esses benefícios sejam supridos pelo nióbio ao invés do titânio e isso explica a limitação do titânio a um máximo de 0,050%.

[077] Essa limitação de titânio está também conectada com teores residuais desse elemento presente nas principais ferro-ligas usadas no processo de fabricação do aço. Assim, o teor de titânio é mantido entre 0,001 e 0,050%, sendo preferido entre 0,001 e 0,0020%.

[078] O cobre aumenta a resistência do aço à corrosão generalizada. Esse tipo de corrosão é especialmente eficiente em ambientes contendo CO₂ ou misturas de CO₂ e H₂S. O cobre é também capaz de aumentar a resistência à corrosão por sulfeto e a resistência mecânica do aço após envelhecimento, pela precipitação de uma dispersão bastante fina de carbonetos esféricos de cobre. Entretanto, a precipitação de cobre ocorre principalmente para elevados teores deste elemento, em níveis onde ocorre também uma diminuição da ductilidade a quente. Por essa razão, os teores de cobre são limitados a 1,50% máx. Para o aço da presente invenção, o cobre é mantido entre 0,01 e 1,50%, sendo preferível entre 0,80 e 1,20%.

[079] O oxigênio é uma impureza inevitável nos aços, principalmente os aços que são fundidos por fornos elétricos e lingotados sem

proteção. O teor de oxigênio no processo industrial é principalmente controlado por adição de elementos desoxidantes como alumínio, manganês e silício.

[080] O processo de refino do aço pelo equilíbrio escória/metalo é fundamental para diminuir o teor de oxigênio e prevenir a reoxidação do aço. Para otimizar as propriedades mecânicas do aço da presente invenção, o oxigênio deve ser o mais baixo possível evitando, assim, a precipitação excessiva de óxidos e diminuição da resistência à corrosão por sulfetos. O teor de oxigênio para o aço da presente invenção é mantido menor do que 0,005%, preferivelmente abaixo de 0,003%.

[081] O boro é um importante elemento para melhorar a temperabilidade do aço. Entretanto, quando adicionado em teores maiores do que 0,010%, sua adição se torna prejudicial para a ductilidade a quente devido à precipitação de boreto. Para o aço da presente invenção, o teor de boro é mantido abaixo de 0,010%, sendo preferível abaixo de 0,008%.

[082] O tungstênio e o cobalto são impurezas inevitáveis, que são incorporadas no aço através do uso de ferro-ligas no processo industrial. A presença desses elementos no aço desta invenção é sempre acidental e, por essa razão, somente seu valor máximo é controlado. O tungstênio e o cobalto, quando presentes, tem seus teores mantidos abaixo de 0,10% e preferencialmente abaixo de 0,05%.

[083] Como exemplos de realizações preferidas do aço inoxidável da presente invenção, a composição do aço como descrita acima pode apresentar alguns elementos de acordo com as seguintes faixas:

1 - aço inoxidável martensítico-ferrítico que compreende um teor de Cr de 13,5 a 14,5%; Mo de 3,0 a 4,0%; Nb de 0,03 a 0,20% e N de 0,006 a 0,020%; e

2 - aço inoxidável martensítico-ferrítico que compreende um teor de Cr de 13,5 a 14,5%; Mo de 3,0 a 4,0%; Nb de 0,20 a 0,50% e N de 0,020 a

0,050%.

[084] Como balanço, o aço da presente invenção contendo os elementos descritos anteriormente, apresenta o ferro e não mais do que 0,20% de impurezas inevitáveis do processo de fabricação do aço. Essas impurezas são o chumbo, bismuto, antimônio, cálcio, cério, neodímio, zircônio, háfnio, arsênio, samário, praseodímio, tântalo, enxofre, fósforo e estanho.

[085] O parâmetro de corrosão, PCL, que mede a diferença de PREN entre a austenita e a ferrita δ a 1.000°C, é uma regra importante para otimizar a resistência à corrosão. Para o aço da presente invenção, o PCL é mantido entre 3,2 e 6,2, preferencialmente entre 4,2 e 5,2, onde um potencial de fresta acima de 130 mV pode ser observado. O valor de PREN do aço da presente invenção é preferencialmente acima de 24, em que o PREN é definido por $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$.

2. PRODUTOS MANUFATURADOS

[086] Em uma realização da presente invenção, são descritos produtos manufaturados para aplicação em óleo e gás, que compreendem o aço inoxidável martensítico-ferrítico da presente invenção, com uma microestrutura final composta por ferrita δ , martensita, austenita retida e quantidades desprezíveis de fases deletérias tais como fase Chi ou Sigma; em que a quantidade de ferrita δ varia entre 20 e 50%, a quantidade de martensita varia de 50 a 80% e possui não mais do que 15% austenita retida.

[087] Como exemplos não limitativos da invenção, podem-se citar como produto manufaturado tubos sem costura (como os tubos de revestimento (*casings*) e os tubos para completação (*tubings*), curvas, acessórios, peças ou barras forjadas ou laminadas.

3. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO

[088] A presente invenção trata de um processo para a produção

de peças ou barras forjadas ou laminadas de aço inoxidável martensítico-ferrítico, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- a) produção do aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 12 por fusão dos elementos químicos;
- b) lingotamento da matéria fundida na etapa a);
- c) homogeneização do lingote da etapa b) por tratamento térmico;
- d) conformação a quente o produto da etapa c) por laminação ou forjamento, em que a temperatura de processo no final desta etapa deve seguir a seguinte equação:

$$T_{Proc} = 16.9 * \%Cr + 49.9 * \%Mo > 535$$

- e) opcionalmente, tratar termicamente o produto da etapa d).

[089] Os inventores verificaram que o aço da presente invenção pode ser produzido através de fusão em forno de indução ao ar, forno de indução a vácuo ou forno elétrico a arco. A seleção do processo pode ser realizada em função da disponibilidade, capacidade e produtividade de cada rota de produção.

[090] Após a fusão, o aço deve ser lingotado por lingotamento convencional ou lingotamento contínuo. O aço da presente invenção também pode ser produzido por processos alternativos que envolvam fragmentação e agregação como metalurgia do pó.

[091] Após o lingotamento, os lingotes ou tarugos devem ser homogeneizados por tempo e temperatura suficientes de forma a produzir a homogeneidade da composição química dentro de um intervalo industrialmente aceitável. O intervalo de temperatura preferido para a homogeneização está entre 1150 e 1280°C, de forma a garantir uma microestrutura adequada (20 a 50% de ferrita δ).

[092] Os lingotes ou tarugos devem então ser conformados a

quente por processos de laminação ou forjamento de forma a obter a forma e as propriedades desejadas.

[093] O produto dos processos de conformação são peças ou barras forjadas ou laminadas para aplicação final ou produção de tubos sem costura.

[094] No caso de barras ou peças para aplicação final estas devem ser tratadas termicamente de forma a prover as propriedades desejadas do aço da presente invenção. A temperatura do forno de austenitização ou da etapa final de conformação a quente deve obedecer a seguinte equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

[095] O tratamento de revenimento é usualmente feito em um ciclo simples ou duplo em temperaturas entre 550 e 680°C.

4. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUBOS SEM COSTURA

[096] A presente invenção trata ainda de um processo para a produção de tubo sem costura de aço inoxidável martensítico-ferrítico, que compreende as seguintes etapas:

a) laminação de tubo que compreende o aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 12 seguido de um tratamento térmico, em que a temperatura de aquecimento para os passes de acabamento deve seguir a equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

b) tratamento térmico, dividido nas subetapas seguintes:

b1) opcionalmente têmpera, e, quando presente, deve seguir a equação da temperatura de aquecimento da etapa a);

b2) revenimento simples ou duplo, compreendendo temperaturas entre 550 a 680°C, diretamente após a laminação ou após um ciclo térmico de têmpera; e

c) resfriamento por ar ou água tempera ou revenimento.

[097] Processos de produção de tubos de aço sem costura são conhecidos da técnica, por exemplo, aqueles apresentados em SOMMER, B. Stahlrohr-Handbuch. 12th ed Vulkan-Verlag, 1995, 857p.

[098] No caso da produção de tubos sem costura da presente invenção, os inventores revelam que os parâmetros importantes para a laminação e tratamento térmico são as temperaturas de acabamento na laminação e do ciclo de reaustenitização para a têmpera. Essas temperaturas equilibram a quantidade adequada de austenita e ferrita, além de garantir a dissolução da fase Chi, formada eventualmente durante a transferência entre as etapas de desbaste e acabamento da laminação ou durante o resfriamento final da laminação e subsequente aquecimento para têmpera. A importância destas temperaturas é baseada no efeito deletério da fase Chi na resistência à corrosão.

[099] Estudos conduzidos pelos presentes inventores neste assunto permitiram correlacionar a temperatura de dissolução com a composição química, especialmente o cromo e o molibdênio. Através dessa correlação determinou-se a seguinte regra:

$$T_{proc} - 16,9 * \%Cr - 49,9 * \%Mo > 535$$

[0100] Outros parâmetros, além deste, são também considerados para obter as propriedades desejadas para o aço da presente invenção, quais sejam:

A) A temperatura de aquecimento do bloco antes das etapas de desbaste (por exemplo, da perfuração do bloco até a laminação em um laminador contínuo com mandris ou em um laminador duo não reversível tipo Stiefel) é mantida entre 1150 a 1300°C para garantir a microestrutura adequada (20 a 50% de ferrita δ).

B) O enformamento direto no forno de reaquecimento de lupas para as etapas de acabamento da laminação de tubos, é preferido para evitar

um longo tempo de exposição na faixa de temperatura onde a fase Chi se forma. O enfornamento a frio na etapa de acabamento da laminação é permitido, mas é preferivelmente evitado. Os passes de acabamento ocorrem num laminador ou estirador redutor ou num laminador calibrador. De qualquer forma, a temperatura do forno de reaquecimento para a laminação de acabamento deve seguir a equação:

$$T_{Proc} - 16,9 * \%Cr - 49,9 * \%Mo > 535$$

C) O ciclo de têmpera após a laminação é opcional mas, quando adotado, a temperatura no forno de reaustenitização para têmpera segue a equação:

$$T_{Proc} - 16,9 * \%Cr - 49,9 * \%Mo > 535$$

D) Revenir após a laminação usando ciclos térmicos de revenimento simples ou duplo com temperaturas variando de 550 a 680°C. Os inventores revelam que esse material também pode reverter alguma quantidade de austenita e produzir nova martensita após o primeiro ciclo de revenimento acima de 600°C. No caso do ciclo de revenimento ser aplicado acima desta temperatura, um segundo ciclo pode ser aplicado para revenir a nova martensita, formada a partir da austenita revertida.

E) após o primeiro ciclo de revenimento, alternativamente, para evitar a estabilização da austenita, um resfriamento em água pode ser aplicado.

4. MICROESTRUTURA

[0101] O aço da presente invenção exibe uma microestrutura martensítica-ferrítica constituída essencialmente de martensita, ferrita δ e alguma austenita retida. A quantidade de ferrita δ é controlada pelo processamento a quente, especialmente a laminação, variando de 20 a 50%. O restante da microestrutura (~70%) vem da transformação martensítica, resultado em martensita com alguma quantidade de austenita retida.

[0102] Alguma quantidade de carbonitreto de elementos microligantes pode ser observada, especialmente aqueles contendo nióbio. A Figura 1 mostra uma microestrutura típica observada no aço G da Tabela 1.

[0103] Nesta, a fase clara é a ferrita δ enquanto que a fase escura é a martensita com alguma quantidade de austenita retida.

[0104] Apesar do fato de a ferrita δ não ser a microestrutura preferida para ligas resistentes à corrosão, a microestrutura encontrada no aço da presente invenção exibe uma resistência à corrosão superior quando comparada com a martensita de baixo carbono revenida. Consequentemente, o aço da presente invenção apresenta um melhor desempenho que um aço inoxidável martensítico ou supermartensítico.

[0105] A quantidade de austenita retida é definida pelo processamento a quente, seja durante a laminação, seja durante o ciclo de têmpera. Após o resfriamento em ar ou água, é esperado que toda austenita seja transformada em martensita e alguma austenita permanecerá retida entre ripas de martensita no aço.

[0106] Essa martensita deve ser revenida por um simples ou duplo ciclo de revenimento, uma vez que alguma reversão da martensita é termodinamicamente esperada, especialmente se a temperatura de revenimento é superior a cerca de 600°C. Uma combinação adequada de ciclos de revenimento é necessária para produzir um limite de escoamento entre 95 e 150 ksi.

[0107] No aço da presente invenção, uma quantidade de carbonitreto de nióbio pode estar presente, abaixo de 0,40% em volume, para auxiliar o endurecimento por precipitação.

[0108] Um mínimo de 0,05% em volume é necessário para melhorar as propriedades mecânicas desejadas. Preferencialmente, o aço da presente invenção compreende uma fração volumétrica de carbonitreto de

nióbio entre 0,01 e 0,50%.

EXEMPLOS

[0109] A Tabela 1 mostra a composição química dos aços usados nesta invenção. Os aços A e B são aços inoxidáveis supermartensíticos. Os aços de C a I são variantes do conceito de aço proposto nesta invenção, sendo os aços C a G dentro dos limites propostos para o parâmetro de corrosão PCL. Os aços H e I estão dentro da composição química, mas o PCL está acima do limite de 6,2.

TABELA 1

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	V	Nb	N	PCL	PREN
A	0,013	0,25	0,51	0,014	0,001	12,6	5,9	2,0	0,01	0,014	0,14	0,03	0,00	0,011	2,9	19,3
B	0,020	0,22	0,59	0,015	0,003	11,9	6,1	2,4	0,02	0,016	0,15	0,03	0,01	0,010	3,1	20,0
C	0,017	0,20	0,30	0,015	0,003	13,8	5,5	2,3	0,01	0,030	0,12	0,04	0,03	0,012	3,9	21,6
D	0,007	0,20	0,30	0,014	0,002	14,0	4,5	3,0	0,87	0,026	0,01	0,04	0,10	0,018	4,9	24,1
E	0,016	0,20	0,29	0,014	0,001	15,0	5,0	3,0	0,90	0,026	0,01	0,05	0,49	0,062	5,4	25,8
F	0,012	0,23	0,34	0,021	0,001	14,5	5,0	3,4	0,90	0,005	0,01	0,04	0,29	0,028	5,7	26,3
G	0,015	0,20	0,31	0,016	0,002	14,0	5,0	4,0	0,91	0,025	0,01	0,05	0,26	0,032	6,2	27,7
H	0,025	0,20	0,30	0,015	0,003	15,3	4,0	3,9	0,90	0,030	0,01	0,04	0,07	0,007	6,7	28,3
I	0,019	0,20	0,30	0,016	0,002	15,1	5,6	4,0	0,91	0,027	0,02	0,05	0,90	0,090	6,8	29,7

REIVINDICAÇÕES

1. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, caracterizado pelo fato de que compreende uma microestrutura martensítica-ferrítica, e uma composição química na faixa de C: de 0,005 a 0,030%; Si: de 0,10 a 0,40%; Mn de 0,20 a 0,80%; P: 0,020% máx; S: 0,005% máx; Cr: de 13 a 15%; Ni: de 4,0 a 6,0%; Mo: de 2,0 a 4,5%; V: de 0,01 a 0,10%; Nb: de 0,01 a 0,50%; N: de 0,001 a 0,070%; Al: de 0,001 a 0,060%; Ti: de 0,001 a 0,050%; Cu: de 0,01 a 1,50%; O: 0,005% máx (em % de massa), em que o balanço é feito pelo Fe e impurezas inevitáveis do processamento industrial em níveis aceitáveis; e em que possui um parâmetro de corrosão localizada (PCL) entre 3,2 e 6,2 definido pela equação abaixo:

$$PCL = 0.500 \cdot \%Cr + 1.287 \cdot \%Mo + 1.308 \cdot \%N - 5.984$$

2. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de C de 0,005 a 0,015%.

3. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Cr de 13,5 a 14,5%.

4. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Ni de 4,5 a 5,5%.

5. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Mo de 3,0 a 4,0%.

6. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Nb de 0,03 a 0,20% e teor de N de 0,006 a 0,020%.

7. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Nb de 0,20 a 0,50% e teor de N de 0,020 a 0,050%.

8. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Cu de 0,8 a 1,2%.

9. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1, 2, 4 e 8, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Cr de 13,5 a 14,5%; Mo de 3,0 a 4,0%; Nb de 0,03 a 0,20% e N de 0,006 a 0,020%.

10. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1, 2, 4 e 8, caracterizado pelo fato de que compreende um teor de Cr de 13,5 a 14,5%; Mo de 3,0 a 4,0%; Nb de 0,20 a 0,50% e N de 0,020 a 0,050%.

11. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende uma fração volumétrica de carbonitreto de nióbio entre 0,01 e 0,50%.

12. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que compreende um PCL entre 4,2 e 5,2.

13. AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende um PREN acima de 24, em que o PREN é definido por $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$.

14. PRODUTO MANUFATURADO, para aplicação em óleo e gás, caracterizado pelo fato de que compreende o aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações de 1 a 13, tendo uma

microestrutura final composta por ferrita δ , martensita, austenita retida e quantidades desprezíveis de fases deletérias tais como fase Chi ou Sigma; em que a quantidade de ferrita δ varia entre 20 e 50%, a quantidade de martensita varia de 50 a 80% e possui não mais do que 15% austenita retida.

15. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura, curvas, acessórios, peças ou barras forjadas ou laminadas.

16. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com as reivindicações 14 a 15, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura de revestimento (*casings*).

17. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com as reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura para completação (*tubings*).

18. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- a) produção do aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 13 por fusão dos elementos químicos;
- b) lingotamento da matéria fundida na etapa a);
- c) homogeneização do lingote da etapa b) por tratamento térmico;
- d) conformação a quente o produto da etapa c) por laminação ou forjamento, em que a temperatura de processo no final desta etapa deve seguir a seguinte equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

- e) opcionalmente, tratar termicamente o produto da etapa d).

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a fusão dos elementos químicos é realizada em

microestrutura final composta por ferrita δ , martensita, austenita retida e quantidades desprezíveis de fases deletérias tais como fase Chi ou Sigma; em que a quantidade de ferrita δ varia entre 20 e 50%, a quantidade de martensita varia de 50 a 80% e possui não mais do que 15% austenita retida.

15. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura, curvas, acessórios, peças ou barras forjadas ou laminadas.

16. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com as reivindicações 14 a 15, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura de revestimento (*casings*).

17. PRODUTO MANUFATURADO, de acordo com as reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de ser tubo sem costura para completação (*tubings*).

18. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- a) produção do aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 13 por fusão dos elementos químicos;
- b) lingotamento da matéria fundida na etapa a);
- c) homogeneização do lingote da etapa b) por tratamento térmico;
- d) conformação a quente o produto da etapa c) por laminação ou forjamento, em que a temperatura de processo no final desta etapa deve seguir a seguinte equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

- e) opcionalmente, tratar termicamente o produto da etapa d).

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a fusão dos elementos químicos é realizada em

forno de indução ao ar, forno de indução a vácuo ou forno elétrico.

20. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 18 a 19, caracterizado pelo fato de que o lingotamento convencional ou lingotamento contínuo.

21. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUBO SEM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) laminação de tubo que compreende o aço inoxidável martensítico-ferrítico conforme definido em uma das reivindicações 1 a 13 seguido de um tratamento térmico, em que a temperatura de aquecimento para os passes de acabamento deve seguir a equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$

b) tratamento térmico, dividido nas subetapas seguintes:

b1) opcionalmente têmpera, e, quando presente, deve seguir a equação da temperatura de aquecimento da etapa a);

b2) revenimento simples ou duplo, compreendendo temperaturas entre 550 a 680°C, diretamente após a laminação ou após um ciclo térmico de têmpera; e

c) resfriamento por ar ou água após têmpera ou revenimento.

22. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a laminação é realizada em um laminador contínuo com mandris ou em um laminador duo não reversível tipo Stiefel (*plug mill*).

23. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 21 a 22, caracterizado pelo fato de que a laminação do tubo pode ser feita com enformamento direto ou enformamento a frio para a laminação de acabamento.

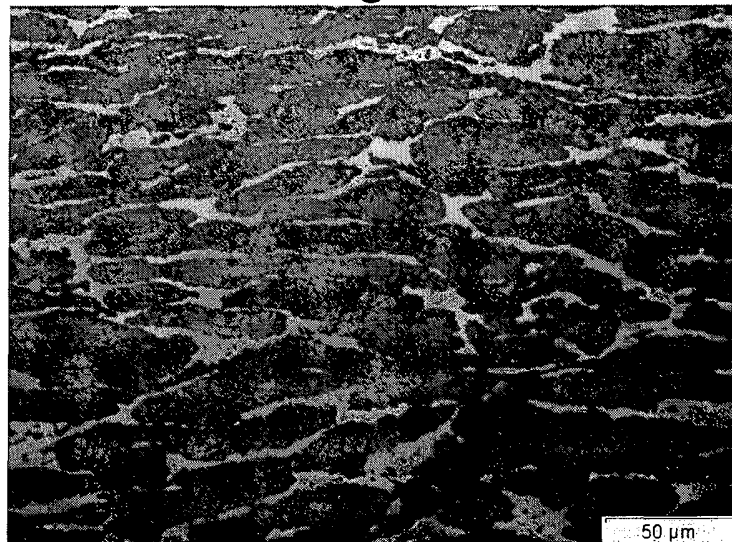
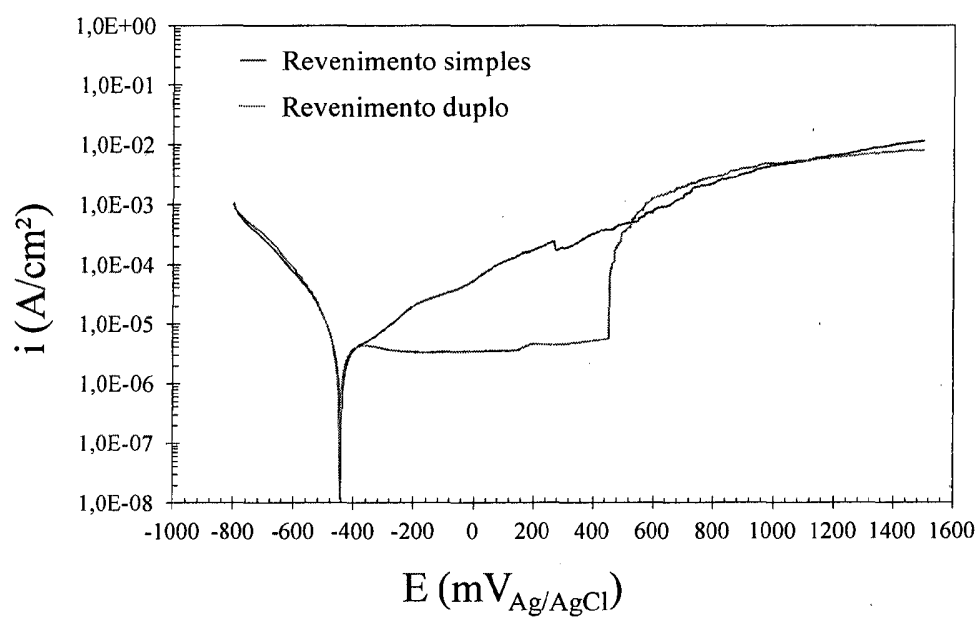
Fig. 1**Fig. 2**

Fig. 3

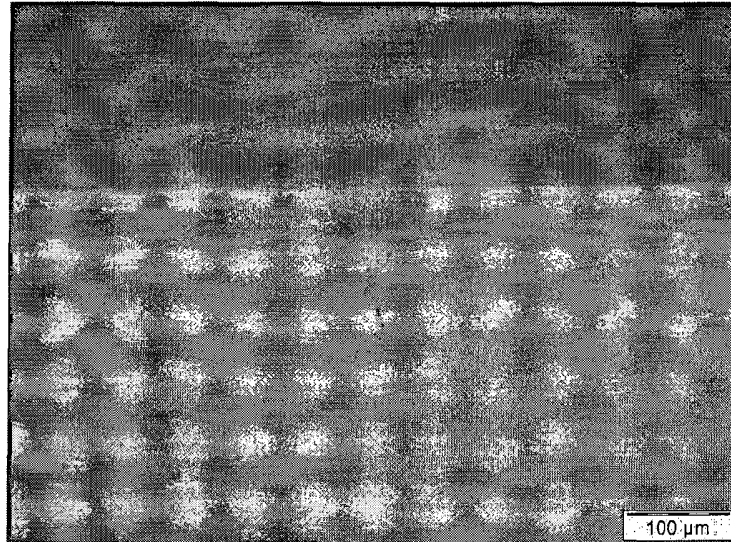


Fig. 4

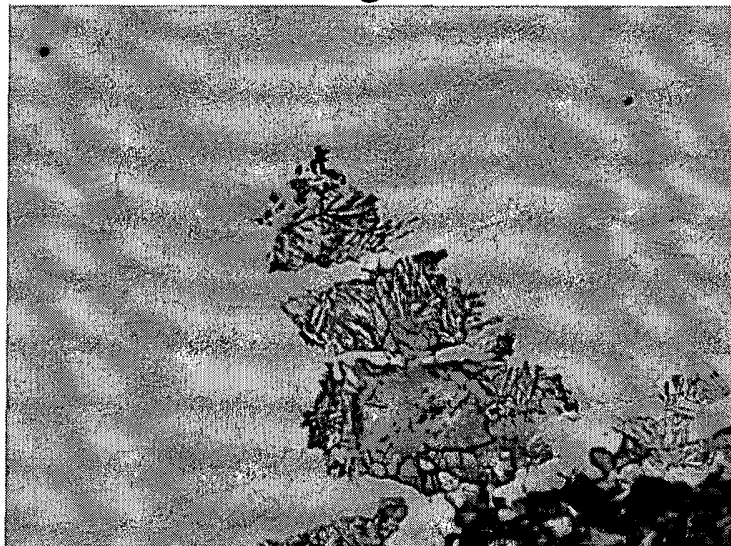


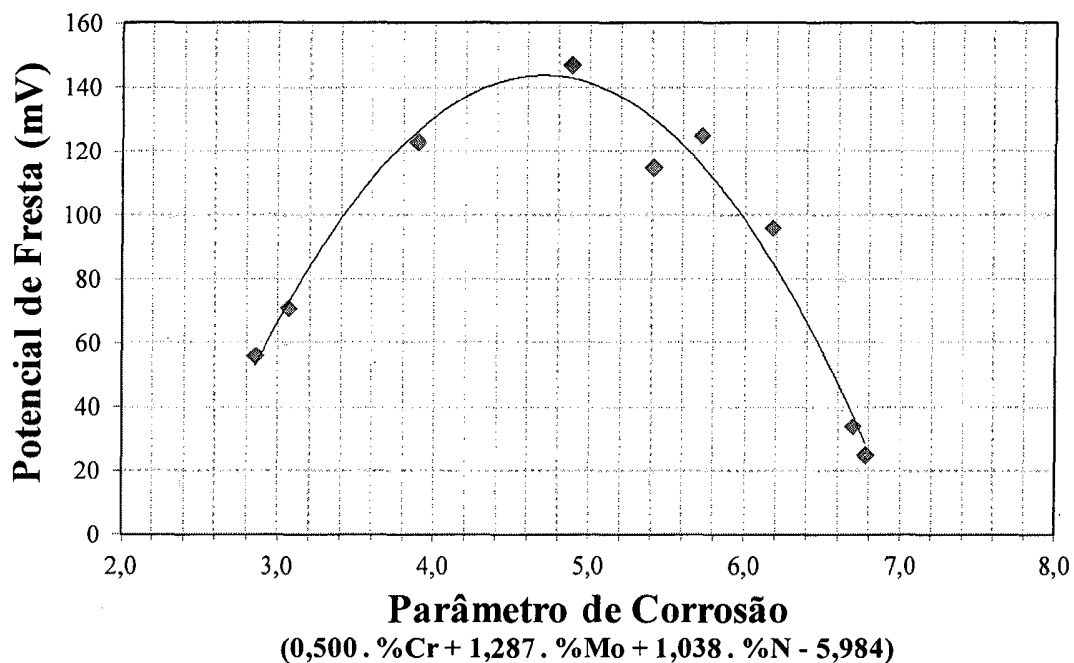
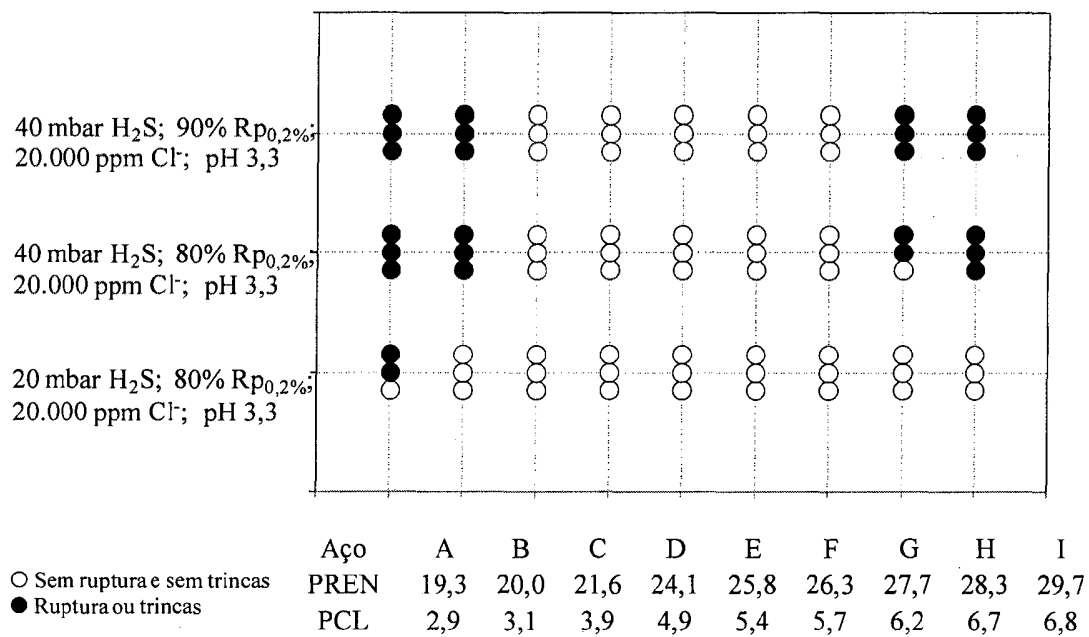
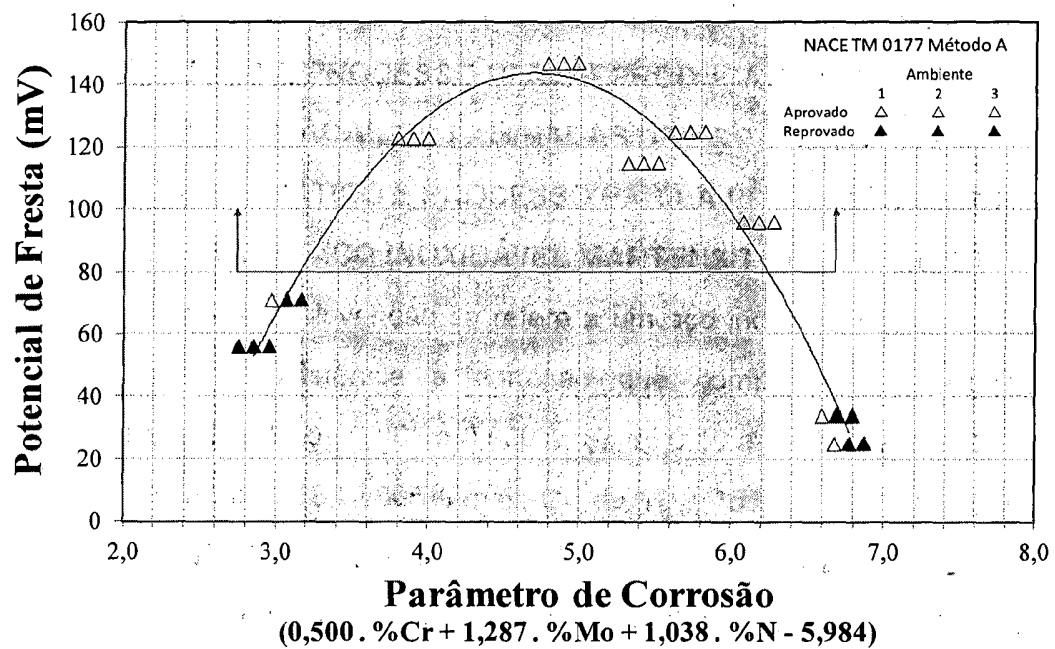
Fig. 5**Fig. 6**

Fig. 7



RESUMO

**“AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO, PRODUTO
MANUFATURADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PEÇAS OU
BARRAS FORJADAS OU LAMINADAS DE AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO-FERRÍTICO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TUBO
SEM COSTURA DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO”**

A presente invenção se refere a um aço inoxidável martensítico-ferrítico com alta resistência a corrosão que compreende a seguinte composição química: C: de 0,005 a 0,030%; Si: de 0,10 a 0,40%; Mn de 0,20 a 0,80%; P: 0,020% máx; S: 0,005% máx; Cr: de 13 a 15%; Ni: de 4,0 a 6,0%; Mo: de 2,0 a 4,5%; V: de 0,01 a 0,10%; Nb: de 0,01 a 0,50%; N: de 0,001 a 0,070%; Al: de 0,001 a 0,060%; Ti: de 0,001 a 0,050%; Cu: de 0,01 a 1,50%; O: 0,005% máx (todos em % de massa), balanceados pelo Fe e impurezas inevitáveis do processo industrial em níveis aceitáveis. Ainda, o aço inoxidável martensítico-ferrítico da presente invenção apresenta parâmetro de corrosão localizada (PCL) com valor entre 3,2 e 6,2, definido pela equação abaixo:

$$PCL = 0.500 \cdot \%Cr + 1.287 \cdot \%Mo + 1.308 \cdot \%N - 5.984$$

A presente invenção também se refere a produto manufaturado compreendendo o aço inoxidável martensítico-ferrítico da invenção; a um processo para a produção de peças ou barras forjadas ou laminadas; e a um processo para a produção de tubo sem costura, deste tipo de aço inoxidável martensítico-ferrítico da presente invenção, em que os processos da invenção possuem uma temperatura de aquecimento em etapa determinada que segue a seguinte equação:

$$T_{Proc} - 16.9 * \%Cr - 49.9 * \%Mo > 535$$