



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0719904-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0719904-0

(22) Data do Depósito: 21/08/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 28/02/2008

(51) Classificação Internacional: C22C 38/00; C22C 38/50.

(30) Prioridade Unionista: JP 2006-225261 de 22/08/2006.

(54) Título: AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO

(73) Titular: NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION, Sociedade Japonesa. Endereço: 6-1, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo, JAPÃO(JP), 1008071

(72) Inventor: HIDEKI TAKABE; TOMOKI MORI; MASAKATSU UEDA.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciancio

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO”.**CAMPO DA TÉCNICA**

[001] A presente invenção refere-se a aço inoxidável martensítico e, mais especificamente, a aço inoxidável martensítico para uso em um ambiente corrosivo
5 que contém uma substância de corrosão como sulfeto de hidrogênio, gás de dióxido de carbono e íons de cloro.

ANTECEDENTES

[002] Nos últimos anos, mais e mais poços de petróleo e gás tem sido cavados em níveis profundos. Os produtos de aço usados como bens tubulares do país
10 nestes profundos poços de petróleo e gás (doravante chamados coletivamente de "poços de petróleo") precisam de tensão de escoamento. Os materiais de aço, recentemente usados em bens tubulares do país, têm uma tensão de escoamento de grau 110 ksi (na qual 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total é de 758 MPa a 862 MPa).

15 [003] Além disso, tais poços de petróleo contêm sulfeto de hidrogênio, gás de dióxido de carbono e íons de cloro. Portanto, os materiais de aço destinados como bens tubulares do país para petróleo necessitam de alta resistência à SSC (Fratura por Corrosão de Estresse de Sulfeto) e alta resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono.

20 [004] Em geral, o aço que contém muitos componentes de liga é usado em poços de petróleo. Para um poço de petróleo que contenha gás de dióxido de carbono, é usado aço inoxidável martensítico SUS420 com resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono. Entretanto, o aço inoxidável martensítico SUS420 não é adequado para um poço de petróleo que contém sulfeto de hidrogênio, pois sua
25 resistência à SSC contra sulfeto de hidrogênio é baixa.

[005] Para suportar esta situação, têm sido desenvolvidos produtos de aço inoxidável martensítico não apenas com resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono, mas também com resistência à SSC. O documento JP 5-287455 (doravante chamado de "Documento de Patente 1") apresenta um aço inoxidável martensítico
30 para poços de petróleo com alta resistência à SSC e alta resistência à corrosão de gás

de dióxido de carbono em um poço de petróleo que contém substâncias como sulfeto de hidrogênio e gás de dióxido de carbono. A fim de aprimorar a resistência à SSC, é eficiente reduzir a resistência à tração. Portanto, de acordo com a descrição do Documento de Patente 1, a resistência à tração do aço inoxidável martensítico é
5 reduzido, fornecendo alta resistência à SSC. Adicionalmente, a variação na resistência à tração após a têmpera é reduzida através da redução da resistência à tração.

[006] Recentemente no campo de produtos de aço inoxidável como bens tubulares do país para petróleo, existe uma demanda por uma propriedade que não seja imediatamente fraturada pela deformação plástica dos produtos de aço causada pela
10 força aplicada externamente, além de alta intensidade, resistência à SSC e resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono descritas acima. Mais especificamente, o valor produzido pela subtração da tensão de escoamento (0.6% da tensão de escoamento do alongamento total) pela resistência à tração deve ser ao menos 20,7 MPa (=3 ksi).

[007] O aço inoxidável martensítico para poços de petróleo apresentado pelo Documento de Patente 1 é projetado para ter baixa resistência à tração. Portanto,
15 quando a tensão de escoamento do aço é de grau 110 (de 758 MPa a 832 MPa), o valor produzido pela subtração da tensão de escoamento pela resistência à tração é inferior a 20,7 MPa.

[008] Adicionalmente, um produto de aço com um bem tubular do país para
20 petróleo também precisa de resistência à SSC conforme descrito acima. Se a dureza do mesmo produto de aço variar muito, a resistência à SSC é reduzida. Portanto, a variação da dureza de um produto de aço como um bem tubular do país para petróleo deve ser suprimida.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

25 [009] Um objetivo da invenção consiste em fornecer aço inoxidável martensítico de grau 110 ksi (com uma tensão de escoamento de 758 MPa a 862 MPa) que permita que o valor produzido pela subtração da tensão de escoamento pela resistência à tração seja ao menos 20,7 MPa e possa suprimir a variação da dureza.

[0010] Os inventores descobriram que a razão do teor de Ti teor em relação ao
30 de teor C no aço e o valor produzido pela subtração (doravante chamado de TS-YS)

da tensão de escoamento (doravante chamada de "YS") pela resistência à tração (doravante chamada também "TS") tem uma correlação. Agora, a descoberta será descrita.

[0011] Os inventores produziram uma pluralidade de tipos de aço inoxidável
5 martensítico contendo, em percentual por massa, 0,010% a 0,030% de C, 0,30% a 0,60% de Mn, no máximo 0,040% de P, no máximo 0,0100% de S, 10,00% a 15,00% de Cr, 2,50% a 8,00% de Ni, 1,00% a 5,00% de Mo, 0,050% a 0,250% de Ti, no máximo 0,25% de V, no máximo 0,07% de N e ao menos um tipo de no máximo 0,50% de Si e no máximo 0,10% de Al, o restante era consistido de Fe e impurezas, e
10 o Ti/C foi de 7,4 a 10,7. Durante a fabricação, foi executada uma têmpera por arrefecimento e a temperatura de têmpera foi ajustada de modo que a tensão de escoamento de cada tipo do aço inoxidável martensítico foi de grau 110 ksi (de 758 MPa a 862 MPa). O aço inoxidável martensítico produzido foi submetido a testes de tração a temperaturas ambientes e sua resistência à tração e a tensão de escoamento
15 foram obtidas. Note que 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total de acordo com o padrão ASTM foi definido conforme a tensão de escoamento.

[0012] O resultado do exame é dado na Figura 1. A abscissa na Figura 1 representa Ti/C e a ordenada representa TS-YS (ksi). Conforme mostrado na Figura 1, Ti/C e TS-YS indicaram um correlação negativa. Mais especificamente, conforme
20 Ti/C reduziu, TS-YS aumentou. Com base nesta nova descoberta, os inventores descobriram que $TS-YS \geq 20,7$ MPa (3 ksi) pode ser satisfeita pela seguinte Expressão (A):

[0013] $Ti/C \leq 10,1 \dots (A)$

[0014] onde os símbolos do elemento representam os teores destes elementos
25 (% por massa).

[0015] Adicionalmente, os inventores recentemente que quando Ti/C é muito pequeno, a dureza varia muito. Mais especificamente, descobriram que quando Ti/C está em uma faixa apropriada, TS-YS não é inferior a 20,7 MPa e a variação da dureza pode ser reduzida.

30 [0016] Com base nas idéias técnicas supracitadas, os inventores completaram a

seguinte invenção.

[0017] O aço inoxidável martensítico de acordo com a invenção inclui, em percentual por massa, 0,010% a 0,030% de C, 0,30% a 0,60% de Mn, no máximo 0,040% de P, no máximo 0,0100% de S, 10,00% a 15,00% de Cr, 2,50% a 8,00% de Ni, 100% a 5,00% de Mo, 0,050% a 0,250% de Ti, no máximo 0,25% de V, no máximo 0,07% de N e ao menos um de no máximo 0,50% de Si e no máximo 0,10% de Al, e o restante foi consistido de Fe e impurezas. O aço inoxidável martensítico, de acordo com a presente invenção, satisfaz, ainda, a Expressão (1) e tem uma tensão de escoamento na faixa de 758 MPa a 862 MPa. A tensão de escoamento no presente documento significa 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total de acordo com os padrões ASTM.

[0018] $6,0 \leq \text{Ti/C} \leq 10,1 \dots (1)$

[0019] onde os símbolos dos elementos representam os teores dos elementos em percentual por massa.

15 [0020] O aço inoxidável martensítico inclui, de preferência, ao menos um de no máximo 0,25% de Nb e no máximo 0,25% de Zr, em vez de parte de Fe.

[0021] O aço inoxidável martensítico inclui ainda, de preferência, no máximo 1,00% de Cu, em vez de parte de Fe.

20 [0022] O aço inoxidável martensítico inclui ainda, de preferência, ao menos um de no máximo 0,005% de Ca, no máximo 0,005% de Mg, no máximo 0,005% de La e no máximo 0,005% de Ce, em vez de parte de Fe.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0023] A Figura 1 é um gráfico que mostra a relação entre o valor produzido pela subtração da tensão de escoamento pela resistência à tração e Ti/C; e

25 [0024] A Figura 2 é uma vista em seção transversal de uma tubulação de aço para mostrar os locais onde a dureza é medida.

MELHOR MODO PARA EXECUTAR A INVENÇÃO

[0025] No momento, será descrita uma modalidade da invenção em detalhes, junto com os desenhos em anexo.

30 [0026] 1. Composição Química

- [0027] O aço inoxidável martensítico de acordo com a modalidade da invenção tem a seguinte composição. Na seguinte descrição, "%" relacionado aos elementos, significa "% por massa."
- [0028] C: 0,010% a 0,030%
- 5 [0029] Um teor de carbono (C) excessivo eleva muito a dureza após a têmpera, o que aumenta a sensibilidade da fratura por corrosão de estresse de sulfeto. Quando o teor de C for muito pequeno e a tensão de escoamento do aço for ao menos de grau 110 ksi (de 758 MPa a 862 MPa), $TS-YS \geq 20,7$ MPa não pode ser satisfeita. Portanto, o teor de C é de 0,010% a 0,030%, de preferência de 0,012% a 0,018%.
- 10 [0030] Mn: 0,30% a 0,60%
- [0031] O manganês (Mn) aprimora a trabalhabilidade a quente. Entretanto, com um teor de Mn excessivo, o efeito é saturado. Portanto, o teor de Mn é de 0,30% a 0,60%.
- [0032] P: 0,040% ou menos
- 15 [0033] O fósforo (P) é uma impureza e diminui a resistência à SSC. Portanto, o teor de P não é maior que 0,040%.
- [0034] S: 0,0100% ou menos
- [0035] O enxofre (S) é uma impureza e diminui a trabalhabilidade a quente. Portanto, o teor de S é, de preferência, tão pequeno quanto possível. O teor de S não é
- 20 maior que 0,0100%.
- [0036] Cr: 10,00% a 15,00%
- [0037] O cromo (Cr) aprimora a resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono. Entretanto, um teor excessivo de Cr impede que a estrutura, após a têmpera, atinja uma fase martensítica. Portanto, o teor de Cr é de 10,00% a 15,00%.
- 25 [0038] Ni: 2,50% a 8,00%
- [0039] O níquel (Ni) permite efetivamente que a estrutura, após a têmpera, principalmente atinja uma fase martensítica. Quando o teor de Ni é muito pequeno, uma grande quantidade de fase ferrita é depositada na estrutura temperada. Por outro lado, um teor de Ni excessivo faz com que a estrutura temperada atinja principalmente
- 30 uma fase austenita. Portanto, o teor de Ni é de 2,50% a 8,00%, preferencialmente de

4,00% a 7,00%.

[0040] Mo: 1,00% a 5,00%

[0041] O molibdênio (Mo) aprimora a resistência à SSC do aço de alta intensidade em um ambiente contendo sulfeto de hidrogênio. Entretanto, com um teor
5 excessivo de Mo, o efeito é saturado. Portanto, o teor de Mo é de 1,00% a 5,00%.

[0042] Ti: 0,050% a 0,250%

[0043] O titânio aprimora a tenacidade, suprimindo a formação de grãos grossos na estrutura. Entretanto, um teor de Ti excessivo impede que a estrutura, após a têmpera, atinja principalmente uma fase martensítica, de modo que a tenacidade e a
10 resistência à corrosão (a resistência à SSC e a resistência à corrosão de gás de dióxido de carbono) sejam diminuídas. Portanto, o teor de Ti é de 0,050% a 0,250%, de preferência, de 0,050% a 0,150%.

[0044] N: 0,07% ou menos

[0045] O nitrogênio (N) é uma impureza. Um teor de N excessivo ocasiona o
15 depósito de muitas inclusões à base de nitrogênio no aço, o que diminui a resistência à corrosão. Portanto, o teor de N não é superior a 0,07%, de preferência, não superior a 0,03%, mais preferencialmente, não superior a 0,02%, ainda mais preferencialmente, 0,01%.

[0046] V: 0,25% ou menos

20 [0047] O vanádio (V) fixa o C no aço através da formação de um carbureto e, dessa forma, eleva a temperatura de têmpera e acentua a resistência à SSC. Entretanto, um teor excessivo de V impede que seja atingida uma fase martensítica. Portanto, o teor de V não é superior a 0,25%. O limite inferior para o teor de V é preferencialmente 0,01%.

25 [0048] O aço inoxidável martensítico de acordo com a modalidade contém ao menos um dentre: Si e Al.

[0049] Si: 0,50% ou menos

[0050] Al: 0,10% ou menos

[0051] Tanto o silício (Si) como o alumínio (Al) trabalham efetivamente como
30 um agente desoxidante. Entretanto, um teor de Si excessivo diminui a tenacidade e a

trabalhabilidade a quente. Um teor excessivo de Al ocasiona a produção de muitas inclusões no aço, o que diminui a resistência à corrosão. Portanto, o teor de Si não é superior a 0,50% e o teor de Al não é superior a 0,10%. O limite inferior para o teor de Si é, de preferência, 0,10%, e o limite inferior para o teor de Al teor é, de preferência, 5 0,001%. Observe que o teor de Si e/ou Al teor é inferior aos limites inferiores descritos, o efeito descrito acima é fornecido para o mesmo conteúdo.

[0052] O restante do aço inoxidável martensítico, de acordo com a modalidade, inclui Fe. Observe que as impurezas além das impurezas descritas acima podem estar contidas em vários casos.

10 [0053] Adicionalmente, o teor de Ti e o teor de C na composição química descrita acima satisfazem a seguinte Expressão (1):

$$[0054] \quad 6,0 \leq \text{Ti/C} \leq 10,1 \dots (1)$$

[0055] onde os símbolos do elemento representam os teores dos elementos (% por massa).

15 [0056] Conforme mostrado na Figura 1, conforme Ti/C diminui, TS-YS aumenta. Quando Ti/C excede 10,1, $\text{TS-YS} \geq 20,7$ MPa não pode ser satisfeita.

[0057] Por outro lado, quando Ti/C é muito pequeno, a variação da dureza aumenta. Mais especificamente, a variação da dureza (HRC) determinada pela seguinte Expressão (2) não é inferior a 2,5.

20 [0058] Variação da dureza (HRC) = $H_{\text{max}} - H_{\text{min}} \dots (2)$

[0059] Aqui, H_{max} e H_{min} são medidas pelo seguinte método. Em uma seção transversal correspondente ao centro da tubulação de aço mostrada na Figura 2, a escala C da dureza Rockwell (que é doravante simplesmente chamada de "dureza Rockwell" e expressada na unidade HRC) é medida nas partes centrais da espessura 25 P1 a P4 com intervalos de 90° na direção circunferencial. Dentre os quatro valores de dureza Rockwell medidos, o valor máximo é H_{max} e o valor mínimo é H_{min} .

[0060] Quando a variação da dureza não é inferior a 2,5, a resistência à SSC tende a diminuir. Quando Ti/C não é inferior a 6,0, a variação da dureza é inferior a 2.5 e pode ser suprimida. Embora a razão possa não ser claramente determinada, é 30 possível que seja pela seguinte. Se Ti/C for muito pequeno, o teor de Ti no aço é

pequeno. Portanto, uma pluralidade de VCs é depositada durante a têmpera. Os VCs depositados têm tamanhos diferentes dependendo do local em que são depositados na tubulação de aço. Como resultado, a dureza varia muita. Por outro lado, se Ti/C for grande, o teor de Ti no aço é grande. Portanto, TiC é depositado durante a têmpera e a deposição de VCs é suprimida. Conseqüentemente, a variação da dureza é reduzida.

[0061] O aço inoxidável martensítico, de acordo com a invenção, satisfaz a Expressão (1), de modo que TS-YS não seja inferior a 20,7 MPa e a variação da dureza inferior a 2,5.

[0062] O limite superior para Ti/C é, de preferência, 9,6, mais preferencialmente 9,0.

[0063] O aço inoxidável martensítico, de acordo com a modalidade, contém ainda ao menos um de Nb e Zr, em vez de parte de Fe, conforme for requerido.

[0064] Nb: 0,25% ou menos

[0065] Zr: 0,25% ou menos

[0066] O nióbio (Nb) e o zircônio (Zr) são elementos opcionais. Estes elementos tanto formam um carbureto para fixar C no aço como reduzem a variação da dureza após a têmpera. Entretanto, os teores excessivos destes elementos impedem que a estrutura temperada atinja principalmente uma fase martensítica. Portanto, o teor de Nb e o teor de Zr não são superiores a 0,25%. Os limites inferiores preferidos para o teor de Nb e o teor de Zr são 0,005% para cada um. Observe que quando os teores de Nb e Zr são inferiores a 0,005% cada, o efeito acima descrito pode ser fornecido para alguma extensão.

[0067] O aço inoxidável martensítico, de acordo com a modalidade, contém ainda Cu, em vez de parte Fe, conforme requerido.

[0068] Cu: 1,00% ou menos

[0069] O cobre (Cu) é um elemento opcional. Semelhantemente a Ni, Cu permite efetivamente que a estrutura, após a têmpera, atinja a fase martensítica. Entretanto, um teor excessivo de Cu diminui a trabalhabilidade a quente. Portanto, o teor de Cu não é superior a 1,00%. O limite inferior para o teor de Cu é, de preferência, 0,05%. Note que se o teor de Cu for inferior a 0,05%, o efeito descrito

acima pode ser fornecido para alguma extensão.

[0070] O aço inoxidável martensítico, de acordo com a modalidade, contém ainda ao menos um de Ca, Mg, La e Ce, em vez de parte de Fe, conforme requerido.

[0071] Ca: 0,005% ou menos

5 [0072] Mg: 0,005% ou menos

[0073] La: 0,005% ou menos

[0074] Ce: 0,005% ou menos

[0075] Cálcio (Ca), magnésio (Mg), lantânio (La) e cério (Ce) são elementos opcionais. Estes elementos aprimoram a trabalhabilidade a quente. Entretanto, estes
10 elementos sejam excessivamente contidos, óxidos grossos são produzidos e a resistência à corrosão é reduzida. Portanto, os teores destes elementos não são superiores a 0,005%, cada. O limite inferior para cada um destes elementos é, de preferência, 0,0002%. Note que se os teores de Ca, Mg, La e Ce forem inferiores a 0,0002%, o efeito descrito acima pode ser fornecido para alguma extensão. Dentre
15 estes elementos, Ca e/ou La está contido, de preferência.

[0076] 2. Método de Fabricação

[0077] Será descrito um método de fabricação de aço inoxidável martensítico de acordo com a modalidade. O aço fundido com a composição química descrita acima em 1 é fabricado em barra ou chapa por um método tal como fundição contínua.
20 Alternativamente, o aço fundido é fabricado em lingote por uma fabricação de lingote. A chapa ou o lingote é submetido ao trabalho a quente por um método como desbaste e fabricação em barra.

[0078] A barra fabricada é aquecida em uma fornalha de aquecimento e, extraída fornalha de aquecimento, e axialmente perfurada por uma fresa perfuradora.
25 Então, o fio ou barra é produzido formando uma tubulação de aço inoxidável com um tamanho prescrito por uma fresa de mandril, um redutor ou similares. Depois, foi executado o tratamento por calor (arrefecimento e têmpera). A todo instante, as temperaturas de arrefecimento e de têmpera são ajustadas de modo que 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total do aço inoxidável martensítico temperado
30 esteja na faixa de 758 MPa a 862 MPa (grau 110 ksi).

[0079] Note que a descrição acima se trata de um método de fabricação de uma tubulação de inoxidável de aço inoxidável martensítico, muito embora uma tubulação soldada de aço inoxidável martensítico possa ser produzida por qualquer um dos outros métodos de fabricação bem conhecidos.

5 [0080] Exemplo

[0081] As tubulações de aço inoxidável com várias composições químicas foram produzidas e foram examinadas por TS - YS e variação da dureza.

[0082] Método de Exame

10 [0083] Cada um dos vários tipos de aço com composições químicas na Tabela 1 foram formados em barra através da fusão em uma base de número de teste. Cada uma das barras fabricadas foram submetidas a forjamento a quente e laminação a quente, e as tubulações de aço inoxidável foram produzidas.

[0084] Então, executou-se o arrefecimento e a têmpera de modo que 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total de cada uma das tubulações de aço inoxidável fabricada estivesse na faixa de 758 MPa a 862 MPa. Mais especificamente, a temperatura de arrefecimento foi de 910°C e a temperatura de têmpera foi ajustada na faixa de 560°C a 630°C.

15 [0085] Após a execução do arrefecimento e da têmpera, 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total (YS) e a resistência à tração (TS) de cada uma das tubulações de aço inoxidável foram medidas. Um espécime em bastão redondo (de acordo com o padrão ASTM A370) foi retirado para amostra de cada uma das tubulações de aço inoxidável ao longo da direção axial e a parte paralela do espécime teve um comprimento de 25,4 mm e um diâmetro seccional de 6,35 mm ao longo da direção axial da tubulação de aço inoxidável. Os espécimes em bastão redondos para amostra foram submetidos a testes de tração a temperaturas ambientes e medidas de acordo com 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total YS (MPa) e a resistência à tração TS (MPa) de acordo com o padrão ASTM. Após a medição, foi obtido TS – YS para cada um dos espécimes com os números do teste.

25 [0086] A variação da dureza de cada uma das tubulações de aço inoxidável foi obtida. Mais especificamente, cada uma das tubulações de aço inoxidável foi cortada

30

na direção transversa no centro. Em uma seção transversal da tubulação de aço inoxidável cortada, conforme mostrado na Figura 2, a escala C da Dureza Rockwell (HRC) foi medida nas partes centrais da espessura P1 a P4 em intervalos de 90° na direção circunferencial. Dentre os quatro valores de dureza Rockwell medidos, o valor máximo foi representado por Hmax e o valor mínimo por Hmin. Considerando a obtenção de Hmax e Hmin, a variação da dureza (HRC) foi obtida a partir da Expressão (2).

[0087] Resultado do Exame

[0088] O resultado do exame é dado na Tabela 1. Na tabela, "Ti/C" é a razão do teor de Ti (% por massa) em relação ao teor de C (% por massa) para cada um dos espécimes com números de teste. Na tabela, "TS" representa a resistência à tração (MPa) de cada um dos espécimes com os números de teste e "YS" representa 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total (MPa). "TS - YS" representa o valor (MPa) obtido através da subtração de 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total pela resistência à tração. Ainda na tabela, a "variação da dureza" representa a variação da dureza (HRC) obtida pela Expressão (2). Observe que os valores numéricos sublinhados estão fora da faixa determinada pela invenção.

[0089] Em referência à Tabela 1, 0,6% da tensão de escoamento do alongamento total (YS) esteve na faixa de 758 MPa a 862 MPa.

[0090] As tubulações de aço inoxidável com nos de 1 a 49 tiveram composições químicas na faixa determinada pela invenção, e seus valores Ti/Ci satisfizeram a Expressão (1). Portanto, TS - YS não foi inferior a 20,7 MPa e a variação da dureza (HRC) foi inferior a 2,5 para qualquer uma das tubulações de aço inoxidável.

[0091] Por outro lado, as tubulações de aço inoxidável de nos 50 e 51 tiveram composição químicas dentro da faixa definida pela invenção, mas seus valores Ti/C não satisfizeram a Expressão (1) ou Ti/C excedeu 10,1 para cada uma das tubulações. Portanto, TS - YS foi inferior a 20,7 MPa.

[0092] Os teores de C das tubulações de aço inoxidável de nos 52 a 69 foram todos inferiores ao limite inferior para o teor de C definido pela invenção. Portanto,

TS - YS foi inferior a 20,7 MPa para qualquer uma das tubulações.

[0093] As tubulações de aço inoxidável dos nos de 70 a 73 tiveram composição químicas dentro da faixa definida pela invenção, mas seus valores Ti/C foram todos inferiores a 6,0. Portanto, a variação da dureza não foi inferior a 2,5.

5 [0094] As tubulações de aço inoxidável com nos de 1 a 49 e 70 a 73 na Tabela 1 foram submetidos a testes de SSC e avaliados em relação à sua resistência à SSC. Mais especificamente, um espécime de teste de tração com uma parte paralela dotado de um diâmetro de 6,3 mm e um comprimento de 25,4 mm foi produzido a partir de cada uma das tubulações de aço inoxidável. Usando os espécimes de teste de tração
10 produzidos, foram executados testes de resistência de anel de acordo com o Método A do NACE TM0177-96. Então, os espécimes foram imersos por 720 horas em uma solução aquosa com 20% de NaCl saturada com 0,03 atm de H₂S (CO₂bal.). O pH da solução aquosa de NaCl foi de 4,5 e a temperatura da solução aquosa foi mantida a 25°C durante os testes. Após os testes, os espécimes tiveram suas fraturas examinadas
15 através da inspeção visual.

[0095] De acordo com o resultado do teste, não foi gerada nenhuma fratura em qualquer um dos espécimes de teste de tração nos 1 a 49. Por outro lado, foram descobertas fraturas nos espécimes de teste de tração com nos de 70 a 73.

[0096] Muito embora a modalidade da presente invenção tenha sido descrita,
20 está tem caráter ilustrativo e exemplificativo somente, e não deve ser adotada como limitadora. A invenção pode ser incorporada por várias formas modificadas sem se afastar do espírito e do escopo da invenção.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[0097] O aço inoxidável martensítico, de acordo com a invenção, é
25 amplamente aplicável como produtos de aço para uso em ambientes corrosivos que contenham uma substância corrosiva como sulfeto de hidrogênio, gás de dióxido de carbono e íons de cloro. Mais especificamente, o aço é usado adequadamente para produtos de aço destinados ao uso em instalações de produção de petróleo ou gás natural, em um dispositivo de remoção de dióxido de carbono e em uma parte da
30 geração de energia geotérmica. O aço é particular e adequadamente usado como um

bem tubular do país para petróleo usado em poço de petróleo e poço de gás.

Tabela 1

No.	Composição química (unidade: % por massa, o restante consistindo de Fe e impurezas)												
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Al	N
1	0,010	0,23	0,39	0,014	0,0013	0,21	11,98	5,37	1,92	0,092	0,06	-	0,0105
2	0,010	0,25	0,39	0,017	0,0007	0,08	11,99	5,83	1,94	0,091	0,05	0,032	0,0068
3	0,010	0,18	0,45	0,016	0,0008	0,25	11,93	5,42	1,92	0,100	0,07	-	0,0120
4	0,010	0,18	0,39	0,016	0,0012	0,23	12,06	5,56	1,93	0,097	0,07	-	0,0070
5	0,010	0,19	0,40	0,015	0,0012	0,23	11,99	5,41	1,95	0,096	0,06	0,033	0,0060
6	0,010	0,19	0,41	0,015	0,0010	0,23	11,92	5,39	1,92	0,095	0,06	0,033	0,0066
7	0,010	0,19	0,42	0,016	0,0011	0,24	11,97	5,41	1,92	0,093	0,05	0,034	0,0067
8	0,010	0,22	0,42	0,015	0,0009	0,23	11,97	5,44	1,92	0,091	0,06	0,042	0,0060
9	0,010	0,23	0,42	0,016	0,0009	0,23	11,92	5,42	1,92	0,100	0,06	-	0,0087
10	0,010	0,19	0,42	0,016	0,0005	0,22	11,97	5,45	1,92	0,099	0,06	0,031	0,0074
11	0,010	0,25	0,39	0,019	0,0007	0,23	12,00	5,37	1,94	0,086	0,06	0,035	0,0057
12	0,010	0,24	0,42	0,017	0,0017	0,23	12,16	5,45	1,94	0,095	0,06	0,040	0,0068
13	0,010	0,23	0,44	0,016	0,0008	0,22	12,07	5,53	1,94	0,100	0,06	0,039	0,0064
14	0,010	0,25	0,43	0,018	0,0005	0,24	12,04	5,43	1,96	0,095	0,06	0,039	0,0064
15	0,010	0,24	0,43	0,018	0,0006	0,23	12,08	5,48	1,95	0,099	0,06	0,038	0,0072

16	0,010	0,22	0,43	0,014	0,0010	0,25	11,99	5,39	1,92	0,095	0,06	0,034	0,0061
17	0,010	0,24	0,41	0,016	0,0012	0,24	12,03	5,43	1,93	0,097	0,06	0,033	0,0065
18	0,010	0,22	0,44	0,014	0,0009	-	12,10	5,83	1,94	0,096	0,06	0,039	0,0069
19	0,010	0,27	0,42	0,016	0,0006	0,25	12,04	5,47	1,94	0,092	0,06	0,019	0,0066
20	0,010	0,22	0,43	0,015	0,0008	0,25	11,98	5,43	1,92	0,094	0,06	0,040	0,0057
21	0,010	0,21	0,42	0,016	0,0008	-	12,05	5,89	1,94	0,097	0,06	0,039	0,0060
22	0,011	0,26	0,41	0,019	0,0006	-	12,00	5,83	1,93	0,104	0,06	0,046	0,0060
23	0,010	0,23	0,43	0,019	0,0007	0,23	12,10	5,48	1,95	0,098	0,06	0,040	0,0063
24	0,010	0,22	0,42	0,020	0,0010	0,23	12,14	5,44	1,92	0,096	0,06	0,041	0,0067
25	0,011	0,24	0,43	0,016	0,0010	0,20	11,99	5,46	1,89	0,094	0,06	0,043	0,0080
26	0,010	0,25	0,44	0,018	0,0009	0,25	12,08	5,47	1,91	0,092	0,06	0,035	0,0083
27	0,010	0,25	0,44	0,018	0,0008	0,25	12,08	5,46	1,92	0,095	0,06	0,040	0,0064
28	0,011	0,23	0,44	0,016	0,0009	0,24	12,03	5,44	1,90	0,090	0,06	0,032	0,0075
29	0,010	0,23	0,39	0,018	0,0010	0,22	12,04	5,44	1,91	0,084	0,06	0,037	0,0084
30	0,012	0,22	0,43	0,019	0,0007	0,22	12,23	5,51	1,90	0,094	0,04	0,034	0,0085
31	0,010	0,24	0,42	0,015	0,0006	0,24	11,99	5,42	1,92	0,096	0,06	0,036	0,0076
32	0,010	0,26	0,43	0,015	0,0005	0,24	12,06	5,45	1,93	0,101	0,06	0,036	0,0080
33	0,010	0,25	0,42	0,017	0,0009	0,25	12,04	5,43	1,92	0,096	0,06	0,037	0,0076

34	0,010	0,22	0,43	0,018	0,0009	0,23	12,04	5,43	1,94	0,097	0,06	0,038	0,0061
35	0,010	0,27	0,42	0,017	0,0007	0,22	12,02	5,44	1,93	0,096	0,06	0,036	0,0062
36	0,010	0,22	0,44	0,015	0,0010	0,23	11,98	5,44	1,94	0,097	0,06	0,035	0,0068
37	0,010	0,24	0,41	0,020	0,0005	0,27	12,11	5,46	1,91	0,095	0,07	-	0,0110
38	0,013	0,23	0,43	0,018	0,0007	0,22	11,99	5,39	1,91	0,096	0,06	0,037	0,0081
39	0,010	0,27	0,41	0,015	0,0005	0,23	12,00	5,42	1,91	0,098	0,06	0,039	0,0070
40	0,010	0,24	0,41	0,016	0,0012	0,25	11,96	5,39	1,92	0,089	0,06	0,034	0,0070
41	0,010	0,22	0,44	0,017	0,0007	0,27	12,03	5,44	1,93	0,096	0,06	0,037	0,0078
42	0,010	0,23	0,42	0,017	0,0005	0,25	11,94	5,43	1,91	0,096	0,07	0,037	0,0071
43	0,010	0,22	0,43	0,016	0,0006	0,24	11,97	5,42	1,92	0,095	0,06	0,036	0,0074
44	0,010	0,25	0,43	00,018	0,0006	0,24	10,02	5,43	1,90	0,093	0,06	0,032	0,0075
45	0,010	0,23	0,42	00,016	0,0005	0,24	12,03	5,45	1,92	0,098	0,06	0,036	0,0049
46	0,010	0,25	0,42	00,016	0,0005	0,23	11,98	5,47	1,94	0,099	0,06	0,034	0,0063
47	0,010	0,22	0,43	00,014	0,0008	0,24	11,96	5,43	1,91	0,087	0,06	0,032	0,0064
48	0,010	0,27	0,44	00,015	0,0008	0,22	12,13	5,59	1,93	0,097	0,06	0,034	0,0062
49	0,018	0,19	0,42	00,019	0,0007	-	11,99	5,52	1,95	0,110	0,06	0,028	0,0088
50	0,010	0,22	0,42	00,017	0,0010	0,24	12,03	5,43	1,90	0,1060	0,06	-	0,0120
51	0,010	0,20	0,35	00,018	0,0009	0,20	12,00	5,40	1,92	0,107	0,06	-	0,0144

52	0,007	0,23	0,40	00,019	0,0005	0,22	11,90	5,39	1,92	0,097	0,06	-	0,0098
53	0,006	0,22	0,40	00,016	0,0006	0,22	11,97	5,43	1,95	0,099	0,06	0,041	0,0064
54	0,008	0,18	0,42	00,015	0,0011	0,23	12,02	5,42	1,94	0,098	0,05	-	0,0110
55	0,006	0,21	0,42	00,016	0,0005	0,24	11,90	5,43	1,92	0,097	0,06	-	0,0151
56	0,009	0,20	0,42	00,012	0,0014	0,22	11,90	5,33	1,91	0,086	0,06	-	0,0087
57	0,007	0,20	0,44	00,017	0,0009	0,24	12,03	5,44	1,92	0,071	0,06	-	0,0077
58	0,007	0,20	0,42	00,015	0,0006	-	11,87	5,82	1,91	0,100	0,06	0,030	0,0076
59	0,007	0,20	0,44	00,017	0,0009	0,24	12,05	5,43	1,92	0,069	0,06	-	0,0065
60	0,006	0,22	0,42	00,016	0,0005	0,24	11,89	5,42	1,91	0,097	0,06	-	0,0130
61	0,008	0,21	0,41	00,013	0,0007	0,23	11,94	5,41	1,91	0,095	0,06	-	0,0133
62	0,006	0,23	0,41	00,017	0,0008	0,25	11,98	5,42	1,92	0,098	0,06	0,037	0,0075
63	0,006	0,21	0,41	00,019	0,0007	0,24	12,14	5,48	1,93	0,094	0,06	-	0,0111
64	0,009	0,21	0,41	00,015	0,0010	0,21	11,99	5,43	1,92	0,097	0,06	-	0,0125
65	0,009	0,20	0,40	00,014	0,0008	0,22	11,98	5,42	1,93	0,093	0,06	0,030	0,0068
66	0,006	0,20	0,43	00,014	0,0006	-	11,96	5,83	1,92	0,099	0,06	0,032	0,0074
67	0,007	0,22	0,42	00,018	0,0006	0,25	12,12	5,48	1,93	0,099	0,06	0,037	0,0071
68	0,007	0,22	0,42	00,018	0,0009	0,25	12,07	5,45	1,91	0,095	0,06	0,037	0,0071
69	0,008	0,20	0,45	00,017	0,0011	0,23	12,10	5,48	1,91	0,101	0,06	0,042	0,0086

70	0,020	0,21	0,42	00,017	0,0007	-	11,98	5,51	1,99	0,009	0,06	0,030	0,0077
71	0,018	0,21	0,43	00,015	0,0006	-	12,01	5,53	1,98	0,040	0,06	0,029	0,0084
72	0,019	0,23	0,42	0,017	0,0009	-	11,97	5,49	1,96	0,072	0,06	0,031	0,0072
73	0,017	0,22	0,40	0,017	0,0007	-	12,08	5,48	1,95	0,084	0,06	0,028	0,0075

Continuação Tabela 1

No.	Ti/C	TS (MPa)	YS (MPa)	TS-YS (MPa)	Varição da dureza (HRC)
1	9,2	839,0	805,0	34,0	0,4
2	9,1	888,0	848,0	40,0	1,2
3	10,0	839,0	816,0	23,0	0,6
4	9,7	838,0	817,0	21,0	0,5
5	9,6	847,0	816,0	31,0	0,8
6	9,5	860,0	824,0	36,0	0,5
7	9,3	849,0	815,0	34,0	1,2
8	9,1	854,0	821,0	33,0	1,2
9	10,0	844,0	812,0	32,0	1,4
10	9,9	859,0	826,0	33,0	0,7
11	8,6	856,0	818,0	38,0	1,7

12	9,5	857,0	817,0	40,0	1,2
13	10,0	859,0	823,0	36,0	1,1
14	9,5	852,0	816,0	36,0	0,7
15	9,9	844,0	807,0	37,0	1,2
16	9,5	823,0	789,0	34,0	0,5
17	9,7	839,0	809,0	30,0	1
18	9,6	836,0	805,0	31,0	0,5
19	9,2	865,0	841,0	24,0	1,4
20	9,4	852,0	824,0	28,0	0,5
21	9,7	829,0	793,0	36,0	0,3
22	9,5	847,0	815,0	32,0	0,6
23	9,8	858,0	833,0	25,0	1,1
24	9,6	890,0	860,0	30,0	1,2
25	8,5	870,0	835,0	35,0	0,7
26	9,2	852,0	812,0	40,0	1,5
27	9,5	834,0	798,0	36,0	0,7
28	8,2	844,0	800,0	44,0	1,3

29	8,4	826,0	785,0	41,0	0,5
30	7,8	846,0	806,0	40,0	0,9
31	9,6	842,0	810,0	32,0	0,8
32	10,1	848,0	825,0	23,0	1,1
33	9,6	852,0	823,0	29,0	0,7
34	9,7	833,0	800,0	33,0	0,9
35	9,6	862,0	825,0	37,0	0,7
36	9,7	852,0	829,0	23,0	1,2
37	9,5	864,0	831,0	33,0	1
38	7,4	856,0	816,0	40,0	0,3
39	9,8	837,0	807,0	30,0	0,8
40	8,9	830,0	797,0	33,0	0,5
41	9,6	848,0	815,0	33,0	1,1
42	9,6	839,0	818,0	21,0	0,8
43	9,5	829,0	788,0	41,0	0,4
44	9,3	855,0	820,0	35,0	1,1
45	9,8	844,0	818,0	26,0	0,9

46	9,9	854,0	829,0	25,0	0,2
47	8,7	833,0	798,0	35,0	0,6
48	9,7	866,0	825,0	41,0	0,9
49	6,1	889,0	843,0	46,0	1,2
50	10,6	850,0	835,0	15,0	0,3
51	10,7	839,0	822,0	17,0	0,8
52	13,9	861,0	847,0	14,0	1
53	16,5	861,0	847,0	14,0	0,8
54	12,3	847,0	832,0	15,0	1
55	16,2	853,0	837,0	16,0	0,9
56	9,6	851,0	835,0	16,0	1,4
57	10,1	866,0	850,0	16,0	0,3
58	14,3	856,0	840,0	16,0	1,6
59	9,9	862,0	845,0	17,0	1,1
60	16,2	848,0	831,0	17,0	0,5
61	11,9	856,0	839,0	17,0	1,0
62	16,3	848,0	831,0	17,0	0,4

63	15,7	845,0	827,0	18,0	1,0
64	10,8	823,0	805,0	18,0	0,7
65	10,3	837,0	819,0	18,0	0,6
66	16,5	833,0	815,0	18,0	0,7
67	14,1	831,0	814,0	17,0	1,2
68	13,6	837,0	820,0	17,0	1,6
69	12,6	841,0	823,0	18,0	1,1
70	0,5	924,0	839,0	85,0	3,6
71	2,2	912,0	820,0	92,0	3,3
72	3,8	905,0	817,0	88,0	3,2
73	4,9	897,0	848,0	49,0	2,6

REIVINDICAÇÕES

1. Aço inoxidável martensítico, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende, em percentual por massa, 0,010% a 0,018% de C, 0,30% a 0,60% de Mn, no máximo 0,040% de P, no máximo 0,0100% de S, 10,00% a 15,00% de Cr, 2,50% a 5,83% de Ni, 1,00% a 5,00% de Mo, 0,050% a 0,250% de Ti, 0,05 a 1,00% de Cu, no máximo 0,25% de V, no máximo 0,07% de N, e ao menos um de no máximo 0,50% de Si e no máximo 0,10% de Al, o restante consistindo de Fe e impurezas, o dito aço inoxidável martensítico satisfazendo as Expressões (1), (2) e (3) e com uma tensão de escoamento (YS) na faixa de 758 MPa a 848 MPa,

$$8,5 \leq \text{Ti/C} \leq 10,1 \quad (1)$$

$$\text{TS} - \text{YS} \geq 20,7 \quad (2)$$

$$\text{Variação da dureza HRC} \leq 2,5 \quad (3)$$

onde os símbolos dos elementos na expressão (1) representam os teores dos elementos em percentual por massa e os símbolos (YS) e (TS) na expressão (2) representam a tensão de escoamento da resistência à tração, respectivamente, ambos em unidade MPa.

2. Aço inoxidável martensítico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionalmente ao menos um de no máximo 0,25% de Nb e no máximo 0,25% de Zr, em vez de parte do dito Fe.

3. Aço inoxidável martensítico, de acordo as reivindicações 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ao menos um de no máximo 0,005% de Ca, no máximo 0,005% de Mg, no máximo 0,005% de La e no máximo 0,005% de Ce, em vez de parte do dito Fe.

FIG. 1

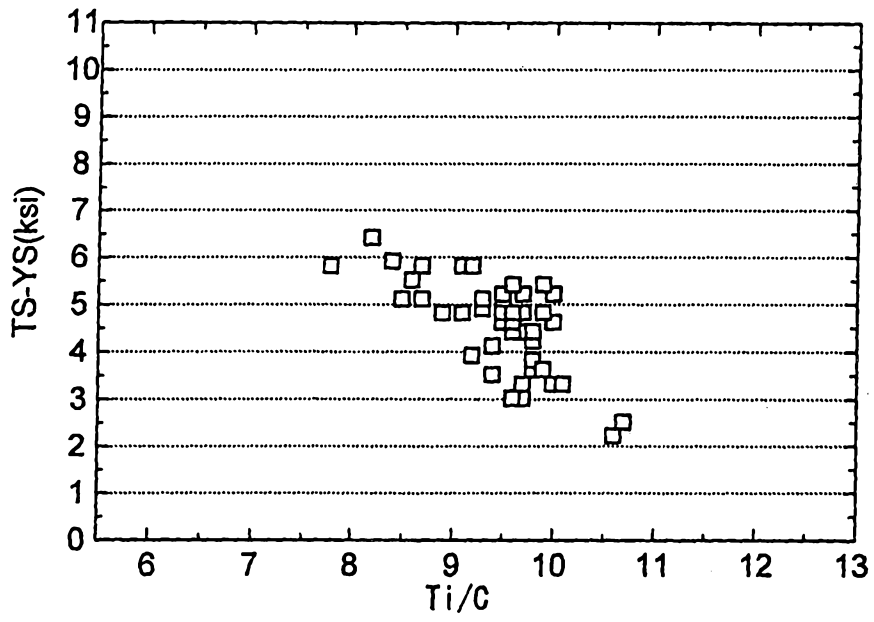


FIG. 2

