

UMA BREVE REVISÃO DOS AÇOS MARTENSÍTICOS E
SUPERMARTENSÍTICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Pedro Müri

PROJETO DE FIM DE CURSO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DA GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA.

Aprovado por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Eng. Rafael Oliveira da Mota, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL.

AGOSTO DE 2009

MÜRI, Pedro

Uma breve revisão dos aços martensíticos e

supermartensíticos utilizados na indústria do petróleo.

[Rio de Janeiro] 2009

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009

Projeto de Fim de Curso

– Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Aços Inoxidáveis Martensíticos e Supermartensíticos

2. Corrosão

3. Soldagem

I. COPPE/ UFRJ

Aos meus pais, Valéria Andrade Vaz de Melo Müri e Frederico Müri, que com muito esforço e dedicação sempre estiveram dispostos a me proporcionar as melhores oportunidades e à quem devo tudo pela pessoa que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Oscar Rosa Mattos, que me deu total liberdade para desenvolver esse trabalho.

Ao amigo Eng. Rafael Silva Gama, pelo convite para realização desse trabalho e por toda ajuda e apoio que foram de extrema importância.

Aos Eng. Rafael Oliveira da Mota e Kioshy Santos de Assis, pela ajuda e apoio na realização deste trabalho.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelos 5 anos e meio de luta e amizade.

Resumo da Monografia apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista (Eng.).

UMA BREVE REVISÃO DOS AÇOS MARTENSÍTICOS E
SUPERMARTENSÍTICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Pedro Müri

Agosto de 2009

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho tem como objetivo a apresentação de uma breve revisão bibliográfica dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, dando ênfase a duas das áreas mais importantes na indústria de petróleo: corrosão e soldagem.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1-	ASPECTOS DE CORROSÃO	3
II.1.1-	Tipos de corrosão nos Aços Inoxidáveis.....	3
a)	Corrosão por pites.....	3
b)	Corrosão em aresta ou frestas	4
c)	Corrosão intergranular.....	4
d)	Corrosão Sob Tensão.....	5
e)	Fragilização por Hidrogênio	7
II.1.2-	Fatores que Exercem Influência na CST e na Fragilização pelo Hidrogênio de Dutos	8
II.2-	SOLDAGEM.....	16
III.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS AÇOS MARTENSÍTICOS E SUPERMARTENSÍTICOS	19
III.1-	INIBIDORES DE CORROSÃO	21
III.2-	MEIO AMBIENTE	29
III.3-	SOLDAGEM.....	34
•	Resistência à corrosão de aço inoxidável super 13%Cr soldado em Ambientes Contendo H ₂ S e CO ₂	37
•	Consumíveis de Soldagem para Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	42
•	Efeito das Técnicas de Soldagem na Morfologia e na Dureza da Solda nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos 13%Cr	46
•	Resistência à Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfeto dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Soldável	51
•	Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos	54
IV.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
V.	TRABALHOS FUTUROS.....	61
VI.	BIBLIOGRAFIA.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e corrosão sob tensão na presença de sulfeto em um aço convencional AISI 420 e no aço inoxidável supermartensítico (0,02% C, 12% Cr, 5,5% Ni, 2% Mo), nas seguintes condições: 0,001 MPa H ₂ S, 3 MPa CO ₂ , 5% NaCl, 100% limite de escoamento, imerso por 336 horas.	2
Figura 2: Principais composições químicas dos aços supermartensíticos.	2
Figura 3: Limites de escoamento e de resistência de 3 aços supermartensíticos e 2 duplex, respectivamente.	3
Figura 4: Micrografia mostrando a corrosão por pite em aço inoxidável 316.	4
Figura 5: Corrosão em fresta.	4
Figura 6: Esquema mostrando a precipitação de Cr ₂₃ C ₆ no contorno de grão, a região descromatizada de baixa resistência à corrosão e o interior do grão.	5
Figura 7: Requisitos para a ocorrência da CST.	6
Figura 8: Exemplo de trincas de corrosão sob tensão.	6
Figura 9: Resistência à tração em corpos de prova de aço baixa liga temperado e revenido entalhados, contendo ou não hidrogênio, em função da temperatura de ensaio (MODENESI, 2004).	9
Figura 10: Exemplo de decoesão da interface matriz-inclusão de MnS.	14
Figura 11: Desenho esquemático de um duto revestido com polietileno do tipo fita. ...	15
Figura 12: Teor de H dissolvido em função da temperatura	19
Figura 13: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa em função da temperatura dos aços 13 Cr e 13 Cr-5 Ni-2 Mo em condições intermediárias de escoamento.	20
Figura 14: Efeito da quantidade de C, Ni e Mo no comportamento a corrosão dos aços 13 Cr em solução salina contendo gás CO ₂	30
Figura 15: Dependência da taxa de corrosão em relação ao tempo de ensaio para o aço 13 Cr baixo carbono (escala logarítmica).	31
Figura 16: Efeito do teor de H ₂ S no comportamento à SSC dos aços 13 Cr baixo carbono (classe L 80) em solução salina contendo CO ₂	32
Figura 17: Ensaio com aço 13 Cr modificado com 2.000 ppm de H ₂ S.	33
Figura 18: Ensaio com o aço 13 Cr modificado com 500 ppm de H ₂ S.	34
Figura 19: Composição química do aço inoxidável martensítico super 13%Cr OCTG.	39
Figura 20: Resistência à corrosão de juntas soldadas com DP3WT (Superduplex). (25°C, 0,001MPa de H ₂ S + 3,0MPa de CO ₂ , 5%NaCl, 1σ _y , 336h).	40

Figura 21: Efeito da pressão parcial de H ₂ S e do pH na susceptibilidade à corrosão na presença de sulfeto pelo método de cíclico SSRT (5%NaCl, OCTG, 654MPa).....	40
Figura 22: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, na corrosão localizada e na corrosão sob tensão do 13%Cr convencional, do aço inoxidável super 13%Cr OCTG e do aço inoxidável super 13%Cr soldável (0,001MPa de H ₂ S + 3MPa de CO ₂ , 5%NaCl, 1σ _y , 336h).....	41
Figura 23: Influência do teor de níquel e cromo na temperatura de transformação da martensita.	49

I. INTRODUÇÃO

Além de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam uma boa combinação de resistência mecânica e ductilidade. Apesar de atrativos para várias aplicações as suas propriedades resultam em dificuldades de processamento/fabricação. São significativamente mais caros que os aços carbono e de baixa liga (OLIVEIRA, UFPR).

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam um bom compromisso entre resistência mecânica e resistência à corrosão, podendo ser endurecidos por tratamento térmico.

Os tratamentos térmicos possíveis para esse tipo de aço são recozimento, têmpera e revenimento. O revenimento não deve ser realizado na faixa de 400 a 600°C porque provoca perda acentuada de resistência à corrosão e queda da tenacidade (fragilidade do revenido). A queda de resistência à corrosão é devido à precipitação de carbonetos grosseiros de cromo. Estes carbonetos também se formam na faixa superior de 500 a 800°C, porém nestas temperaturas acredita-se que o cromo pode se difundir facilmente e eliminar ou reduzir as regiões pobres em cromo (“healing”). Quando for desejada uma elevada resistência mecânica, o revenido deve ser feito na faixa de 200 a 350°C. Se forem desejadas elevadas ductilidade e tenacidade, o revenido deve ser feito na faixa de 500 a 800°C.

Para melhorar as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, podemos adicionar Ni e Mo, e reduzir o teor de carbono. Esses aços são denominados de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos. Estes vêm sendo aplicados em linhas de condução na indústria de petróleo e gás aparecendo como uma alternativa aos aços inoxidáveis duplex e aos aços carbono com uso de inibidores.

A figura 1 nos mostra a taxa de corrosão em função da temperatura bem como os tipos de problemas associados a estes aços. Podemos notar que a taxa de corrosão, a corrosão localizada e a corrosão sob tensão na presença de sulfeto em função da temperatura são menos pronunciadas no aço inoxidável supermartensítico do que no martensítico (AISI 420).

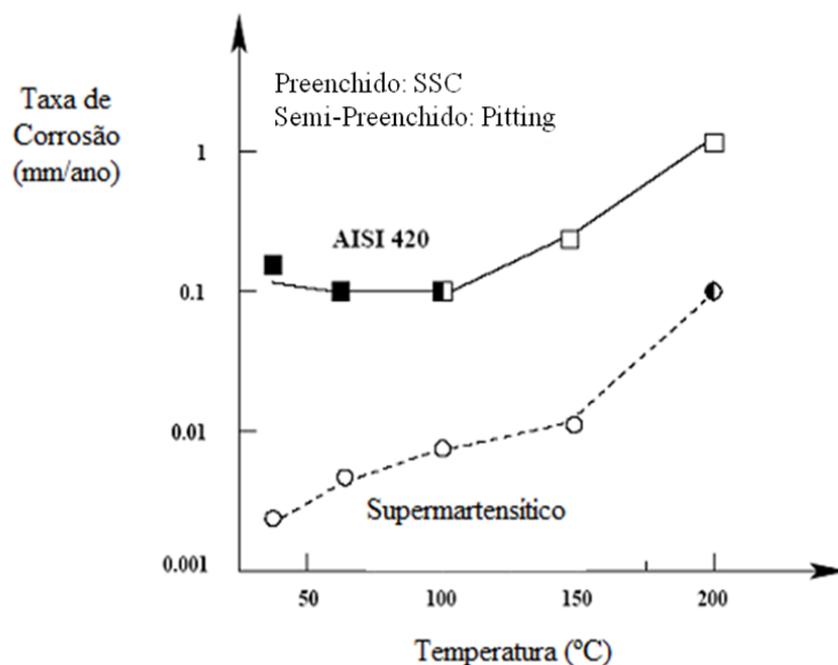


Figura 1: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e corrosão sob tensão na presença de sulfeto em um aço convencional AISI 420 e no aço inoxidável supermartensítico (0,02% C, 12% Cr, 5,5% Ni, 2% Mo), nas seguintes condições: 0,001 MPa H₂S, 3 MPa CO₂, 5% NaCl, 100% limite de escoamento, imerso por 336 horas.

Porém, quando protegidos catodicamente em água do mar estes aços podem ser suscetíveis à fragilização por hidrogênio devido ao carregamento com hidrogênio.

Dependendo do tratamento térmico ou termomecânico, a microestrutura pode conter, além de martensita, quantidades minoritárias de austenita e ferrita (principalmente nos graus mais ligados ao Cr e Mo).

As principais composições dos aços supermartensíticos são:

Liga	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
11Cr 2.5Ni	0.011	0.006	0.10	1.77	10.6	2.4	0.06	0.48	0.006
12Cr 4.5Ni 1.5Mo	0.017	0.011	0.20	1.77	11.7	4.9	1.39	0.51	0.007
12Cr 6.5Ni 2.5Mo	0.018	0.011	0.09	1.72	12.6	6.5	2.32	0.49	0.008

Figura 2: Principais composições químicas dos aços supermartensíticos.

Em comparação com os aços duplex e superduplex, os aços supermartensíticos podem apresentar resistência mecânica superior, além de serem mais baratos. A tabela a seguir nos mostra um comparativo entre alguns aços supermartensíticos e duplex, respectivamente, em função de suas propriedades mecânicas.

Liga	σ_{LE} (MPa)	σ_R (MPa)
11 Cr- 2,5 Ni	598	753
12 Cr- 4,5 Ni- 1,5 Mo	769	918
12 Cr -6.5 Ni- 2,5 Mo	733	931
22 Cr-5 Ni-3 Mo	480	680
25 Cr-7 Ni- 3,5Mo	550	760

Figura 3: Limites de escoamento e de resistência de 3 aços supermartensíticos e 2 duplex, respectivamente.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- ASPECTOS DE CORROSÃO

II.1.1- Tipos de corrosão nos Aços Inoxidáveis

a) Corrosão por pites

O desgaste causado por esse tipo de corrosão se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, tal como quando em presença de cloreto, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa.

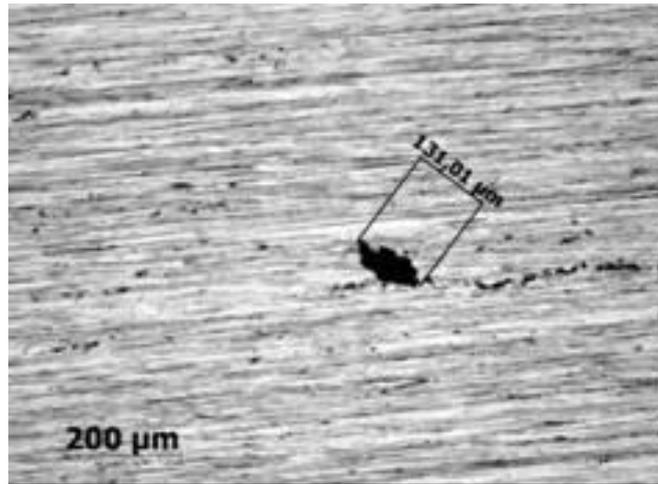


Figura 4: Micrografia mostrando a corrosão por pite em aço inoxidável 316.

b) Corrosão em aresta ou frestas

-Pilha de aeração diferencial – a região com menor contato com o O_2 se torna anódica, ocorrendo corrosão no interior das frestas.

-Pilha de concentração iônica – quando decresce a concentração dos íons do eletrodo na solução, ele se torna mais ativo, ocorrendo corrosão nas bordas das frestas.

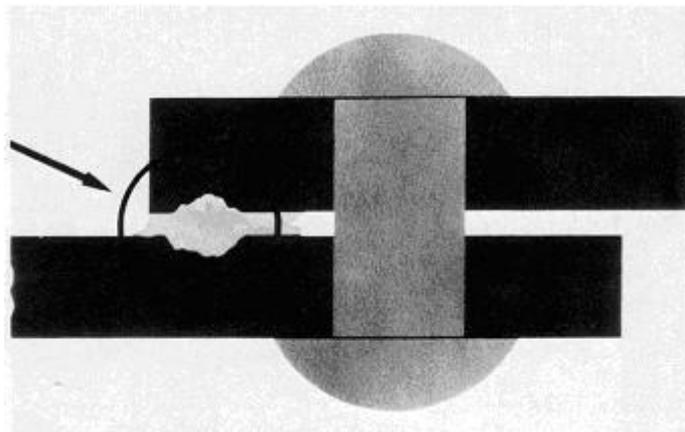


Figura 5: Corrosão em fresta.

c) Corrosão intergranular

Ocorre devido à precipitação de carboneto de cromo no contorno de grão fazendo com que a região em torno do precipitado fique depleta em cromo e, conseqüentemente, menos resistente à corrosão. Como a relação de carbono e cromo no

precipitado é de $1C: 4Cr$, a perda de resistência à corrosão nessa região é acentuada. Quando a região em torno do carboneto é corroída, ocorre o desprendimento do grão. Para se evitar este tipo de corrosão algumas medidas preventivas podem ser tomadas, tais como: evitar a faixa de temperatura de 500 a 800°C, que é a faixa de temperatura onde os carbonetos de cromo são formados, realizar tratamento térmico de solubilização dos carbonetos numa temperatura acima de 800°C, diminuir o teor de carbono e adicionar Nb ou Ti cujos carbonetos são formados preferencialmente em relação ao carboneto de cromo.

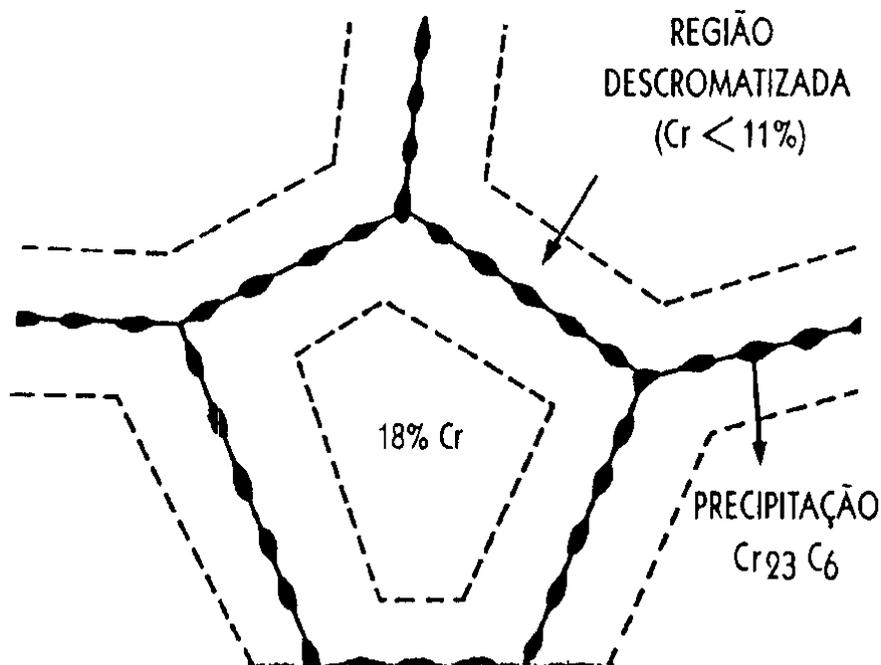


Figura 6: Esquema mostrando a precipitação de $Cr_{23}C_6$ no contorno de grão, a região descromatizada de baixa resistência à corrosão e o interior do grão.

d) Corrosão Sob Tensão

A corrosão sob tensão (CST) pode ser definida como um mecanismo progressivo que é causado pela interação simultânea de um agente corrosivo e uma tensão, seja residual ou aplicada, em um material susceptível à CST (Daly, 1998). Os

requisitos para a ocorrência da CST podem ser resumidos pelo diagrama mostrado na figura 7.

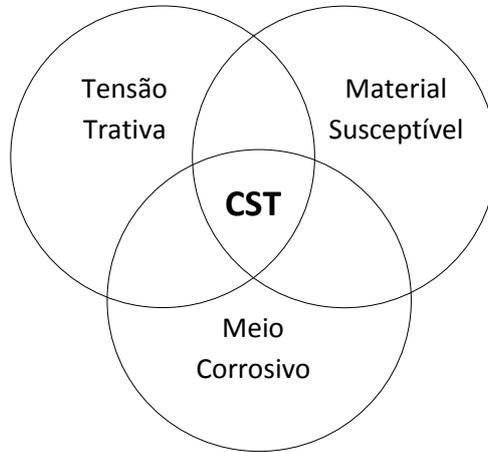


Figura 7: Requisitos para a ocorrência da CST.

A característica mais evidente da corrosão sob tensão em dutos é o aparecimento de colônias de trincas paralelas na superfície do duto. Geralmente as trincas estão espaçadas por pequenas distâncias e possuem diferentes comprimentos e profundidades, como pode ser observado na figura 8. Estas trincas podem coalescer, formando trincas mais largas e mais alongadas, podendo levar ao rompimento da estrutura.



Figura 8: Exemplo de trincas de corrosão sob tensão.

Na maioria das vezes, as trincas de corrosão sob tensão estão orientadas longitudinalmente, normais à tensão de hoop (circunferencial) dos dutos, que frequentemente é a componente de tensão dominante resultante da pressão interna. No entanto, as trincas de corrosão sob tensão podem surgir na direção circunferencial quando a tensão dominante é a tensão axial. Essa tensão axial pode ser resultante da movimentação do solo, dobramento localizado em função de declives no terreno ou de rochas. Tensões residuais axiais de soldas circunferenciais também podem surgir nos dutos (NEB, 1996).

A corrosão sob tensão pode ser caracterizada como “corrosão sob tensão em pH elevado” ou “corrosão sob tensão em pH baixo ou próximo à neutralidade”, com o pH se referindo ao ambiente na região da trinca na superfície do duto e não ao pH do solo ou do fluido interno.

e) Fragilização por Hidrogênio

Os diferentes mecanismos propostos para explicar a fragilização pelo hidrogênio refletem as diversas formas que o hidrogênio interage com os metais. Timmins (1997) cita alguns desses mecanismos, conforme listados abaixo.

- **Precipitação de hidrogênio como gás em defeitos interno:** A pressão desenvolvida por essa precipitação é somada à tensão aplicada e então diminui a tensão aparente para a fratura;

- **Teoria da decoesão da ligação atômica:** Os átomos de hidrogênio interagem com os elétrons responsáveis pela ligação metálica, reduzindo sua resistência e promovendo a fratura frágil por clivagem;

- **Redução da energia superficial:** A adsorção de hidrogênio reduz a energia de superfície necessária para a formação de trincas, reduzindo a tensão de fratura;

- **Criação e movimentação de discordâncias:** A adsorção de hidrogênio facilita a criação e/ou a movimentação de discordâncias, levando ao amolecimento do material na ponta da trinca e sua propagação se dá por coalescimento de microcavidades;

- **Formação de fases ricas em hidrogênio:** As fases ricas em hidrogênio formadas possuem propriedades mecânicas que diferem da matriz;

- **Associação discordância-hidrogênio:** Associação do hidrogênio com discordâncias tanto para restringir a mobilidade quanto para prover acumulações de hidrogênio localizadas e, assim, a fragilização da rede.

II.1.2- Fatores que Exercem Influência na CST e na Fragilização pelo Hidrogênio de Dutos

Abaixo, serão resumidos alguns dos inúmeros fatores que influenciam na corrosão sob tensão e na fragilização pelo hidrogênio:

i. Microestrutura

A literatura diverge no que tange à influência da microestrutura do material na corrosão sob tensão. Segundo Danielson e Jones (2001), que investigaram o comportamento relativo à corrosão sob tensão do aço API 5L X52 com seis tratamentos térmicos distintos e dos aços API X65, X70 e X80 com três tratamentos térmicos diferentes, concluíram que, em geral a microestrutura tem um efeito pequeno na susceptibilidade à corrosão sob tensão dos aços estudados.

Zhao e colaboradores (2003) estudaram o comportamento em meio de sulfeto de três microestruturas: ferrítica-perlítica, ferrítica ultrafina e predominantemente ferrítica acicular. A microestrutura predominantemente ferrítica acicular apresentou a melhor resistência, seguida da ferrita ultrafina e da ferrítica-perlítica. Foi analisado que a fragilização pelo hidrogênio foi o principal mecanismo de fratura dos dutos estudados, e o acúmulo de hidrogênio preferencialmente na zona plástica da ponta da trinca principal foi essencial para a exibição do caráter frágil da fratura. O melhor desempenho da estrutura predominantemente ferrítica acicular foi atribuído à presença de precipitados de carbonitretos dispersos e à elevada densidade de discordâncias aglomeradas na ferrita acicular, que se comportam como armadilhas para o hidrogênio. Em geral, as estruturas

bandeadas apresentam maior sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio do que as estruturas mais homogêneas.

ii. Soldagem

Durante a soldagem, o hidrogênio proveniente de moléculas de material orgânico e umidade que são dissociadas no arco é absorvido pela poça de fusão, ficando em solução na solda após a solidificação. O hidrogênio difunde-se rapidamente no aço, atingindo regiões da zona fundida e, principalmente, da zona termicamente afetada cuja microestrutura é fortemente fragilizada pela sua presença. Com a ocorrência de tensões de tração (residuais e externas), fissuras podem ser formadas.

A fragilização pelo hidrogênio é particularmente intensa à temperatura ambiente, como pode ser observado na figura 9, na qual corpos de prova do mesmo aço foram ensaiados a diferentes temperaturas, com e sem a presença de hidrogênio, mostrando a maior susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio a temperaturas próximas à ambiente.

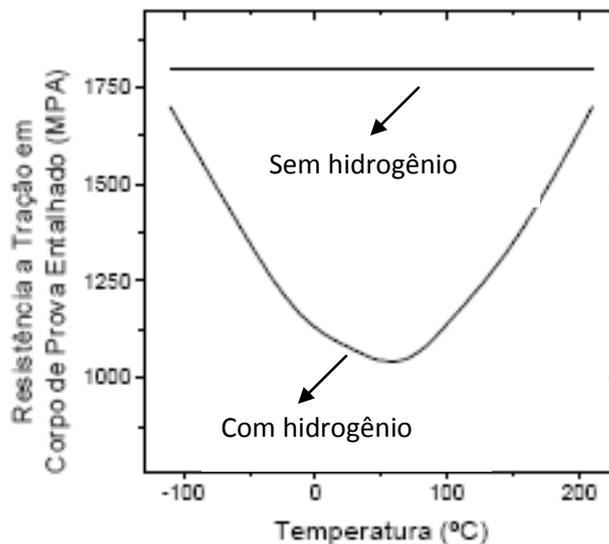
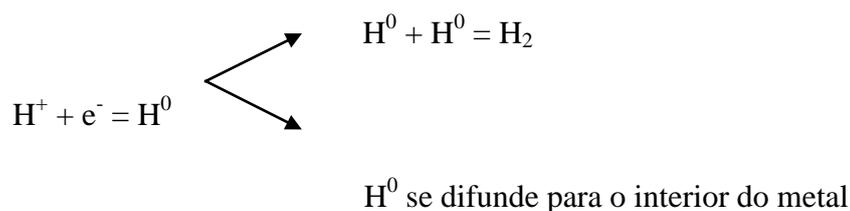


Figura 9: Resistência à tração em corpos de prova de aço baixa liga temperado e revenido entalhados, contendo ou não hidrogênio, em função da temperatura de ensaio (MODENESI, 2004).

iii. Proteção Catódica

A proteção catódica reduz ou elimina a corrosão sob tensão, mas não a fragilização pelo hidrogênio, ou seja, uma corrente catódica impressa provê proteção contra CST, mas o material pode ser fragilizado pela absorção de hidrogênio.

Como mencionado anteriormente, a proteção catódica é projetada para manter a estrutura em um potencial que evite a dissolução anódica do aço e a evolução de hidrogênio na superfície do duto, no entanto, na prática as condições do meio podem ser alteradas, ocorrendo a redução de hidrogênio na superfície do metal. Parte do hidrogênio reduzido se combina com outro átomo de hidrogênio e deixa a superfície na forma de bolha. No entanto, a outra parte se difunde para o interior do material, atuando de diferentes formas na deterioração do mesmo. O mecanismo de evolução de hidrogênio pode ser resumido pelo esquema abaixo.



Quando da ocorrência da CST em sistemas protegidos catodicamente, geralmente trata-se de corrosão sob tensão em pHs elevados. Sugere-se que a corrente elétrica da proteção catódica, associada com dióxido de carbono proveniente de águas subterrâneas ou até mesmo do fluido sendo transportado pelo duto, gera o meio necessário para a ocorrência da corrosão sob tensão em pH elevado (BAKER JR., 2005).

Vários autores têm reportado que o pH na ponta da trinca pode ser bem diferente do valor encontrado no seio da solução aquosa na qual o aço está imerso. Dessa forma, nota-se que mesmo em determinadas condições anódicas onde ocorre CST na ponta da trinca, o carregamento de hidrogênio, e possivelmente a trinca por hidrogênio, pode ocorrer em superfícies afastadas da ponta da trinca (TIMMINS, 1997).

Não existe efeito benéfico do hidrogênio no aço. O hidrogênio gera problemas a temperaturas próximas a ambiente, assim como a temperaturas elevadas (TIMMINS, 1997). A proteção catódica não é a única fonte de hidrogênio para o metal, outros exemplos de fontes de hidrogênio são: a decomposição da umidade e da água de hidratação (ou de cristalização) contida em alguns tipos de revestimento de eletrodo que geram hidrogênio atômico no processo de soldagem por eletrodo revestido; reações de corrosão que liberam hidrogênio, como $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$ observada no processamento de petróleo contendo enxofre; e a ação de gases ricos em hidrogênio, outros que o H_2S .

iv. Presença de H_2S / CO_2

A presença de H_2S no fluido sendo transportado exerce influência significativa na dissolução de ferro e na entrada de hidrogênio no metal, seja pela redução do pH ($H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$) ou pela inibição da reação de recombinação do hidrogênio na superfície do metal ($H^0 + H^0 \rightarrow H_2$) pela presença do íon HS^- , considerado o inibidor efetivo do processo. Desta forma, grande parte do hidrogênio que deixaria rapidamente a superfície do metal na forma de bolhas, permanece mais tempo na superfície, aumentando a entrada do mesmo no material. Além desse aspecto, o H_2S pode atuar diretamente como fonte de H^0 ao corroer o metal.

Segundo Kermani e colaboradores (2006), o anion HS^- se dissocia a S^{2-} e H^+ . O íon S^{2-} reage com o ferro formando um produto de corrosão escuro (FeS), comumente encontrado em serviço.

Todos os fatores que afetam a corrosão em meio de CO_2 estão, geralmente, relacionados com a formação de um filme protetor de $FeCO_3$, todavia este é instável e rapidamente se decompõe em Fe_2O_3 na presença de oxigênio. A formação deste filme é favorecida em temperaturas e pHs elevados e na ausência de turbulência (López – 2003).

Na presença de H_2S e CO_2 , o processo de corrosão é governado pelo gás ácido dominante (KERMANI – 2006). Pots e colaboradores (2002) definem três domínios

distintos de corrosão baseados na razão $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$. Estes domínios são resumidos a seguir:

- $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S} < 20$
 - Corrosão dominada pelo H_2S
 - FeS é o principal produto de corrosão, dependendo do pH e da temperatura
- $20 < \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S} < 500$
 - Corrosão dominada tanto pelo H_2S quanto pelo CO_2
 - Uma mistura de FeS e FeCO_3 como principal produto de corrosão
- $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S} > 500$
 - Corrosão dominada pelo CO_2
 - FeCO_3 é o principal produto de corrosão

Essa classificação é arbitrária e muitos fatos podem alterá-la, como por exemplo: temperatura, pressão total e velocidade do fluido.

v. Propriedades Mecânicas

Segundo Gu (1999), o trabalho a frio contribui para a corrosão sob tensão, desde que resulta em um material com maior resistência e menor ductilidade, além de aumentar a solubilidade do hidrogênio no metal. O hidrogênio quando absorvido na forma atômica pelo metal, tende a migrar e ficar aprisionado em discordâncias. O trabalho a frio aumenta a densidade de discordâncias e, desta forma, é capaz de aumentar substancialmente a solubilidade do hidrogênio no metal. O trabalho a frio influencia também a corrosão sob tensão. Ele produz locais mais ativos para a dissolução anódica do que em materiais recozidos (Szkłarska-Smialowska – 1995). O filme passivo formado em materiais trabalhados a frio é menos protetor. Isto pode levar a uma iniciação mais fácil de corrosão e, na presença de tensão / deformação, levar a corrosão sob tensão.

A relação inversa entre (dureza ou resistência mecânica) e resistência à corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio é bastante conhecida. Uma medida sugerida pela recomendação NACE MR0175 (2001) é limitar a dureza de soldas em contato com meios aquosos contendo H₂S a 22 HR_C (248 HV).

vi. Temperatura de operação

Temperaturas elevadas aumentam a susceptibilidade de aços carbono à corrosão sob tensão em pH alcalino, e a taxa de crescimento de trincas aumenta exponencialmente com a temperatura. Já no caso da corrosão sob tensão em pH próximo à neutralidade, aparentemente, não há correlação com a temperatura do duto, a trinca parece ocorrer em temperaturas menores, onde a concentração de CO₂ na água subterrânea é maior (Sutherby e Urednicek, 1989).

vii. Presença de Inclusões Não Metálicas

A presença de inclusões não metálicas em aços, em especial sulfetos, é deletéria à resistência a todos os tipos de corrosão, além de contribuir para a fragilização pelo hidrogênio. Essas inclusões são encontradas em teores mais elevados em aços de fabricação antiga, atualmente os teores de inclusões são mais facilmente controlados, devido à evolução dos processos de refino.

Um exemplo de inclusão não metálica encontrada em aços C-Mn para tubulações é o sulfeto de manganês (MnS). Este, quando em contato com meio corrosivo, se dissolve preferencialmente à matriz metálica dando origem a pites, sendo facilitadores do processo de iniciação da corrosão sob tensão.

As inclusões de MnS são locais particularmente favoráveis à formação de hidrogênio molecular no aço. O hidrogênio é armazenado preferencialmente em inclusões de MnS alongadas, que são responsáveis tanto pelo trincamento induzido pelo

hidrogênio devido a pressão interna, quanto pela decoesão na interface matriz-inclusão. Um exemplo de decoesão da interface matriz-inclusão pode ser observado na figura 10.

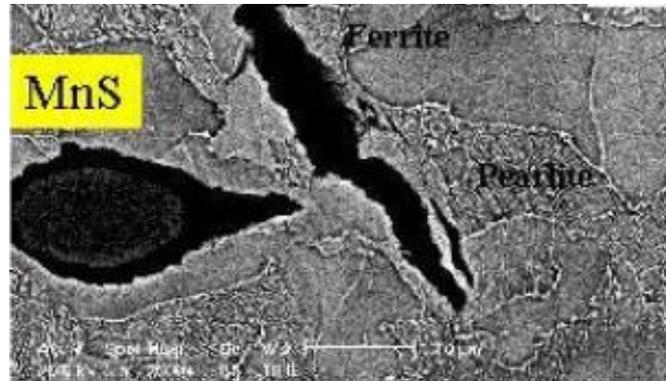


Figura 10: Exemplo de decoesão da interface matriz-inclusão de MnS.

viii. Revestimento

O tipo e a condição do revestimento exercem um efeito expressivo na corrosão sob tensão. Esta não ocorre sob revestimentos intactos que prevêm o contato da água do solo com a superfície do duto, no caso de CST externa. Os revestimentos podem falhar por descolamento da superfície do duto, formação de descontinuidades no filme ou por degradação natural. A operação de uma tubulação a temperaturas elevadas acelera a degradação do revestimento.

Revestimentos do tipo fita, como fitas de polietileno, predominantemente utilizados entre 1960 e 1980, possuem particularmente uma resistência ao descolamento pobre. Essas fitas envolvem o duto espiralmente, e no local onde as fitas se sobrepõem ocorrem as chamadas “tendas” (*tents*), como mostrado na figura 11.

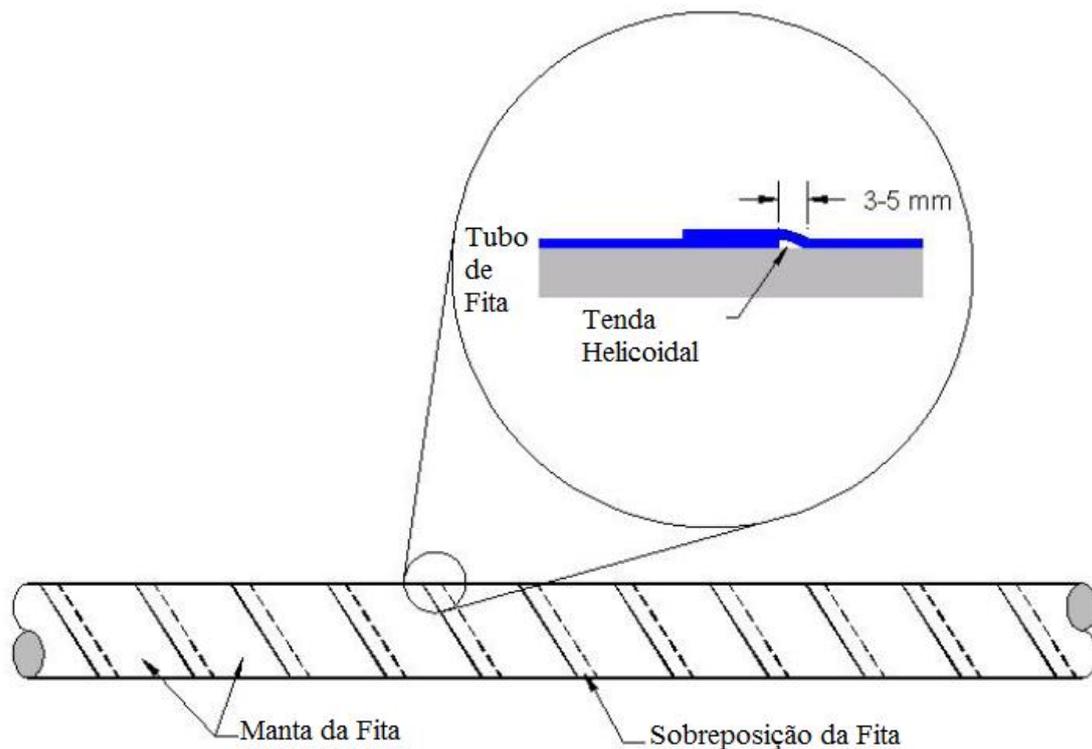


Figura 11: Desenho esquemático de um duto revestido com polietileno do tipo fita.

Quando a fita se descola, pode ocorrer acúmulo de umidade sob a fita. Em função da elevada resistência elétrica da fita, esta dificulta a atuação da proteção catódica na umidade acumulada nestas regiões. Até 1996, segundo a comissão nacional de energia do Canadá (NEB, 1996), 75% das falhas em serviço devido à corrosão sob tensão em pH próximo à neutralidade ocorreram sob revestimentos do tipo fita.

O FBE (*Fusion Bonded Epoxy*) é o revestimento mais utilizado em tubulações mais novas nos Estados Unidos, por ser considerado efetivo na proteção à corrosão sob tensão. O polietileno extrudado, em função de ser monolítico, também é considerado efetivo, exceto na região da solda onde se utiliza fita.

A utilização de revestimentos associados com proteção catódica é um assunto ainda polêmico. E a seleção do melhor revestimento a ser utilizado com a proteção catódica não é tarefa simples.

ix. Condições do Solo

Wenk e colaboradores (1974) analisaram extratos aquosos de solos retirados de locais onde ocorreram falhas por corrosão sob tensão em pHs elevados. Os componentes principais encontrados nesses eletrólitos foram carbonato e bicarbonato de sódio. Cristais de bicarbonato de sódio também foram encontrados na superfície próxima a colônias de trincas de corrosão sob tensão (FESSLER e colaboradores, 1973).

Os principais fatores relacionados ao solo que influenciam na corrosão sob tensão são: o teor de umidade do solo, a habilidade do solo causar dano ao revestimento, variação local do nível de proteção catódica.

A corrosão sob tensão em pH próximo ao neutro pode ser associada a variações da topografia do terreno. A presença de água corrente pode ajudar a manter o pH do meio próximo ao neutro pelo fornecimento de CO₂ para a solução próxima a região descolada. Segundo Beavers e colaboradores (2001), a taxa de crescimento da trinca aumenta com o aumento da concentração de CO₂ no solo, e a trinca se torna inativa em ambientes sem CO₂.

II.2-SOLDAGEM

Microestruturas de elevada dureza, particularmente a martensita, são, em geral, mais sensíveis à fragilização pelo hidrogênio. Neste contexto, fórmulas de carbono-equivalente, que representam o efeito dos diversos elementos de liga na temperabilidade, em termos de seu teor equivalente de carbono, servem para avaliar a sensibilidade do metal base à fissuração pelo hidrogênio. Uma fórmula de carbono-equivalente muito utilizada é:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Mo}{4} + \frac{\%Cr}{5} + \frac{\%Ni}{15} + \frac{\%Cu}{15} + \frac{\%P}{3} \quad (\% \text{ em peso})$$

O papel do hidrogênio não está contemplado na fórmula de carbono-equivalente, porém, pode-se concluir, que quanto menor for átomo, maior será a sua influência no CE e maior será seu efeito fragilizante.

Um critério simples, baseado nesta fórmula, considera que, se $CE < 0,4$, o aço é insensível à fissuração e, se $CE > 0,6$, o material é fortemente sensível, exigindo técnicas especiais de soldagem, por exemplo, o uso de processos de baixo nível de hidrogênio e de pré-aquecimento (MODENESI, 2006).

O grande problema de soldagem de aços martensíticos é a trinca a frio. Para esta ocorrer deve haver a presença de hidrogênio, baixas temperaturas, nível de tensões suficientemente elevado e microestrutura suscetível, no caso a martensita. O carbono-equivalente é um parâmetro utilizado para avaliar a susceptibilidade à trinca a frio, porém este só avalia o fator microestrutura e dureza máxima. Outros fatores que são cruciais para ocorrência de trinca a frio tais como o teor de hidrogênio, temperatura e nível de tensão não são levados em consideração por este parâmetro.

O mecanismo de trincamento a frio ocorre pelo fato da rede cristalina dos aços martensíticos ser bastante tensionada e, como o hidrogênio é um átomo muito pequeno, ele se difunde facilmente pelo aço. Como todo aço tem certa quantidade de impureza, após a laminação, essas inclusões não metálicas (sulfetos, óxidos, silicatos, aluminatos) ficam alongadas. Na ponta dessas inclusões encontra-se um concentrador de tensões. Os concentradores de tensão “atraem” átomos pequenos e, conseqüentemente, o hidrogênio atômico (fragilização atômica do hidrogênio). Esses átomos de hidrogênio que são atraídos pelos concentradores de tensão, se combinam formando H_2 , que acarreta expansão de volume ao ser formado, aumentando a pressão no material. Como os aços de alta dureza têm um elevado nível de tensão, eles não têm capacidade de escoar para aliviar as tensões internas e, por isso gera a formação de trincas. Ao formar a trinca, gera um concentrador de tensões, que atrai mais átomos de H^+ , formando mais H_2 , aumenta a trinca e esse mecanismo ocorre até o aço colapsar.

Entre -150 e $150^\circ C$ ocorre a trinca a frio. Acima de $150^\circ C$, o hidrogênio tem difusibilidade suficiente para sair da solda e, abaixo de $150^\circ C$, não ocorre a difusão deste. Logo, deve-se evitar a faixa de temperatura abaixo de $150^\circ C$ fazendo um preaquecimento do aço a uma faixa de temperatura de 150° a $200^\circ C$. Ao fazer o preaquecimento, o limite de escoamento do aço aumenta e, conseqüentemente, irá escoar mais facilmente, diminuindo o nível de tensões internas. Além disso, o

resfriamento será mais lento, evitando a formação da martensita. Então, a temperatura atua na presença do hidrogênio, no nível de tensão e na microestrutura.

Além do preaquecimento, outras medidas para reduzir o nível de tensão podem ser adotadas tais como: diminuir o aporte de calor, preparar o chanfro de forma a gerar menor tensão na peça (exemplo: soldagem com chanfro em “X” é melhor que a soldagem com chanfro em “V”), soldar peças soltas e, se for possível, mudar o eletrodo, utilizando preferencialmente um com menor resistência, pois assim a solda irá escoar mais, e, desta forma, minimizando a tensão residual deixada na peça.

Durante a soldagem, as principais fontes de hidrogênio são o eletrodo utilizado e a umidade do ar. As medidas preventivas para evitar a penetração de hidrogênio são armazenar corretamente o eletrodo, secá-lo e usar um processo que proteja adequadamente contra a umidade do ar.

Para identificar uma trinca a frio, deve-se observar a ocorrência de “pé-de-galinha”, avaliar a composição química através do carbono-equivalente, observar a superfície de fratura, pois a trinca induzida pelo hidrogênio tem caráter frágil, finalmente, determinar o local da trinca, pois pode ocorrer no MS (metal de solda) ou na ZAC (zona afetada pelo calor). No entanto, é mais fácil a ocorrência na ZAC do que no MS, pois a ZAC possui microestrutura martensítica de grão grosseiro que é mais frágil que a ferrita acicular do metal de solda. Além disso, é mais fácil a ocorrência deste tipo de fissura na margem da solda, onde há concentradores de tensão e maior teor de C. Mais ainda, quando a austenita se transforma em ferrita, cai a solubilidade do hidrogênio. Como a austenita da solda se transforma em ferrita antes da austenita do metal de base, o hidrogênio migra da solda para o metal de base. A figura 12 nos mostra o teor de hidrogênio dissolvido em função da temperatura:

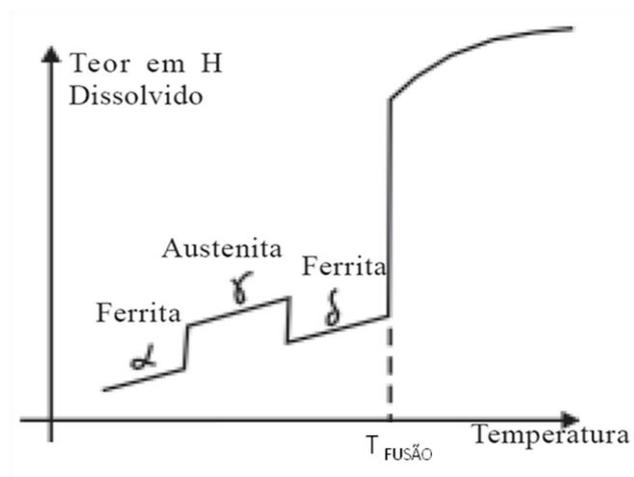


Figura 12: Teor de H dissolvido em função da temperatura

III. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS AÇOS MARTENSÍTICOS E SUPERMARTENSÍTICOS

Moreira e colaboradores (2004) comparando os aços 13 Cr e 13 Cr-5 Ni- 2 Mo quanto ao efeito da temperatura e condições hidrodinâmicas na corrosão pelo CO₂ em presença de ácido acético livre, observou que o aço 13Cr-5Ni-2Mo apresentou melhor resistência à corrosão do que o aço 13 Cr em todas as condições estudadas. Isto foi observado tanto por dados eletroquímicos quanto por dados de perda de massa. A tabela 1 nos mostra os valores de RPL para ambos os aços em condições dinâmicas e estáticas de corrosão:

T (°C)	LPR do 13 Cr (Ω.cm ²)		LPR do 13 Cr-5 Ni- 2 Mo (Ω.cm ²)	
	Condição Estática	Condição Dinâmica	Condição Estática	Condição Dinâmica
125	3140	840	10070	1220
150	1260	300	4030	970
175	210	90	3560	200

Tabela 1: Valores de LPR para os aços 13 Cr e 13 Cr-5 Ni- 2 Mo em condições estáticas e dinâmicas.

Podemos observar através dos valores de LPR (Linear Polarization Resistance) que para as três temperaturas estudadas o aço 13 Cr-5 Ni- 2 Mo, tanto para condições dinâmicas quanto estáticas, apresenta um desempenho melhor quanto à corrosão.

A figura 13 nos mostra os valores obtidos pelos ensaios de perda de massa nas condições estática e dinâmica de fluxo.

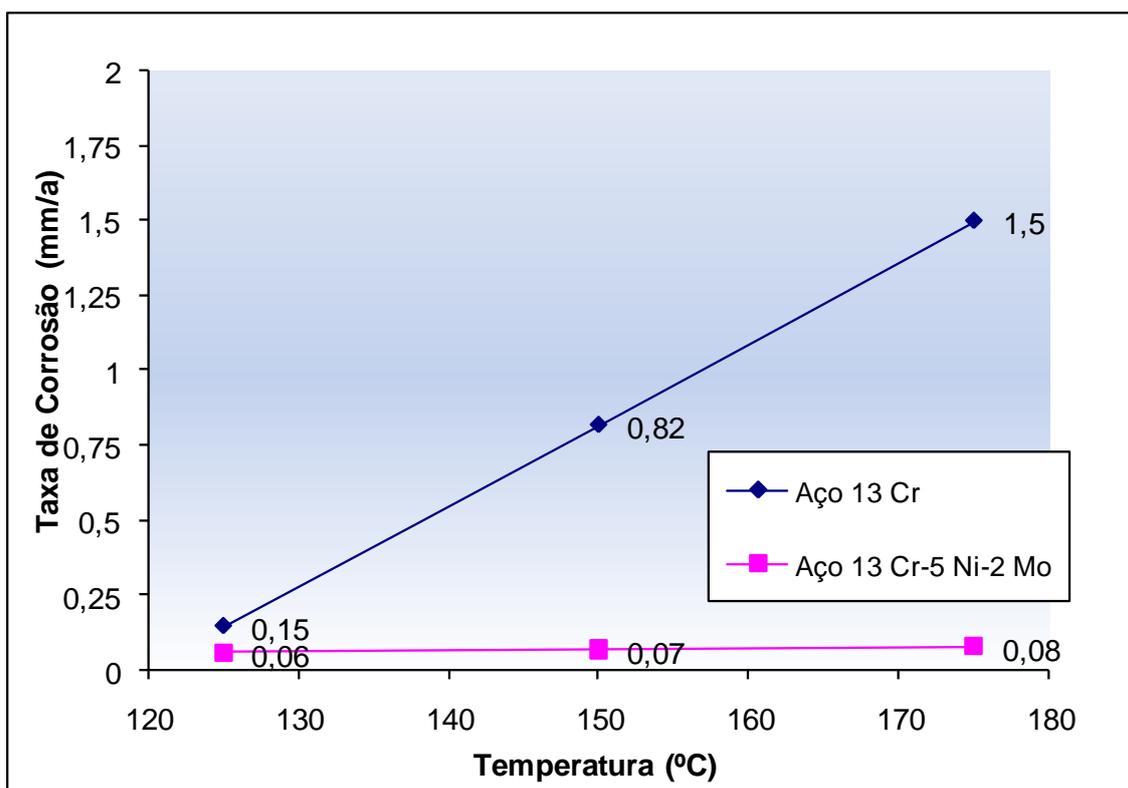


Figura 13: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa em função da temperatura dos aços 13 Cr e 13 Cr-5 Ni-2 Mo em condições intermediárias de escoamento.

Nota-se que com o aumento da temperatura de 125° para 175°, as taxas de corrosão obtidas por dados de perda de massa e eletroquímico aumentaram para os 2 aços, ambos em condições estática e dinâmica. Em todas as temperaturas e em condições de escoamento, o aço 13Cr-5Ni-2Mo apresentou considerável baixas taxas de corrosão e foi demonstrado, portanto, que é bem adaptado para ser utilizado nestas condições. Ao contrário, o aço 13Cr apresentou taxas de corrosão mostrando que seu uso deve ser evitado em temperaturas maiores que 125°C em condições dinâmicas e 150°C em condições estáticas. As taxas de corrosão obtidas a partir de dados eletroquímicos e de perda de massa são bastante influenciadas pelo escoamento.

III.1-INIBIDORES DE CORROSÃO

Ke e Boles estudaram o comportamento de vários aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr modificados em meio ácido, analisando a corrosão e a eficiência de alguns inibidores de corrosão. A seguir mostraremos os principais resultados obtidos.

Na tabela 2, encontra-se a composição química dos aços que foram estudados:

Tabela 2: Composição química dos aços estudados

Material	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Cu
UNS 410	Máx. 0,15	11,5-13,5	-	-	Máx. 1,00	Máx. 1,00	Máx. 0,040	Máx. 0,030	-
UNS 420	Mín. 0,15	12,0-14,0	-	-	Máx. 1,00	Máx. 1,00	Máx. 0,040	Máx. 0,030	-
L80 13%Cr	0,15- 0,22	12,0-14,0	Máx. 0,5	-	0,25- 1,00	Máx. 1,0	Máx. 0,020	Máx. 0,010	Máx. 0,25
R1-13%Cr (regular)	Máx. 0,22	12,0-14,0	-	-	Máx. 1,00	Máx. 1,00			-
CE1-13%Cr (modificado)	Máx. 0,03	11,0-14,0	4,0-6,0	0,2-1,2	Máx. 1,00	Máx. 0,50			-
CE2-13%Cr (modificado)	Máx. 0,03	11,5-13,5	5,0-6,5	1,5-2,5	Máx. 1,00	Máx. 0,50			-
R2-13%Cr (regular)	0,15- 0,22	12,0-14,0	Máx. 0,50	-	0,25- 1,00	1,00	Máx. 0,02	0,010	0,25
CE3-13%Cr (modificado)	Máx. 0,04	12,0-14,0	3,50- 4,50	0,80- 1,50	Máx. 6,0	0,50	Máx. 0,02	0,010	-
CE4-13%Cr (modificado)	Máx. 0,04	12,0-14,0	4,50- 5,50	1,80- 2,50	Máx. 6,0	0,50	Máx. 0,02	0,005	-

Os fluidos ácidos testados foram: 10% ácido acético + 5% HCl, 10% HCl, 15% HCl, 9% HCl + 1% HF e 10% HCl + 3% ácido acético. Alguns destes fluidos também contêm aditivos ácidos, como solventes, não-emulsionadores, controladores, estabilizadores, etc.

Os “pacotes” inibidores de corrosão comerciais utilizados consistem em uma combinação de um inibidor e um ou mais intensificador(es) do inibidor. Estes pacotes inibidores foram testados em vários meios ácidos e aprovados como suficientes para proteger materiais 13%Cr em altas temperaturas. Segue na tabela 3 a descrição destes pacotes inibidores:

Tabela 3: Descrição dos pacotes de inibidores

Pacote de inibidor	Concentração de inibidor de corrosão e intensificador de inibidor em meio ácido
A	10 gpt do inibidor I e 30 ppt do intensificador E
B	20 gpt do inibidor II, 20 ppt do intensificador E e 60 gpt do intensificador F
C	10-20 gpt do inibidor I e 10-20 gpt do intensificador G
D	12-15 gpt do inibidor III e 12-15 gpt do intensificador H

Onde: gpt = galão de inibidor de corrosão/intensificador por 1.000 galões de ácido

ppt = libra de inibidor de corrosão/ intensificador por 1.000 galões de ácido

Os testes foram conduzidos à pressão de 3.000 psi em três temperaturas: 83°C, com tempo de teste de 30 horas, e testes a 127°C e 156°C com 6 horas de duração.

Os corpos-de-prova foram examinados em microscópio para avaliar a corrosão por pite. Para a avaliação desta corrosão foi utilizada uma escala, que é mostrada abaixo. Valores iguais ou superiores a 2 são considerados inaceitáveis para o meio ácido, mesmo que a velocidade da corrosão esteja dentro de um nível aceitável.

Escala de Corrosão por Pites

0 – Nenhuma cavidade na superfície;

0-1 – Uma ou muitas cavidades bem pequenas e rasas na superfície;

1 – Pites pequenos e rasos na superfície;

2 – Cavidades superficiais pequenas e rasas;

3 – Pites pequenos, com tamanho de 1/32” a 1/16”, encontrados na superfície;

4 – Pites médios, com dimensão superior a 1/16”, encontrados na superfície;

5 – Cavidades grandes e profundas encontradas na superfície;

As tabelas a seguir mostram os resultados para os testes realizados:

Tabela 4: Taxa de corrosão em 10% ácido acético + 5% HCl com **pacote inibidor A**, a 127°C, durante 6 horas de teste

Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
R1-13%Cr (85 kpsi)	0,048	1
R1-13%Cr (85 kpsi) (ver obs. 2)	0,036	0-1
R1-13%Cr (95 kpsi)	0,034	0
CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,208	1
CE1-13%Cr (95 kpsi) (ver obs. 2)	0,13	Severa corrosão localizada
CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,107	2
CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,139	0

CE2-13%Cr (95 kpsi) (ver obs. 2)	0,132	0-1
CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,081	0
R2-13%Cr (85 kpsi)	0,035	0
CE3-13%Cr (110 kpsi)	0,119	0
CE4-13%Cr (110 kpsi)	0,192	2

OBS: 1- 10% ácido acético + 5% HCl também contém aditivos ácidos;

2- A concentração do inibidor I no pacote inibidor A foi aumentada para 20gpt.

Tabela 5: Taxa de corrosão em 10% ácido acético + 5% HCl com pacote **inibidor B**, a 127°C, durante 6 horas de teste

Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
R1-13%Cr (85 kpsi)	0,031	0-1
R1-13%Cr (95 kpsi)	0,028	0
CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,124	Severa corrosão localizada
CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,198	Severa corrosão localizada
CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,052	2
R2-13%Cr (85 kpsi)	0,033	0-1
CE3-13%Cr (110 kpsi)	0,069	0
CE4-13%Cr (110 kpsi)	0,27	4 e severa corrosão localizada

OBS: 10% ácido acético + 5% HCl também contém aditivos ácidos

Tabela 6: Taxa de corrosão em 10% HCl com pacote **inibidor A**, a 127°C, durante 6 horas de teste

Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
R1-13%Cr (85 kpsi)	0,05	0-1
R1-13%Cr (95 kpsi)	0,048	0
CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,264	Severa corrosão localizada
CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,044	2 e severa corrosão localizada
CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,151	Severa corrosão localizada
CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,05	0-1

OBS: 10% HCl também contém aditivos ácidos.

Tabela 7: Taxa de corrosão em 9% HCl + 1%HF com pacote **inibidor A**, a 127°C, durante 6 horas de teste

Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
R1-13%Cr (85 kpsi)	0,048	0-1
R1-13%Cr (95 kpsi)	0,047	0
CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,178	2
CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,064	2
CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,159	2 e severa corrosão localizada
CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,072	2 e severa corrosão localizada

OBS: 9% HCl + 1% HF também contém aditivos ácidos

Tabela 8: Taxa de corrosão em 10% HCl, a 127°C, durante 6 horas de teste

Pacote Inibidor C	Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft²]	Escala de Corrosão
20 gpt do inibidor I	R1-13%Cr (85 kpsi)	0,009	1
	R1-13%Cr (95 kpsi)	0,006	0-1
20 gpt do intensificador G	CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,008	0
	CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,006	0-1
	CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,018	0-1
	CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,022	0

OBS: 10% HCl também contém aditivos ácidos

Tabela 9: Taxa de corrosão em 15% HCl, a 127°C, durante 6 horas de teste

Pacote Inibidor D	Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft²]	Escala de Corrosão
12 gpt do inibidor III	R1-13%Cr (95 kpsi)	0,013	1
	CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,013	1
	CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,012	0-1
12 gpt do intensificador H	CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,014	1
	CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,01	1

OBS: 15% HCl também contém aditivos ácidos

Tabela 10: Taxa de corrosão em 9% HCl + 1% HF, a 82°C, durante 30 horas de teste

Pacote Inibidor C	Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
10 gpt do inibidor I	CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,026	0-1
	CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,006	1
10 gpt do intensificador G	CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,008	0-1

OBS: 9% HCl + 1% HF também contém aditivos ácidos

Tabela 11: Taxa de corrosão em 10% HCl + 3% ácido acético, a 156°C, durante 6 horas de teste

Pacote Inibidor D	Metal	Taxa de Corrosão [lb/ft ²]	Escala de Corrosão
15 gpt do inibidor III	R1-13%Cr (85 kpsi)	0,004	0-1
	R1-13%Cr (95 kpsi)	0,005	0-1
	CE1-13%Cr (95 kpsi)	0,004	0-1
	CE1-13%Cr (110 kpsi)	0,004	0-1
15 gpt do intensificador H	CE2-13%Cr (95 kpsi)	0,006	0-1
	CE2-13%Cr (110 kpsi)	0,004	0-1
	R2-13%Cr (85 kpsi)	0,004	0-1
	CE3-13%Cr (110 kpsi)	0,003	0-1

OBS: 10% HCl + 3% ácido acético também contém aditivos ácidos

Tendo em vista os resultados enunciados acima, podemos concluir que os aços 13%Cr modificados são mais difíceis de serem protegidos contra corrosão localizada do

que o aço 13%Cr regular para os inibidores testados. Isso pôde ser notado através dos experimentos, onde alguns pacotes inibidores foram adequados para proteger um aço 13%Cr regular, porém ineficientes para proteger um aço 13%Cr modificado. Isso já poderia ser esperado, pois os inibidores foram projetados para o aço regular. Mesmo a diferença da composição química dos dois aços sendo pequena, acarreta a necessidade da utilização de um tipo de inibidor para o 13%Cr modificado diferente do usado no 13%Cr regular.

Os resultados desses ensaios são importantes para traçar um paralelo com o que acontece na indústria. Quando um aço tem a sua composição química levemente alterada, a avaliação de um novo inibidor para esse “novo” aço é esquecida, o que consequentemente resulta numa ineficiência do inibidor utilizado.

III.2-MEIO AMBIENTE

Huizinga e Liek avaliaram o comportamento da corrosão do aço 13Cr como função do teor de cloreto e temperatura em regime de baixa pressão parcial de CO₂. Na faixa de temperatura de 80-175°C, limites da aplicação considerando a taxa de corrosão generalizada foram determinados até 10 Bar (1 MPa) de CO₂ e ajustados empiricamente em uma fórmula matemática que foi estimada a partir de uma comparação entre dados experimentais e calculados para taxa de corrosão.

$$\log(V_{\text{corr}}) = -25 + 8,6 \cdot \log(T + 273) + 0,49 \cdot \log([\text{Cl}^-])$$

Por exemplo, se 0,1 mm/y for usado como uma taxa aceitável de corrosão, o aço 13Cr poderia ser aplicado até 125°C na presença de 150g/L de cloreto.

Pöpperling e colaboradores estudou o comportamento a corrosão para os aços 13 Cr e para diferentes tipos de 13% Cr de baixo carbono numa solução de 5% de NaCl com pressão parcial de 30 bar de CO₂, como função da temperatura de ensaio. A figura 14 mostra a taxa de corrosão calculada avaliando os parâmetros citados no período anterior em função da temperatura de ensaio. Os aços avaliados foram tratados termicamente para um nível de resistência da classe L 80.

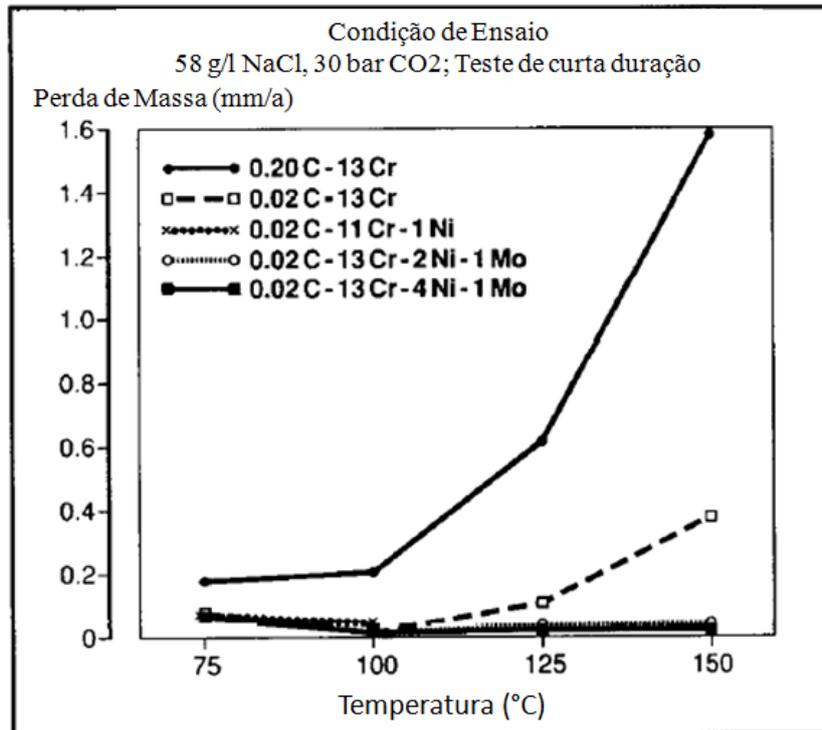


Figura 14: Efeito da quantidade de C, Ni e Mo no comportamento a corrosão dos aços 13 Cr em solução salina contendo gás CO₂.

Podemos observar que as taxas de corrosão para os aços de baixo carbono são substancialmente menores. Elementos de liga tais como Ni e Mo apresentam efeito benéfico na resistência à corrosão em temperaturas maiores ou igual a 120°C. Na baixa faixa de temperatura, o tipo 0,02 C- 11Cr - 1 Ni apresenta praticamente a mesma resistência à corrosão.

O comportamento passivo do aço 13 Cr baixo carbono pode ser observado na figura 15 onde as taxas de corrosão diminuem com o aumento do tempo de ensaio.

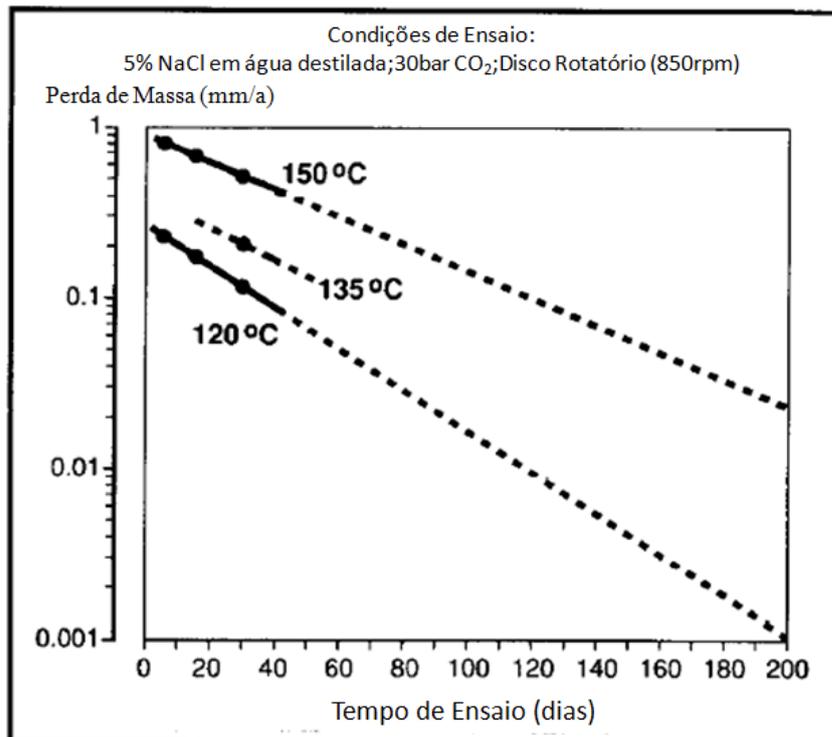


Figura 15: Dependência da taxa de corrosão em relação ao tempo de ensaio para o aço 13 Cr baixo carbono (escala logarítmica).

Apesar dos aços 13 Cr baixo carbono apresentarem excelente resistência à corrosão em ambientes contendo CO₂, obtiveram altas taxas de corrosão, perda de passivação com o tempo e fratura por CST, quando submetidos a ambientes contendo H₂S, mesmo em baixas concentrações. A figura 16 nos mostra o efeito do H₂S no comportamento dos aços 13 Cr baixo carbono em função do tempo de ensaio bem como a avaliação do fenômeno de fragilização por este gás – SSC (Sulphide Stress Corrosion).

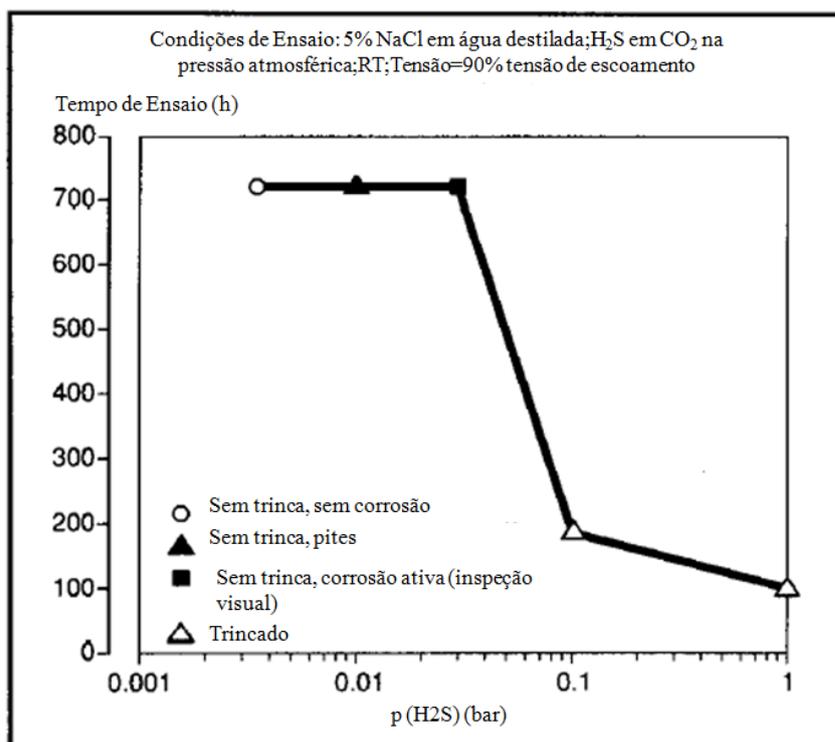


Figura 16: Efeito do teor de H₂S no comportamento à SSC dos aços 13 Cr baixo carbono (classe L 80) em solução salina contendo CO₂.

Podemos acrescentar alguns ensaios realizados no LNDC (laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem) segundo a norma NACE TM 0177 a fim de evidenciar o efeito do comportamento do aço 13 Cr modificado em meio de H₂S. As condições testadas e os valores de carga aplicados no ensaio são mostrados nas tabelas 12 e 13:

Tabela 12: Condições de Testes

Material	Ambiente	% H ₂ S (ppm)	PCO ₂ (bar)	PH ₂ S (bar)	T (°C)	Duração (dias)
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	115.000 ppm Cl ⁻ + 1.000 ppm HCO ₃ ⁻ + 200 ppm Ac ⁻	2.000	40	0,1	30	30
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	115.000 ppm Cl ⁻ + 1.000 ppm HCO ₃ ⁻ + 200 ppm Ac ⁻	500	40	0,02	30	30

Tabela 13: Carga aplicada.

Material	% H ₂ S (ppm)	LE (ksi)	Carga Aplicada (%LE)
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	2.000	95	72
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	500	95	72

Os resultados obtidos no ensaio estão dispostos na tabela 14.

Tabela 14: Resultado do ensaio de deformação constante

Material	Ambiente	% H ₂ S (ppm)	PCO ₂ (bar)	PH ₂ S (bar)	T (°C)	Duração (dias)	Trincas Secundárias	Pites de Corrosão	Status	
									1° CP	2° CP
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	115.000 ppm Cl ⁻ + 1.000 ppm HCO ₃ ⁻ + 200 ppm Ac ⁻	2.000	40	0,1	30	30	Não	Sim	Falha	OK
13 Cr - 5 Ni - 2 Mo	115.000 ppm Cl ⁻ + 1.000 ppm HCO ₃ ⁻ + 200 ppm Ac ⁻	500	40	0,02	30	30	Não	Não	OK	OK

Podemos notar que o aço 13 Cr-5 Ni- 2 Mo apresentou pites de corrosão quando a concentração de H₂S aumentou de 500 para 2000 ppm e a pressão de H₂S aumentou de 0,02 para 0,1 Bar.

As figuras 17 e 18 mostram as fotos retiradas pós- ensaio do aço 13 Cr modificado.



Figura 17: Ensaio com aço 13 Cr modificado com 2.000 ppm de H₂S.

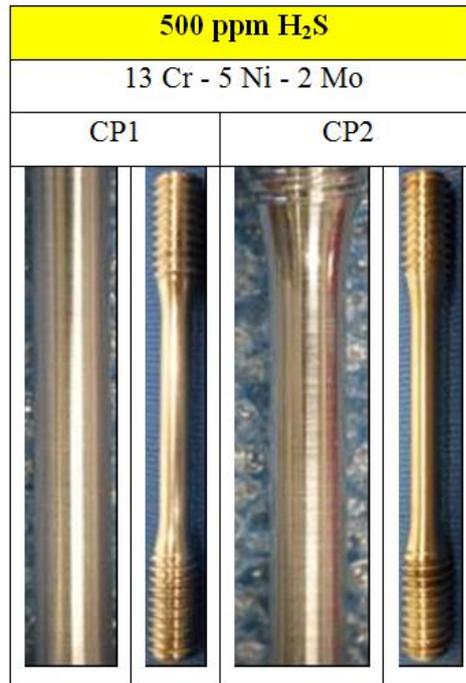


Figura 18: Ensaio com o aço 13 Cr modificado com 500 ppm de H₂S.

III.3- SOLDAGEM

- **Limites para Corrosão Sob Tensão dos Aços Inoxidáveis Martensítico Soldado em Aplicações em Meio Ácido**

Rogne e Svenning estudaram o efeito da presença de H₂S e de cloreto na susceptibilidade à corrosão sob tensão na presença de sulfeto nos aços inoxidáveis 13%Cr soldados com consumíveis similares, simulando condições de água de formação e água de condensação, estabelecendo, assim, os limites para aplicação desses materiais em meios ácidos. Foram testadas as soldas longitudinais e as soldas circunferenciais de dois aços inoxidáveis 13%Cr, com 1,5%Mo e com 2,5%Mo.

Na tabela 15, podemos visualizar a composição química dos materiais estudados.

Tabela 15: Composição química dos materiais estudados

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	N	Al	LE Circ.	LE Long.
1,5%Mo	0,008	0,31	1,0	0,024	0,003	0,25	11,66	4,55	1,42	0,011	0,001	780	775
2,5%Mo	0,006	0,29	1,87	0,021	0,001	0,48	11,65	6,5	2,33	0,009	0,007	680	685

Na soldagem longitudinal, tanto o passe de raiz quanto os passes de acabamento foram soldados com o processo TIG, o passe quente e o passe de enchimento, foram feitos com o processo feixe de elétrons. O consumível utilizado foi o Thermanit 13/06 Mo (PrEN 12072). Depois da soldagem as amostras sofreram decapagem e foram ativadas.

Na soldagem circunferencial, o passe de raiz, o passe quente, o de enchimento e de acabamento foram realizados com o processo TIG. O consumível utilizado foi o Thermanit 13/06 (PrEN 12072), sem decapagem.

Na tabela 16, encontramos a matriz dos testes de corrosão sob tensão, no dobramento em 4 pontos (4PB). As condições testadas estão na tabela 17.

Tabela 16: Matriz dos testes de corrosão sob tensão (4PB)

Eletrólito	Pressão parcial H ₂ S [MPa]	Concentração de NaCl [ppm]	
Água de condensação simulada a pH 3,5	0,01	100	
		1.000	
		10.000	
	0,005	1.000	
		0,001	1.000
			3.000
	10.000		
	0,0001	1.000	

		10.000
Água de formação simulada a pH 4,7	0,01	50.000
	0,005	200.000
	0,001	50.000
		200.000
	0,0001	50.000

Tabela 17: Condições de teste para água de formação e água de condensação

Condições de teste	Água de condensação	Água de formação
Temperatura [°C]	22	22
pH	3,5	4,7
[Cl ⁻] ppm	100 – 10.000	50.000 – 200.000
P [MPa]	0,1	0,1
Gás	H ₂ S balanceado com CO ₂	H ₂ S balanceado com CO ₂
P _{H₂S} [MPa]	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,01
NaAc ppm	400	400

Para as soldas longitudinais, o material com 2,5%Mo apresentou resistência à corrosão sob tensão maior que o material com 1,5%Mo. Os corpos-de-prova foram submetidos a um jateamento abrasivo. Constatou-se que esse jateamento melhorou consideravelmente a resistência à corrosão sob tensão.

Quando em contato com água de formação artificial, as soldas longitudinais dos aços 1,5%Mo e 2,5%Mo não apresentaram diferenças tão significativas na resistência à corrosão sob tensão, quando comparadas com água de condensação artificial.

Para as soldas circunferenciais, os aços com 2,5%Mo apresentaram resistência à corrosão sob tensão superior à dos aços com 1,5%Mo, quando submetidos à água de

condensação. Porém, quando expostos à água de formação, nenhuma diferença na resistência foi encontrada.

Para o aço com 1,5%Mo, quando submetido à água de condensação artificial, observou-se uma grande quantidade de trincas no metal de solda e na linha de fusão. Não foram observadas trincas na ZAC das soldas longitudinais. Em água de formação artificial, as trincas propagaram-se na linha de fusão/ZAC. Não foram observadas trincas na intersecção da solda circunferencial com a solda longitudinal, quando submetidas à água de formação.

Em água de condensação, as soldas circunferenciais apresentaram maior resistência à corrosão sob tensão; já em água de formação, as soldas longitudinais tiveram maior resistência.

• **Resistência à corrosão de aço inoxidável super 13%Cr soldado em Ambientes Contendo H₂S e CO₂**

UEDA e colaboradores. estudaram a aplicação dos aços inoxidáveis super 13%Cr soldados, sem a realização de tratamento térmico pós-soldagem. Eles investigaram a resistência à corrosão na presença de sulfeto a temperatura ambiente, corrosão sob tensão, corrosão localizada e corrosão galvânica em temperaturas elevadas em diferentes meios.

Foram avaliados aços com diferentes teores de molibdênio, na intenção de identificar sua influência na resistência à corrosão. A composição química desses aços está apresentada na tabela 18.

Tabela 18: Composição química dos metais de base

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
2,0%Mo OCTG (Super 13)	0,020	0,19	0,44	0,019	0,001	5,46	11,91	2,05	0,29
2,0%Mo –	0,007	0,23	0,35	0,020	0,001	6,05	12,20	2,01	0,002

Baixo carbono										
2,5%Mo – Baixo carbono	0,007	0,31	0,45	0,018	0,001	6,20	12,10	2,53	0,07	
L1	0,008	0,22	0,41	0,017	0,002	6,37	12,04	0,01	0,058	
L2	0,008	0,21	0,40	0,010	0,001	6,53	11,93	0,99	0,062	
L3	0,008	0,21	0,41	0,014	0,002	6,30	11,94	1,90	0,057	
L4	0,007	0,20	0,40	0,010	0,001	6,28	11,96	2,51	0,58	
L5	0,007	0,20	0,40	0,010	0,001	6,22	11,95	3,05	0,58	

Os aços foram temperados em água e revenidos. A soldagem foi feita com TIG, com aporte térmico de 12,5kJ/cm, sem o uso de tratamento pós-soldagem. Foram utilizados como material de adição o aço inoxidável super 13%Cr (S13T), o aço inoxidável duplex 22%Cr (DP8T) e o aço inoxidável superduplex 25%Cr (DP3WT). A composição química dos referidos materiais encontra-se na tabela 19.

Tabela 19: Composição química dos materiais de solda

Materia l	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Ti	N
S13T	0,02	0,1 9	0,4 4	0,019	0,00 1	5,4 6	11,9 1	2,0 5	-	0,2 9	0,004 3
DP8T	0,01	0,3 7	1,6 0	0,009	0,00 1	8,8 2	22,1 6	3,3 7	-	-	0,08
DP3W T	0,01 7	0,4 2	0,5 3	0,001 0	0,00 8	9,3 0	25,7 0	3,1 0	2,3 0	-	0,26

Nos testes de resistência à corrosão na presença de sulfeto (SSC) foi aplicada uma tensão equivalente ao limite de escoamento, representando a máxima tensão residual em uma junta soldada. A SSC também foi avaliada através da técnica de ciclos com baixa taxa de deformação (SSRT – *Slow Strain Rate Technique*).

No desenvolvimento de uma liga de aço inoxidável martensítico 13%Cr com boa soldabilidade, os elementos de liga, tais como cromo, molibdênio e níquel, oferecem

resistência à corrosão por sulfeto, corrosão localizada e corrosão generalizada em temperaturas elevadas, como pode ser visto na figura 19.

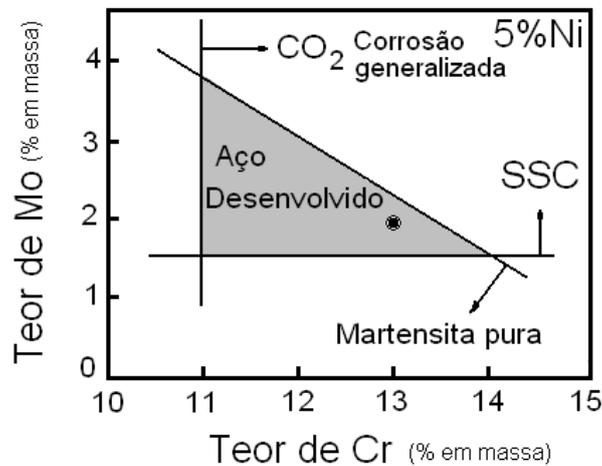


Figura 19: Composição química do aço inoxidável martensítico super 13%Cr OCTG.

Quando se utilizou o material de adição S13T na soldagem, observou-se um aumento da dureza do metal de solda e na zona afetada pelo calor (ZAC). Já nas juntas soldadas com o DP8T, o aumento da dureza da ZAC foi semelhante ao obtido com S13T, porém houve uma redução da dureza do metal de solda. Nas juntas soldadas com S13T, a fratura ocorreu no metal de base. Já nas juntas soldadas com DP8T, a fratura se deu no metal de solda. Quando utilizamos o DP3WT como metal de adição, os componentes soldados apresentaram SSC, exceto o material com baixo teor de carbono e com 2,5% Mo.

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam problemas de resistência à corrosão na presença de sulfeto em temperatura ambiente e de resistência à corrosão localizada em elevadas temperaturas. Devido ao uso de juntas soldadas do aço inoxidável super 13%Cr, utilizando como metal de adição o aço inoxidável superduplex, foi feito um estudo a respeito da corrosão galvânica dessas juntas, em ambas as temperaturas.

Para garantir a resistência em SSC, nos testes de deformação constante, a pressão parcial limite de H₂S foi de 0,001MPa em solução com 5% NaCl contendo 3MPa de CO₂ com pH de 3,17, como mostrado na figura 20.

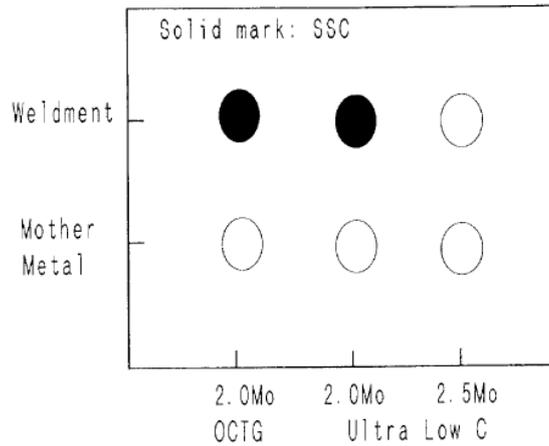


Figura 20: Resistência à corrosão de juntas soldadas com DP3WT (Superduplex) (25°C, 0,001MPa de H₂S + 3,0MPa de CO₂, 5%NaCl, 1σ_y, 336h).

Os testes realizados com ciclos de SSRT, ilustrado na figura 21, mostraram que a junta soldada apresentou resistência à SSC similar ao aço inoxidável super 13%Cr OCTG. O limite da pressão parcial de H₂S foi de 0,01MPa para pH de 3,5. As juntas soldadas não apresentaram sinais de corrosão galvânica e corrosão por fresta.

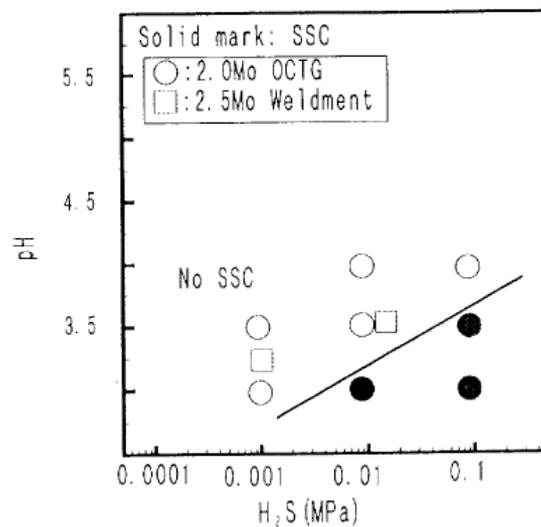


Figura 21: Efeito da pressão parcial de H₂S e do pH na susceptibilidade à corrosão na presença de sulfeto pelo método de cíclico SSRT (5%NaCl, OCTG, 654MPa).

Também foram estudadas a resistência à corrosão localizada, à corrosão sob tensão (SCC) e à corrosão galvânica em meios de CO₂ contendo 0,001MPa de H₂S a 150°C. Os resultados podem ser observados na figura 22.

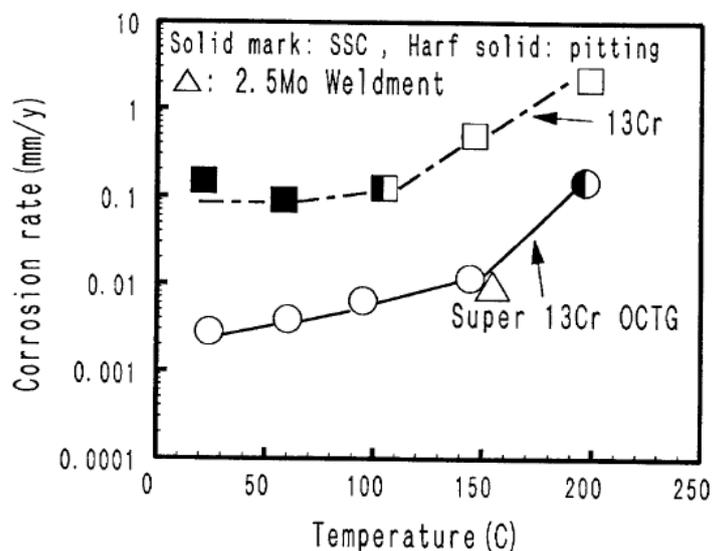


Figura 22: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, na corrosão localizada e na corrosão sob tensão do 13%Cr convencional, do aço inoxidável super 13%Cr OCTG e do aço inoxidável super 13%Cr soldável (0,001MPa de H₂S + 3MPa de CO₂, 5%NaCl, 1σy, 336h).

Observa-se que o aço inoxidável super 13%Cr soldável apresentou taxa de corrosão similar à do aço inoxidável super 13%Cr OCTG. A corrosão galvânica não foi observada na junta soldada pelo processo TIG, utilizando como material de adição o aço inoxidável superduplex. Os corpos-de-prova com fresta entre o metal de base e o metal de solda não apresentaram corrosão por fresta.

Em testes realizados à temperatura ambiente, em meio de CO₂ com 0,0003MPa de H₂S, as taxas de corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos diminuíram de acordo com o aumento do teor de Mo e a SSC não foi observada nos aços com teor de Mo superior a 2%. Já em temperaturas elevadas (150°), em meio de CO₂ com 0,001MPa de H₂S, o aumento do teor de Mo proporcionou uma melhora na resistência à corrosão da liga, além de reduzir a susceptibilidade à corrosão localizada. Assim, foi possível concluir que o aumento do teor de Mo proporciona ao aço boa resistência à corrosão

generalizada, à corrosão localizada e à SSC. Uma possível explicação para isso é que o Mo acelera a estabilização do filme de óxido de cromo.

- **Consumíveis de Soldagem para Aços Inoxidáveis Supermartensíticos**

Gough e colaboradores estudaram dois tipos de consumíveis para soldagem dos aços inoxidáveis supermartensíticos (S13%Cr): duplex/superduplex e consumíveis similares. As principais razões para escolha dos aços inoxidáveis duplex e superduplex como metal de adição são as seguintes:

- Os consumíveis já estão bem estabelecidos, disponíveis para a maioria dos processos de soldagem, com registros de sucesso em aplicações de projetos *offshore*;
- A presença da desejável resistência mecânica, para evitar concentração de tensões perto da linha de fusão, que poderia interferir na resistência à CST;
- A tenacidade do metal de solda formado pelo Zeron 100X (consumível de superduplex registrado pela *Weir Materials & Foundries Ltd.*) é superior à especificada para aplicações *offshore*.

A tabela 20 mostra os resultados de testes realizados com juntas de aço inoxidável S13%Cr soldadas com o processo TIG e empregando o aço inoxidável superduplex como consumível.

Tabela 20: Testes realizados em juntas de S13%Cr soldadas com o processo TIG e o consumível de aço inoxidável superduplex

Tubo com 273 mm de diâmetro externo e 15,6 mm de espessura de parede			
TIG - raiz e 2 ^o passe → Zeron 100X, $\phi = 2,4\text{mm}$			
TIG - enchimento e acabamento → Zeron 100X, $\phi = 3,2\text{ mm}$			
Sem tratamento térmico	20°C**		140°C**
	Transversal	Longitudinal	Longitudinal
Pós-soldagem			

0,2% LE*	-	755 MPa	621 MPa
Limite de resistência	889, 960 MPa***	876 MPa	769 MPa
Alongamento	-	30%	32%
Redução de área	-	70%	70%
Charpy a -30°C (na linha de centro da solda)	> 185J		
Dureza, HV10	Metal de base	ZAC	Metal de solda
	285	300	320

*LE = limite de escoamento, ** Temperatura para realização dos ensaios mecânicos,
*** Ocorrência de falha no metal de base.

Os resultados de testes realizados em juntas de S13%Cr com aço inoxidável superduplex como consumível, através dos processos SAW e PGMAW, encontram-se nas tabelas 21 e 22 respectivamente.

Tabela 21: Testes realizados em juntas de S13%Cr soldadas com processo SAW e o consumível de aço inoxidável superduplex

Tubo com 273 mm de diâmetro externo e 15,6 mm de espessura de parede			
TIG - raiz e 2 ^o passe → Zeron 100X, $\phi = 2,4\text{mm}$			
SAW - enchimento e acabamento → Zeron 100X, $\phi = 1,6\text{ mm} + \text{fluxo SSB}$			
Sem tratamento térmico pós-soldagem	Longitudinal a solda		
	20°C**	140°C**	
0,2% LE*	702MPa	606 MPa	
Limite de resistência	881 MPa	769 MPa	
Alongamento	21%	26%	
Charpy a -30°C			
Linha de centro da solda	70J		
Linha de fusão	>120J		
Linha de fusão + 2mm	>200J		
Dureza HV10	Metal de base	ZAC	Metal de solda
	285	315	300

*LE = limite de escoamento, ** Temperatura de realização dos ensaios mecânicos.

Tabela 22: Testes realizados em juntas de S13%Cr soldadas com o processo PGMAW e o consumível de aço inoxidável superduplex + duplex

Tubo com 273 mm de diâmetro externo e 12 mm de espessura de parede

PGMAW – raiz, 22 Cr → $\phi = 0,8$ mm + Ar – 15% CO₂

PGMAW – enchimento e acabamento, 25 Cr → $\phi = 1,0$ mm + Ar – 30%He – 1%CO₂

TTPS* (650°C, durante 5 minutos)

Testes à temperatura ambiente	Transversal		Longitudinal	
	0,2% LE*	-		720 MPa
Limite de resistência	806, 825 MPa		875 MPa	
Alongamento	-		30%	
Redução de área	-		71%	
Charpy a -30°C	MS	LF	LF + 2mm	LF + 5mm
	151 J	207J	241J	259J
Dureza HV10	Raiz da solda	ZAC da raiz	Acabamento da solda	ZAC do acabamento
	274	317	289	319

*TTPS=tratamento térmico pós-soldagem, LE=limite de escoamento.

Para as ligas de aço inoxidável S13%Cr contendo baixos teores de carbono, nitrogênio e oxigênio, o tratamento térmico pós-soldagem pode ser considerado dispensável. Porém, deve ser analisado o meio em que o material se encontra. Em ambientes contendo elevados teores de H₂S e/ou com susceptibilidade à corrosão sob tensão, por exemplo, é interessante, e eficiente, a realização de um tratamento térmico de 650°C durante 5 minutos.

Apesar de existirem muitos trabalhos relatando testes realizados com consumíveis similares, ou com composição próxima à do S13%Cr, não é comum o uso deste metal de adição em aplicações reais. O principal motivo do interesse em desenvolver este tipo de consumível (similar) é a necessidade de aumentar a resistência mecânica. Ao mesmo tempo, é essencial alcançar o valor mínimo necessário para tenacidade e máximo exigido para dureza.

A resistência desejada para o consumível similar é facilmente alcançada; o maior problema é garantir a tenacidade ao impacto em temperaturas que podem atingir valores de -50°C.

Em comparação com os consumíveis de aço inoxidável duplex e superduplex, o consumível similar ainda encontra-se em um estágio muito recente de desenvolvimento. Apesar de aparentar ser uma proposta promissora, ainda há muitos conceitos que devem ser apurados, tais como: a otimização da composição química, o melhor entendimento do tratamento térmico pós-soldagem e a identificação de uma mistura de gás de proteção para soldagem que garanta a melhor combinação entre operabilidade e tenacidade adequada.

- Efeito das Técnicas de Soldagem na Morfologia e na Dureza da Solda nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos 13%Cr

Reuter e colaboradores (2004) estudaram a morfologia, as fases e a distribuição de dureza em juntas de dois tipos de aços inoxidáveis supermartensíticos soldadas com diferentes procedimentos.

A composição química dos aços estudados está apresentada na tabela 23.

Tabela 23: Composição química (teor em peso) dos aços utilizados

Nº	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
1	0,015	0,177	1,76	0,027	0,0014	11,46	4,666	1,379	0,487
2	0,015	0,177	1,76	0,027	0,0014	11,46	4,666	1,379	0,487

3	0,008	0,31	1,0	0,024	0,003	11,66	4,55	1,42	0,25
4	0,015	0,29	1,11	0,025	0,001	12,35	4,48	1,41	—
5	0,006	0,294	1,87	0,021	0,0009	11,65	6,498	2,33	0,475
6	0,006	0,294	1,87	0,021	0,0009	11,65	6,498	2,33	0,475
Material de adição	0,010	0,5	0,59	0,014	0,002	11,97	6,41	2,73	—

Os processos de soldagem e os tratamentos térmicos pós-soldagem utilizados estão apresentados na tabela 24.

Tabela 24: Relação dos processos de soldagem e dos tratamentos térmicos pós-soldagem

Nº	Dimensões do tubo	Técnica de soldagem utilizada	Tratamento térmico pós-soldagem (TTPS)
1	219,1 dia. x 6,4 mm	Combinação Plasma/TIG com metal de adição	Revenimento por tempo curto 635–655°C / Resfriado ao ar
2	219,1 dia. x 6,4 mm	Combinação Plasma/TIG com metal de adição	Como soldado
3	323,9 dia. x 20 mm	Combinação FE + TIG	Revenimento em forno 630°C/30min. – Resfriado ao ar
4	457 dia. x 10,3 mm	Combinação Plasma/TIG	Revenimento em forno 630°C/20min. – Resfriado ao ar
5	323,9 dia. x 12 mm	FE sem metal de adição	Revenimento em forno 630°C/20min. – Resfriado ao ar

6	323,9 dia. x 12 mm	FE com metal de adição	Revenimento em forno 630°C/20min. – Resfriado ao ar
---	--------------------	------------------------	--

Foram feitos tratamentos térmicos em dois aços: um com nível médio de elementos de liga (4%Ni e 1,3%Mo) e outro com nível alto (6,5%Ni e 2,3%Mo). Cada tratamento térmico consistiu em austenitização a 980°C por 30min., seguido de resfriamento (ou ao ar, ou em água ou no forno). Em seguida, o material foi reaquescido a 630 ou 640°C. A tabela 25 mostra os tratamentos térmicos realizados.

Tabela 25: Condições de tratamento térmico utilizados

	Designação	Tratamento térmico posterior
T1	Nível Médio 1A, Nível Alto 1A	—
	Nível Médio 2A, Nível Alto 2A	630°C/20min. – Resfriado em ar estagnado
	Nível Médio 3A, Nível Alto 3A	640°C/3min. – Resfriado em ar estagnado
T2	Nível Médio 1W, Nível Alto 1W	—
	Nível Médio 2W, Nível Alto 2W	630°C/20min. – Resfriado em ar estagnado
	Nível Médio 3W, Nível Alto 3W	640°C/20min. – Resfriado em ar estagnado
T3	Nível Médio 4F, Nível Alto 4F	—

Têmpera 1 (T1): 980°C/30min. – Resfriado com corrente de ar

Têmpera 2 (T2): 980°C/30min. – Resfriado em água

Têmpera 3 (T3): 980°C/30min. – Resfriado em forno

Os corpos-de-prova com nível médio e nível alto de elementos de liga temperados em água apresentaram microestrutura com quase nenhum precipitado e com fraco delineamento do contorno de grão. Nos corpos-de-prova temperados ao ar,

observou-se uma microestrutura similar, porém com alguns precipitados nos contornos de grão.

Com base na figura 23, foi estimada a faixa de temperatura inicial e final para a transformação martensítica.

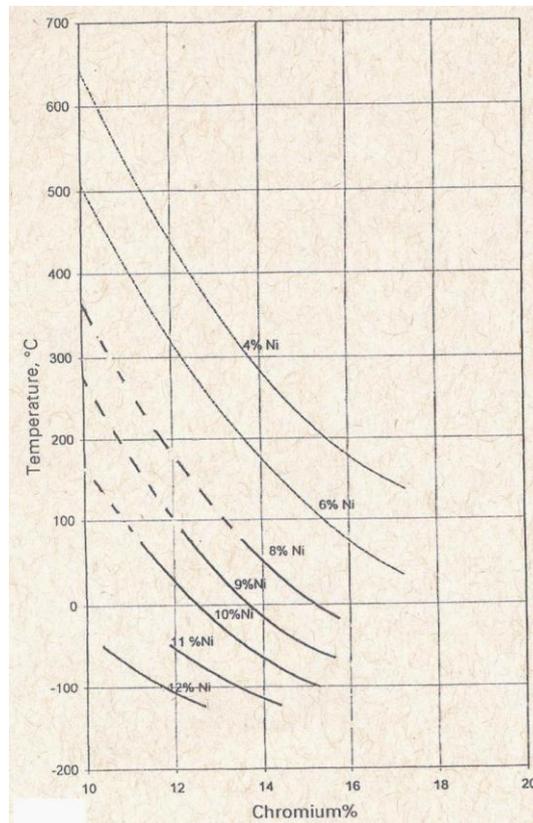


Figura 23: Influência do teor de níquel e cromo na temperatura de transformação da martensita.

A temperatura final estimada para transformação martensítica foi de 380°C para os aços com nível médio e 260°C para os aços com nível alto de elementos de liga, sendo a temperatura inicial de 100°C, igual para ambos. Verificou-se que em todos os corpos-de-prova não havia a presença de austenita.

Os corpos-de-prova resfriados no forno apresentaram grãos equiaxiais com fase simples de ferrita, já que neste resfriamento o tempo é suficiente para atingir o equilíbrio. Já os corpos-de-prova que sofreram tratamento térmico de aquecimento a 630 ou 640°C por 3 ou 20min, apresentaram duas fases: austenita ou martensita e ferrita alfa. O diagrama de equilíbrio das ligas ferro-cromo-níquel com baixíssimo teor de

carbono e teor de molibdênio entre 1,3 e 2,3% indica que a 600°C se forma uma mistura de alfa e gama para ambas as ligas e o resfriamento proporciona a formação de austenita na liga em mistura com as outras fases.

As medidas de dureza dos aços tratados termicamente indicaram que quando o teor de elementos de liga era médio, a dureza foi a mesma, independente da forma do resfriamento (água, ar ou forno). O reaquecimento a 630/640°C reduziu a dureza em 16%. Isso indica que a martensita e a ferrita apresentam dureza similar e que a dureza reduzida se deve à presença da austenita ou de uma mistura de ferrita com austenita.

Já para os aços de alto grau, a dureza foi entre 301 e 318 HV, e os corpos com resfriamento em forno foi de 307HV, ou seja, os valores apresentados foram menores que os obtidos nos aços de nível médio. O reaquecimento resultou ora em uma dureza equivalente ou com redução de 3%.

Na tabela 26, temos a relação dos valores obtidos da medição da dureza nas juntas soldadas, com espaçamento de 1 mm.

Tabela 26: Dureza (HV) nas juntas soldadas

Nº	Processo de Soldagem	TTPS	Material (nível)	Metal de Base (HV)	Zona de fusão (HV)	ZAC (HV)
1	Plasma/TIG	Sim	Médio	283	310	330
2	Plasma/TIG	Não	Médio	—	280	290
3	FE	Sim	Médio	304	350	310
4	Plasma/TIG	Sim	Médio	290	350	Baixo
5	FE sem MA	Sim	Alto	—	360	320-330
6	FE com MA	Sim	Alto	308	350	310

Analisando os corpos-de-prova 1 e 2, vemos que os corpos-de-prova que sofreram TTPS tiveram a dureza aumentada na linha de fusão (10%) e na ZAC (13%), com uma distribuição mais uniforme.

O uso de metal de adição pode afetar os valores de dureza, como podemos perceber nos corpos-de-prova 5 e 6, pois os corpos-de-prova soldados sem material de adição, apresentaram níveis de dureza na zona de fusão e na ZAC maiores do que os que utilizaram metal de adição.

Após diversas discussões sobre a microestrutura da ZAC, da zona fundida, sobre o uso do processo de raios-X e do mecanismo de formação e endurecimento da martensita, o autor concluiu também que o processo de feixe de elétrons (FE) apresentou maior penetração quando comparado com os processos plasma e TIG.

- Resistência à Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfeto dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Soldável

Coudreuse e colaboradores estudaram a resistência à corrosão de juntas soldadas de dois aços inoxidáveis supermartensíticos (12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo e 12%Cr-6,5%Ni-2,5%Mo) na presença de sulfeto, simulando as condições de aplicação em campo.

A tabela 27 apresenta a composição química (teor em peso) dos aços. A soldagem dos passes de raiz (passes de alta diluição) foi feita com o processo plasma; os passes de enchimento, com arco submerso, de modo a simular a soldagem longitudinal dos tubos com costura. Os passes de raiz, por terem elevada diluição, tinham uma microestrutura complexa, constituída de austenita, ferrita e martensita, com elevada dureza.

Tabela 27: Composição química (teor em peso) dos aços inoxidáveis supermartensíticos

Aço	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo	0,017	0,001	0,024	0,199	1,77	11,74	4,87	1,39	0,506	0,011
12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo	0,018	0,003	0,024	0,093	1,72	12,55	6,49	2,32	0,489	0,011

Foram realizados ensaios de carga constante e dobramento em quatro pontos. No caso do aço 12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo, os corpos-de-prova de dobramento em quatro pontos foram retirados do lado interno das soldas, representando o lado interno de uma tubulação (raiz). Já no caso do aço 12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo, não foi possível a retirada de corpos-de-prova da superfície interna devido às grandes deformações de soldagem.

Os meios onde foram feitos os ensaios de carga constante e de dobramento em quatro pontos foram simulações de água de formação e de água de condensação. A composição destes meios, que representa as condições de campo, está apresentada na tabela 28.

Tabela 28: Composição dos meios (água de formação e água de condensação) em que foram feitos os ensaios de carga constante e de dobramento em quatro pontos.

Elemento	Água de condensação	Água de formação
Cl ⁻ (ppm)	600	100.000
pCO ₂ (bar)	20	20
pH ₂ S (mbar)	4 ou 40	4 ou 40
pH	3,5 – 3,7	4,5 – 5,0

As cargas aplicadas nos ensaios de dobramento em quatro pontos e de carga constante foram, respectivamente, de 100% e 90% do limite de escoamento (LE). O LE utilizado foi o menor valor medido para os dois aços (705MPa para o aço 12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo e 645MPa para o 12%Cr-6,5%Ni-2,5%Mo). A tabela 29 mostra a matriz dos ensaios realizados.

Tabela 29: Matriz de ensaios realizados

Aço	Carga	Água de Condensação	Água de Formação	
		20°C	20°C	90°C

12%Cr-4,5%Ni- 1,5%Mo	Carga Constante (90%LE)	4mbar H ₂ S (x3)	4mbar H ₂ S (x3)	4mbar H ₂ S (x3)
	4pts. (100%LE)	4mbar H ₂ S (x3)	4mbar H ₂ S (x3)	4mbar H ₂ S (x3)
12%Cr-6,5%Ni- 2,5%Mo	Carga Constante (90%LE)	40mbar H ₂ S (x2)	4mbar H ₂ S (x2)	
		4mbar H ₂ S (x3)		
	4pts. (100%LE)	40mbar H ₂ S (x2)		

O aço 12%Cr-4,5%Ni-1,5%Mo não falhou ou trincou quando ensaiado em água de condensação a 20°C e em água e formação a 90°C com 4mbar H₂S; nos ensaios com água de formação a 20°C, entretanto, os 3 corpos-de-prova trincaram ou falharam durante as 720 horas de ensaio. No caso dos ensaios de dobramento em quatro pontos não foram observadas trincas ou falhas. As trincas iniciaram na raiz da solda e se propagaram ao longo da linha de fusão. Tais trincas podem ser associadas à elevada dureza no local e às deformações plásticas localizadas. Não foram observados pites.

O aço 12%Cr-6,5%Ni-2,5%Mo não trincou ou falhou quando ensaiado com 4mbar de H₂S; nos ensaios feitos com 40mbar de H₂S, contudo, ocorreram trinca ou falhas só quando o meio era água de formação, tanto para o ensaio de carga constante quanto para o de dobramento em quatro pontos. As trincas iniciaram na zona afetada pelo calor (ZAC), com dureza em torno de 360HV, e se propagaram ao longo da linha de fusão. Tal presença está associada à dureza do local com o elevado nível de tensões. A formação de pites está associada à formação de trincas. Os resultados destes ensaios estão apresentados na tabela 30.

Tabela 30: Resultados dos testes realizados

Aço	Carga	pH ₂ S (mbar)	Água de Condensação	Água de Formação	
			20°C	20°C	90°C
12%Cr-4,5%Ni- 1,5%Mo	Carga Constante	4	SF (x3)	F-F-C	SF (x3)
	4pts.	4	SF (x3)	SF (x3)	SF (x3)
12%Cr-6,5%Ni- 2,5%Mo	Carga Constante	4	SF (x2)	SF (x2)	
		40	F-F		
	4pts.	40	C-C		

SF: Sem falha ou trinca no corpo-de-prova depois de 720h;

F: Falha do corpo-de-prova;

C: Trinca no corpo-de-prova sem falha.

A corrosão na presença de sulfeto dos aços inoxidáveis supermartensíticos se deve à fragilização por hidrogênio. Assim, se a taxa de corrosão aumenta, então a atividade do hidrogênio pode ser suficiente para promover o trincamento. O meio de ensaio mais severo foi a água de formação a 20°C. Tal meio é caracterizado pelo elevado nível de cloreto e um elevado pH. A água de condensação, por outro lado, é caracterizada por ter baixo pH e um valor muito baixo de cloreto. Para um pH reduzido, espera-se uma condição mais severa para a corrosão sob tensão na presença de sulfeto. A formação de filme passivo na superfície do aço é muito importante para que ocorra ou não corrosão. A presença de cloretos, aliado à existência de tensões, influencia a estabilidade desse filme, e a corrosão pode ocorrer com a produção de hidrogênio.

- **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos**

Ogawa et. al. estudaram a soldabilidade e as propriedades de juntas soldadas dos aços inoxidáveis supermartensíticos para aplicações em tubulações em meio corrosivo.

Zona afetada pelo calor

Foram avaliadas as propriedades da zona afetada pelo calor (ZAC) do aço inoxidável supermartensítico. O material estudado foi um tubo com 550MPa (80kpsi) de limite de resistência, 253mm de diâmetro e 12,3mm espessura da parede de. A tabela 31 apresenta a composição química (teor em peso) do tubo.

Tabela 31: Composição química (teor em peso) do material estudado

Aço inoxidável	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti
13%Cr-S	0,008	0,15	0,43	12,02	6,47	2,47	0,099

Os corpos-de-prova foram submetidos a ciclos térmicos de soldagem com picos de temperatura entre 600 e 1400°C e velocidades de resfriamento entre 3 e 30°C/s. Após a simulação, a dureza Vickers não variou significativamente com o pico de temperatura do ciclo térmico de soldagem simulado: a maior foi de 300HV (obtida com pico de temperatura de 1000°C e 1200°C) e a menor de 250HV. Todas as ZACs simuladas apresentaram martensita, sendo que para baixas taxas de resfriamento (tal como 3°C/s), o tamanho das ripas de martensita foi proporcional ao pico de temperatura. Em todas as condições testadas, o titânio presente no metal de base estabiliza os átomos de carbono (TiC), diminuindo o endurecimento provocado pelos ciclos térmicos de soldagem.

Valores de impacto acima de 200kJ/cm a -30°C foram obtidos em todos os ciclos térmicos de soldagem com pico de temperatura de 600 a 1400°C e com taxa de resfriamento de 10 e 30°C/s. Entretanto, a tenacidade ao impacto foi pior na simulação com pico de aquecimento até 1400°C e com baixa taxa de resfriamento (de 3°C/s). Tal redução de tenacidade pode ter sido causada pelo aumento da largura das ripas de martensita.

Elaboração dos procedimentos de soldagem

O metal de adição foi desenvolvido visando a obtenção de boas propriedades mecânicas e de corrosão, com baixa dureza na ZAC, mesmo sem fazer tratamento térmico pós-soldagem (TTPS), oferecendo boa resistência à corrosão sob tensão na presença de sulfeto. O metal de adição utilizado tem estrutura duplex (ferrita +

austenita), porém os aços inoxidáveis duplex 22Cr têm propriedades inferiores às do metal de base, podendo ocorrer corrosão sob tensão devido às tensões elevadas distribuídas na ZAC. Assim, utilizam-se os aços superduplex, que são mais resistentes.

O processo de soldagem TIG é considerado o de maior confiabilidade para a soldagem de aços inoxidáveis, embora seja pouco eficiente, devido à sua baixa taxa de deposição. Na intenção de melhorar a eficiência, o processo MIG pode ser aplicado. Porém, a tendência de aparecerem novos defeitos (como poros com o uso de metal de adição com teor elevado de nitrogênio) é maior que a do processo TIG. Para prevenir a ocorrência de defeitos de soldagem na soldagem com o processo MIG, o controle do gás de proteção é muito importante, já que a formação de poros com o uso de metal de adição de aço inoxidável superduplex com elevado teor de nitrogênio pode ser evitada empregando gás de proteção com 20% de nitrogênio e argônio.

As soldagens foram feitas variando-se diversos parâmetros, sendo que o aporte térmico se situou entre 1,1 e 2,2kJ/mm e a temperatura interpasse entre 50 e 400°C. O chanfro empregado nas juntas soldadas foi em “U”. O TTPS a 650°C por 5 minutos foi realizado em apenas uma das ligas. As juntas soldadas foram avaliadas em termos de propriedades mecânicas, como tração, dobramento, impacto charpy e dureza, e de resistência à corrosão sob tensão na presença de sulfeto (SSC). Os testes mecânicos foram realizados de acordo com a ASME IX. Os testes de SSC foram realizados em corpos-de-prova entalhados na linha de fusão dobrados em quatro pontos. A tabela 32 mostra o meio no qual o aço 13%Cr-S foi ensaiado.

Tabela 32: Meio utilizado no ensaio do aço 13%Cr-S

Material	Temperatura	P _{H2S}	P _{CO2}	NaCl	Tensão	Tempo
Aço 13%Cr-S	25°C	0,001MPa	0,3MPa	5%	100%LE*	336 horas

* LE = Limite de escoamento.

O passe de raiz das juntas soldadas com o processo MIG foi realizado com o processo TIG. Após a soldagem do passe de raiz com TIG, as juntas (cujo chanfro era em “V”) foram soldadas com quatro camadas com o processo MIG com 140A de corrente, 27V de tensão de arco elétrico e 140mm/min de velocidade de soldagem. Para

evitar a formação de poros, empregou-se 20%N e 80%Ar como gás de proteção. As juntas foram avaliadas sem TTPS. Os resultados dos ensaios de tração e de dobramento estão na tabela 33.

Tabela 33: Propriedades das juntas soldadas de aço 13%Cr-S

Condições de soldagem				Propriedades de tração	Dobramento
Processo	Aporte térmico (kJ/mm)	Temperatura interpasse (°C)	TTPS	Resistência à tração (MPa)	Razão: 2xT
TIG	1,1	<50	—	871 – 874	Sem defeito
	1,6	<50	—	874 – 873	Sem defeito
	2,2	<50	—	873 – 872	Sem defeito
	1,6	150–200	—	884 – 883	Sem defeito
	1,6	400	—	881 – 884	Sem defeito
	1,6	<50	650°C/5min	868 – 862	Sem defeito
MIG	1,6	<50	—	871 – 876	Sem defeito

Constatou-se que a fratura ocorreu no metal de base, com elevada resistência à tração, e que nenhuma das juntas apresentou defeitos nos ensaios de dobramento. A tenacidade à fratura no metal de solda e na linha de fusão são suficientemente altas em todas as condições testadas. Todos os valores de impacto Charpy foram maiores que 150kJ/cm², sendo maior que os 130kJ/cm² obtidos nos corpos-de-prova tratados termicamente após a soldagem. Os resultados dos testes de tração e de dobramento realizados em juntas soldadas de aço 13%Cr-M estão apresentados na tabela 34.

Tabela 34: Propriedades de juntas soldadas de aço 13%Cr-M

Condições de soldagem				Propriedades de tração	Dobramento	Charpy -30°C [J/cm ²]*	
Processo	Aporte térmico (kJ/mm)	Temperatura interpasse (°C)	TTPS	Resistência à tração (MPa)	Razão: 2xT	MS	LF
TIG	1,6	<50	—	841	Sem defeito	~272	~248
MIG	1,8	<50	—	803 – 810	Sem defeito	~283	~301

* Valor médio obtido em triplicata

MS: Metal de Solda

LF: Linha de Fusão

Os resultados dos ensaios de corrosão sob tensão na presença de sulfeto do aço 13%Cr-S estão apresentados na tabela 35. A partir dos ensaios realizados, verificou-se que o aço 13%Cr-S soldado tem propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superior em todas as condições testadas.

Tabela 35: Resistência à corrosão sob tensão na presença de sulfeto das juntas soldadas do aço 13%Cr-S

Condições de soldagem				Resistência à corrosão sob tensão na presença de sulfeto	
Processo	Aporte térmico [kJ/mm]	Temperatura interpasse [°C]	TTPS	Dobramento em quatro pontos	
TIG	1,6	<50	—	Sem SSC	Sem SSC
	1,6	<50	650°C/5min	Sem SSC	Sem SSC
MIG	1,6	<50	—	Sem SSC	Sem SSC

A influência do ciclo térmico de soldagem na microestrutura e na dureza da ZAC é de fundamental importância para proporcionar boa tenacidade à fratura, assim como resistência à corrosão sob tensão na presença de sulfeto. Como mencionado anteriormente, a tenacidade à fratura do aço 13%Cr-S diminui com taxa de resfriamento, que depende das condições de soldagem, tais como aporte térmico e temperatura interpasse.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O aço 13Cr-5Ni-2Mo apresentou melhor resistência à corrosão do que o aço 13 Cr em todas as condições estudadas por Moreira e colaboradores, tanto por dados eletroquímicos quanto por dados de perda de massa;
- Os aços inoxidáveis 13%Cr modificados são mais difíceis de serem protegidos contra corrosão localizada do que o aço 13%Cr regular para os inibidores testados por Ke e Boles;
- Pode-se concluir a partir dos ensaios realizados por Huizinga e Liek que, apesar dos aços 13 Cr baixo carbono apresentarem excelente resistência à corrosão em ambientes contendo CO₂, quando submetidos a ambientes contendo H₂S, obtiveram altas taxas de corrosão, perda de passivação com o tempo e fratura por CST, mesmo em baixas concentrações;
- Nos ensaios realizados por Rogne e Svenning pôde ser visto que, em água de condensação, as soldas circunferenciais apresentaram maior resistência à corrosão sob tensão; já em água de formação, as soldas longitudinais tiveram maior resistência;
- Ueda e colaboradores puderam concluir que através de seus testes que os aços inoxidáveis martensíticos apresentam problemas de resistência à corrosão na presença de sulfeto em temperatura ambiente e de resistência à corrosão localizada em elevadas temperaturas;
- A partir dos resultados de Ueda e colaboradores, podemos verificar que o aumento do teor de Mo proporcionou uma melhora na resistência à corrosão do aço inoxidável supermartensítico, além de reduzir a susceptibilidade à corrosão localizada. Assim, é possível concluir que o aumento do teor de Mo proporciona ao aço boa resistência à corrosão generalizada, à corrosão localizada e à SSC. Uma possível explicação para isso é que o Mo acelera a estabilização do filme de óxido de cromo;
- Gough e colaboradores, avaliando os consumíveis de soldagem para aços inoxidáveis supermartensíticos concluíram que para as ligas de aço inoxidável

S13 contendo baixos teores de carbono, nitrogênio e oxigênio, o tratamento térmico pós-soldagem pode ser considerado dispensável. Porém, deve ser analisado o meio em que o material se encontra;

- Em todas as condições testadas por Coudrese e colaboradores, o titânio presente no metal de base estabiliza os átomos de carbono (TiC), diminuindo o endurecimento provocado pelos ciclos térmicos de soldagem;
- A partir dos ensaios realizados por Coudrese e colaboradores, verificou-se que o aço S13 soldado tem propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superior em todas as condições testadas.

V. TRABALHOS FUTUROS

Nos ensaios realizados para avaliação de inibidores para os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, foram utilizados inibidores projetados apenas para os aços inoxidáveis martensíticos. Certas vezes na indústria, é deixado de lado o fato que uma pequena alteração na composição química do aço acarreta uma mudança brusca do seu comportamento à corrosão. Conseqüentemente, os resultados mostraram que, para os inibidores testados, os aços inoxidáveis martensíticos apresentaram melhor proteção à corrosão do que os supermartensíticos.

Logo, o desenvolvimento de um novo inibidor visando a aplicação em aços inoxidáveis supermartensíticos é necessário para que a desejada proteção destes tipos de aço seja alcançada.

VI. BIBLIOGRAFIA

(<http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/Acos%20inoxidaveis.pdf>), último acesso 06/08/09.

B. HOERNER, D. DELAFOSSE, J. STOLARZ, J. PEULTIER “ Stress corrosion cracking of a welded supermartensítico stainless steel: effect of PWHT” paper 479, Corrosion 2004, NACE 2004.

- BAKER JR., M. (2005) Stress Corrosion Cracking Study.
- BEAVERS, J.A.; DURR, C.L., DELANTY, B.S., OWEN, D.M., SUTHERBY, R.L. (2001) Near-Neutral pH SCC: Crack Propagation in Susceptible Soil Environments, **Nace International Corrosion /2001**, Paper No. 01217.
- Behaviour of Archival and Modern Pipeline Steels in a High pH Environment, **Nace International Corrosion/2001**, Paper No. 01211.
- DALY, J.J. (1998) Problems related to stress corrosion cracking reduced by controlled shot peening, **Industrial Heating**, p. 65.
- DANIELSON, M.J.; JONES, R.H. (2001) Effect of Microstructure and Microchemistry on the SCC
- FESSLER, R.R., T. GROENEVELD, ELSEA, A. (1973) Stress-Corrosion and Hydrogen-Stress Cracking in Buried Pipelines, **International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Nace 1977**.
- G. CUMINO, A. POLI, T. ONO, K. YAMAKAZI, L. SCOPPIO. "Supermartensitic 13%Cr Large Diameter Seamless Pipes: Corrosion Resistance of the Girth Weld", paper 95, Corrosion 2001, NACE, 2001.
- H. AMAYA, K. KONDO, A. TANIYAMA, M. SAGARA, K. OGAWA "Stress corrosion cracking sensitivity of super martensitic stainless steel in high chloride concentration environment", paper 124, Corrosion 2007, NACE 2007.
- HOHL, G., KNAUF, G. (1999) Field Hydrotesting and its Significance to Modern Pipelines. **Proceedings EPRG/PRCI 12th**, Biennial Joint Technical meeting on Pipeline Research, Paper 32.
- J. E. RAMIREZ. "Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels", **Welding Research**, May 2007, Vol. 86, Pág: 125-134.
- J. ENERHAUG, P. E. KVAALE, M. BJORDAL, J. M. DRUGLI and T. ROGNE. "Qualification of Welded Super 13%Cr Martensitic Stainless Steels for the Asgard Field", paper 587, Corrosion/99, NACE, 1999.

K. OGAWA, H. HIRATA, K. KONDO, H. AMAYA, M. UEDA, H. TAKABE, Y. MIYAZAKI and Y. KOMIZO, Proc. Conf. on “Supermartensitic Stainless Steel 99”, Belgian Welding Institute, S99-25, 214 – 221.

L. COUDREUSE, M. VERNEAU and J. J. DUFRANE, Proc. Conf. on “Supermartensitic Stainless Steel 99” Belgian Welding Institute, S99-35, 299–306.

M. Ueda, H. Amaya, K. Kondo, K. Ogawa e T. Mori; Corrosion 1996 – NACE – Paper 58.

Mingjie Ke, Joel Boles, 2004 – SPE – Paper 87561 MS.

Modenesi, P.J. (2004) Soldabilidade dos Aços Transformáveis, UFMG.

Modenesi, P.J, Marques, P.V., Santos, D.B. (2006) Introdução à Metalurgia da Soldagem, UFMG.

NACE MR0175/ISO 15156-1 (2001) Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production, **NACE International**.

NEB – National Energy Board – Canadá. (1996) Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil and Gas Pipelines, Report of the Inquiry, MH-2-95.

P.C. Gough, J.C.M. Farrar e Z. Zhang, Proc. Conf. on “Supermartensitic Stainless Steel 99”, Belgian Welding Institute, S99-19, 160 – 171.

R.M. Moreira, C.V. Franco, C.J.B. Joia, S. Giordana, O.R. Mattos (2003) The Effects of Temperature and Hydrodynamics on the CO₂ Corrosion of 13 Cr and 13 Cr-5 Ni- 2 Mo Stainless Steels in the Presence of Free Acetic Acid.

SUTHERBY, R.L., UREDNICEK, M. (1989) “1987-88 SCC Review Program Final Engineering Report”, No. 19185, Nova.

Sytze Huizinga and Willem E. Liek, Limitations for the Application on the 13 Cr Steel in Oil and Gas Production Environments.

T. Rogne e M. Svenning Corrosion 2004 – NACE – Paper 04108.

TIMMINS, P. F. (1997) Solutions to Hydrogen Attack in Steels, **ASM International**.

V. NEUBERT, J. REUTER, N. EL-MAHALAWY, H. HOFFMEISTER and R. HOFFMANN, *Materials Science and Technology*, December 2004, Vol. 20, 1551–1562.

WENK, R.L (1974) Field Investigation of Stress Corrosion Cracking, **Proceedings of the Fifth Symposium on Line Pipe Research**, PRCI. L30174.

ZHAO, M.-C.; TANG, B.; SHANG, Y.Y.; YANG, K. (2003) Role of Microstructure on Sulfide Stress Cracking of Oil and Gas Pipeline Steels, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A.