

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS 13Cr,
15Cr E 17Cr EM MEIOS CONTENDO ALTO TEOR DE ÍONS CLORETO E
PRESENÇA DE CO₂

Érica Vidaurre Senatore

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2014

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS 13Cr,
15Cr E 17Cr EM MEIOS CONTENDO ALTO TEOR DE ÍONS CLORETO E
PRESENÇA DE CO₂

Érica Vidaurre Senatore

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Dr. Eduardo Alencar de Souza, D. Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Senatore, Érica Vidaurre

Avaliação da Corrosão Localizada em Aços Inoxidáveis 13Cr, 15Cr e 17Cr em meios contendo alto teor de íons cloreto e presença de CO₂ / Érica Vidaurre Senatore. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XX, 126 p.: il., 29,7 cm

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Dissertação (Mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 114-126

1. Aços inoxidáveis supermartensíticos. 2. Ambiente contendo alto teor de íons cloreto. 3. Resistência à corrosão Localizada. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Deus
e à minha querida família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, **Paulo e Enedina**, por serem exemplo de vida, dedicação e amor.

Aos meus irmãos, **Aline e Daniel**, pelo amor incondicional e apoio sempre demonstrado.

Ao meu avô, **Francisco (*in memoriam*)**, por nunca deixar de acreditar na minha vitória.

Às minhas avós, **Dalva e Syreme**, por estarem sempre torcendo e rezando para que meus objetivos sejam alcançados.

À minha amiga, **Racquel**, por sempre me ajudar e acalmar nas horas mais difíceis. Você é uma amiga para a vida inteira.

Agradeço a todos que fizeram parte do meu dia a dia no laboratório, em especial as minhas amigas **Adriana Barbosa, Samara Silva e Lyzia Santos** pelo apoio e inigualável disposição em sempre ajudar da melhor forma possível. Vocês me deram força em tudo que precisei! À **Camila Reis, Caroline Chavadian e Laisa Candido** pela força, amizade e confiança.

Ao meu orientador, **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pelos conhecimentos a mim fornecidos, confiança, aprendizado e dedicação que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao Doutor, **Eduardo Alencar**, pelo apoio, amizade e ajuda com equipamentos e ensaios.

Ao técnico e amigo, **Alecir Zenaide de Oliveira**, pela amizade, dedicação e colaboração.

Ninguém vence sozinho....OBRIGADA A TODOS!

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS 13Cr,
15Cr E 17Cr EM MEIOS CONTENDO ALTO TEOR DE ÍONS CLORETO E
PRESENÇA DE CO₂

Érica Vidaurre Senatore

Fevereiro/2014

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são essencialmente ligas Fe-Cr-Ni-Mo com teores extremamente baixos de carbono, além de adições de Ni e Mo. Apesar da grande aplicação desses aços na indústria do petróleo, principalmente em tubulações submetidas à ambientes contendo CO₂, pouco se sabe sobre a aplicação em meios nos quais se tenham simultaneamente alta salinidade e presença de CO₂. Este estudo tem por objetivo fazer uma análise comparativa do comportamento dos aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr em meios contendo alta concentração de íons cloreto (150000ppm) e CO₂, em diferentes temperaturas, utilizando ensaios eletroquímicos e ensaios mecânicos de tração BTB. Os resultados de polarização anódica mostraram que, com o aumento da temperatura, apenas o aço 17Cr apresentou uma faixa de passivação estável. Os aços 13Cr e 15Cr apresentaram elevadas correntes anódicas em baixos potenciais anódicos, sugerindo uma transição ativa-passiva. Nos ensaios de tração BTB, os três aços estudados não apresentaram perda de resistência mecânica e nenhuma evidência característica de danos causados por corrosão sob tensão foi observada em solução a 25°C. Porém, em solução a 55°C observou-se perda de ductilidade apenas para o aço 17Cr, porém nenhuma trinca secundária e/ou interna foi observada para nenhum dos três aços estudados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

ASSESSMENT OF LOCALIZED CORROSION RESISTANCE OF 13Cr, 15Cr AND
17Cr STAINLESS STEELS IN HIGH CHLORIDE AND CO₂ ENVIRONMENTS

Érica Vidaurre Senatore

February/2014

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The supermartensitic stainless steels are Fe-Cr-Ni-Mo alloys with low carbon content, besides addition of Ni and Mo. Despite the extensive application of these steels in the petroleum industry, especially in pipes subjected to environments containing CO₂, little is known about the simultaneous application in high salinity environments. Therefore, this study aims to make a comparative analysis of the behavior of supermartensitic stainless steels of different Cr contents such as 13Cr, 15Cr and supermartensitic-ferritic stainless steel 17Cr in environments with high chloride (150000ppm) and CO₂, at different temperatures. Electrochemical Tests and Slow Strain Rate Tests were used. The anodic polarization results showed that with increasing temperature, only 17Cr steel presented a stable passivation range. The 13Cr and 15Cr steels showed higher anodic currents at lower anodic potentials, suggesting an active to passive transition. In the results obtained with the Slow Strain Rate Tests in solution at 25°C, the three steels studied showed no loss of mechanical strength and no characteristic evidence of damage caused by corrosion. However, in solution at 55°C, was observed a loss of ductility for the 17Cr steel, but no secondary and / or internal crack was observed for any of the three steels.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura.....	3
2.1. Seleção de Materiais para Meios Corrosivos.....	3
2.2. Ambiente dos poços de óleo e gás.....	3
2.3. Ligas Resistentes a Corrosão (CRA – <i>Corrosion Resistant Alloy</i>).....	5
2.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	7
2.4.1. Influência dos principais elementos de liga.....	9
2.5. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	11
2.5.1 Metalurgia Física e Tratamento Térmico.....	13
2.5.1.1. Fases presentes nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos.....	13
2.5.1.2. Tratamentos Térmicos.....	16
2.5.2. Propriedades Mecânicas.....	19
2.5.3. Resistência à Corrosão.....	25
2.5.3.1. Resistência à Corrosão por Pites.....	30
2.5.3.2. Corrosão sob tensão (SCC – <i>Stress Corrosion Cracking</i>).....	37
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1. Composição Química.....	41
3.2. Caracterização Microestrutural.....	41

3.3. Corpos de Prova.....	44
3.3.1. Ensaios Eletroquímicos.....	44
3.3.2. Ensaios de tração.....	45
3.4. Solução utilizada nos ensaios.....	45
3.5. Ensaios de Corrosão.....	48
3.5.1. Polarização Anódica.....	48
3.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	50
3.5.3. Temperatura Crítica de Pites (CPT).....	50
3.6. Ensaios Mecânicos.....	50
3.6.1. Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação.....	50
3.6.1.1. Ensaio ao ar.....	51
3.6.1.2. Ensaio em solução na temperatura ambiente.....	51
3.6.1.3. Ensaio em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$	52
3.6.1.4. Análise dos corpos de prova no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	54
4. Resultados e Discussão.....	55
4.1. Ensaios Eletroquímicos.....	55
4.1.1. Polarização Anódica.....	55
4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	66
4.1.3. Temperatura Crítica de Pites (CPT).....	72
4.2. Ensaios Mecânicos/ Eletroquímicos.....	78
4.2.1. Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação.....	78

4.2.1.1. Ensaio ao ar.....	78
4.2.1.2. Ensaio realizado em água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO ₂ na temperatura ambiente (25°C).....	87
4.2.1.3. Ensaio realizado em água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO ₂ na temperatura de 55° ± 2°C.....	99
5. Conclusões.....	112
6. Trabalhos Futuros.....	113
7. Referências Bibliográficas.....	114

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama contínuo de Schaffler para aços inoxidáveis.....	7
Figura 2: Microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr através de microscopia óptica com aumento de 500x.....	8
Figura 3: Evolução da microestrutura em função da composição na liga supermartensítica 0,01%C-Fe-Cr-Mo.....	15
Figura 4: Microestruturas do aço inoxidável supermartensítico 15Cr com (a) 0%Cu, (b) 1,5%Cu e (c) 3%Cu temperados a partir de 1050°C.....	17
Figura 5: Microestrutura do aço inoxidável Super 17Cr.....	18
Figura 6: Efeito da quantidade de cromo na microestrutura e no limite de escoamento de um aço inoxidável 0,03C – 6Ni – 2Mo – 1Cu.....	19
Figura 7: Variação da resistência ao escoamento de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr em função do aumento da temperatura.....	21
Figura 8: Ensaio Charpy para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr.....	21
Figura 9: Variação da dureza com a temperatura de revenimento de três aços supermartensíticos 15Cr.....	22
Figura 10: Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e duplex 25Cr.....	24
Figura 11: Resultados de Ensaio Charpy para o aço supermartensítico 17Cr.....	25
Figura 12: Taxa de corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos e dos aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr convencionais (13Cr-0,2C) em ambiente contendo CO ₂ , cloretos e elevada temperatura.....	26
Figura 13: Taxa de corrosão para os aços supermartensíticos 15Cr, 13Cr-1Mo, 13Cr-2Mo em meios contendo 120000ppm Cl ⁻ e (a) 50MPa CO ₂ a 160°C , (b) 3MPa CO ₂ a 200°C.....	28

Figura 14: Efeito da pressão de CO ₂ e da temperatura na resistência a corrosão dos aços martensíticos 13Cr e supermartensíticos 13Cr, 15Cr e 17Cr.....	29
Figura 15: Efeito do teor de cromo na taxa de corrosão.....	30
Figura 16: Gráficos do potencial de pite em água do mar para um aço inoxidável supermartensítico 13Cr em função da temperatura e da concentração de cloretos (a) Solução aerada. (b) Solução saturada com CO ₂	32
Figura 17: Potencial de pite de aços inoxidáveis supermartensíticos na região do metal base, na zona termicamente afetada e no metal de solda.....	33
Figura 18: Influência da temperatura nas curvas de polarização nos aços inoxidáveis supermartensíticos (a) 13Cr e (b) 15Cr em meios com elevadas temperaturas, 20000ppm Cl ⁻ , 600ppm ácido acético e 2MPa CO ₂	34
Figura 19: Efeito da quantidade de NaCl no potencial de pite dos aços estudados.....	35
Figura 20: Efeito do Mo no potencial de pite do aço supermartensítico 17Cr.....	36
Figura 21: Efeito do teor de cloreto e elementos de liga no potencial de pite dos aços supermartensíticos 13Cr, 15Cr e 17Cr.....	37
Figura 22: Análise em microscópio óptico do tamanho das trincas do aço inoxidável supermartensítico 13Cr após tempo de imersão de (a) 720h e (b) 2160h em meio contendo 0,001ppH ₂ S, 100000ppm Cl ⁻ , 2,5MPa CO ₂ à 175°C, submetido a uma pré-carga de 100%LE. Aumento 500X.....	38
Figura 23: Seção transversal de amostras de aços supermartensíticos (a) 13Cr e (b) 17Cr após ensaios SCC em meios 151000ppm Cl ⁻ , 0,001MPa H ₂ S, 3MPa CO ₂ à 200°C e com pH=4,5.....	40
Figura 24: Micrografia do aço supermartensítico 13Cr com aumento de 500x.....	42
Figura 25: Micrografia do aço supermartensítico 15Cr com aumento 500x.....	42
Figura 26: Micrografia do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr com aumento 500x.....	43

Figura 27: Corpos de Prova (a) com bordas pintadas com esmalte e (b) com tinta epóxi.....	44
Figura 28: Contra Eletrodo de Platina.....	44
Figura 29: Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado (ECS).....	45
Figura 30: (a) Indicativo das dimensões do CP padrão utilizados em ensaios de tração BTB [NACE TM0198], (b) corpo de prova utilizado.....	45
Figura 31: Gráfico da variação do pH em função do tempo de borbulhamento de CO ₂ na solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto na temperatura ambiente.....	46
Figura 32: Gráfico do aumento da temperatura, com taxa de 1°C/min, da solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto.....	47
Figura 33: Gráfico da variação do pH em função do tempo de borbulhamento de CO ₂ na solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto na temperatura de 85°C.....	47
Figura 34: Célula Eletroquímica de parede dupla utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	48
Figura 35: Banho termostático.....	49
Figura 36: Potenciostato AUTOLAB acoplado a um computador utilizado para aquisição dos dados eletroquímicos.....	49
Figura 37: Equipamento utilizado para ensaios de tração ao ar e em solução.....	51
Figura 38: Sistema de borbulhamento de gás.....	52
Figura 39: Termopar utilizado para acompanhar a temperatura da solução durante o ensaio de tração.....	53
Figura 40: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico 13Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.....	55

Figura 41: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico 15Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.....	56
Figuras 42: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de formação de pites dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr.....	57
Figuras 43: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de corrosão dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr.....	58
Figura 44: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.....	59
Figuras 45: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de corrosão e de pite do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.....	60
Figura 46: Comparação das Curvas de Polarização anódica dos aços supermartensíticos 13 e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura de 25°C.....	61
Figura 47: Valores médios de faixa de passivação para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura ambiente.....	64
Figura 48: Comparação das Curvas de Polarização anódica dos aços supermartensíticos 13 e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura de 85°C.....	65
Figura 49: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr.....	66
Figura 50: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr.....	67
Figura 51: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.....	68
Figura 52: Valores médios de R_p para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.....	71
Figura 53: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico 13Cr.....	73
Figura 54: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico 13Cr.....	74

Figura 55: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico 15Cr.....	75
Figura 56: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico 15Cr.....	75
Figura 57: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.....	76
Figura 58: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.....	77
Figura 59: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 13Cr, realizado ao ar.....	79
Figura 60: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 30x).....	80
Figura 61: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 40x).....	81
Figura 62: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 500x).....	81
Figura 63: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 15Cr, realizado ao ar.....	82
Figura 64: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado ao ar (aumento 30x).....	83
Figura 65: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado ao ar (aumento 40x).....	83
Figura 66: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado ao ar (aumento 500x).....	84
Figura 67: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado ao ar.....	84
Figura 68: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 30x).....	86
Figura 69: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 40x).....	86

Figura 70: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 500x).....	86
Figura 71: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 13Cr, realizado em solução na temperatura de 25°C.....	88
Figura 72: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x).....	89
Figura 73: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 25°C.....	90
Figura 74: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr nos regimes elástico, plástico e estrição em ensaios de tração BTB a 25°C.....	91
Figura 75: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 15Cr, realizado em solução na temperatura de 25°C.....	92
Figura 76: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x).....	93
Figura 77: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C.....	94
Figura 78: Análise EDS dos precipitados formados na superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C.....	95
Figura 79: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr nos regimes elástico, plástico e estrição em ensaios de tração BTB a 25°C.....	95
Figura 80: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado em solução na temperatura ambiente.....	96
Figura 81: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x).....	98

Figura 82: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à 25°C.....	98
Figura 83: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nos regimes elástico, plástico e estrição em ensaios de tração BTB a 25°C.....	99
Figura 84: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 13Cr, realizado em solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	100
Figura 85: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 55° ± 2°C. (aumento 30x).....	102
Figura 86: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 55° ± 2°C.....	102
Figura 87: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr nos regimes elástico, plástico e estrição em ensaios de tração BTB a 55° ± 2°C.....	103
Figura 88: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 15Cr, realizado em solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	104
Figura 89: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 55° ± 2°C (aumento 30x).....	106
Figura 90: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 55° ± 2°C.....	106
Figura 91: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr nos regimes elástico, plástico e estrição em ensaios de tração BTB a 55° ± 2°C.....	107
Figura 92: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado em solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	108

Figura 93: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (aumento 30x).....	110
Figura 94: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$	110
Figura 95: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTB a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$	111

Lista de Tabelas

Tabela 1: Agressividade do CO ₂	4
Tabela 2: Valores dos coeficientes para obter Ni e Cr equivalentes.....	6
Tabela 3: Valores de Dureza Vickers.....	23
Tabela 4: Precipitação de cromo e cromo efetivo nos aços inoxidáveis martensíticos.....	27
Tabela 5: Equações para PREN (<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>).....	31
Tabela 6: Composição Química dos aços estudados.....	41
Tabela 7: Composição Química da solução de água do mar sintética utilizada nos ensaios eletroquímicos e mecânicos.....	46
Tabela 8: Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de passivação, potencial de pite e $\Delta E_{\text{passivação}}$ dos aços estudados na temperatura ambiente.....	63
Tabela 9: Valores de resistência a polarização à 25°C.....	69
Tabela 10: Valores de resistência a polarização à 85°C.....	70
Tabela 11: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados ao ar.....	79
Tabela 12: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados ao ar.....	82
Tabela 13: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados ao ar.....	85
Tabela 14: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados em solução na temperatura de 25°C.....	89

Tabela 15: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados em solução na temperatura de 25°C.....	93
Tabela 16: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados solução na temperatura de 25°C.....	97
Tabela 17: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	101
Tabela 18: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	105
Tabela 19: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados solução na temperatura de 55° ± 2°C.....	109

1. Introdução

Com a descoberta de fontes de petróleo e gás provenientes de águas ultra profundas, há exigências cada vez maiores para o desenvolvimento tecnológico de materiais, vinculadas às questões estratégicas de empresas produtoras de petróleo e gás. Isso se deve ao fato de se ter um ambiente cada vez mais agressivo, com reservatórios contendo altos teores de cloreto, CO_2 e H_2S . Nesses reservatórios, um dos grandes desafios na produção de hidrocarbonetos é a seleção do material que melhor se enquadre no aspecto custo/benefício (RAMIREZ, 2007).

Para que seja feita a apropriada seleção de materiais para ambientes altamente agressivos, tem-se a necessidade de se conhecer as características físicas e químicas do meio, assim como as condições operacionais às quais cada um desses materiais será exposto (BELTRÃO *et al.*, 2009). Nessas condições, a corrosão é o grande obstáculo para o sucesso na produção de hidrocarbonetos e o seu controle e gerenciamento são necessários para a segurança das operações e diminuição dos custos de produção (KERMANI *et al.*, 2003). Assim, quando se trata de poços de produção de petróleo com altas pressões parciais de CO_2 e/ou H_2S , é recomendado o uso de Ligas Resistentes à Corrosão, conhecidas como CRAs - *Corrosion Resistant Alloys* (BAÉZ *et al.*, 2001).

Dentre os CRAs, os aços inoxidáveis martensíticos, que possuem cromo na faixa de 11,5% e 18%, tem sido utilizados, de forma crescente, no setor de produção e instalações de equipamentos na indústria de exploração de petróleo. Este material se apresenta como uma alternativa prática e econômica para substituir o aço carbono, devido ao fato de combinar propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, principalmente, em meios aquosos contendo cloretos e CO_2 (LINTER & BURSTEIN, 1999). No entanto, quando se tem a combinação de elementos como CO_2 , H_2S , altas temperaturas e altas pressões, somados a uma maior salinidade e profundidade dos poços, verifica-se a necessidade de melhorar as características dos aços martensíticos através da adição de alguns elementos de liga, tais como: níquel e molibdênio (HENKE, 2010).

Com isso, foram desenvolvidos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, chamados aços inoxidáveis supermartensíticos (MIYATA *et al.*, 2007). Estes aços

combinam um baixo teor de carbono com adições de elementos de liga, principalmente níquel e molibdênio, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e resistência à corrosão quando comparado com os aços martensíticos convencionais (MARCHEBOIS *et al.*, 2007; JUNIOR *et al.*, 2010).

Apesar da grande aplicação do aço supermartensítico 13Cr na indústria do petróleo, principalmente em tubulações submetidas à ambientes contendo CO₂, pouco se sabe sobre sua aplicação em meios nos quais se tenham simultaneamente alta salinidade e presença de dióxido de carbono. A maior parte dos estudos são em meios com teores de Cl⁻ inferiores a 150000ppm. Na literatura, tem-se que o aço inoxidável duplex apresenta uma boa alternativa para ser utilizado, pois exibe uma boa resistência à corrosão nesses meios. Porém, apresenta um alto custo. Então, as opções de materiais para serem utilizados em meios altamente salinos, com presença de CO₂ e altas temperaturas seriam os aços inoxidáveis supermartensíticos, e dentre eles, os aços 15Cr e 17Cr, pois eles apresentam uma melhor resistência à corrosão quando comparado ao supermartensítico 13Cr.

Portanto, o presente trabalho teve por objetivo fazer uma análise comparativa do comportamento dos aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr e supermartensítico-ferríticos 17Cr em meios contendo cloreto e CO₂, em temperaturas de 25°C e 80°C. Para tanto, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de polarização anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, temperatura crítica de pite e ensaios de corrosão sob tensão. A observação das formas de corrosão localizada, assim como das características de passivação apresentadas por cada aço, a partir dos testes realizados, foram a base para a comparação entre eles. Ao final do trabalho, obteve-se resultados sobre a influência da temperatura do meio na susceptibilidade à corrosão localizada dos três aços supermartensíticos avaliados.

2. Revisão de Literatura

2.1. Seleção de Materiais para Meios Corrosivos

A seleção de materiais para meios corrosivos requer o conhecimento tanto do meio no qual o material será exposto quanto das condições operacionais as quais este será submetido, a fim de certificar que as instalações apresentarão boa performance durante sua vida operacional. Além disso, é importante a avaliação do custo e da disponibilidade dos materiais. Ou seja, para se fazer uma correta seleção de materiais deve-se também levar em consideração custo e segurança. Espera-se, assim, que seja possível selecionar um material que tenha boa performance, ao menor custo, e com oferta suficiente, evitando um impacto no cronograma do projeto (BELTRÃO *et al.*, 2009).

De acordo com a norma NORSOK M-001 (2002), a seleção de materiais deve ser otimizada considerando investimento e custos operacionais/manutenção de tal forma que os custos totais sejam minimizados enquanto promovem condições aceitáveis de segurança e confiabilidade. Assim sendo, alguns critérios devem ser considerados:

- Vida útil e disponibilidade dos materiais
- Possíveis falhas, modos de falhas e consequência das falhas para a vida humana, meio ambiente e segurança.
- Possibilidade de inspeção e monitoração da corrosão

2.2. Ambiente dos poços de óleo e gás

Nos últimos anos, a diminuição das reservas tem levado ao aumento da profundidade dos poços de óleo e gás e maior uso de fluidos que auxiliam na produção. Com isso, a presença de espécies tais como H_2S , CO_2 e cloretos exibem um pronunciado efeito na corrosão dos materiais utilizados para as atividades de exploração e produção (MARCHEBOIS *et al.*, 2007).

O dióxido de carbono (CO_2) está quase sempre presente e seu efeito é principalmente a acidificação do meio (MARCHEBOIS *et al.*, 2007). Isso ocorre pela produção de ácido carbônico (H_2CO_3), decorrente da solubilização do CO_2 em água, que

mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona a diminuição do pH, tornando a água mais agressiva (BELTRÃO *et al.*, 2009; GENTIL, 2003). A maioria dos campos de águas profundas, como os campos do pré-sal, apresentam ambientes com alta pressão parcial de CO₂. As quantidades de CO₂ variam entre os Campos (HENRIQUES *et al.*, 2012) O CO₂ pode promover tanto a corrosão generalizada como a localizada. (MARCHEBOIS *et al.*, 2007).

Para avaliar a agressividade do CO₂, deve-se considerar a pressão parcial (pCO₂) e o valor do pH, conforme descrito na Tabela 1 (NORMA TÉCNICA PETROBRAS N-2415, 2010). Nota-se que quanto menor o pH do meio e quanto maior a pressão parcial de CO₂, maior será a agressividade do meio. Pode-se perceber também que, para meios com pH menor que 4,5, qualquer quantidade de CO₂ já é suficiente para tornar o meio altamente agressivo.

Tabela 1: Agressividade do CO₂

(Adaptada de NORMA TÉCNICA PETROBRAS N-2415, 2010)

pH	pCO ₂ < 4 psia	4 psia < pCO ₂ < 15 psia	pCO ₂ > 15 psia
< 4,5	Alta	Alta	Alta
4,5 – 5,5	Média	Alta	Alta
5,5 – 6,5	Baixa	Média	Alta
> 6,5	Baixa	Baixa	Média

A concentração de íons cloreto e alguns outros componentes corrosivos tais como acetato e propionato (ácidos orgânicos), reduzem ainda mais o pH do meio, tornando-o mais corrosivo (HENRIQUES *et al.*, 2012). CHOI *et al.* (2010) e YIN *et al.* (2008) avaliaram a influência do cloreto na corrosão em meios contendo CO₂. Os autores concluíram que a presença do íon cloreto acelera a corrosão localizada.

Com a presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S), tem-se algumas complicações no meio, pois sua presença pode aumentar ou diminuir a corrosão por CO₂, dependendo

da relação entre as pressões parciais desses gases (HENRIQUES *et al.*, 2012). A redução da taxa de corrosão uniforme, gerada a partir da corrosão do CO₂, estaria associada à formação de um filme protetor de sulfeto de ferro (NORMA PETROBRAS, 2010).

2.3. Ligas Resistentes a Corrosão (CRA – *Corrosion Resistant Alloy*)

O termo “*Corrosion Resistant Alloys*” (CRAs) abrange uma grande extensão de materiais, sendo as famílias mais comuns os aços inoxidáveis, ligas a base de níquel e ligas a base de titânio (CRUM & SHOEMAKER, 2009; REBAK, 2007). São essenciais para fornecer, a longo prazo, resistência a corrosão para componentes expostos a ambientes de produção de óleo e gás (CRAIG & SMITH, 2011).

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas contendo %Cr ≥ 12 e baixo teor de carbono. Podem ser classificados em cinco grupos de acordo com sua microestrutura, estrutura cristalográfica, composição química e mecanismos de endurecimento. São eles: Martensíticos, Ferríticos, Austeníticos, Austeno-ferríticos (duplex) e Endurecíveis por precipitação (PEREIRA, 2010). O teor de Cr nos aços inoxidáveis pode variar de aproximadamente 12%, nos martensíticos, a até aproximadamente 30%, em alguns aços ferríticos (REBAK, 2007).

O efeito da composição química na microestrutura dos aços inoxidáveis pode ser descrito através do conceito de Cr_{eq} (cromo equivalente) e Ni_{eq} (níquel equivalente). Nele, os elementos de liga com características semelhantes são agrupados no cromo e no níquel equivalente. Junto ao níquel, tem-se os elementos estabilizadores da austenita ou gamagênicos e junto ao cromo tem-se os estabilizadores da ferrita ou alfa-gênicos. Com isso, tem-se uma forma conveniente de apresentar o efeito dos diversos elementos na evolução microestrutural, relativo ao efeito do cromo e níquel (ISHIDA, 2009).

Conforme descrito por FERRANDINI *et al.* (2006) as equações do Ni_{eq} (Eq.1) e do Cr_{eq} (Eq.2) podem ser escritas de forma genérica como:

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + a (\% \text{Mn}) + b (\% \text{C}) + c (\% \text{N}) \quad [1]$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + d (\%Si) + e (\%Mo) + f (\%Ti) + g (\%Nb) \quad [2]$$

Onde a, b, c...g são constantes

Os valores das constantes de um determinado elemento nas equações acima podem variar, como pode ser observado na Tabela 2. Essas variações podem ser atribuídas às diferentes técnicas e composições químicas empregadas para sua determinação, o que poderia causar diferentes efeitos relativos dos diversos elementos (TAVARES, 2008).

Tabela 2: Valores dos coeficientes para obter Ni e Cr equivalentes

(Adaptada de FERRANDINI *et al.*, 2006)

a	b	c	d	e	f	g	Referência
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	SUUTALA <i>et al.</i> (1980)
0,5	30	30	1,5	1	-	0,5	BROOKS & THOMPSON (1991)
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	RAJASEKHAR <i>et al.</i> (1997)
0,5	30	-	1,5	1	2	0,5	TAKALO <i>et al.</i> (1979)

Plotando-se o cromo e o níquel equivalentes em eixos opostos, obtemos um gráfico que relaciona a composição e a microestrutura para aços inoxidáveis. Este diagrama é conhecido como diagrama de Schaeffler, e pode ser observado na Figura 1. Apesar desse diagrama ser desenvolvido em condições fora do equilíbrio, primeiramente para aços inoxidáveis soldados, ele é muito usado para ilustrar o potencial ferritizante e austenitizante dos elementos e determinar a estrutura de certas composições químicas (ISHIDA, 2009).

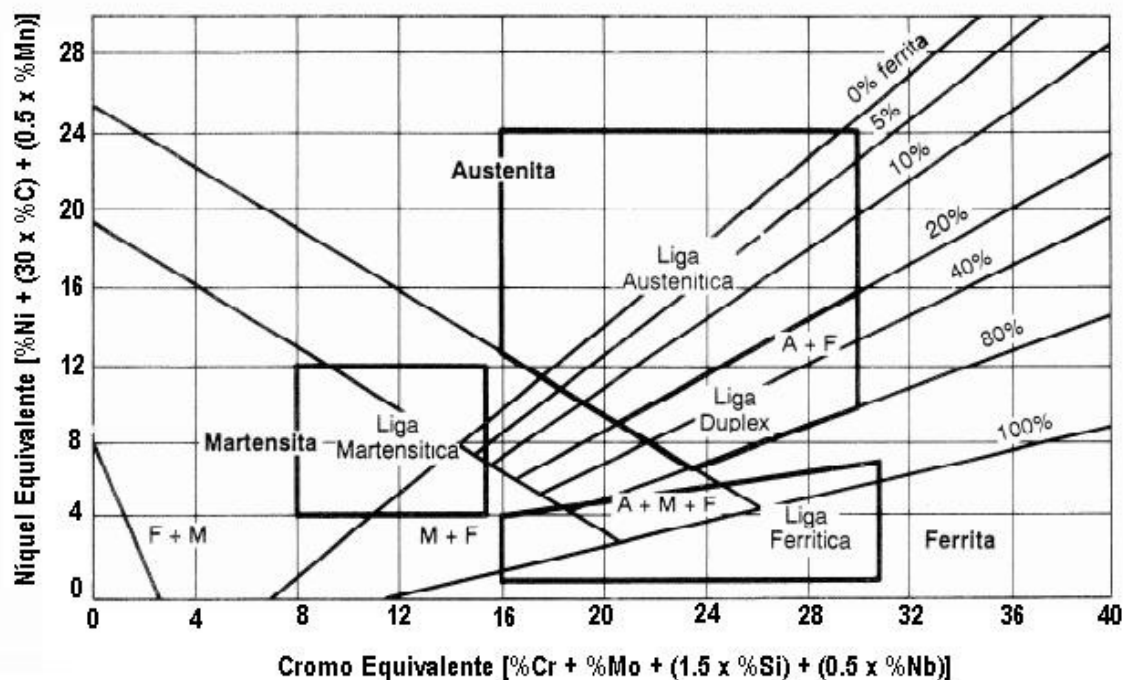


Figura 1: Diagrama contínuo de Schaeffler para aços inoxidáveis

(Adaptada de ASM HANDBOOK, 1993)

2.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas metálicas que apresentam em sua composição química até 1,2% de carbono e cromo na faixa entre 11,5% e 18%, pode-se adicionar outros elementos para a obtenção de características especiais. Sua estrutura em altas temperaturas é do tipo austenítica, que se transforma em martensita pelo resfriamento até a temperatura ambiente (ASM HANDBOOK, 2005). Durante sua produção, quando aquecido em temperaturas próximas a 1000°C, após o resfriamento até a temperatura ambiente tem-se a total transformação de austenita em martensita, ou seja, uma estrutura totalmente martensítica, de acordo com a Figura 2. Porém, quando esses aços são aquecidos na faixa de 815 a 950°C, ocorre austenitização parcial, ocasionando no resfriamento uma microestrutura mista de ferrita e martensita (HENKE, 2010).

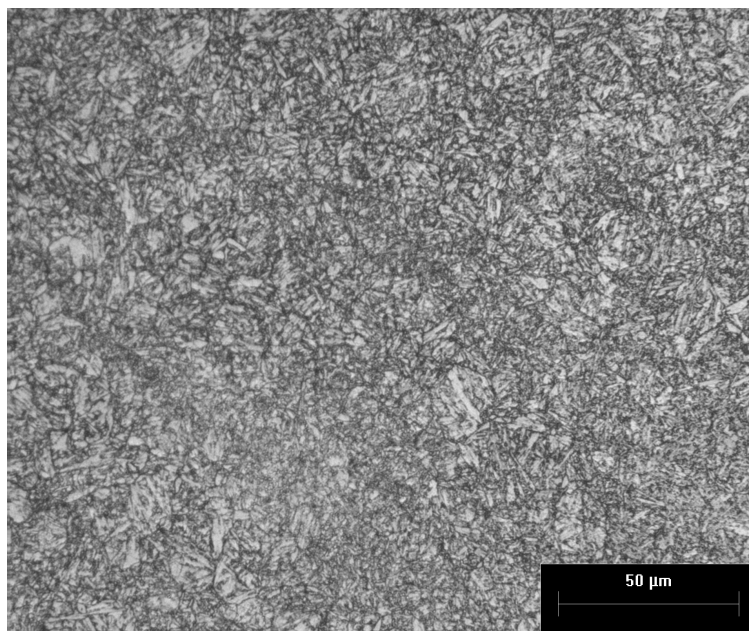


Figura 2: Microestrutura martensítica referente ao aço 13Cr através de microscopia óptica com aumento de 500x

(MOREIRA, 2004)

A relação entre carbono/cromo definirá a resistência a corrosão desses aços, já que o carbono pode reagir com o cromo, acarretando em uma redução de cromo na matriz pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Então, pode ocorrer a corrosão intergranular, visto que a região em torno do precipitado fica menos resistente à corrosão (PANOSSIAN, 1993)

Além disso, a formação de carbonetos dificulta a obtenção de martensita, devido a diminuição de carbono na matriz. Como a martensita é responsável pelo endurecimento deste tipo de aço, sua composição deve ser balanceada de modo que sejam obtidas alta resistência mecânica e adequada resistência a corrosão. Teores de carbono acima de 0,6% não aumentam significativamente a dureza, pois promovem apenas a formação de carbonetos primários os quais proporcionarão aumento da resistência a abrasão (HENKE, 2010; PANOSSIAN, 1993).

Outra propriedade importante é a soldabilidade. Mas, os aços martensíticos não apresentam boa soldabilidade (JUNIOR *et al.*, 2010). Isso se deve ao fato da ocorrência

de trincas a frio, fragilização por hidrogênio e da baixa tenacidade na região junto à solda (FOLKHARD, 1988).

O setor de produção e instalações de equipamentos para indústria de exploração de petróleo tem utilizado, de forma crescente, os aços inoxidáveis martensíticos. Esses materiais estão se tornando uma alternativa prática e econômica para substituir os aços carbono, principalmente devido à combinação de suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão em meios aquosos contendo íons cloreto e CO_2 , o que os torna adequados em aplicações nas quais essas propriedades são exigidas como carcaças, eixos e rotores de bombas utilizadas na extração de petróleo e em contato com a água do mar (MARIANO *et al.*, 2006). Porém, quando se tem a combinação de meios com CO_2 , H_2S , altas temperaturas e pressões e alto teor de Cl^- , nota-se a necessidade de melhorar as características desse aço. Isso se dá através da adição de elementos de liga (HENKE, 2010).

2.4.1. Influência dos principais elementos de liga

É importante avaliar os efeitos que os principais elementos de liga exercem na estabilidade das fases e nas propriedades do material. Através da adição deles, pode-se conseguir melhorar algumas propriedades, tais como aumento da dureza, aumento da resistência mecânica, aumento da resistência à corrosão e/ou outras características desejadas de acordo com o uso destinado do material.

O principal e mais importante elemento de liga dos aços inoxidáveis é o cromo. Esse elemento fornece melhoria na resistência à corrosão, pois ele é o principal agente formador da película de óxido que passiva os aços inoxidáveis, desde que dissolvido em solução sólida. Outros elementos também participam da formação do filme passivante, tais como: Mo, Ni, N, Cu, Co, Ti, W. Com teores de cromo acima de 12%, o aço adquire boa resistência à corrosão também em altas temperaturas (LOMBARDI, 1993).

Outra característica do cromo é que ele é um elemento ferritizante, ou seja, estabilizador da fase ferrita. Com isso, deve-se observar o teor máximo de cromo, em determinado aço, para que não ocorra a formação indesejável da fase ferrita- δ (KONDO *et al.*, 2002). Esta fase está associada a menores valores de tenacidade, devido a baixa

solubilidade do carbono e do nitrogênio em sua matriz durante o resfriamento. O excesso de carbono, então, ocasiona a formação de carbonetos nos contornos de grãos, ocasionando, assim, o empobrecimento de cromo nos contornos entre as fases martensita e ferrita.

Sabe-se que para se obter uma microestrutura puramente martensítica, sem ocorrência de ferrita- δ , deve-se produzir uma liga na qual a sua composição química se encontre dentro do campo austenítico nas temperaturas de solubilização, sendo posteriormente resfriada até a temperatura ambiente para promover a transformação da austenita em martensita.

Outro elemento importante nos aços inoxidáveis martensíticos é o níquel. Ele é adicionado com o intuito de promover uma estrutura austenítica, sendo ele o elemento com maior efeito estabilizador da austenita quando comparado aos outros elementos (KONDO *et al.*, 1999). Os teores desse elemento adicionado na fabricação do aço é função do conteúdo de cromo da liga, no interesse de manter as fases em proporções semelhantes, melhorar propriedades mecânicas e características de fabricação. Adições de níquel até concentrações em torno de 3% mudam a microestrutura de bifásica (martensita + ferrita) para martensita pura (RAMIREZ, 2007). Ou seja, o baixo teor de carbono requer a adição de níquel, que estabiliza a austenita em altas temperaturas, evitando a formação de ferrita- δ , que reduz as propriedades mecânicas dos aços martensíticos (ANSELMO *et al.*, 2006).

O molibdênio aumenta substancialmente a resistência a corrosão generalizada e localizada, com efeito similar ao do cromo. Fortalece a camada de óxido, diminuindo a possibilidade de corrosão por pites e por frestas em meios contendo cloretos.

O cobre, que é considerado um elemento austenitizante, pode ser adicionado para reduzir a taxa de corrosão em meios não oxidantes, como ácido sulfúrico. O cobre aumenta a resistência e reduz a tenacidade se adicionado em teores maiores que 1-2% em peso (CARROUGE, 2002).

O manganês também é considerado um elemento austenitizante, além de aumentar a resistência ao desgaste e a abrasão. Em concentrações moderadas e associadas à adição de níquel, o manganês desempenha muitas das funções atribuídas ao níquel. Porém, a completa substituição do níquel pelo manganês não é prática, devido

ao fato do manganês interagir com o enxofre presente nos aços inoxidáveis formando sulfetos de manganês que podem ter efeito negativo na resistência à corrosão, por sua morfologia e composição (ASM HANDBOOK, 1993).

O silício aumenta o potencial de pites e a resistência à corrosão sob tensão. Confere, também, resistência à oxidação em altas temperaturas. Porém, para evitar a formação de ferrita- δ na microestrutura do aço em temperaturas elevadas, a concentração do silício não pode exceder 0,7% em peso (CARROUGE, 2002).

O carbono tem, como seu primeiro efeito, a capacidade de alterar a região austenítica para maiores concentrações de Cr e aumentar o campo da fase ferrita + austenita (ISHIDA, 2009). Com isso, a concentração de carbono nos aços inoxidáveis martensíticos tem sido reduzida a teores abaixo de 0,03% em peso, com a finalidade de evitar a redução da concentração de cromo na matriz, devido à precipitação de carbonetos de cromo. Sendo assim, a redução do teor de carbono é adotada para promover o aumento do cromo efetivo no aço (RAMIREZ, 2007), pois estes carbonetos são deletérios, uma vez que ao reagirem com o cromo diminuem o teor deste na matriz (ISHIDA, 2009). Ainda, a redução do teor de carbono confere boa soldabilidade aos aços inoxidáveis supermartensíticos, uma vez que baixos teores de carbono promovem a formação de microestruturas na região da solda com melhores propriedades mecânicas (maior tenacidade e menor suscetibilidade ao trincamento) e melhor resistência à corrosão (BILMES *et al.*, 2000).

2.5. Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Com o objetivo de diminuir os defeitos de solidificação dos aços martensíticos convencionais, que resultavam em peças fundidas defeituosas e com baixa soldabilidade, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono e com adições de níquel e molibdênio (SHIMOTO *et al.*, 2001). O menor teor de carbono, promove a redução do campo austenítico e favorece a formação de ferrita- δ . Logo, o níquel é adicionado por ter um efeito austenitizante similar ao do carbono e por promover o aumento da tenacidade desses aços. Outros elementos de liga também podem ser adicionados com o objetivo de retardar o efeito do revenido, além de aumentar a resistência a tração, a tenacidade e a resistência em altas temperaturas

(HENKE, 2010). Durante o revenimento pode ocorrer a formação de carbonetos de cromo $M_{23}C_6$ e/ou carbonitreto do tipo $M_2(C,N)$, localizados tanto no interior como nos contornos de grãos, acarretando uma perda na resistência à corrosão (ROVERE, 2007).

Os aços inoxidáveis martensíticos de extra baixo carbono, também chamados de aços supermartensíticos, podem apresentar diferentes teores de cromo e, quando comparados aos aços martensíticos convencionais, exibem uma melhor propriedade mecânica e resistência à corrosão, além de apresentar melhor soldabilidade (JUNIOR *et al.*, 2010). Isso se deve ao fato dessa liga apresentar uma combinação de baixo teor de carbono com adições de níquel e molibdênio (MARCHEBOIS *et al.*, 2007). Esses aços são caracterizados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, possuindo baixos teores de C, N, P e S (RODRIGUES *et al.*, 2005).

Atualmente, as aplicações mais comuns dos aços supermartensíticos são em tubulações que exijam superior resistência à corrosão e maior resistência mecânica em relação aos aços inoxidáveis 13%Cr convencionais e também em linhas de tubulações unidas por soldagem, substituindo os aços inoxidáveis duplex (MARCHEBOIS *et al.*, 2007).

O aço supermartensítico com 13%Cr tem sido muito usado em linhas de tubulação submetidas à ambientes contendo CO_2 , como uma alternativa na substituição dos aços inoxidáveis duplex e super duplex de elevados custos, ou aos aços carbono com uso de inibidores de corrosão, que elevam os custos de operação (MIYATA *et al.*, 2007). Porém, quando esse aço é comparado ao supermartensítico com 15%Cr, nota-se que sua resistência à corrosão por CO_2 e ao pite por cloreto em elevadas temperaturas se apresenta menor (KIMUTA *et al.*, 2006; MENG *et al.*, 2010). Uma outra alternativa de aço supermartensítico para meios altamente corrosivos é o 17%Cr. Este aço tem sido desenvolvido para ambientes com alta pressão parcial de CO_2 e alta temperatura, e tem apresentado uma melhor resistência a corrosão nessas condições quando comparado ao 15% e ao 13%Cr (ISHIGURO *et al.*, 2013).

2.5.1 Metalurgia Física e Tratamento Térmico

Muitos estudos com aços inoxidáveis supermartensíticos tem indicado que tratamentos térmicos tem um efeito significativo na microestrutura e propriedade desses aços (LIU *et al.*, 2011). Então, é necessário conhecer as principais fases presentes nesses aços, assim como suas características, a fim de se entender melhor o efeito do tratamento térmico nessas ligas.

2.5.1.1. Fases presentes nos Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

➤ Martensita

É a fase predominantemente desejável nos aços inoxidáveis martensíticos, pois é a principal responsável pela resistência mecânica. A martensita pode se apresentar em duas morfologias: em ripas (*lath*) e em placas. Quando se tem aços com baixos teores de carbono ($< 0,6\%$) tem-se a formação de martensita na forma de ripas. Quando se tem aços com teores acima de 1% de carbono, tem-se a morfologia em placas ou lenticular. Entre 0,6% e 1%C, forma-se uma microestrutura mista (GRACIOSO, 2003). No caso dos aços supermartensíticos, por apresentarem teores de carbono próximos a 0,02% C, a martensita formada é na forma de ripas (*lath*). (HENKE, 2010).

A microestrutura da martensita em ripas geralmente é muito fina para ser visualizada através de microscopia ótica, sendo necessário a observação através de microscopia eletrônica. A martensita, nesse caso, é relativamente macia, devido ao fato desses aços apresentarem um baixo teores de carbono (SILVA, 2009).

➤ Austenita retida

Pode-se ter austenita retida na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos em decorrência de dois diferentes processos: o primeiro, está relacionado à adição de elementos de liga, que promove o abaixamento das temperaturas críticas (M_s e M_f) de formação martensítica, fazendo com que não se tenha uma completa transformação de austenita em martensita a partir do campo austenítico. O segundo processo, está relacionado à estabilidade da austenita após realizar

revenimento em uma temperatura um pouco acima da temperatura de início da formação da austenita no aquecimento (CARROUGE, 2002). Pelo fato da austenita formada no revenimento ser rica em elementos como níquel, carbono e nitrogênio, tem-se uma diminuição da temperatura de formação martensítica (M_s). Logo, a austenita permanece estável após o revenimento, não ocorrendo sua transformação para martensita não revenida (GOOCH *et al.*, 1999).

Quando o revenimento é realizado em temperatura muito acima da temperatura de formação da austenita no aquecimento, grande parte da austenita formada na microestrutura do aço atinge o equilíbrio químico e, com isso, tem-se a transformação dessa austenita em martensita não revenida no resfriamento. Para eliminar a martensita não revenida formada, faz-se a aplicação de um segundo ciclo de revenimento (BILMES *et al.*, 2001; GOOCH *et al.*, 1999).

➤ **Ferrita delta (δ)**

De uma forma geral, a presença de ferrita- δ não é desejada na microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos, pois, geralmente, está associada a menores valores de tenacidade, apesar da ferrita ser dúctil e tenaz (MARIANO & MUROLO, 2006; CARROUGE, 2002). A solubilidade do carbono e do nitrogênio em sua matriz é bruscamente diminuída durante o resfriamento e o excesso de carbono precipita nos contornos de grãos como carbonetos e carbonitretos de cromo. Estes precipitados acarretam o empobrecimento de cromo nos contornos entre as fases martensita e ferrita, sendo esta na verdade, a principal razão que leva a diminuir a tenacidade do material (ROVERE, 2007; MARIANO & MUROLO, 2006). No entanto, segundo SCHÄFER (1998), a presença de ferrita- δ na forma pura, ou seja, sem a presença de carbonetos no seu interior, promove o incremento da tenacidade.

No que se refere à quantidade de ferrita delta (δ) no material fundido, sabe-se que com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor, transformando-se em austenita e, por conseguinte em martensita (MARIANO & MUROLO, 2006).

Na Figura 3, tem-se um diagrama na qual se pode observar as regiões das fases martensita, ferrita- δ e austenita (e a coexistência entre elas) obtidas na temperatura

ambiente para o sistema 0,01%C-Fe-Cr-Mo após uma solubilização a 1050°C e resfriamento ao ar. Este diagrama foi verificado pela observação microestrutural de aços contendo 12 a 19% Cr, 2 a 14% Ni e 0 a 3% Mo (KONDO *et al.*, 2002).

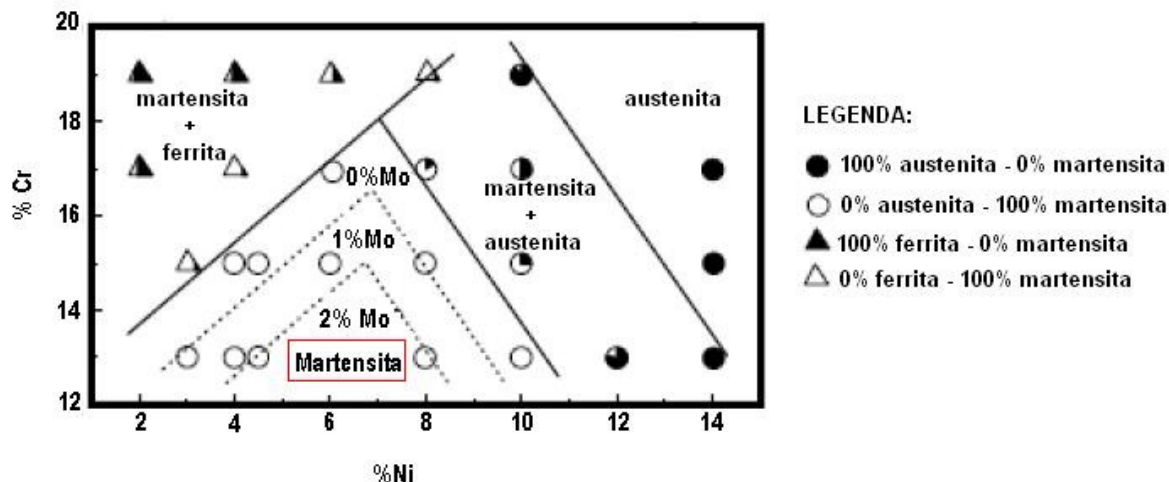


Figura 3: Evolução da microestrutura em função da composição na liga supermartensítica 0,01%C-Fe-Cr-Mo

(Adaptada de KONDO *et al.*, 2002)

Sabe-se que a adição de níquel é necessária para estabilizar a fase austenítica e inibir a formação de ferrita- δ em temperaturas de solubilização. Porém, nota-se que uma quantidade muito elevada de níquel faz com que a austenita torne-se excessivamente estável e com isso, a austenita retida remanescerá na microestrutura, devido à queda da temperatura de transformação final da martensita (M_f) abaixo da temperatura ambiente. No diagrama, também se pode observar que apesar do molibdênio ser um elemento formador de ferrita e abaixar a temperatura de transformação inicial da martensita (M_s), o aumento da sua concentração reduz a região de fase puramente martensítica (KONDO *et al.*, 2002).

Em aços supermartensíticos, a formação de martensita e austenita retida é controlada pela razão entre o cromo e o níquel equivalente. A identificação da austenita retida é muito difícil devido a sua dispersão na matriz de martensita. A presença de austenita retida promove a dissolução de carbonitretos de cromo e molibdênio, o que

aumenta a quantidade desses elementos dissolvidos na matriz, sendo assim benéfica para o aço supermartensítico (ANSELMO *et al*, 2006).

2.5.1.2. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos aplicados aos aços supermartensíticos são bem similares aos utilizados nos aços martensíticos tradicionais, sendo estes solubilizados e endurecidos por têmpera, e posteriormente revenidos para aumento da ductilidade e da tenacidade (ASM HANDBOOK, 1991). O baixo teor de carbono desses aços aliado à realização de tratamento de revenido adequado, assegura a redução da temperatura de transição dúctil-frágil de maneira a atingir valores satisfatórios de tenacidade mesmo a baixas temperaturas (HENKE, 2010).

O tratamento de revenimento é realizado após a obtenção da estrutura martensítica e a transformação martensítica ocorre em diferentes temperaturas, dependendo da composição química da liga. No entanto, temperaturas de revenimento entre 450-600°C podem prejudicar tanto a resistência ao impacto como a resistência à corrosão. Esse fato pode ser atribuído à precipitação de carbonetos, nitretos, sulfetos, após o resfriamento à temperatura ambiente (MARIANO & MUROLO, 2006). Isso ocorre pelo fato da martensita ser uma fase metaestável onde uma suficiente ativação térmica pode aumentar a tendência de sua decomposição em seus produtos mais estáveis, que são a fase ferrita e carbonetos, M_7C_3 e $M_{23}C_6$. (ROVERE, 2007).

O processo de tratamento térmico do aço inoxidável supermartensítico 15Cr é bem parecido com o método utilizado para o supermartensítico 13Cr. Baseia-se em solubilização em torno de 1050°C seguido por têmpera (YE *et al.*, 2012). Posteriormente, é feito um revenimento na faixa de 550°C a 750°C com o objetivo de se obter um limite de escoamento de 861MPa (YE *et al.*, 2012; KIMURA *et al.*, 2005).

Na Figura 4, observa-se a microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico 15Cr com diferentes teores de cobre (0%, 1,5% e 3%), após tratamento térmico de têmpera em óleo a partir da temperatura de solubilização a 1050°C (YE *et al.*, 2012).

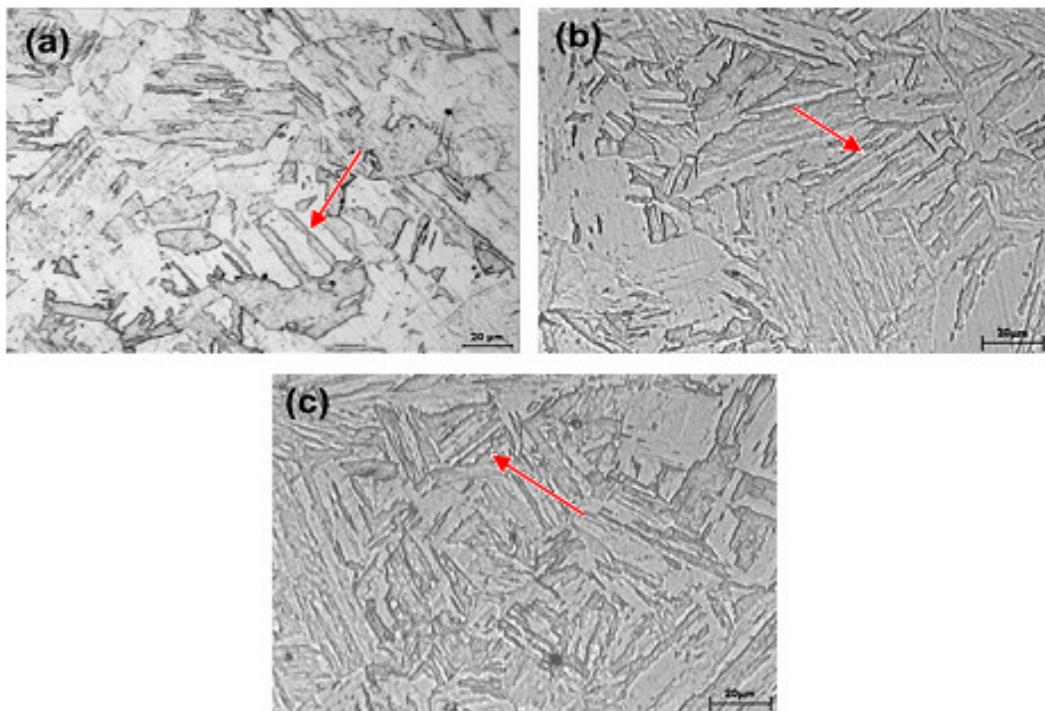


Figura 4: Microestruturas do aço inoxidável supermartensítico 15Cr com (a) 0%Cu, (b) 1,5%Cu e (c) 3%Cu temperados a partir de 1050°C

(Adaptada de YE *et al.*, 2012)

Verifica-se a presença de martensita na forma de ripas (*lath*) e austenita retida na microestrutura desses aços. Em um mesmo grão de austenita, tem-se diferentes orientações de grupos de ripas de martensita. Observa-se também uma pequena diferença na largura da ripa (*lath*) martensítica para cada aço, tendo-se ripas mais finas para o maior teor de cobre (3%Cu). Com isso, pode-se dizer que o cobre pode contribuir com o refinamento do grão (YE *et al.*, 2012).

Em relação a quantidade (fração volumétrica) de austenita retida no aço após têmpera, a partir da temperatura de solubilização de 1050°C, nota-se que para o aço (0%Cu) este valor é de 0,14%, indicando um valor muito próximo de zero, isto é, a microestrutura é constituída por uma única fase: martensita. Com o aumento da quantidade de cobre adicionada ao aço (1,5% e 3%Cu), percebe-se que o teor de austenita retida aumenta para 7,24% e 13,32%, respectivamente, devido ao fato do cobre exercer um forte efeito na estabilidade da austenita (YE *et al.*, 2012).

No que diz respeito ao aço supermartensítico 17Cr, não se tem muitas informações sobre sua metalurgia física. Pois trata-se de um aço relativamente novo, ainda em desenvolvimento. Segundo TAKABE *et al.* (2012), a microestrutura desse aço é composta por duas fases, sendo 40% de ferrita e aproximadamente 60% de martensita, como mostrado na Figura 5. ISHIGURO *et al.* (2013) dizem que esse aço é formado principalmente de martensita, com uma certa quantidade de fase ferrita (20-50%), porém ainda apresenta um pequeno teor da fase austenita (menor 10-15%). Essa quantidade de austenita pode ser observada por difração de raios-X, na fase martensítica.

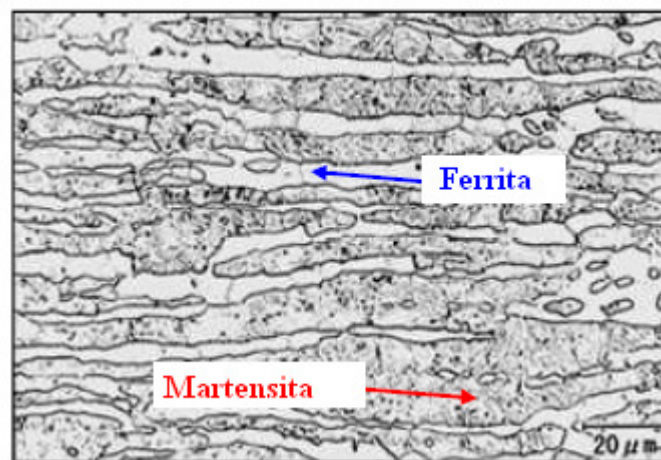


Figura 5: Microestrutura do aço inoxidável Super 17Cr

(Adaptada de TAKABE *et al.*, 2012)

A presença de mais de uma fase na microestrutura de um aço pode estar associada ao fato da faixa de temperaturas críticas (M_s e M_f) de formação da martensita diminuir com o aumento da quantidade dos elementos de liga, dificultando a permanência da microestrutura martensítica (KIMURA & SHIMAMOTO, 2011).

Na Figura 6, observa-se um efeito da quantidade de cromo na microestrutura e no limite de escoamento de um aço inoxidável que possui uma composição base de 0,03%C-6%Ni-2%Mo-1%Cu. Nota-se que, para se ter microestrutura martensítica mantendo o limite de escoamento, a quantidade de cromo não pode exceder 15%. Com isso, para manter o alto limite de escoamento unido a uma boa resistência à corrosão,

tem-se projetado o aço inoxidável supermartensítico 17Cr com microestrutura com duas fases presentes: martensita e ferrita δ (KIMURA & SHIMAMOTO, 2011).

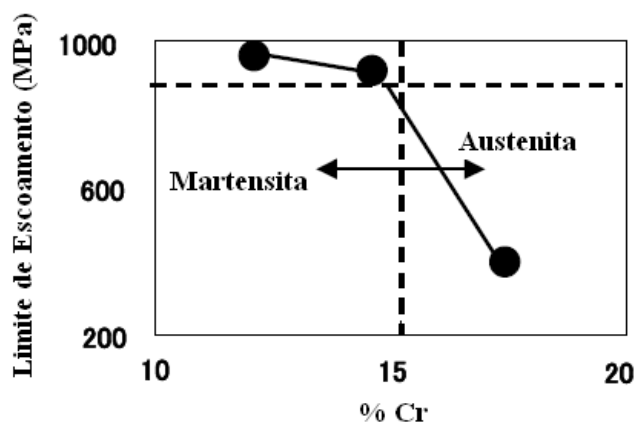


Figura 6: Efeito da quantidade de cromo na microestrutura e no limite de escoamento de um aço inoxidável 0,03C – 6Ni – 2Mo – 1Cu

(Adaptada de KIMURA & SHIMAMOTO, 2011)

2.5.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas básicas dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos são geralmente afetadas pela concentração de carbono, pela quantidade de elementos de liga e pelo tipo de microestrutura da matriz. Além disso, essas propriedades também são fortemente influenciadas pelos processos de fabricação e de tratamento térmico (VIYANIT, 2005).

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos, ambos, carbono e nitrogênio, devem ser mantidos com teores o mais baixo possível. Isto devido ao fato da dureza da martensita aumentar fortemente com o teor de carbono e, portanto elevar a probabilidade de corrosão sob-tensão e trincas a frio induzidas por hidrogênio (HENKE, 2010). Além disso, o alto teor desses elementos pode ocasionar a precipitação de carbonetos e carbonitretos de cromo nos contornos de grão, fazendo com que se tenha o empobrecimento de cromo nos contornos entre as fases martensita e ferrita, e levando a uma diminuição da tenacidade do material (ROVERE, 2007; MARIANO & MUROLO, 2006).

Para se ter um balanço adequado entre a resistência mecânica e a tenacidade pode-se realizar tratamento térmico consistindo em uma têmpera seguida de um revenimento simples ou duplo. As condições são otimizadas para conceder ao aço a resistência mecânica, dureza e tenacidade necessárias, sendo que os principais parâmetros envolvidos são: taxa de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de austenitização e ciclos térmicos de revenimento (MARIANO & MUROLO, 2006; ROŽNOVSKÁ *et al.*, 2005)

Além disso, a introdução de alguns elementos na composição química do aço podem propiciar uma melhora nas propriedades mecânicas. Como, por exemplo, a presença de 0,13%Ti na composição de um aço supermartensítico 13Cr (12,5%Cr – 5,4%Ni – 2,09%Mo), contribui para o aumento dos valores de tenacidade ao impacto quando comparado à ligas sem adição deste elemento. O aumento da energia absorvida no Ensaio Charpy está atribuído à formação de carbonitreto de titânio (Ti(C,N)) no interior da matriz martensítica (PICON *et al.*, 2010).

A influência da temperatura nas propriedades mecânicas do aço supermartensítico 13Cr pode ser observada na Figura 7, onde se nota uma queda no limite de escoamento com o aumento da temperatura (KONDO *et al.*, 2002). Em um intervalo de temperatura entre 20°C e 250°C nota-se que este aço com 13%Cr apresentou uma redução no limite de escoamento de cerca de 15 %, enquanto que para os aços inoxidáveis duplex e superduplex esta redução fica na faixa de 25 a 30% (VIYANIT, 2005).

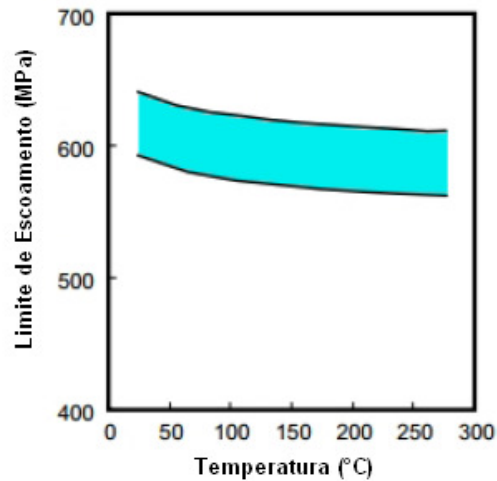


Figura 7: Variação da resistência ao escoamento de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr em função do aumento da temperatura

(Adaptada de KONDO *et al.*, 2002)

Segundo MENG *et al.* (2010), o aço supermartensítico 13Cr pode apresentar um limite de escoamento na faixa de 655 a 758 MPa, enquanto que o supermartensítico 15Cr um valor de 862 MPa.

Mesmo em temperaturas extremamente baixas, o aço 15Cr apresentou boa tenacidade. Na Figura 8, através dos resultados de ensaio Charpy, nota-se que a energia Charpy absorvida foi maior que 50 J a -160°C (KIMURA *et al.*, 2005).

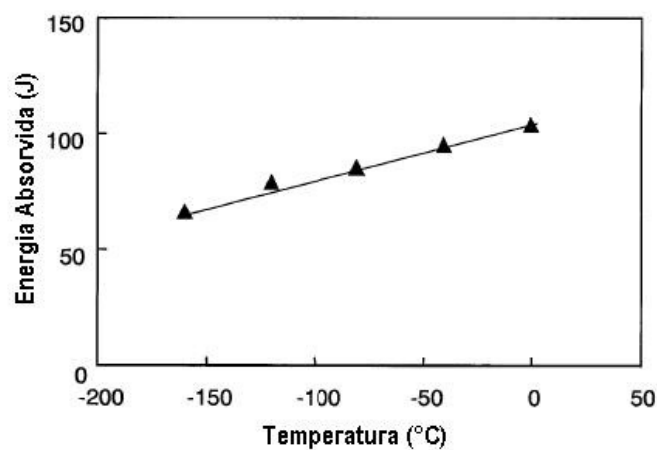


Figura 8: Ensaio Charpy para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr

(Adaptada de KIMURA *et al.*, 2005)

Além disso, a dureza máxima desse aço é de 37 Rockwell (HRC), enquanto que para o aço supermartensítico 13Cr é de 33 HRC (MENG *et al.*, 2010). Porém, alguns fatores podem influenciar na dureza desses aços, tais como temperatura de revenimento e teor de cobre existente na liga, como mostrado na Figura 9 (YE *et al.*, 2012).

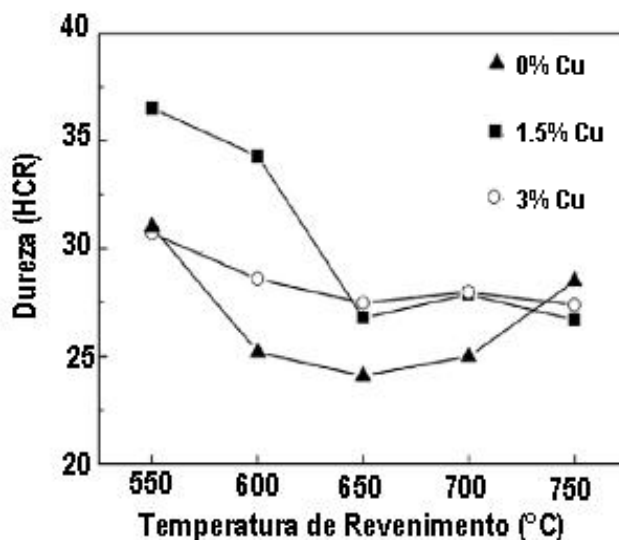


Figura 9: Variação da dureza com a temperatura de revenimento de três aços supermartensíticos 15Cr

(Adaptada de YE *et al.*, 2012)

Como pode ser observado, com o aumento da temperatura de revenimento, a dureza atingiu um valor mínimo para todos os aços 15Cr, em 650°C, e em seguida sofreu um leve aumento. Além disso, observa-se que a dureza do aço com 1,5% Cu, entre 550°C e 650°C foi maior do que a do aço com 3% Cu. Apesar do cobre causar refinamento de grão e precipitação de carbonetos, o aço com 3%Cu apresenta uma maior quantidade de austenita, e isso faz com que a sua dureza seja menor que a do 1,5%Cu. Acima de 650°C, a dureza dos aços com cobre é praticamente a mesma.

SOUZA *et al.* (2010) também avaliaram as propriedades mecânicas de aços 15Cr através de ensaios de dureza Vickers e tração. Os resultados dos ensaios de tração indicaram que mesmo nas condições mais adversas de temperatura e meio, o aço 15Cr apresentou uma pequena perda de ductilidade. Nos ensaios de dureza Vickers utilizou-

se carga de 10Kg (HV10) e as medidas foram feitas em 10 pontos da amostra, os resultados estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de Dureza Vickers

(Adaptado de SOUZA *et al.*, 2010)

Pontos	HV10
1	347,41
2	349,83
3	347,71
4	346,21
5	349,07
6	345,91
7	345,46
8	346,51
9	344,72
10	347,86
Média	347,06
D. Padrão	1,61

KIMURA & SHIMAMOTO (2011) e ISHIGURO *et al.* (2013) fizeram uma comparação entre as propriedades de tração do aço supermartensítico 15Cr e 17Cr e o aço inoxidável duplex 25Cr, como pode ser visualizado na Figura 10 com a variação da temperatura. Observa-se que, com o aumento da temperatura, o limite de escoamento (LE) dos três aços tende a diminuir. Na temperatura de 200°C, nota-se que o LE dos aços 17Cr e 15Cr diminui apenas 50 MPa em relação ao valor obtido em na temperatura ambiente, apresentando, assim, um valor de LE considerado alto mesmo em condições de elevadas temperaturas. No caso do aço duplex 25Cr, essa redução é de 150 MPa. Com isso, tem-se uma diferença de 100 MPa no LE quando comparados os aços 15Cr e 17Cr com o aço inoxidável duplex 25Cr.

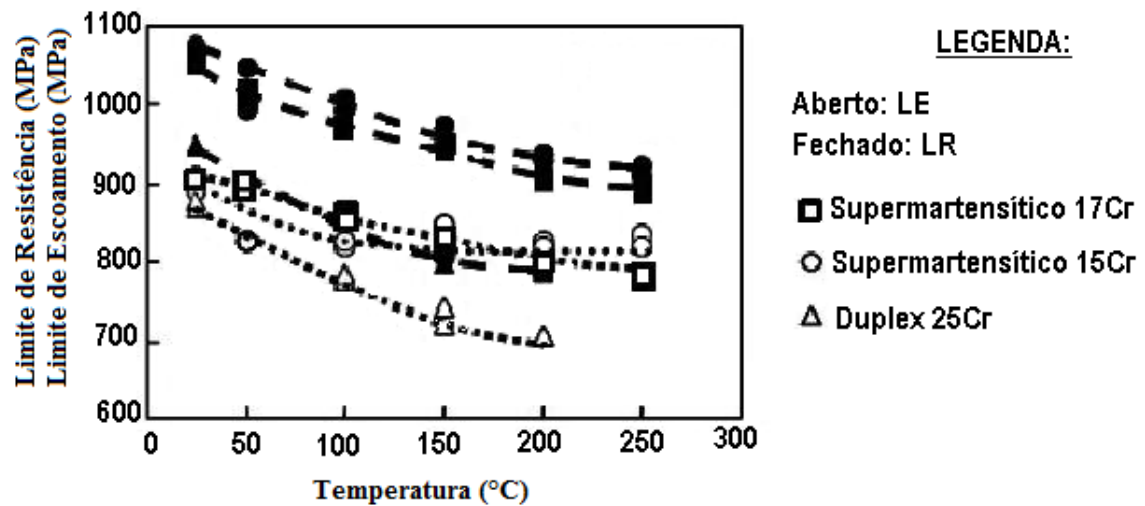


Figura 10: Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos aços supermartensíticos 15Cr e 17Cr e duplex 25Cr

(Adaptada de KIMURA & SHIMAMOTO, 2011)

A alta resistência dos aços 15Cr e 17Cr, compostos principalmente de martensita, foi obtida por precipitação e controle da microestrutura. Esses aços apresentam alta resistência mesmo em elevadas temperaturas, com apenas um pequeno decréscimo no seu limite de escoamento (KIMURA & SHIMAMOTO, 2011; ISHIGURO *et al.*, 2013).

Através de ensaios Charpy com o aço supermartensítico 17Cr, observou-se que este material apresenta uma boa tenacidade também em temperaturas baixas, como mostrado na Figura 11. A energia Charpy absorvida foi maior que 50J a -60°C (KIMURA & SHIMAMOTO, 2011; ISHIGURO *et al.*, 2013). Porém, quando comparado ao 15Cr, nota-se que sua tenacidade é menor, visto que o 15Cr absorve 50J em -160°C.

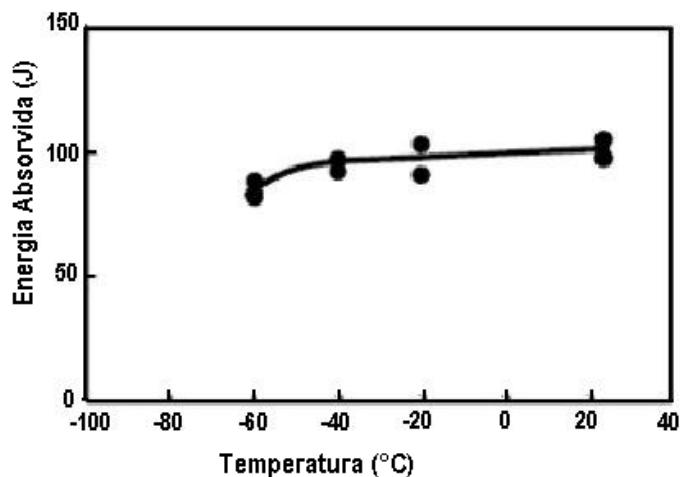


Figura 11: Resultados de Ensaio Charpy para o aço supermartensítico 17Cr

(Adaptada de KIMURA & SHIMAMOTO, 2011)

2.5.3. Resistência à Corrosão

A corrosão pode ser descrita, de uma forma geral, como um processo de deterioração de um material através de uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente ao qual o material está exposto, somado ou não à esforços mecânicos (SILVA, 2010).

No caso dos aços inoxidáveis, as principais falhas causadas por corrosão ocorrem devido a problemas de corrosão uniforme, corrosão por pites ou corrosão sob tensão (ROBERGE, 2000).

Os aços inoxidáveis normalmente não sofrem corrosão uniforme, devido a camada passiva destes materiais. Porém, na presença de meios redutores, estas ligas podem sofrer corrosão uniforme em taxas comparáveis às do aço carbono (PEREIRA, 2010).

No caso dos aços supermartensíticos, observa-se que eles apresentam melhor resistência à corrosão do que os aços martensíticos convencionais. Essa melhoria é atribuída não só pelo maior teor de cromo efetivo (consequência do baixo teor de carbono), mas também pelo aumento nas quantidades de molibdênio e/ou níquel (KONDO *et al.*, 2002).

KONDO *et al.* (2002) avaliaram os aços supermartensíticos 13Cr em meios contendo 3MPa CO₂, elevada concentração de cloretos (150000 ppm) e elevada temperatura (150°C). Foi observado que esses aços apresentaram uma acentuada redução na taxa de corrosão quando comparada ao aço inoxidável martensítico convencional (13Cr-0,2C), como pode ser observado na Figura 12. Nota-se que, mesmo com elevada concentração de cromo (13%), o aço martensítico convencional apresenta elevada taxa de corrosão.

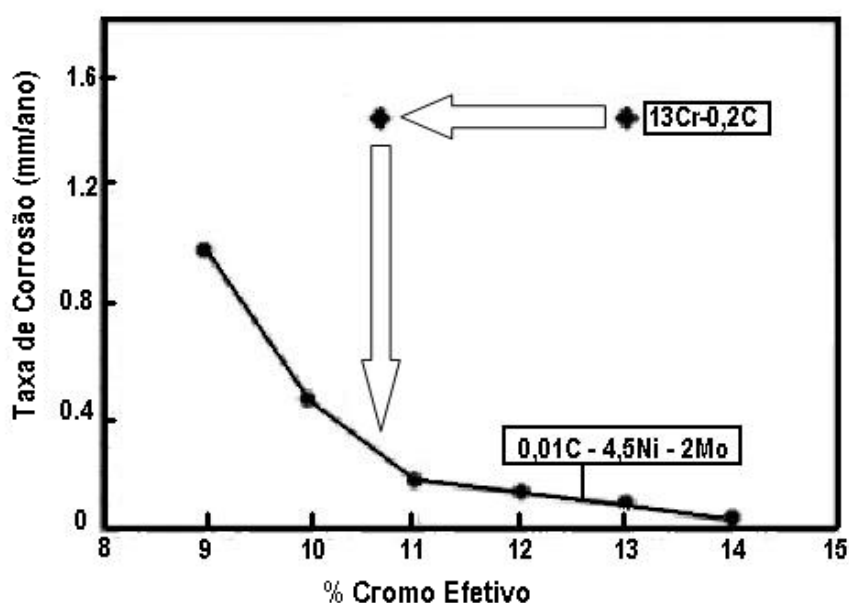


Figura 12: Taxa de corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos e dos aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr convencionais (13Cr-0,2C) em ambiente contendo CO₂, cloretos e elevada temperatura

(Adaptada de KONDO *et al.*, 2002)

Além disso, aços com teores de cromo entre 10 e 11% que apresentam adições de níquel e molibdênio são praticamente equivalentes ao 13Cr-0,2C em relação ao cromo efetivo. Porém, o fato dos aços 13Cr-0,2C apresentarem um maior teor de carbono, faz com que se tenha uma redução no cromo efetivo, devido a precipitação de carbonetos e, com isso, uma maior taxa de corrosão (KONDO *et al.*, 2002).

Porém, o aço supermartensítico 13Cr, segundo alguns autores, apresenta uma certa inferioridade quando comparado ao aço inoxidável supermartensítico 15 Cr. Pois

o aço com 15% de cromo apresenta uma combinação de um alto limite de escoamento (862 MPa) com boas propriedades de corrosão em meios com elevadas temperaturas, alta concentração de CO₂ e com alguma quantidade de H₂S (SHIMAMOTO *et al.*, 2006; MENG *et al.*, 2012).

A superior resistência a corrosão do aço inoxidável supermartensítico 15 Cr em altas temperaturas está associada a maior quantidade de cromo efetivo em solução, quando comparado ao supermartensítico 13Cr e 13Cr convencional, como pode ser observado na Tabela 4 (KIMURA *et al.*, 2005). Percebe-se que o cromo efetivo no aço 15Cr é de 14,38%, aproximadamente 2 pontos maior que o aço supermartensítico 13Cr.

Tabela 4: Precipitação de cromo e cromo efetivo nos aços inoxidáveis martensíticos

(Adaptada de KIMURA *et al.*, 2005)

	Matriz	Precipitados	Efetivo
Martensítico Convencional 13Cr	13,02	2,06	10,96
Supermartensítico 13Cr	13,06	0,65	12,41
Supermartensítico 15Cr	14,70	0,32	14,38

KIMURA *et al.* (2007) também compararam a taxa de corrosão de aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr em altas temperaturas e em meios contendo CO₂. A Figura 13a exibe os resultados dos ensaios em meios contendo 50MPa CO₂ a 160°C, enquanto a Figura 13b exibe os resultados em meios contendo 3MPa CO₂ a 200°C, ambos com 120000 ppm Cl⁻. Os aços supermartensíticos 13Cr testados apresentavam diferentes teores de molibdênio, 1 e 2%. Nota-se que, a 160°C e 50MPa CO₂, a taxa de

corrosão do aço supermartensítico 13Cr com 1% de Mo (13Cr-1) foi de 0,1 mm/ano e do aço supermatensítico 15Cr foi de 0,00076 mm/ano. Já em 200°C e 3MPa CO₂, a taxa de corrosão dos aços com 13% foi maior que 0,22 mm/ano, enquanto que para o 15Cr foi de aproximadamente 0,1 mm/ano. Nota-se que o efeito da temperatura é muito mais agressivo do que o teor de CO₂, além disso, observa-se a superioridade do aço supermartensítico 15Cr em relação ao 13Cr com 1 e 2% de molibdênio.

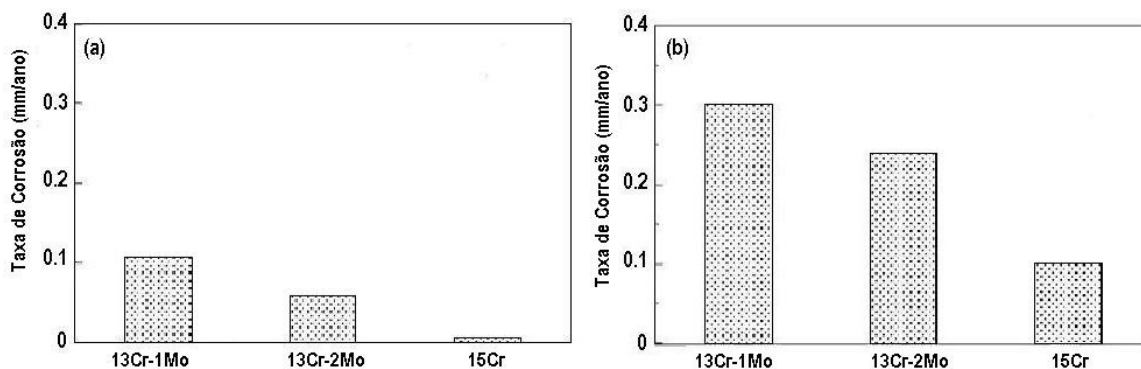


Figura 13: Taxa de corrosão para os aços supermartensíticos 15Cr, 13Cr-1Mo, 13Cr-2Mo em meios contendo 120000ppm Cl⁻ e (a) 50MPa CO₂ a 160°C , (b) 3MPa CO₂ a 200°C

(Adaptado de KIMURA *et al.*, 2007)

KIMURA & SHIMAMOTO (2011) também compararam a resistência à corrosão de aços supermartensíticos. Em seu estudo, avaliaram a taxa de corrosão de aços inoxidáveis martensíticos 13Cr e supermartensíticos 13Cr, 15Cr e 17Cr em meios contendo 120000ppm Cl⁻ em função da temperatura e da pressão parcial de CO₂. Os resultados estão indicados na Figura 14. Foi considerada a taxa de corrosão (TC) aceitável de 0,127mm/ano para aplicação de cada aço, pois esse valor é muitas vezes usado como um limite de aplicação OCTG (*Oil Country Tubular Goods*). O aço inoxidável supermartensítico 17Cr apresentou uma resistência a corrosão melhor que os aços supermartensíticos 15Cr e 13Cr. Sua taxa de corrosão é menor que 0,127 mm/ano a 230°C. Isso se deve ao fato desse aço possuir um maior teor de cromo efetivo quando comparado aos demais.

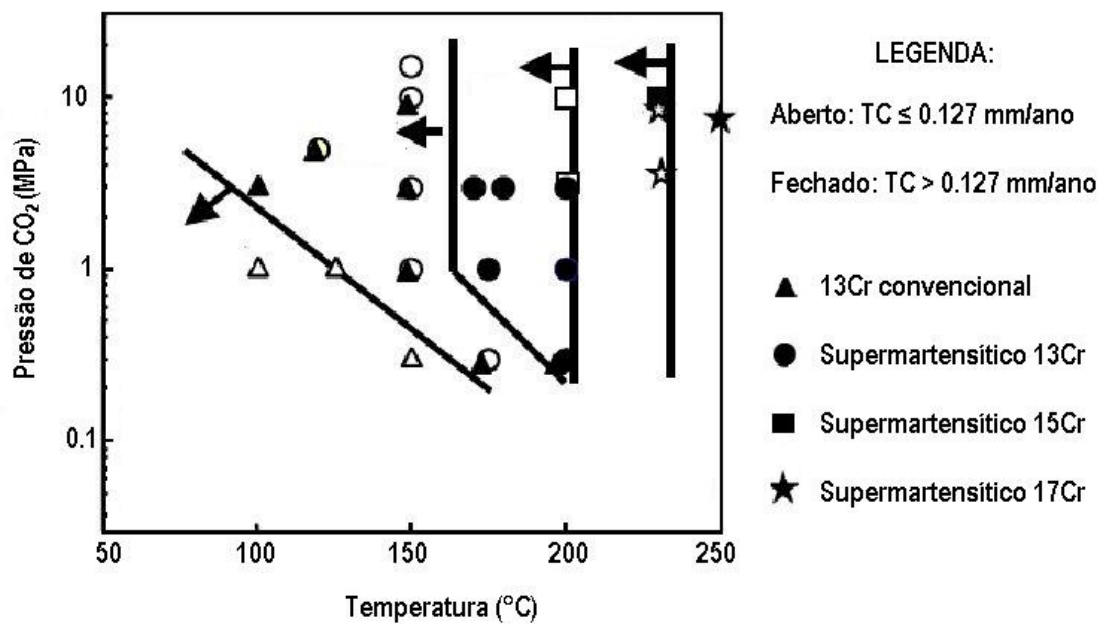


Figura 14: Efeito da pressão de CO₂ e da temperatura na resistência a corrosão dos aços martensíticos 13Cr e supermartensíticos 13Cr, 15Cr e 17Cr.

(Adaptada de KIMURA & SHIMAMOTO, 2011)

Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura e da pressão parcial de CO₂. Nota-se que o aço inoxidável com 17%Cr apresentou melhor resistência a corrosão por CO₂ do que os outros aços a ele comparados. Isso pode ser observado através da temperatura crítica, na qual pode-se perceber através da linha limite traçada na Figura 14, que foi de 165°C e 200°C para os aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr, respectivamente, em um meio contendo 10MPa de CO₂. Entretanto, o aço inoxidável supermartensítico 17Cr, para a mesma pressão parcial de CO₂, apresentou uma temperatura crítica de 230°C. Com isso, nota-se que em meios contendo CO₂ e altas temperaturas, o aço supermartensítico 17Cr apresentou uma melhor resistência à corrosão em uma temperatura mais alta, quando comparado aos demais aços estudados.

Segundo TAKABE *et al.* (2012), o cromo teria um efeito benéfico na redução da taxa de corrosão em meios com 3MPa CO₂ à 200°C. De acordo com a Figura 15, nota-se que o teor de cromo deve ser maior que 16%Cr em massa para se ter uma taxa de corrosão menor que 0,1mm/ano nesse meio.

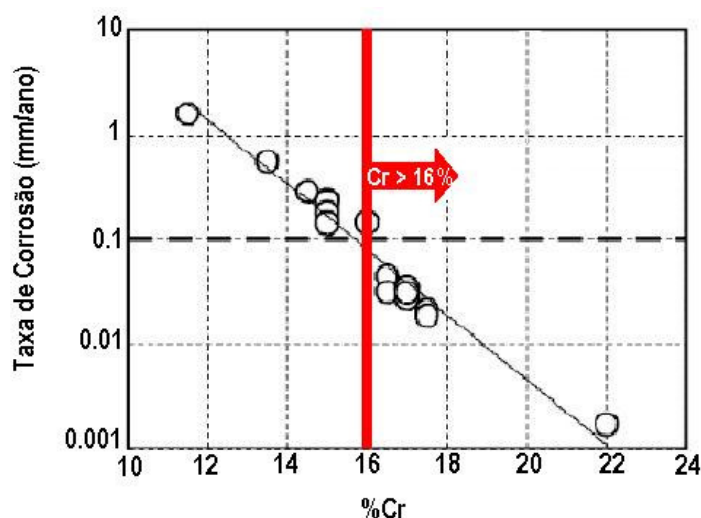


Figura 15: Efeito do teor de cromo na taxa de corrosão

(Adaptada de TAKABE *et al*, 2012)

2.5.3.1. Resistência à Corrosão por Pites

A corrosão por pites em aços inoxidáveis é caracterizada pelo ataque localizado e de alta intensidade da camada passivante destas ligas (WOLINEC, 2003), geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas (MÜRI, 2009).

Os pites podem surgir a partir da presença de certos ânions agressivos no meio. Em geral, o íon cloreto, além de ser o mais abundante na natureza, é um dos mais agressivos, pois ele promove uma diminuição do potencial de pite. Abaixo do valor considerado como potencial de pite, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção (PICON *et al.*, 2010).

A resistência à corrosão por pites em aços melhora com a adição de alguns elementos de liga, como por exemplo, o molibdênio. (ANSELMO *et al.*, 2006). A quantificação do efeito dos elementos de liga pode ser feita através de uma relação entre vários elementos responsáveis pela resistência à corrosão da liga, sendo a equação resultante chamada de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Há algumas fórmulas propostas que incluem os três elementos de liga mais importantes para a

resistência à corrosão por pite: cromo, molibdênio, e nitrogênio. A Tabela 5 apresenta fórmulas do PREN encontradas na literatura (HERNÁNDEZ, 2012).

Tabela 5: Equações para PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*)

(Adaptada de HERNÁNDEZ, 2012)

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,0 (\% \text{ Mo}) + 12,8 (\% \text{ N})$$

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 13 (\% \text{ N})$$

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 16 (\% \text{ N})$$

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,0 (\% \text{ Mo}) + 27 (\% \text{ N})$$

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 30 (\% \text{ N})$$

Porém, nessas estimativas tradicionais da resistência à corrosão (Tabela 5), não são levados em consideração outros elementos presentes nos aços supermartensíticos, tais como níquel, manganês e carbono (WALLEN *et al.*, 1992). Uma nova fórmula para o PREN, chamada MARC (*Measure of Alloying for Resistance Corrosion*), descrita na Equação 3 (BAUERNFEIND, 2003), pode determinar a tendência à corrosão de aços inoxidáveis em solução aquosa contendo cloreto, não somente contendo cromo, molibdênio e nitrogênio, mas também, envolvendo carbono, manganês e níquel. Observa-se que, pela relação MARC, o Mn tem um coeficiente negativo, e isso indica que o Mn tem um efeito deletério sobre a resistência à corrosão por pite dos aços (HERNÁNDEZ, 2012).

$$\text{MARC} = \% \text{ Cr} + 3,3 \% \text{ Mo} + 20 \% \text{ N} + 20 \% \text{ C} - 0,5 \% \text{ Mn} - 0,5 \% \text{ Ni} \quad [3]$$

ANSELMO *et al.* (2006) estudaram a resistência à corrosão por pites de um aço supermartensítico 13Cr em ambientes com alta concentração de cloreto (20000, 30000, 40000, 60000 e 80000ppm Cl⁻) em diferentes temperaturas, com ou sem a presença de

CO₂. A Figura 16 mostra valores de potenciais de pite para este aço em função da temperatura e do logaritmo da concentração de cloreto em soluções de água do mar sintética aerada (Figura 16.a) e em água do mar sintética saturada com CO₂ (Figura 16.b).

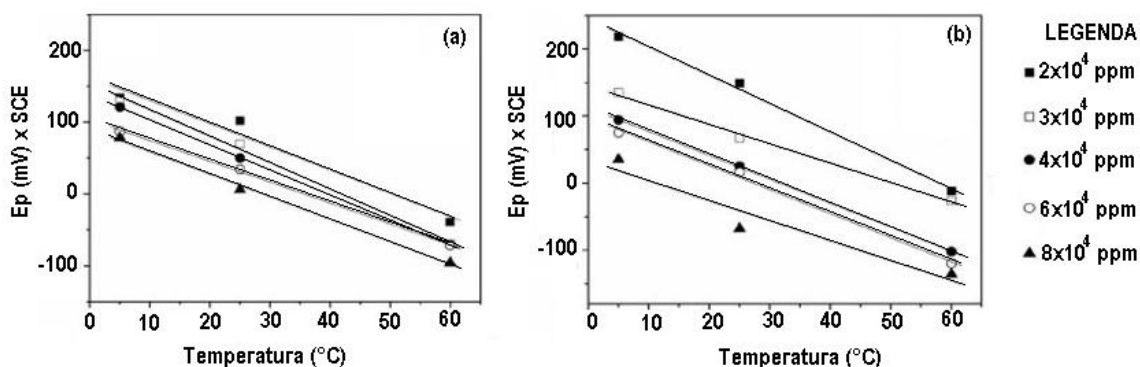


Figura 16: Gráficos do potencial de pite em água do mar para um aço inoxidável supermartensítico 13Cr em função da temperatura e da concentração de cloretos (a) Solução aerada. (b) Solução saturada com CO₂

(Adaptada de ANSELMO *et al.*, 2006)

Pode-se observar que o potencial de pite diminui em função do aumento da temperatura e da concentração de cloretos em ambos os casos (com ou sem CO₂). Além disso, ANSELMO *et al.* (2006) também concluíram que o potencial de pite nesses aços depende da estabilidade do filme passivante, que depende da composição do filme, e esta composição, por sua vez, é dependente de uma sinergia entre a concentração de cloretos na presença de solução saturada com CO₂.

A corrosão localizada nesses aços também foi estudada por AQUINO *et al.* (2008), na qual foram realizados testes nesses aços com metal de adição equivalente, expostos a água destilada contendo 21000ppm Cl⁻ naturalmente aerada à 24°C. O potencial foi controlado por polarização na faixa de potencial de pite do aço inoxidável.

Os resultados, como podem ser vistos na Figura 17, mostraram que a região mais afetada é a do metal base por causa da sua microestrutura revenida. Nota-se que as regiões termicamente afetadas da soldagem aumentaram seu potencial de pite devido à re-dissolução do cromo e do molibdênio na liga.

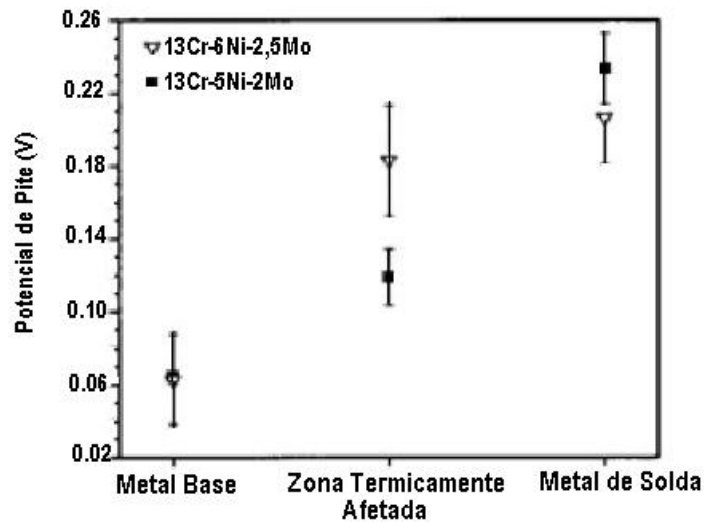


Figura 17: Potencial de pite de aços inoxidáveis supermartensíticos na região do metal base, na zona termicamente afetada e no metal de solda.

(Adaptada de OIKAWA, 2009)

Uma análise comparativa entre o aço inoxidável martensítico convencional 13Cr e o supermartensítico 13Cr, em ambientes contendo 3,82MPa CO₂ ou uma mistura de 3,82MPa CO₂/H₂S (0,2% H₂S), 115000ppm Cl⁻ e pH controlado em 4,0 pela adição de ácido clorídrico, foi realizada por Moreira (2004). Seus resultados mostraram que o aço supermartensítico 13Cr é mais resistente em todos os ambientes que o martensítico convencional e que a temperatura limite para corrosão localizada acentuada é superior a 175°C.

Além disso, através de análise eletroquímica, JANUZZI *et al.* (2010) também concluíram que o aço supermartensítico tem uma melhor resistência à corrosão por pites do que o aço inoxidável martensítico convencional em ambientes com 850 ppm H₂S e 1,7% CO₂.

SUNABA *et al.* (2010), avaliaram a influência da temperatura na resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr em ambientes contendo 20000ppm Cl⁻. Os efeitos da temperatura nas curvas de polarização dos aços supermartensíticos 13Cr (S13Cr) e 15Cr em meios contendo 600 ppm de ácido acético, 20000 ppm de cloreto e 2MPa CO₂ são mostrados na Figura 18.

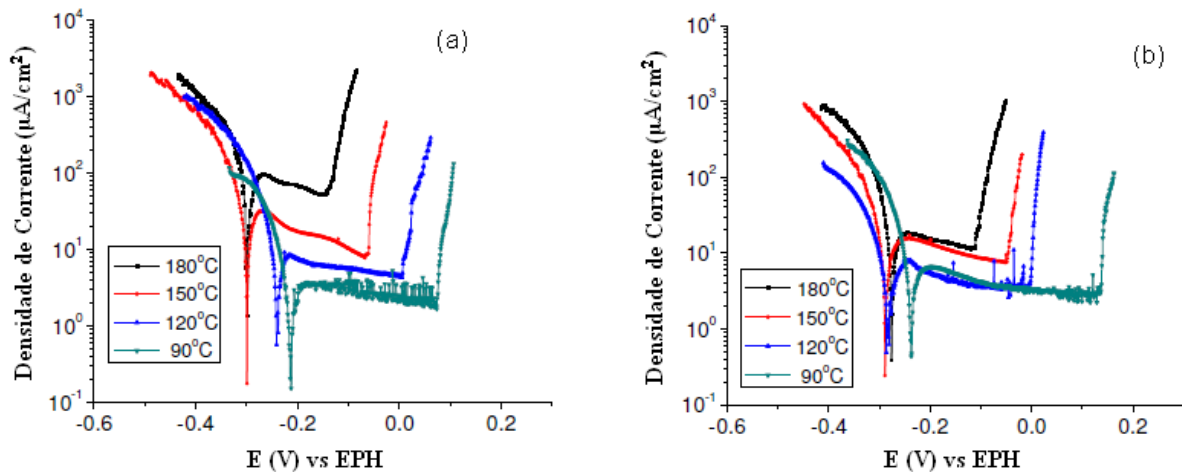


Figura 18: Influência da temperatura nas curvas de polarização nos aços inoxidáveis supermartensíticos (a) 13Cr e (b) 15Cr em meios com elevadas temperaturas, 20000ppm Cl^- , 600ppm ácido acético e 2MPa CO_2

(Adaptada de SUNABA *et al.*, 2010)

Com o aumento da temperatura, nota-se que a densidade de corrente na passivação aumentou fortemente em aços com 13%Cr. Mas, nos aços supermartensíticos 15Cr não foi observado esse largo aumento na densidade de corrente na passivação com o aumento da temperatura. Em relação ao potencial de pites, não observou-se grande diferença entre os dois aços até a temperatura de 150°C, ambos apresentaram uma faixa de passivação bem similar. Porém, em 180°C, o potencial de pite do aço inoxidável supermartensítico 13Cr abaixou, com isso, tem-se uma diminuição na faixa de passivação do material nesta temperatura. Isto está associado ao fato da grande influência na quantidade de cromo na resistência a corrosão dos CRAs em altas temperaturas.

Além da temperatura, outro fator que influencia no potencial de pite de aços inoxidáveis é a quantidade de NaCl. Segundo KIMURA *et al.* (2005) aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr (S13Cr) e 15Cr podem sofrer uma diminuição do potencial de pites com o aumento da quantidade de NaCl, como pode ser visto na Figura 19. Onde 20% NaCl equivale a 121000ppm Cl^- .

Nota-se que o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, com maior teor de cromo e molibdênio do que o 13Cr, exibiu melhor resistência à corrosão por pites em meios com alto teor de cloreto, indicando uma maior aplicabilidade desses aços em meios como estes.

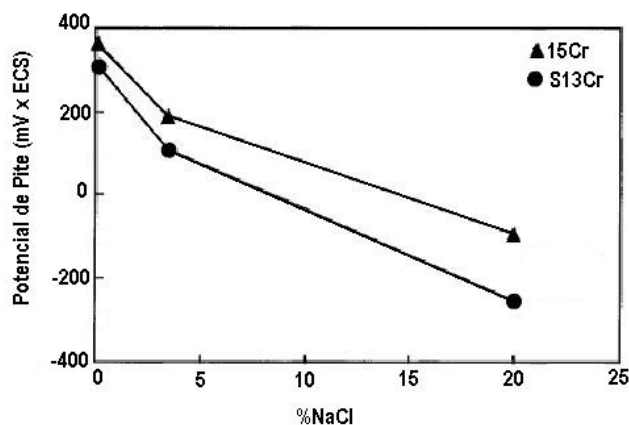


Figura 19: Efeito da quantidade de NaCl no potencial de pite dos aços estudados

(Adaptada de KIMURA *et al.*, 2005)

A influência do teor de molibdênio no filme passivo do aço supermartensítico 17Cr foi estudado por TAKABE *et al.* (2012) em meio contendo 0,001MPa H₂S + 0,099MPa CO₂, 30000ppm Cl⁻ a 25°C.

Os resultados mostraram que o aumento na quantidade de molibdênio desloca o potencial de pite para direções mais nobres em meios contendo CO₂ e H₂S à 25°C, como observado na Figura 20. Nota-se, ainda, que para teores de molibdênio maiores que 2%Mo em massa, o filme passivo se torna mais estável e previne a formação de pites.

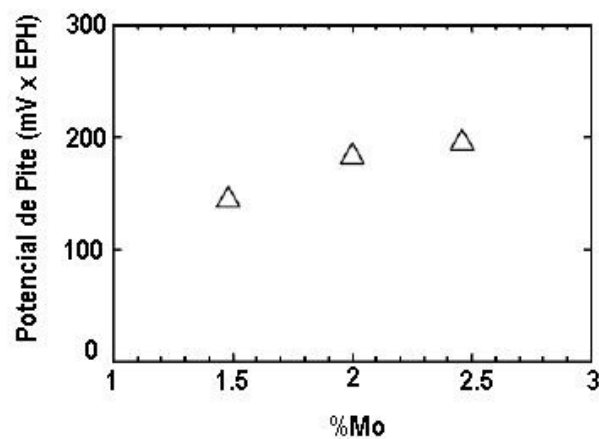


Figura 20: Efeito do Mo no potencial de pite do aço supermartensítico 17Cr

(Adaptada de TAKABE *et al.*, 2012)

KIMURA & SHIMAMOTO (2011), também estudaram o efeito da composição química do aço no potencial de pite em meios com diferentes quantidades de cloreto (1000 e 121000ppm). De acordo com a Figura 21, pode-se observar que o potencial de pite aumenta com o aumento da quantidade dos elementos de liga. Ou seja, o aço supermartensítico 17Cr, que possui um maior teor de cromo e algum teor de cobre, molibdênio e tungstênio apresentou melhor resistência a corrosão por pites quando comparado com os aço inoxidável supermartensítico 13Cr e 15Cr, especialmente em meios com alto teor de cloretos.

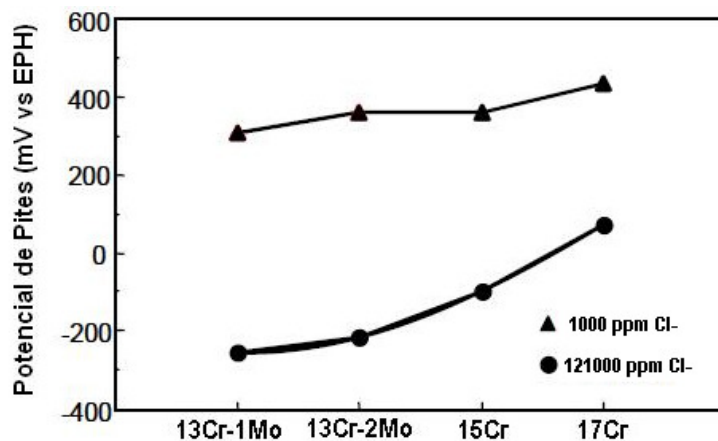


Figura 21: Efeito do teor de cloreto e elementos de liga no potencial de pite dos aços supermartensíticos 13Cr, 15Cr e 17Cr

(Adaptada de KIMURA & SHIMAMOTO, 2011)

2.5.3.2. Corrosão sob tensão (SCC – *Stress Corrosion Cracking*)

A corrosão sob tensão acontece quando o metal ou liga está submetido simultaneamente a um meio corrosivo específico e tensões mecânica residuais ou aplicadas.

A susceptibilidade a corrosão sob tensão de aços supermartensíticos é avaliada por muitos autores da literatura em meios contendo cloretos, CO₂, alta temperatura e pequena quantidade de H₂S. Segundo PEULTIER *et al.* (2007), o mecanismo de SCC aumenta com a diminuição do pH, aumento da temperatura e/ou presença de H₂S. Além disso, um aumento nas concentrações de cromo e molibdênio também podem melhorar a resistência à SCC.

LINNE *et al.* (1997) estudaram o aço supermartensítico 13Cr em meios que simulassem as condições de campos de produção de petróleo e gás, com 5MPa CO₂, 0,01MPa H₂S, 150000ppm Cl⁻ (25% NaCl) e temperatura de 180°C. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C-Ring com uma pré-carregamento equivalente a 90% do limite de escoamento (LE) e o tempo de imersão na solução dentro de uma autoclave foi de 720h. Após esse tempo, as amostras foram lavadas e observadas em um microscópio binocular, não foi observado nenhum sinal de SCC.

MORANA *et al.* (2011) também avaliaram a influência desses parâmetros na SCC de aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr em ambientes contendo alta salinidade (65000 a 200000 ppm), 2,5 MPa CO₂ e pequenas quantidades de H₂S (0,001 a 0,005MPa) em altas temperaturas (acima de 175°C). Porém, utilizaram outro método para analisar a resistência à SCC, que foi o método de flexão por quatro pontos, de acordo com a Publicação n°17 da Federação Européia de Corrosão. Os fatores mais importantes avaliados por Morana et al. (2011) foram a influência da pré-carga e o do tempo de imersão na solução. Os resultados indicaram a suscetibilidade à SCC quando aplicado um pré-carregamento 100%LE em soluções à 175°C contendo 0,001MPa ppH₂S, 100000ppm Cl⁻ e pH=4.5. Além disso, observou-se um aumento significativo no tamanho das trincas quando aumentado o tempo de ensaio de 720h (<10µm) para 2160h (30-40µm), de acordo com a Figura 22. Enquanto que, nesse mesmo meio, nenhuma suscetibilidade foi observada quando utilizado um pré-carregamento igual ou inferior a 90%LE.

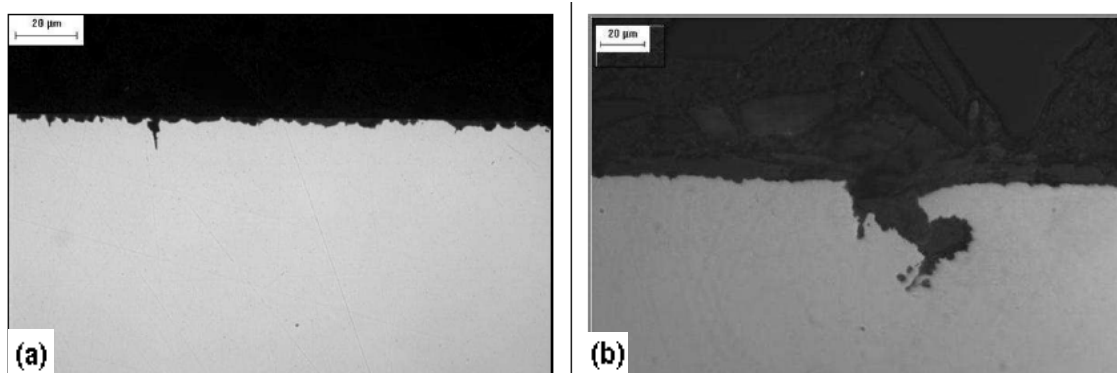


Figura 22: Análise em microscópio óptico do tamanho das trincas do aço inoxidável supermartensítico 13Cr após tempo de imersão de (a) 720h e (b) 2160h em meio contendo 0,001ppH₂S, 100000ppm Cl⁻, 2,5MPa CO₂ à 175°C, submetido a uma pré-carga de 100%LE. Aumento 500X.

(Adaptada de MORANA *et al.*, 2011)

KIMURA *et al.* (2006) não analisaram a influência das variáveis do meio, e sim a influência do teor de molibdênio dos aços supermartensíticos 13Cr na susceptibilidade a SCC em meios contendo 120000ppm Cl⁻ (20%NaCl) e 3MPa CO₂ à 150°C. Os ensaios foram feitos utilizando o método U-bend (2mm x10mm x 75mm)

seguido de imersão na solução em autoclave por 168h. Os resultados mostraram que as amostras com nenhum ou 0,75% de molibdênio apresentaram tendência a SCC. Enquanto que em amostras com teores acima de 1% não se observou SCC no meio estudado.

SHIMAMOTO *et al.* (2006) também analisaram o efeito composição química de aços supermartensíticos na suscetibilidade à SCC. Em seu estudo utilizaram aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr com diferentes teores de molibdênio (1 e 2%) e 15Cr em ambientes contendo cloreto. Para isso, foram feitos testes C-ring usando uma modificação no método C da NACE TM0177, na qual cada amostra foi colocada em uma autoclave preenchida com diferentes soluções (NaCl, NaBr, CaCl₂, CaBr₂, CaBr₂/Cl₂, Zn/CaBr₂, Zn/CaBr₂/Cl₂), e aplicou-se três tensões diferentes: 90, 95 e 99% do limite de escoamento. Além disso, três tipos de gás (ar, CO₂, H₂S+CO₂) foram usados. A temperatura do ensaio foi de 38 a 204°C. Os resultados mostraram que o aço 15Cr apresentou uma melhor resistência à SCC, devido ao seu maior teor de cromo, quando comparado ao aço supermartensítico 13Cr.

TAKABE *et al.* (2012) compararam a resistência à SCC de aços supermartensíticos 13Cr e supermartensíticos-ferríticos 17Cr. Numa solução com 151000ppm Cl⁻, 0,001MPa H₂S, 3MPa CO₂ à 200°C e com pH=4,5. Os ensaios foram feitos utilizando o método de flexão por quatro pontos ou C-ring com aplicação de 100%LE seguido de imersão na solução em autoclave por 336h. A Figura 23 mostra os resultados desses ensaios, pode-se notar que o aço 13%Cr sofreu muitas trincas, enquanto que o aço com 17%Cr não apresentou nenhum sinal de trincamento nesse mesmo meio.

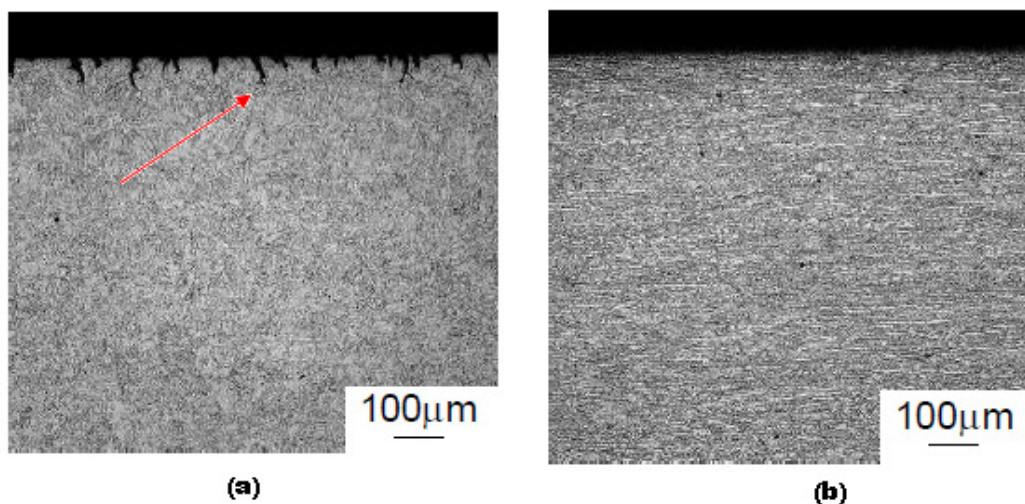


Figura 23: Seção transversal de amostras de aços supermartensíticos (a) 13Cr e (b) 17Cr após ensaios SCC em meios 151000ppm Cl^- , 0,001MPa H_2S , 3MPa CO_2 à 200°C e com pH=4,5

(Adaptada de TAKABE *et al.*, 2012)

3. Materiais e Métodos

3.1. Composição Química

Os materiais utilizados nesse trabalho foram os aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr, e o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, recebidos na forma de barra. A composição química desses aços foi obtida através de análise química por espectroscopia de emissão óptica, em uma máquina compacta da marca BELEC. O resultado dessa análise é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Composição Química dos aços estudados

Aços	Composição Química (%)													
	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Mn	Al	Cu	Si	Co	W	Nb	S	Fe
S13Cr	0,01	12,11	5,80	2,03	0,09	0,39	0,05	0,19	0,25	0,03	0,09	0,02	0,01	78,90
15Cr	0,03	14,75	6,44	2,03	0,01	0,29	0,09	1,16	0,25	0,08	0,17	0,13	0,01	74,63
17Cr	0,03	16,72	4,01	2,45	0,07	0,34	0,04	1,06	0,27	0,12	1,89	0,12	0,04	72,86

3.2. Caracterização Microestrutural

Foram realizados exames metalográficos nos três tipos de aços. Para isto, uma amostra de cada tipo de material foi retirada da barra, com área aproximada de 1cm², lixadas em papéis abrasivos de carbeto de silício até a granulometria de 600 mesh, polidas com pasta de diamante de 6µm, 3 µm e 1 µm. Em seguida, fez-se o ataque das amostras através da utilização do reagente Marble (4g CuSO₄ + 20mL HCl + 20mL H₂O) para que a microestrutura desses aços fosse revelada. Após o ataque, todas as amostras foram lavadas em água destilada, depois em álcool, e secas em ar quente. Para

observações microscópicas, utilizou-se um Microscópio Óptico. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam as micrografias para cada material.



Figura 24: Micrografia do aço supermartensítico 13Cr com aumento de 500x

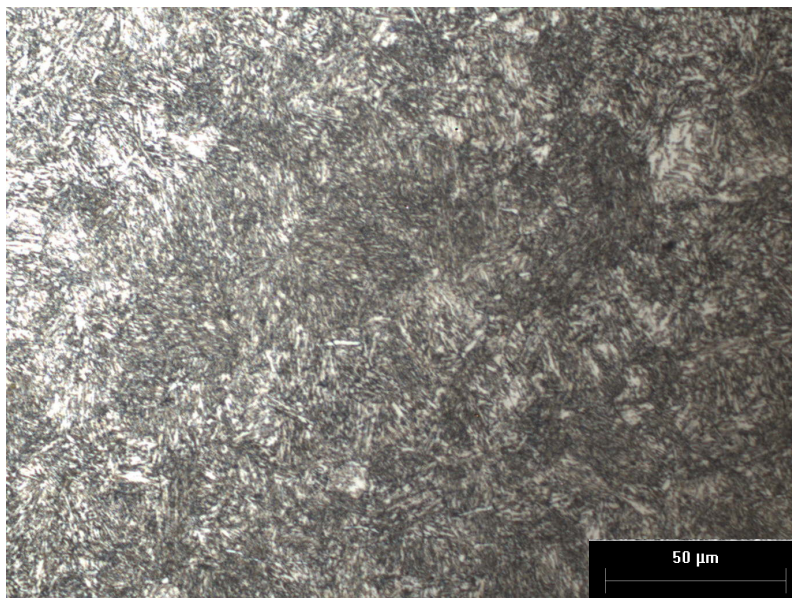


Figura 25: Micrografia do aço supermartensítico 15Cr com aumento 500x

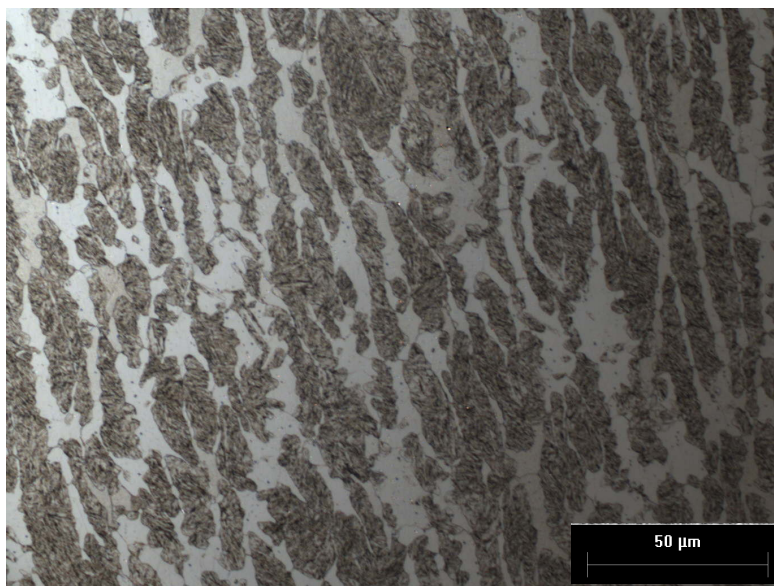


Figura 26: Micrografia do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr com aumento 500x

A caracterização metalográfica mostrou que os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr apresentaram uma microestrutura martensítica, na qual a martensita aparece na forma de ripas (lath) com diferentes orientações. Segundo DIAS (2009), o aço com 13%Cr pode apresentar uma fase ferrita- δ quando utilizado elevada temperatura de austenitização no processo de fabricação ou tratamento térmico. Já o aço com 15% Cr pode apresentar um pequeno teor de austenita retida na sua microestrutura (YE *et al.*, 2012).

A microestrutura do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr apresentou além da fase martensítica (ripas) uma fase ferrítica (mais clara). Não foi possível identificar a existência de austenita através da microscopia óptica, porém, segundo ISHIGURO *et al.* (2013), um pequeno teor de austenita pode ser verificado por difração de raios-X na microestrutura desses aços.

3.3. Corpos de Prova

3.3.1. Ensaios Eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho foram usinados de forma a se obter superfícies com aproximadamente 1cm^2 , sendo, em seguida, embutidos em resina e soldados em um arame de aço inoxidável AISI316 para promover o contato elétrico entre o corpo de prova e o potenciostato. Antes de cada ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho foi lixada até lixa de granulometria 600 mesh e as bordas do corpo de prova foram pintadas com esmalte, para ensaios realizados à temperatura ambiente, e com tinta epóxi, para ensaios realizados em temperatura acima da ambiente ($85^\circ \pm 2^\circ\text{C}$), com o objetivo de evitar frestas, como pode ser observado na Figura 27.

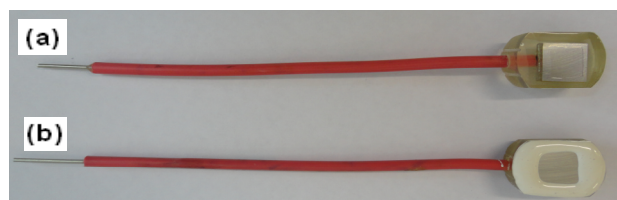


Figura 27: Corpos de Prova (a) com bordas pintadas com esmalte e (b) com tinta epóxi

Para a montagem dos ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina com grande área superficial e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), mostrados nas Figuras 28 e 29.



Figura 28: Contra Eletrodo de Platina



Figura 29: Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado (ECS)

3.3.2. Ensaio de tração

Foram utilizados corpos de prova padrão utilizados em ensaios de tração BTB, do tipo cilíndrico com dimensões especificadas na norma NACE TM0198, conforme mostrado na Figura 30.

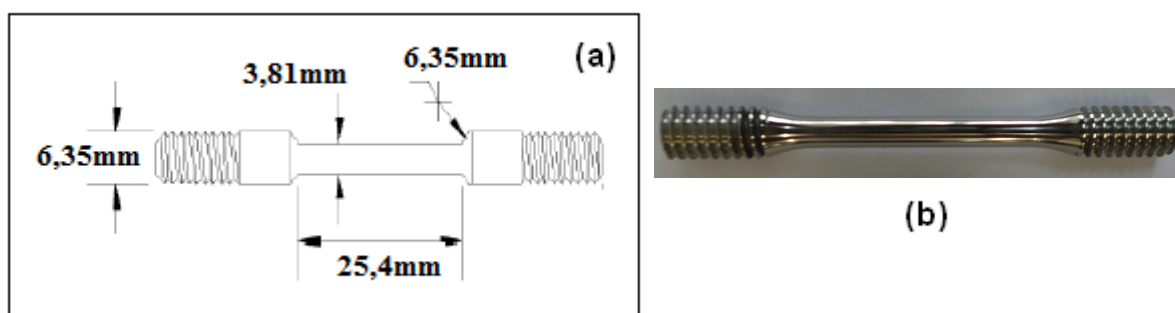


Figura 30: (a) Indicativo das dimensões do CP padrão utilizados em ensaios de tração BTB [NACE TM0198], (b) corpo de prova utilizado

3.4. Solução utilizada nos ensaios

Foi utilizada uma solução de água do mar sintética, de acordo com a norma ASTM D1141-98, modificada pelo acréscimo de NaCl até se obter um teor de 150000 ppm de cloretos. O pH foi ajustado para o valor de 8,2 com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. A composição química da solução final utilizada, tanto nos ensaios eletroquímicos quanto nos ensaios de tração em solução, está mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição Química da solução de água do mar sintética utilizada nos ensaios eletroquímicos e mecânicos

Concentração em ppm					
Na_2SO_4	NaHCO_3	KBr	H_3BO_3	NaF	Cl^- (NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 e KCl)
4090	201	100	27	3	150000

Depois do preparo da solução, foi feito o borbulhamento de CO_2 , até a estabilização do pH da mesma, por cerca de 1 hora (3600s), como pode ser observado no gráfico da Figura 31.

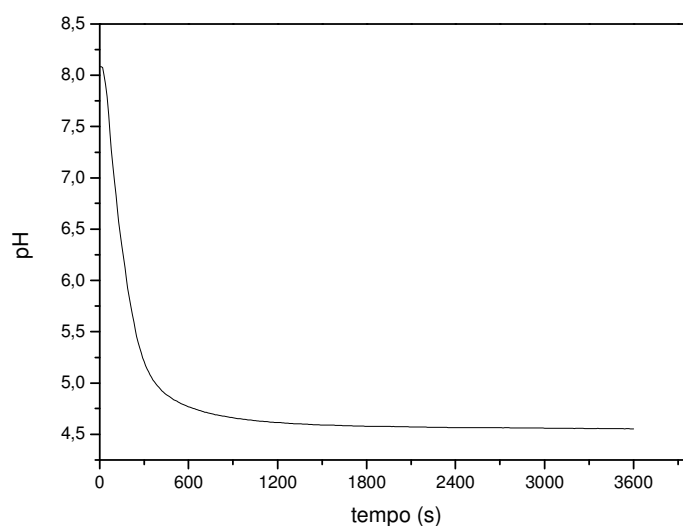


Figura 31: Gráfico da variação do pH em função do tempo de borbulhamento de CO_2 na solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto na temperatura ambiente

Para os ensaios eletroquímicos realizados em meio aquecido, a solução foi levada até a temperatura de $85^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como pode ser visto do gráfico da Figura 32, e em seguida saturada com CO_2 até estabilização do pH, por cerca de 1h, Figura 33.

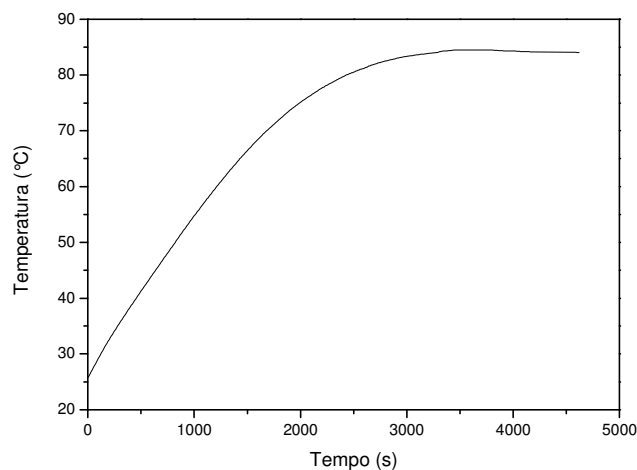


Figura 32: Gráfico do aumento da temperatura, com taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto

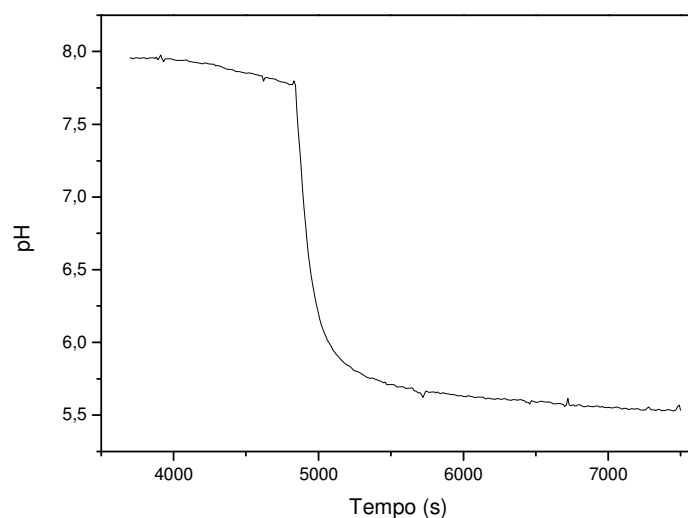


Figura 33: Gráfico da variação do pH em função do tempo de borbulhamento de CO_2 na solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto na temperatura de 85°C

3.5 Ensaios de Corrosão

3.5.1. Polarização Anódica

As amostras foram analisadas em relação ao seu comportamento anódico nas soluções de ensaio à temperatura ambiente e a $85^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A célula eletroquímica utilizada nos ensaios é mostrada na Figura 34. Essa célula apresenta parede dupla, na qual tem-se a circulação de uma mistura de água e glicerina (1:1) previamente aquecida em um banho termostático Modelo 0214S2 da marca Quimis, com uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como mostra a Figura 35.

O vedamento da célula foi essencial antes da realização do borbulhamento de CO_2 , para impedir a entrada de O_2 . Para evitar a pressurização da célula, utilizou-se uma válvula de purga.

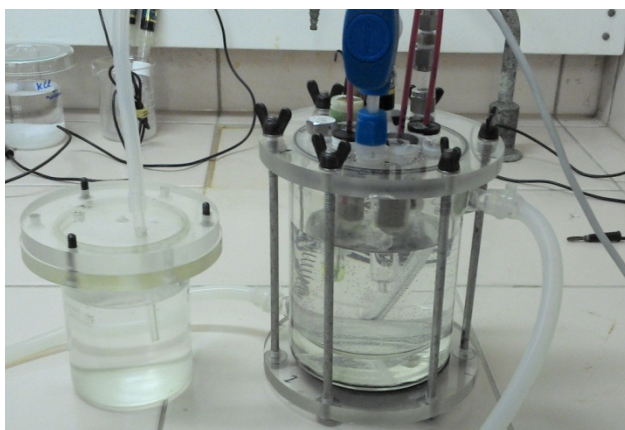


Figura 34: Célula Eletroquímica de parede dupla utilizada nos ensaios eletroquímicos



Figura 35: Banho termostático

Uma ponte salina foi utilizada para se preservar o eletrodo de referência contra eventuais contaminações e possível descalibração do eletrodo pelo meio testado em temperatura acima da ambiente.

A diminuição do pH e o aquecimento da solução foram controlados através do sensor de temperatura e pH do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N da marca Metrohm, que é acoplado a um computador. O potenciostato AUTOLAB, Figura 36, também foi utilizado para obtenção das curvas de polarização anódica. As varreduras anódicas foram iniciadas a partir dos potenciais de corrosão dos materiais nas soluções à 85°C e saturadas com CO₂, estabelecidos após uma hora de imersão. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.



Figura 36: Potenciostato AUTOLAB acoplado a um computador utilizado para aquisição dos dados eletroquímicos

3.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A resistência à corrosão também foi avaliada utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão logo após a medição dos potenciais de circuito aberto (OCP). Para esse ensaio, utilizou-se o mesmo potenciostato AUTOLAB definido no item 3.5.1. acoplado a um computador, porém com o emprego do módulo FRA (*Frequency Response Analyser*), com a faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz.

As condições e temperaturas de ensaio foram as mesmas utilizadas nos ensaios de polarização anódica e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.5.3. Temperatura Crítica de Pites (CPT)

A estimativa da temperatura crítica de pites de cada corpo de prova foi realizada pelo método potenciostático. O ensaio foi realizado em solução estabelecida no item 3.4, após borbulhamento de CO₂, por cerca de 1 hora. Esse ensaio foi realizado através da utilização de uma modificação da norma ASTM G150-13.

Assim como nos ensaios citados nos itens 3.5.1. e 3.5.2., utilizou-se uma célula eletroquímica de parede dupla para realização do aquecimento da solução. Aumentando-se a temperatura, com taxa de 1°C/min, e mantendo-se o potencial de corrosão constante, mede-se a corrente durante o ensaio. Para a aquisição dos dados também foi utilizado o potenciostato AUTOLAB, acoplado a um computador.

3.6. Ensaios Mecânicos

3.6.1. Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação

O ensaio de tração sob baixa taxa de deformação foi utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis estudados. Com isso, fez-se ensaios de tração ao ar, em solução a temperatura ambiente e à 55° ± 2°C a fim de se definir a resistência a corrosão sob tensão em meios contendo alto teor de cloretos (150000 ppm), presença de CO₂ e temperatura.

Os ensaios foram feitos em um equipamento de tração, construído na COPPE/UFRJ – PEMM (Figura 37), que apresenta uma grande flexibilidade na escolha da velocidade de tração, com taxa de deformação variando de 5×10^{-5} a $2,9 \times 10^{-10}$ e uma carga máxima de 20000 N, para corpos de prova com comprimento útil de 25mm. Os dados de carga e deslocamento foram obtidos através de um sensor de deslocamento do tipo relógio digital, com precisão de 0,01mm e um sistema de aquisição e registro de dados em um computador.



Figura 37: Equipamento utilizado para ensaios de tração ao ar e em solução

3.6.1.1. Ensaio ao ar

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de se obter as propriedades mecânicas originais do material em estudo na taxa de deformação de aproximadamente $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, que será mantida nos demais ensaios.

3.6.1.2. Ensaio em solução na temperatura ambiente

Estes ensaios foram realizados com uma taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ como descrito anteriormente, e no potencial de corrosão de cada aço testado. Durante o ensaio

de tração, realizou-se medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos corpos de prova com a utilização do potenciostato AUTOLAB 302N conectado a um computador, para aquisição dos dados. O potencial utilizado nos ensaios foi o potencial de circuito aberto (OCP) de cada aço.

Antes de iniciar o tracionamento, montou-se um sistema de borbulhamento de gás (CO_2) na solução descrita no item 3.4 em uma célula adjacente vedada, como pode ser observado na Figura 38, por aproximadamente 1h, até a estabilização do pH levemente ácido, em torno de 4,7. Em seguida, a solução foi transferida para a célula de BTB, onde o corpo de prova ficou estabilizando por 1h antes de iniciar os ensaios.

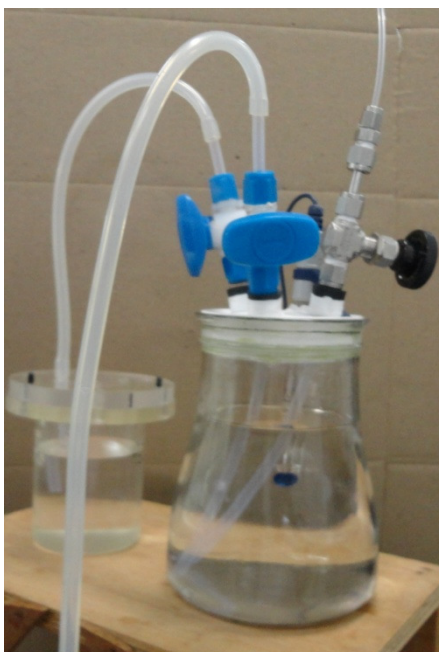


Figura 38: Sistema de borbulhamento de gás

Após o rompimento dos corpos de prova, desligava-se a máquina e a célula era removida, esvaziada e lavada. O corpo de prova era retirado, identificado e guardado para posterior observação.

3.6.1.3. Ensaio em solução na temperatura de $55^\circ \pm 2^\circ\text{C}$

Para os ensaios à $55^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, utilizou-se uma célula BTB de vidro com circulação externa de água e glicerina (1:1) através de uma mangueira de silicone

envolvida na mesma, na qual a mistura era aquecida no banho termostático citado no item 3.5.1.

Antes de iniciar o tracionamento, a solução era saturada com gás (CO_2) em um sistema de borbulhamento semelhante ao descrito no ensaio realizado na temperatura ambiente (item 3.6.1.2) até a estabilização do pH. Em seguida, a solução foi transferida para a célula BTM e posteriormente aquecida até $55^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ antes de dar início ao ensaio. A temperatura da solução foi monitorada durante todo o ensaio através da utilização de um termopar tipo K, da marca Minipa, inserido na célula BTM por meio de um tubo de ensaio preenchido com água destilada, evitando-se assim sua danificação, como mostrado na Figura 39. Durante o aquecimento da solução, o corpo de prova ficou exposto à solução de ensaio.



Figura 39: Termopar utilizado para acompanhar a temperatura da solução durante o ensaio de tração

Estes ensaios foram realizados com uma taxa de deformação semelhante à utilizada nos ensaios à temperatura ambiente ($8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Durante o ensaio de tração, realizou-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos corpos de prova com a utilização do potenciostato AUTOLAB conectado a um computador, para

aquisição dos dados. O potencial utilizado nos ensaios foi o potencial de circuito aberto (OCP) de cada aço.

Após o rompimento dos corpos de prova, desligava-se a máquina e a célula era removida, esvaziada e lavada. O corpo de prova era retirado, identificado e guardado para posterior observação.

3.6.1.4. Análise dos corpos de prova no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Após o término dos ensaios, os corpos de prova foram levados ao MEV para observação da redução de área, presença ou não de trincas na secção longitudinal e mecanismos de fratura presentes na secção transversal.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios Eletroquímicos

4.1.1. Polarização Anódica

Na Figura 40 e 41, tem-se os gráficos dos ensaios de polarização anódica dos aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr, respectivamente.

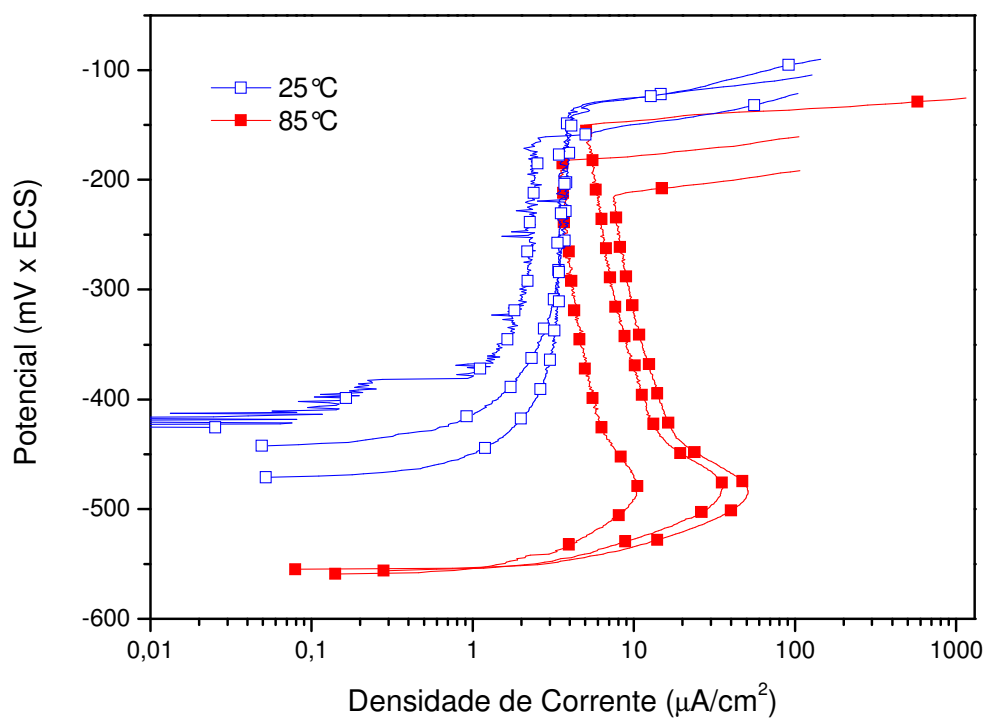


Figura 40: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico 13Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.

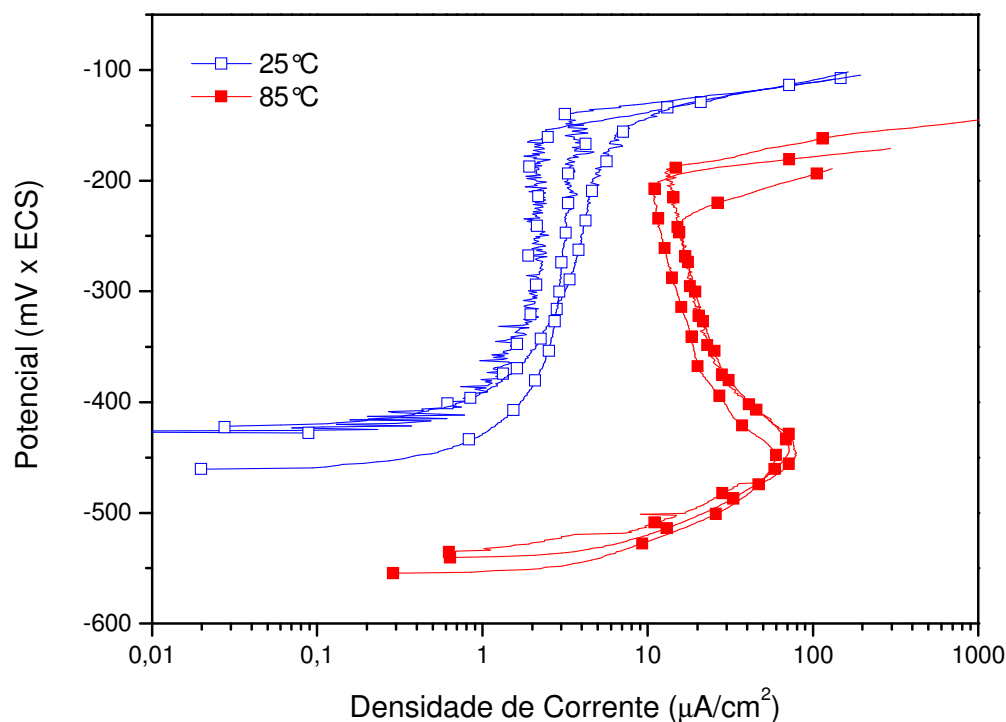


Figura 41: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico 15Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.

Através da análise das Figuras 40 e 41, pode-se observar a semelhança nos comportamentos dos dois aços estudados nas duas condições testadas. Nas curvas de polarização dos ensaios a 25°C tem-se a presença de uma faixa de passivação, característica de formação de um filme passivo sobre a superfície do material. Seguida de um aumento abrupto da densidade de corrente, a partir do potencial de pite médio, indicando a presença de corrosão localizada através da formação de pites. Este aumento na densidade de corrente se deve à quebra da película passiva, que por não ser condutora de corrente elétrica, impedia a corrosão e consequentemente impedia a ocorrência de um valor significativo de densidade de corrente (WOLYNEC, 2003).

A aparência das curvas obtidas a 25°C é semelhante à obtida por PICON *et al.* (2010) em estudo realizado utilizando solução de água do mar natural obtida em alto mar da praia da Boa Viagem em Recife-PE, onde o aço supermartensítico também apresentou uma região de passivação com posterior indicação da formação de pites. Porém, devido à influência do teor de cloreto na susceptibilidade à corrosão localizada,

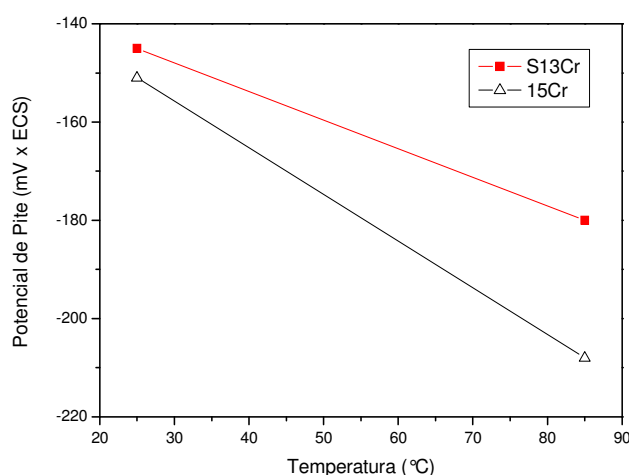
nota-se que no estudo de PICON *et al.* (2010) a faixa de passivação para o aço supermartensítico 13Cr foi maior do que a obtida no presente estudo para o mesmo aço.

Essa diferença na faixa de passivação pode ser explicada pelo estudo de KIMURA *et al.* (2005), na qual mostra que os aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr e 15Cr podem sofrer uma diminuição do potencial de pites com o aumento da quantidade de NaCl.

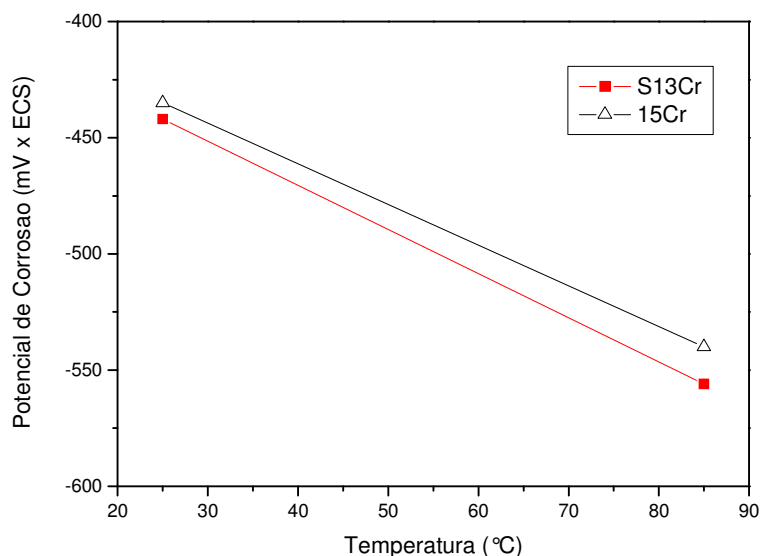
Com o aumento da temperatura para 85°C, ambos os aços, apresentam uma diminuição dos potenciais de pite e de corrosão. Essa redução no potencial de pites e de corrosão também foi observada por MU & ZHAO (2010) para aços supermartensíticos 13Cr com o aumento da temperatura em meios de água simulada contendo íons Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} .

As Figuras 42 e 43 ilustram a diminuição no potencial médio de formação de pites e no potencial médio de corrosão para valores mais negativos dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr com o aumento da temperatura para 85°C.

O aço supermartensítico 13Cr teve seu potencial de pite médio reduzido de -145mV para -180mV, e seu potencial médio de corrosão reduzido de -442mV para -556mV. Enquanto que o aço supermartensítico 15Cr teve uma redução do seu potencial médio de pite de -151mV para -208mV, e de -435mV para -540mV no seu potencial médio de corrosão.



Figuras 42: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de formação de pites dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr.



Figuras 43: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de corrosão dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr.

Além disso, através da análise das curvas de polarização anódica exibidas nas Figuras 40 e 41, nota-se que a 85°C e em baixos potenciais anódicos, esses aços apresentaram um aumento da densidade de corrente, indicando uma instabilidade do filme protetor e uma tendência à transição ativa-passiva. Ou seja, a aplicação de uma varredura anódica inicialmente provoca um aumento da densidade de corrente até um valor de potencial médio de -480mV (aço 13Cr) e -450mV (aço 15Cr). A partir daí, a densidade de corrente diminui e se mantém constante numa determinada faixa de potencial até atingir o potencial de pite, onde tem-se um aumento abrupto da mesma. Ou seja, essa faixa de potencial em que a densidade de corrente apresenta valores próximos representa uma região de passivação instável à 85°C nesses aços, onde essa passivação pode não se manter com o tempo.

Com isso, tem-se que com o aumento da temperatura, esses aços apresentam uma menor resistência a corrosão localizada. Tal comportamento é similar ao apresentado por um aço supermartensítico 13Cr em água do mar sintética saturado com CO₂, em temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C e 80000ppm Cl⁻ em estudo realizado por ANSELMO *et al.* (2006). No trabalho realizado por ANSELMO *et al.* (2006), nota-se que a suscetibilidade a corrosão localizada do material é dependente de três fatores:

concentração de cloretos, presença de CO_2 e temperatura de ensaio. Para avaliar a influência da temperatura, os autores mantiveram constante o teor de cloretos e a saturação de CO_2 , e observaram uma diminuição linear no potencial de pites do aço supermartensítico 13Cr com o aumento da temperatura, semelhante ao exibido na Figura 42.

Segundo ZHANG *et al.* (2005) e SALAZAR *et al.* (2011), o aumento da temperatura pode provocar uma alteração na microestrutura e nas características eletroquímicas do filme protetor, fazendo com que a estabilidade da passivação do filme seja reduzida, diminuindo a resistência a corrosão do aço.

Além disso, o aumento da temperatura acarreta em uma maior mobilidade dos íons cloreto, facilitando as reações na interface da película passiva e permitindo a quebra desta “barreira” de forma facilitada (LAYCOCK & NEWMAN, 1998).

Na Figura 44, observa-se o gráfico de polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr.

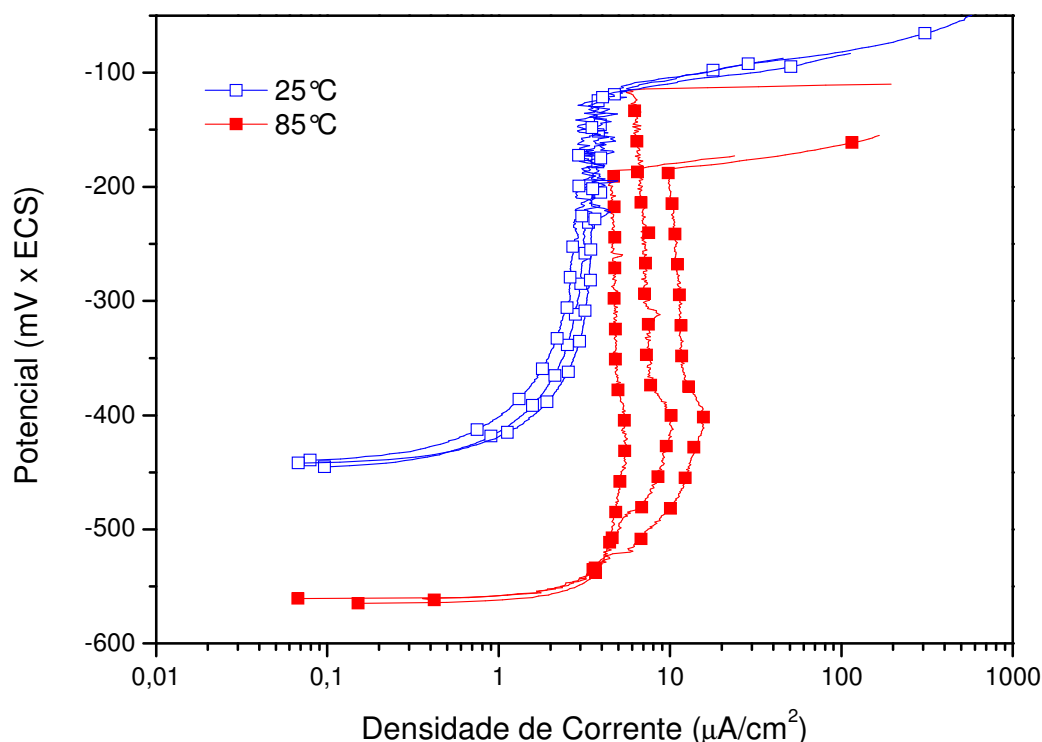
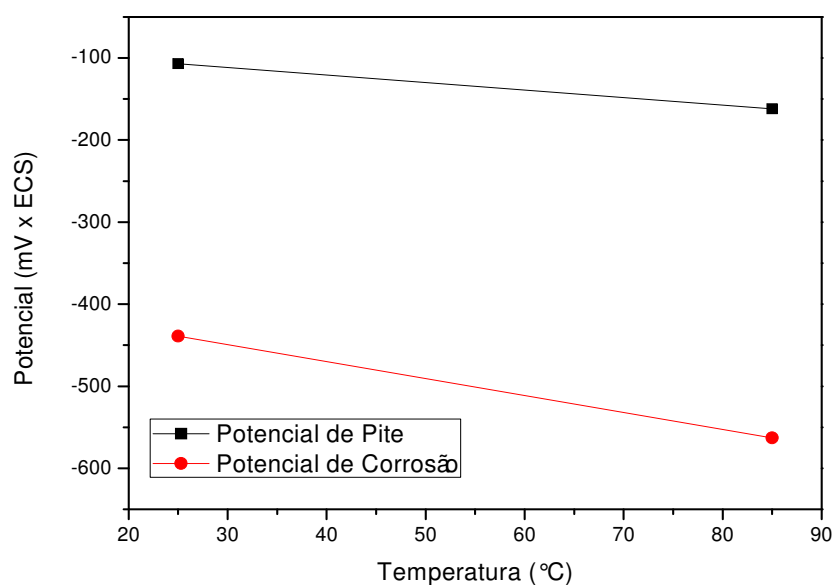


Figura 44: Curva de Polarização anódica do aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C.

O aço supermartensítico-ferrítico 17Cr apresentou uma faixa de passivação entre os potenciais -439 e -107mV na temperatura de 25°C. E a partir do potencial de pite médio apresentou um aumento da densidade de corrente, indicativo de formação de pites.

Em 85°C, um pequeno aumento da densidade de corrente de passivação é observado. Porém, esse aumento não é tão grande quanto para os demais aços, indicando que este aço apresenta uma maior resistência à corrosão localizada, devido ao fato de apresentar um filme protetor com maior estabilidade em temperaturas próximas a 85°C. Além disso, o aço 17Cr também apresentou uma diminuição nos seus potenciais de pite e de corrosão com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Figura 45.



Figuras 45: Efeito da temperatura sobre o potencial médio de corrosão e de pite do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.

Para uma melhor análise comparativa em relação ao comportamento de corrosão dos três aços estudados, tem-se na Figura 46, os resultados dos ensaios de polarização anódica na temperatura de 25°C para os três aços estudados.

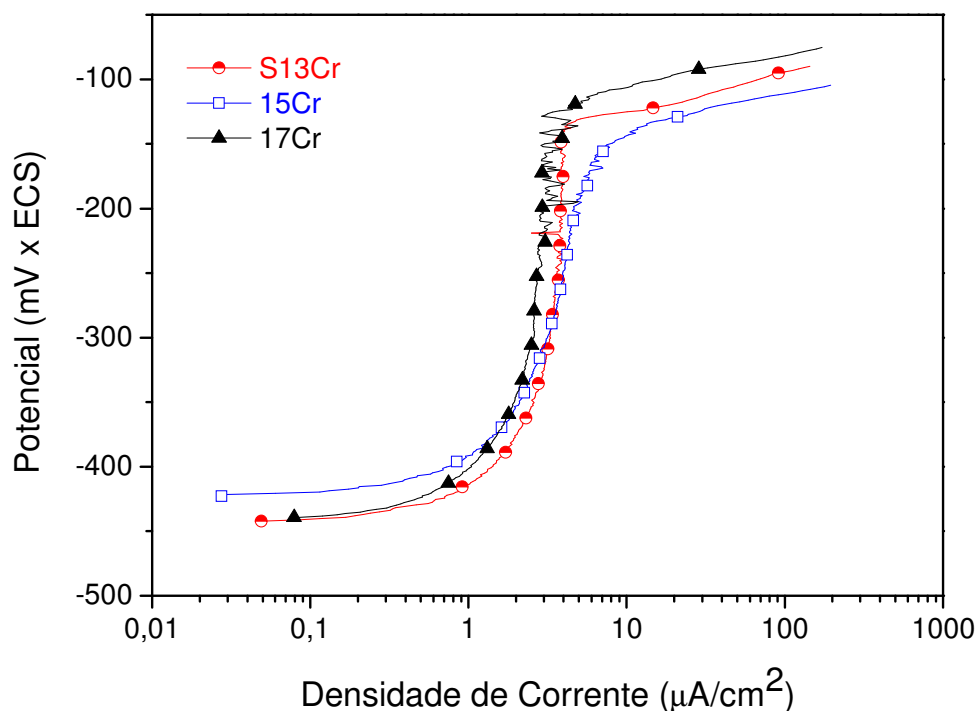


Figura 46: Comparação das Curvas de Polarização anódica dos aços supermartensíticos 13 e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura de 25°C

À temperatura ambiente, o comportamento dos três aços estudados é praticamente equivalente. Onde, o potencial de pite do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr é um pouco mais alto do que os demais. Segundo HASHIZUME *et al.* (1999), o potencial de pite nos aços supermartensíticos é governado principalmente pela quantidade de cromo na matriz, entretanto, o potencial de pite também se torna mais nobre quando se aumenta o teor de molibdênio na liga. O molibdênio é incorporado ao filme com diferentes estados de oxidação, dentre os quais, o produto de corrosão do molibdênio, MoO_4^{2-} , que é mais estável, age na estabilização e reparo do filme de óxido de cromo.

Além disso, nota-se que o potencial de corrosão para os aços testados também apresentam valores bem próximos, sendo: -442mV para o aço com 13%Cr, -435mV para o aço com 15%Cr e -439mV para o aço com 17%Cr. Apesar do aço 13Cr apresentar o valor do potencial de corrosão bem próximo ao do 17Cr, ele apresenta um valor de potencial de pite mais baixo do que o aço com 17%Cr. Logo, nota-se que o aço

17Cr apresentou uma maior faixa de passivação do que os demais aços estudados, indicando uma melhor resistência à corrosão localizada na temperatura de 25°C.

Os valores de potencial de corrosão ($E_{\text{corrosão}}$), densidade de corrente de passivação ($j_{\text{passivação}}$), potencial de pite (E_{pite}) e cálculo da faixa de passivação ($\Delta E_{\text{passivação}}$) para os aços estudados na temperatura ambiente podem ser observados na Tabela 8. Para o cálculo da faixa de passivação dos aços, utilizou-se a diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão dos materiais obtidos nos ensaios. A densidade de corrente de passivação considerada nos ensaios foi aquela relacionada ao potencial no ponto médio da faixa de passivação, ou seja, a densidade de corrente onde o potencial foi equivalente ao $[E_{\text{corrosão}} + ((\Delta E_{\text{passivação}})/2)]$.

Os resultados dos valores médios das faixas de passivação obtidos nos ensaios de polarização anódica dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura ambiente foram sumarizados na Figura 47.

Tabela 8: Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de passivação, potencial de pite e $\Delta E_{\text{passivação}}$ dos aços estudados na temperatura ambiente

Aços		$E_{\text{corrosão}}$ (mV x ECS)	E_{pite} (mV x ECS)	$\Delta E_{\text{passivação}}$ (mV)	$j_{\text{passivação}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
S13Cr	CP1	-414,9	-160,7	254,2	2,2
	CP2	-441,3	-136,9	304,4	3,4
	CP3	-469,8	-137,6	332,2	3,4
	Média	-442	-145,1	296,9	3,0
15Cr	CP1	-425,9	-154,2	271,7	2,0
	CP2	-421,1	-158,7	262,4	3,3
	CP3	-459,9	-140,7	319,2	2,9
	Média	-435,6	-151,2	284,4	2,7
17Cr	CP1	-442,9	-104,8	338,1	3,0
	CP2	-436,2	-106,4	329,8	2,6
	CP3	-439,7	-110,3	329,4	3,4
	Média	-439,6	-107,2	332,4	3,0

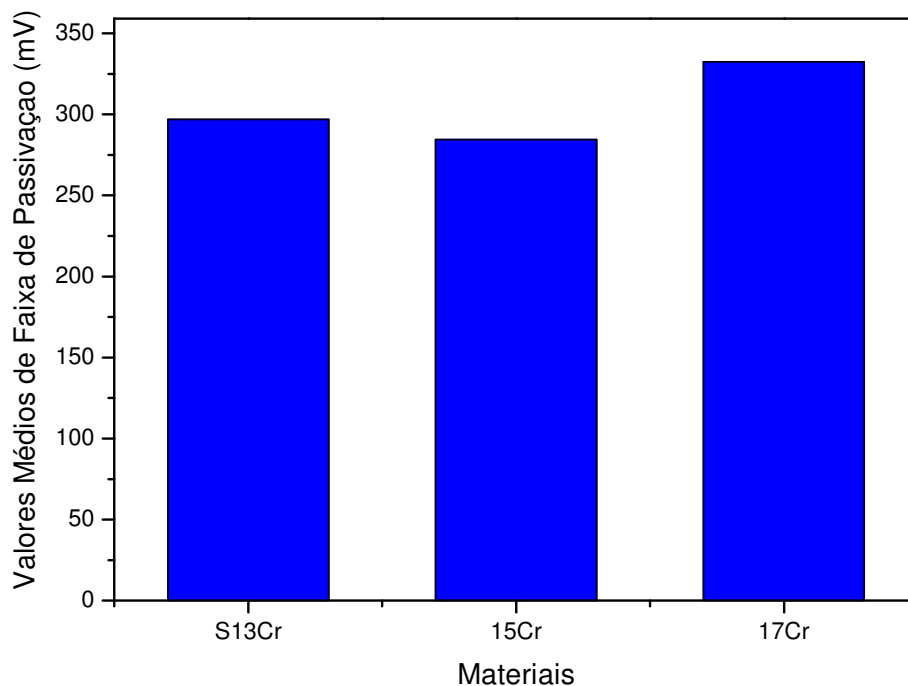


Figura 47: Valores médios de faixa de passivação para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura ambiente

Pela análise da Figura 47, percebe-se que as faixas de passivação dos três aços estudados foram próximas, e que o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr apresentou uma região passiva um pouco maior que os demais aços, cerca de 40mV maior que a dos aços supermartensíticos 13Cr e 50mV maior que a dos aços 15Cr na temperatura de 25°C.

Na Figura 48, tem-se uma comparação dos resultados dos ensaios de polarização anódica para os três aços estudados na temperatura de 85°C.

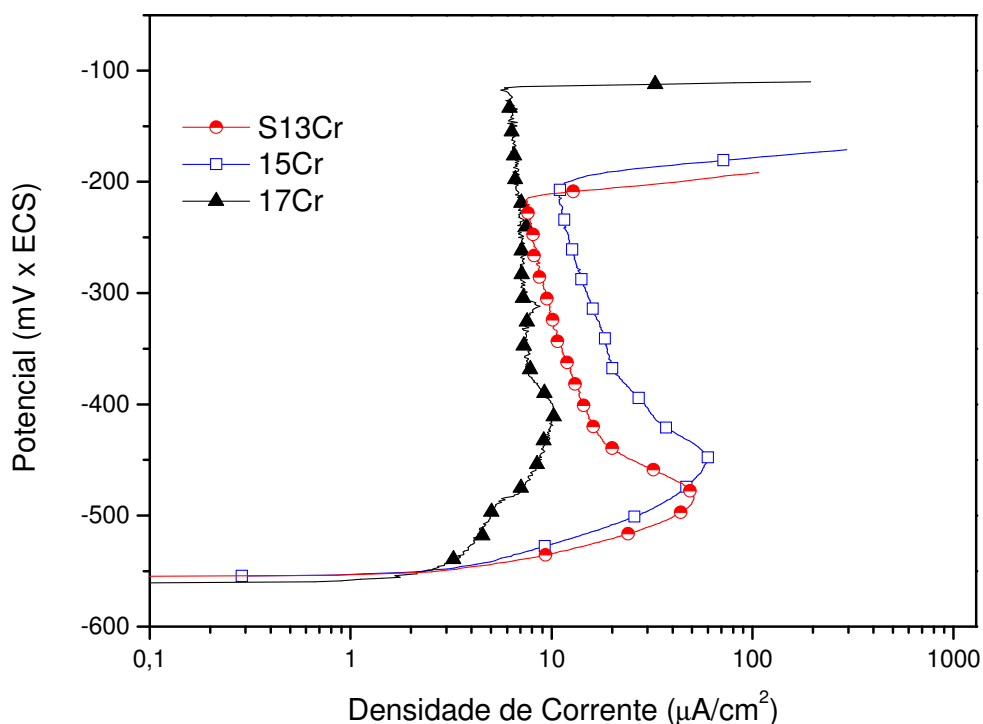


Figura 48: Comparação das Curvas de Polarização anódica dos aços supermartensíticos 13 e 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr na temperatura de 85°C

Nota-se uma redução do potencial de pite em 100 mV, nos ensaios realizados a 85°C, para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr, quando comparado ao aço supermartensítico-ferrítico 17Cr. Ou seja, o aço 17Cr apresentou uma maior faixa de passivação do que os demais.

Além disso, com o aumento da temperatura, os aços 13Cr e 15Cr apresentaram uma instabilidade na faixa de passivação em baixos potenciais anódicos. Isso pode ser observado através de um aumento na densidade de corrente na passivação nesses potenciais. O mesmo não é observado para o aço 17Cr, que apresenta maior estabilidade da região de passivação, indicando uma menor susceptibilidade a corrosão localizada na temperatura de 85°C.

ISHIGURO *et al.* (2013) afirmam que a maior resistência à corrosão do aço 17Cr está associada a maior estabilidade do filme de passivação, que age como uma camada protetora. Ou seja, o aumento da temperatura instabiliza as passivações dos aços 13Cr e 15Cr, o que não acontece com o aço 17Cr.

4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam os diagramas de Nyquist nas diferentes temperaturas de ensaio (25 e 85°C) dos aços supermartensítico 13Cr, 15Cr e do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, respectivamente.

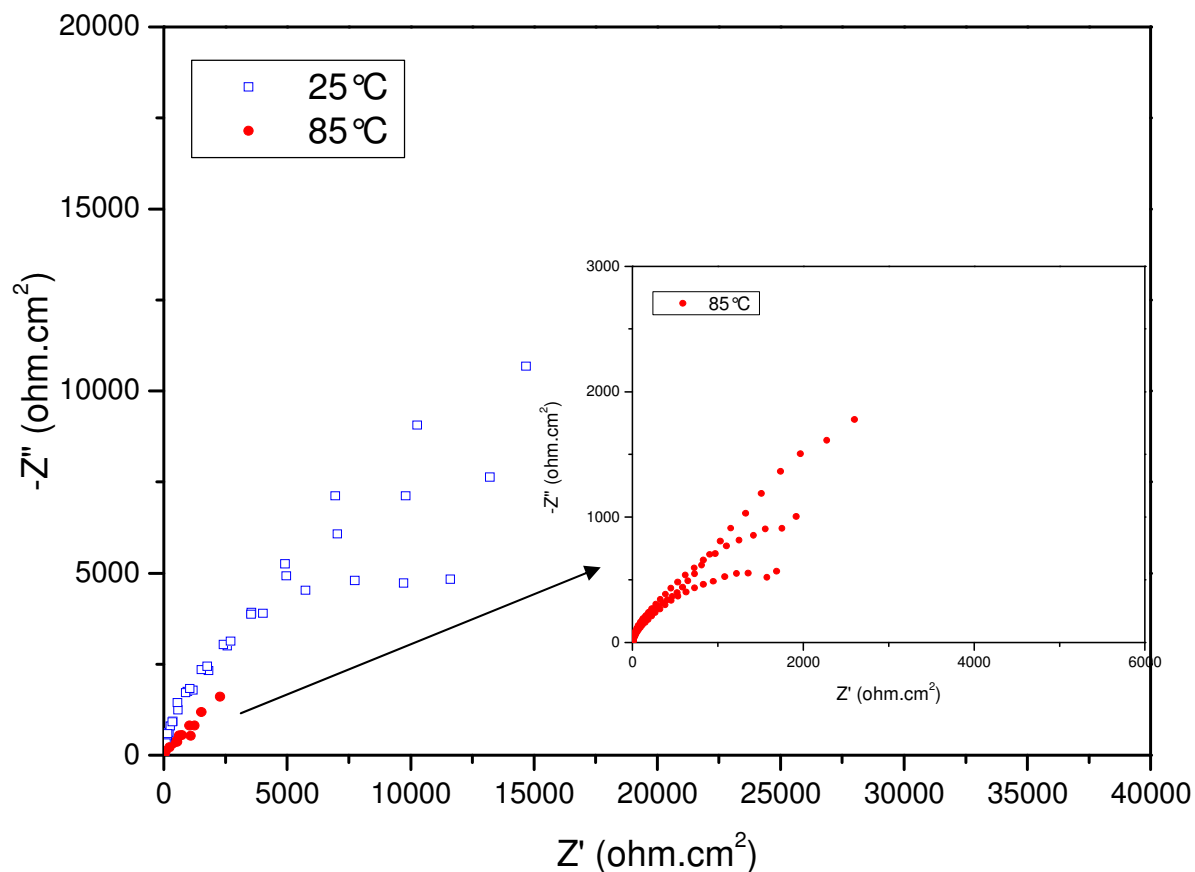


Figura 49: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr

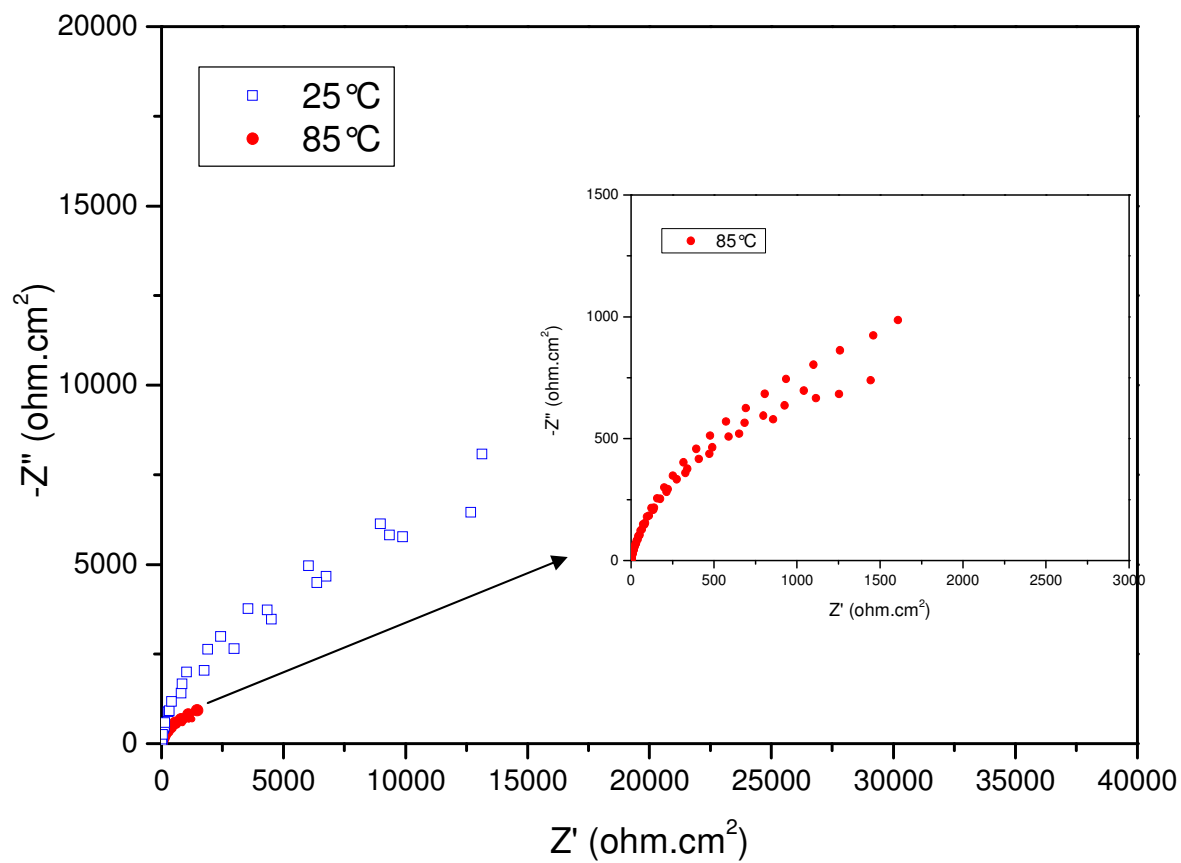


Figura 50: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr

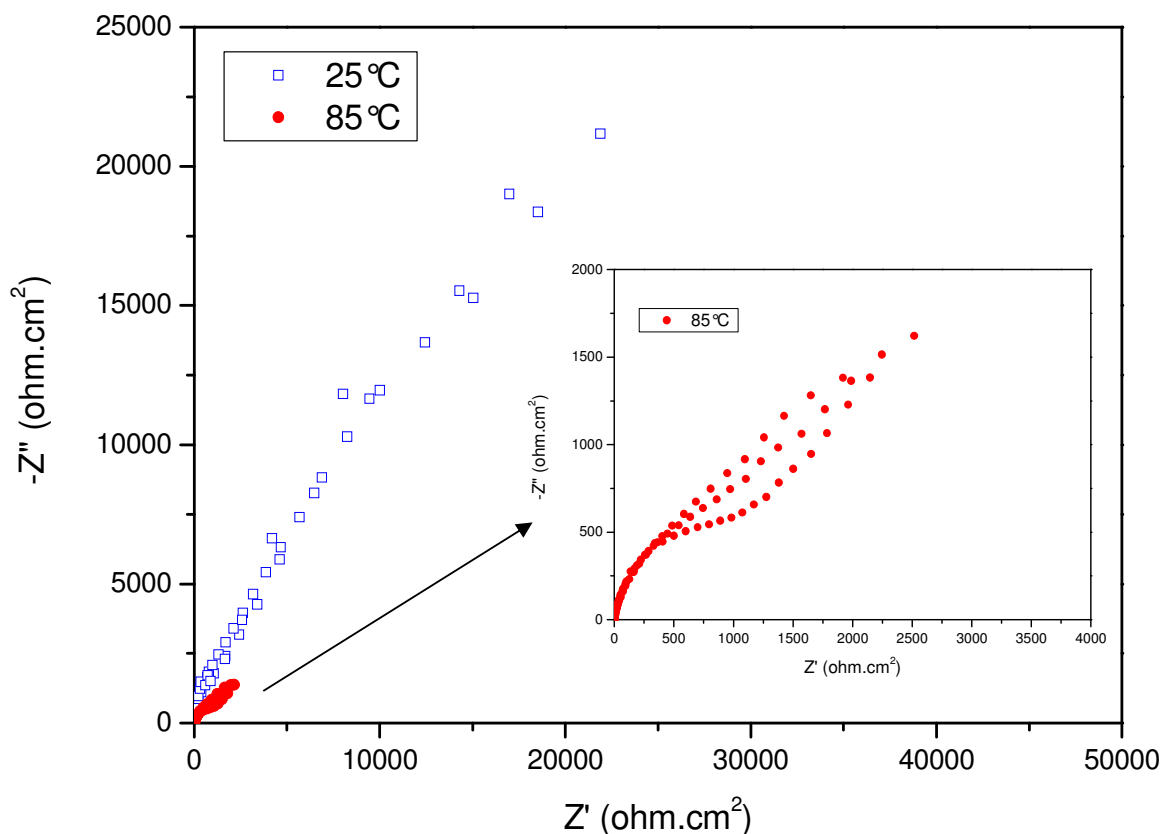


Figura 51: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr

Pode-se observar nos diagramas de Nyquist das Figuras 49, 50 e 51 o início da formação de um arco capacitivo nas duas temperaturas de ensaio para os três aços estudados. Porém, com o aumento da temperatura, a resistência a polarização (R_p) é significativamente reduzida, indicando uma maior susceptibilidade à corrosão na temperatura de 85°C. O mesmo comportamento foi observado por MU & ZHAO (2010), onde a redução no R_p nos diagramas de Nyquist do aço supermartensítico 13Cr com o aumento da temperatura foi observada.

Essa diferença nos valores de R_p pode ser confirmada através das Tabelas 9 e 10. Na qual, os valores de resistência à polarização foram determinados por um software FRA, que extrapola os dados do ensaio para um semicírculo. Os resultados dos valores médios de resistência a polarização obtidos nos ensaios a 25°C e a 85°C foram sumarizados na Figura 52.

Tabela 9: Valores de resistência a polarização à 25°C

	Materiais		R_p (ohm.cm ²)
25°C	S13Cr	CP1	$5,55 \times 10^4$
		CP2	$3,51 \times 10^4$
		CP3	$2,08 \times 10^4$
		Média	$3,71 \times 10^4$
	15Cr	CP1	$5,81 \times 10^4$
		CP2	$3,58 \times 10^4$
		CP3	$3,44 \times 10^4$
		Média	$4,27 \times 10^4$
	17Cr	CP1	$1,19 \times 10^5$
		CP2	$1,05 \times 10^5$
		CP3	$1,09 \times 10^5$
		Média	$1,11 \times 10^5$

Tabela 10: Valores de resistência a polarização à 85°C

	Materiais		R _p (ohm.cm ²)
85°C	S13Cr	CP1	3,87 x 10 ³
		CP2	9,98 x 10 ³
		CP3	2,75 x 10 ³
		Média	5,53 x 10³
	15Cr	CP1	3,34 x 10 ³
		CP2	2,88 x 10 ³
		CP3	2,67 x 10 ³
		Média	2,96 x 10³
	17Cr	CP1	6,56 x 10 ³
		CP2	1,11 x 10 ⁴
		CP3	7,55 x 10 ³
		Média	8,40 x 10³

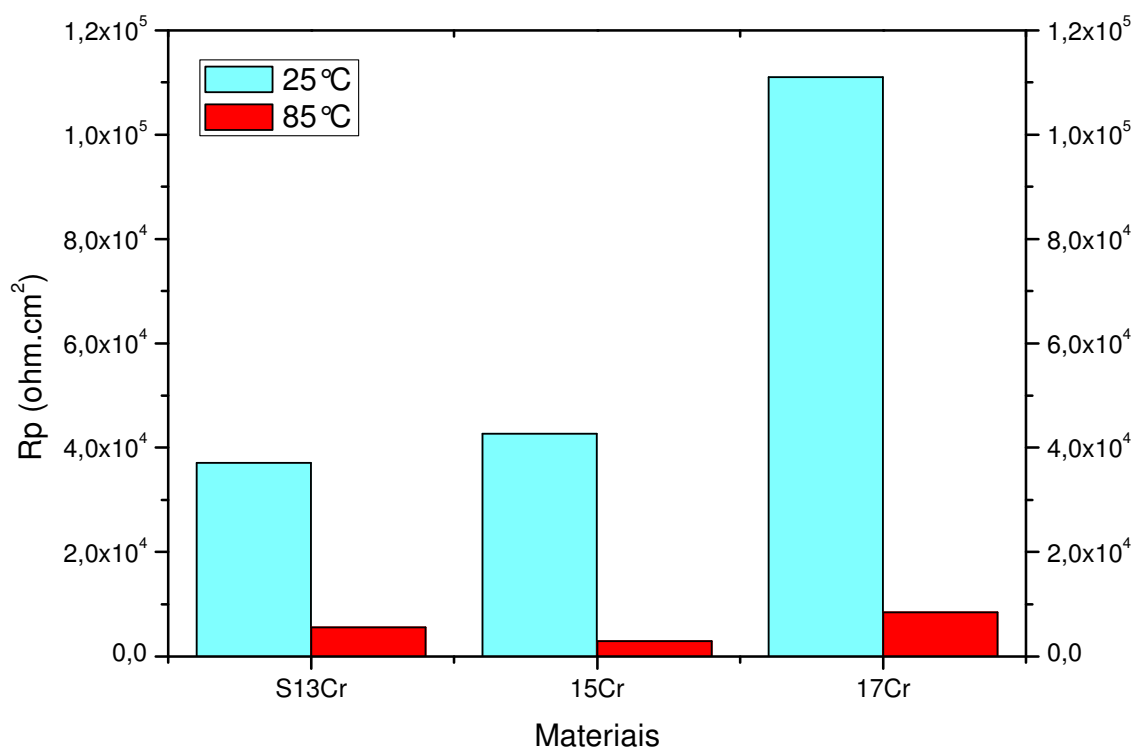


Figura 52: Valores médios de Rp para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nas temperaturas de 25°C e 85°C

Pela análise da Figura 52, nota-se que os valores de Rp na temperatura ambiente são bem maiores do que na temperatura de 85°C para todos os aços estudados. Pode-se observar uma diminuição de cerca de uma ordem de grandeza para os aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr, podendo chegar a uma diferença de duas ordens de grandeza para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr.

Através dos valores médios de Rp, pode-se fazer uma comparação da resistência à corrosão dos três aços estudados. Os valores mais elevados de Rp foram observados para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, tanto na temperatura ambiente, quanto na temperatura de 85°C, indicando que o filme de passivação deste aço apresenta melhores propriedades do que os demais nas duas condições testadas.

Esse comportamento está coerente com a tendência observada nos ensaios de polarização anódica, onde o aço 17Cr apresentou faixa de passivação um pouco maior nos ensaios à temperatura ambiente, e mais estáveis em ensaios à 85°C em comparação com o 13Cr e 15Cr.

4.1.3. Temperatura Crítica de Pites (CPT)

Segundo a norma ASTM G150 (2013), o ensaio deveria ser realizado em solução NaCl 1M, inicialmente à 0°C, com taxa de aquecimento de 1°C/min e aplicação de um potencial anódico de 700 mV_{ecs}. Porém, nesse potencial e na solução de água do mar sintética com 150000ppm de Cl⁻, os três aços já apresentariam pites, visto que 700mV está acima do potencial de pites para esses aços, como pode confirmado nas curvas de polarização anódica exibidas no item 4.1.1. Ou seja, não seria possível avaliar a temperatura crítica de pites nesse caso.

Então, para os ensaios CPT do presente trabalho, aplicou-se o potencial de corrosão de cada aço na temperatura ambiente durante todo o ensaio, observando-se a variação da corrente com o aumento da temperatura. Vale ressaltar que, com o aumento da temperatura, os potenciais de corrosão e de pite dos três aços diminuí, como visto no item 4.1.1. Com isso, a medida que a solução vai sendo aquecida, o aço vai sofrendo uma aplicação de uma sobretensão anódica, visto que o potencial aplicado durante todo o ensaio é o potencial de corrosão determinado na temperatura ambiente.

A Figura 53 mostra os resultados do ensaio CPT para o aço supermartensítico 13Cr. Neste gráfico, tem-se, no eixo das ordenadas, a densidade de corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e no eixo das abscissas, a temperatura em °C.

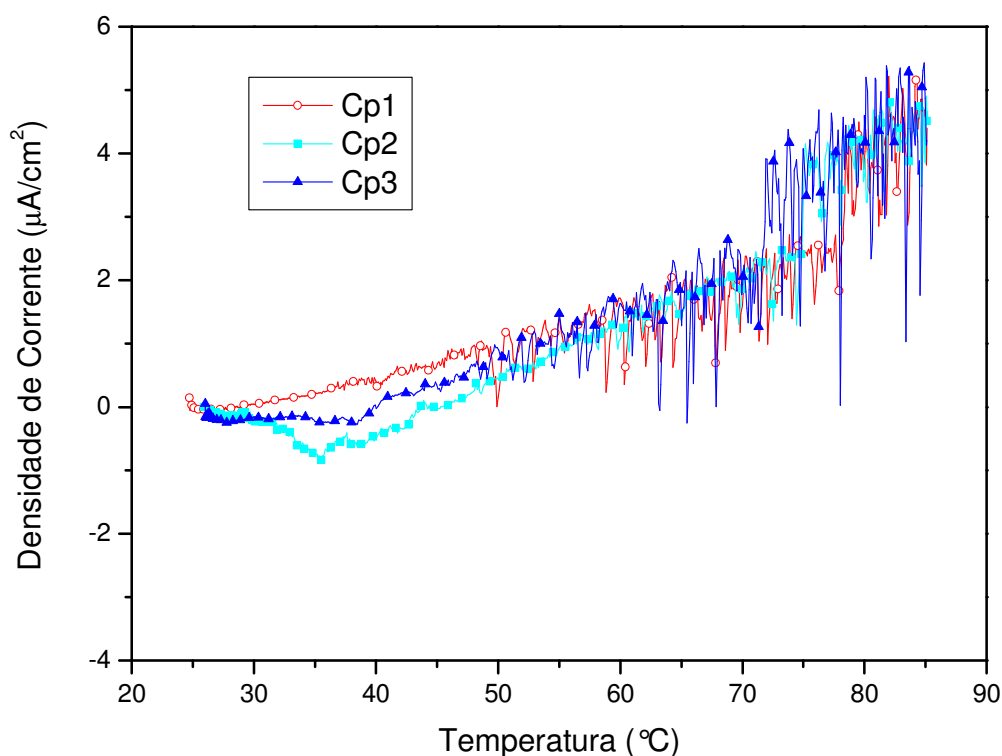


Figura 53: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico 13Cr

Pode-se observar que a corrente medida se apresenta em torno de 50°C, a partir daí, pode-se observar o início de uma instabilidade da corrente, através da observação do aumento da amplitude da variação da corrente. Isso pode estar associado a um possível rompimento do filme de passivação em determinados pontos na superfície do metal, ocasionando a formação de pites.

Para analisar a temperatura pela qual se teve o início a instabilidade da corrente, fez-se um gráfico $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura, onde $N_i - N_{i-1}$ são as diferenças entre os valores de densidades de correntes consecutivos, representado como valor absoluto. Assim, se tem um parâmetro que expressa a estabilidade da corrente com o tempo.

Na Figura 54, tem-se a indicação da temperatura na qual se tem o início da instabilidade do sistema para o aço supermartensítico 13Cr.

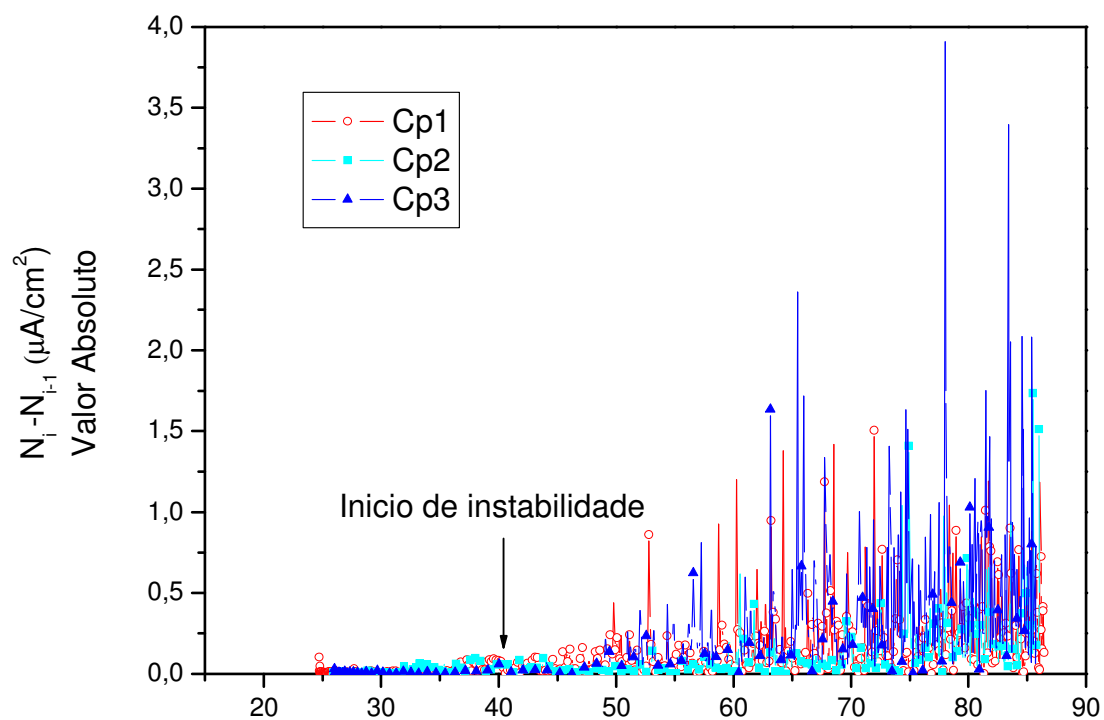


Figura 54: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico 13Cr

Nota-se que para o aço supermartensítico 13Cr, o início da instabilidade da corrente está em valores próximos a 40°C, e isso pode ser observado através do aumento do valor absoluto de $N_i - N_{i-1}$.

O mesmo foi realizado para o aço supermartensítico 15Cr, onde primeiro observou-se a curva da evolução da densidade de corrente com o aumento da temperatura na Figura 55. E, em seguida traçou-se um gráfico com o valor absoluto ($N_i - N_{i-1}$) versus a temperatura, na Figura 56.

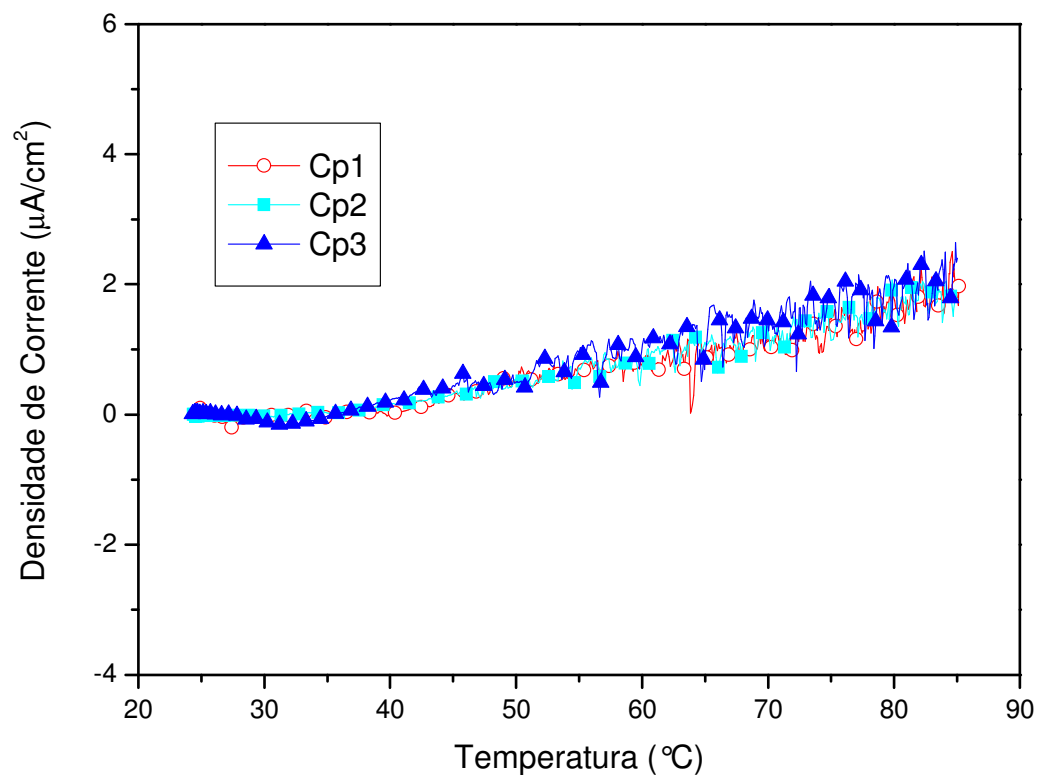


Figura 55: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico 15Cr

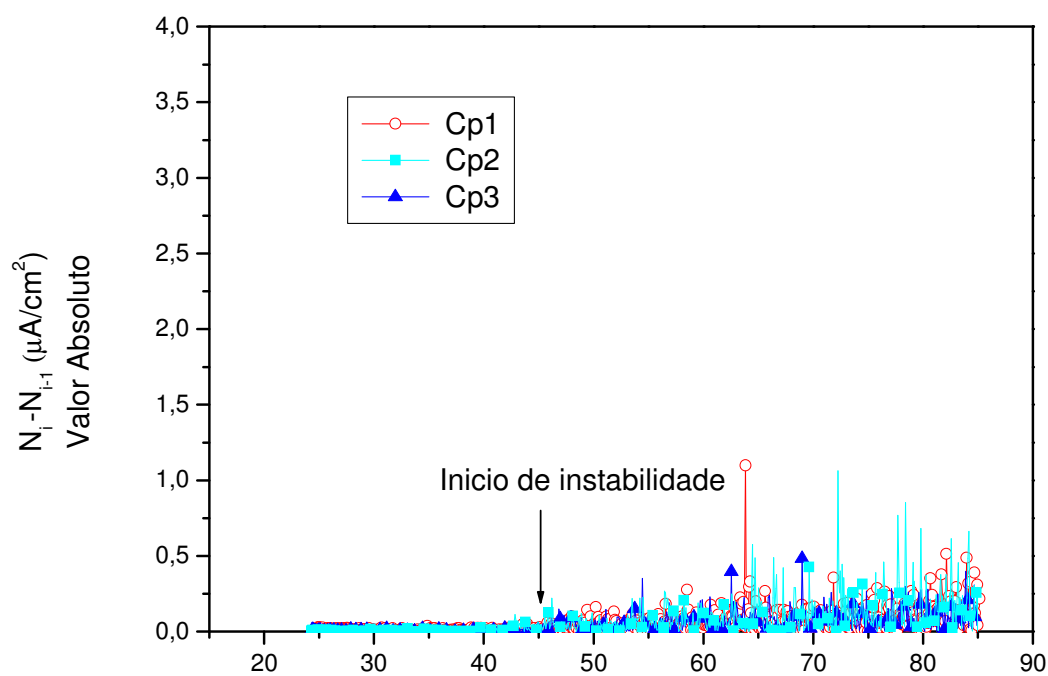


Figura 56: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico 15Cr

Nota-se que o aço 15Cr mostrou uma maior estabilidade na corrente, quando comparado ao aço 13Cr. A amplitude da variação da densidade de corrente começa a aumentar em temperaturas próximas a 45°C.

O aço supermartensítico-ferrítico 17Cr também foi avaliado em termos de temperatura e densidade de corrente como pode ser visto na Figura 57. Além disso, também traçou-se o gráfico com o valor absoluto ($N_i - N_{i-1}$) versus a temperatura, Figura 58, para melhor compreender o início da instabilidade do sistema para este aço.

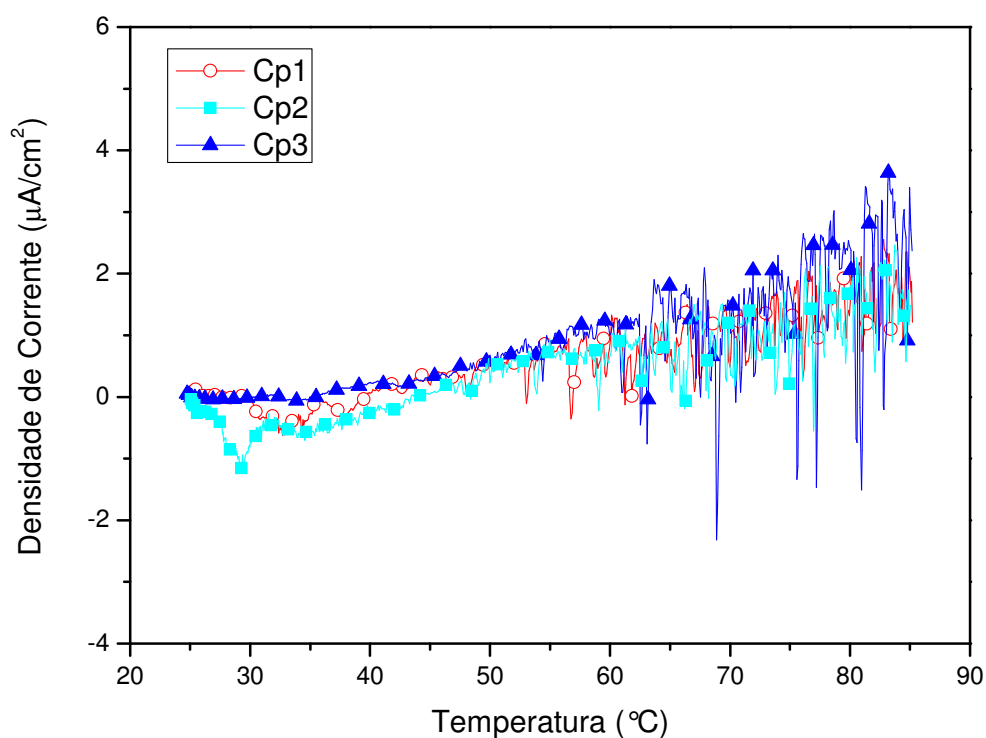


Figura 57: Curvas de Temperatura Crítica de Pite (CPT) do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr

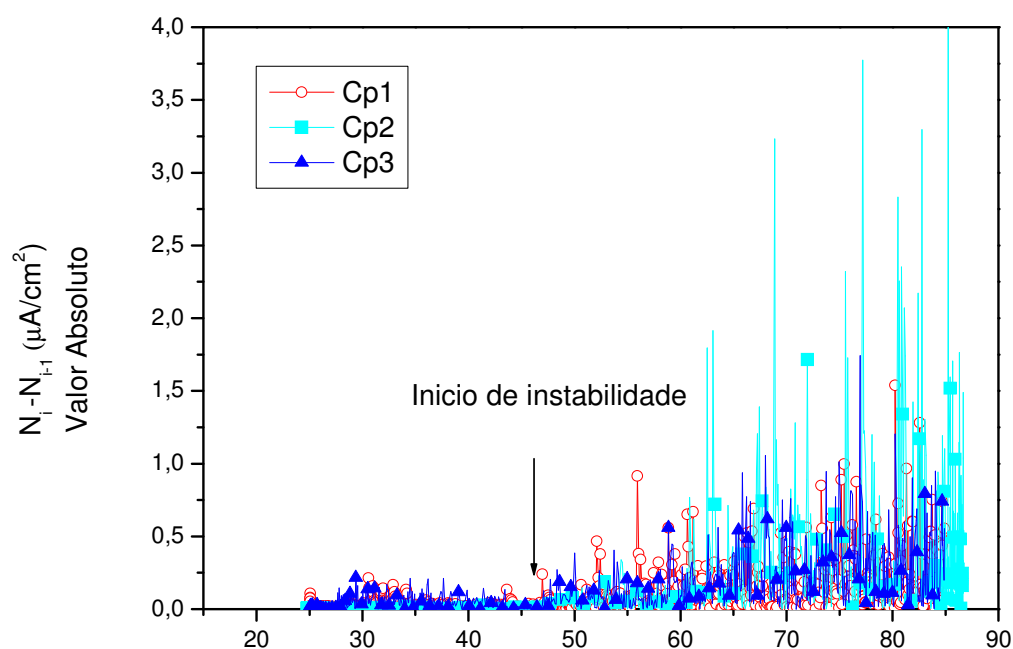


Figura 58: Gráfico de $N_i - N_{i-1}$ versus temperatura do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr

Nota-se que este aço apresentou maiores variações nas amplitudes de corrente, com estabilidade até temperaturas próximas a 45°C. A partir daí, nota-se um aumento na variação da amplitude, demonstrando instabilidade do filme passivante e possível formação de pites na superfície desse aço.

É importante levar em consideração o efeito da temperatura nas curvas de polarização anódica, visto que com o aumento da temperatura os aços 13Cr e 15Cr apresentaram uma instabilidade na passivação com o aumento da corrente média e uma possível transição ativa-passiva. Enquanto que o aço 17Cr, apresentou uma passivação mais estável com o aumento da temperatura. Ou seja, o fato de apresentar maiores variações da amplitude de corrente não quer dizer que esse aço é mais susceptível a corrosão localizada em menores temperaturas que os demais. Visto que a passivação deste aço se mantém mais estável com o aumento da temperatura e as correntes apresentadas indicam correntes no estado passivo.

Nota-se que o aumento da temperatura influencia significativamente na susceptibilidade à corrosão por pites nos três aços estudados, já que todos apresentaram

uma variação significativa dos valores da densidade de corrente consecutivos a medida que a temperatura foi aumentada.

A partir desses dados, foi possível escolher a temperatura de ensaios de tração BTM em meio aquecido. O valor escolhido foi de 55°C, visto que, nessa temperatura, todos os aços não apresentariam um grande aumento nas densidades de corrente.

4.2. Ensaios Mecânicos/ Eletroquímicos

4.2.1. Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação

Para cada condição de ensaio, foram ensaiados dois corpos de prova de cada material. Em seguida, para a análise dos resultados, foi feita uma média dos valores de tempo de ruptura, alongamento e redução de área. Esses parâmetros, juntamente com a análise dos corpos de prova no MEV, serão utilizados para comparar os resultados obtidos nos ensaios conduzidos para cada material.

4.2.1.1. Ensaios ao ar

Os ensaios ao ar servem para a base de comparação entre os outros ensaios. Visto que a corrosão não atua neste meio, seus parâmetros servem para fazer futuras comparações com ensaios em meios corrosivos. No caso desse estudo, os meios seriam os ensaios em água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO₂ nas temperaturas ambiente (25°C) e 55° ± 2°C.

A Figura 59 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 13Cr realizadas ao ar e a Tabela 11 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

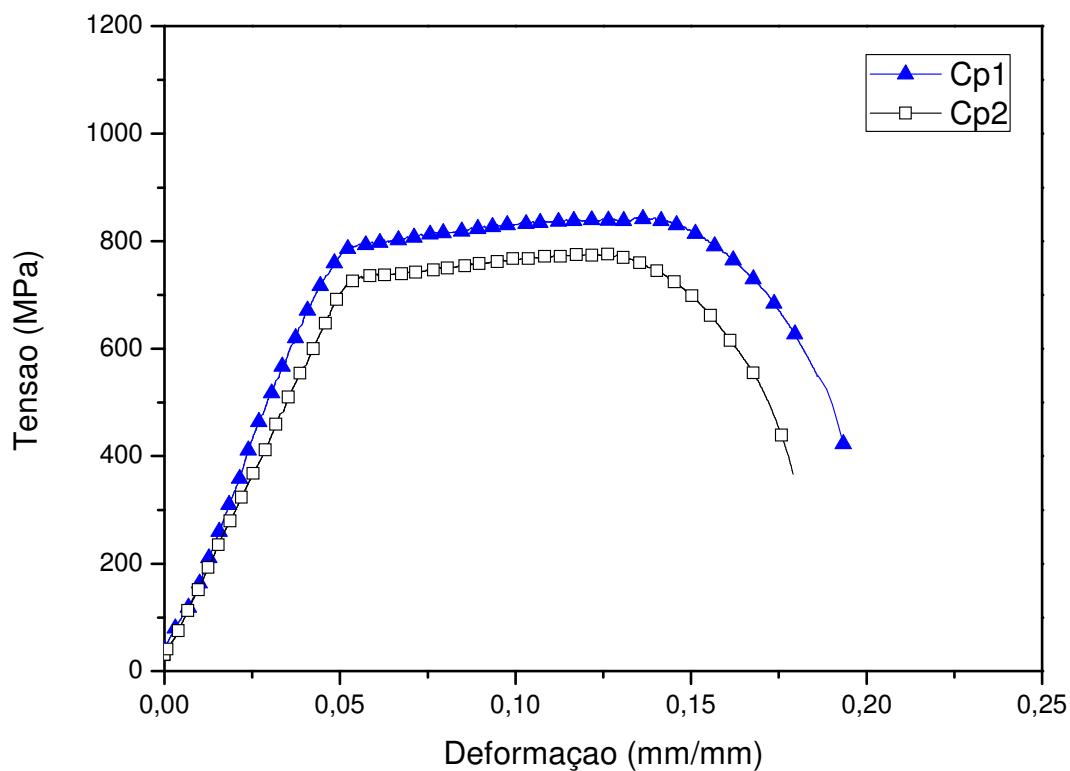


Figura 59: Ensaio de tração BTD do aço supermartensítico 13Cr, realizado ao ar

Tabela 11: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados ao ar

CP	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
1	787,1	840,9	19,3	76,6	50,1
2	735,4	776,6	17,9	73,9	48,5
Média	761,2	808,7	18,6	75,3	49,3

O limite de escoamento obtido para o aço supermartensítico 13Cr está dentro da faixa citada por MENG *et al.* (2011), na qual diz que esse aço pode apresentar um limite de escoamento na faixa de 655 a 793 MPa. E próximo ao valor citado por SHIMAMOTO *et al.* (2006), de 758 MPa.

As Figuras 60, 61 e 62 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico 13Cr, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura, por coalescimento de microcavidades. A Figura 60 mostra a superfície lateral do material com estricção de 76,56%. As Figuras 61 e 62 apresentam as superfícies de fratura obtidas nestes ensaios, onde uma aparência de fratura dúctil, com geometria taça e cone, é observada. Tem-se uma região central dúctil com grande quantidade de dimples, onde a fratura começa e uma zona de cisalhamento na borda, onde a fratura termina. O centro da superfície de fratura apresenta dimples, com muitas linhas de deformação concêntricas em torno deles, ou seja, há muita deformação plástica até a ruptura. Os resultados das fractografias estão semelhantes aos obtidos por SALAZAR *et al.* (2011), na qual também foi observada morfologia de fratura dúctil em aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr ensaiados ao ar.

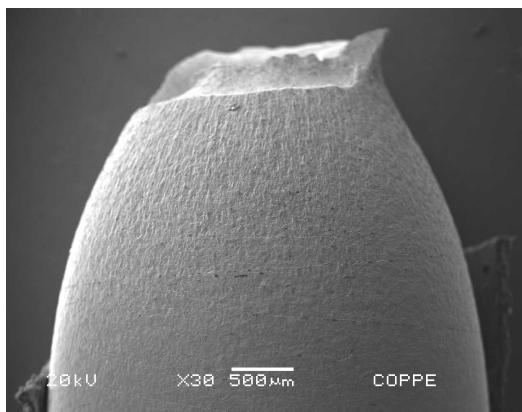


Figura 60: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 30x)

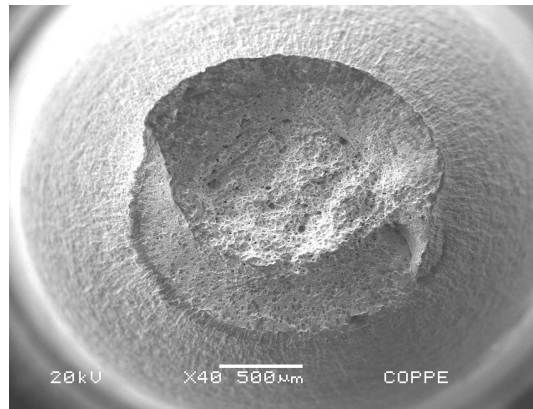


Figura 61: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 40x)

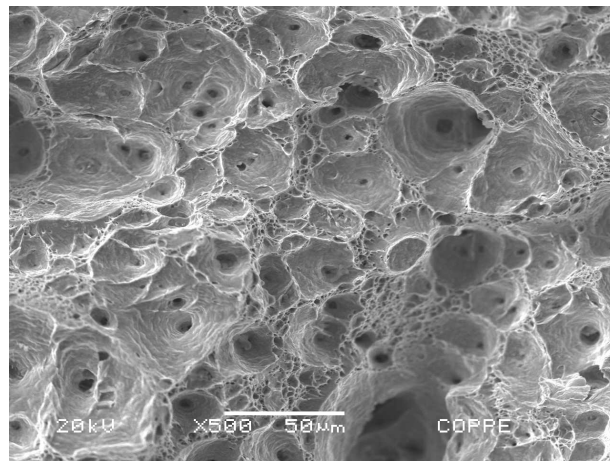


Figura 62: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado ao ar (aumento 500x)

A Figura 63 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 15Cr realizadas ao ar e a Tabela 12 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

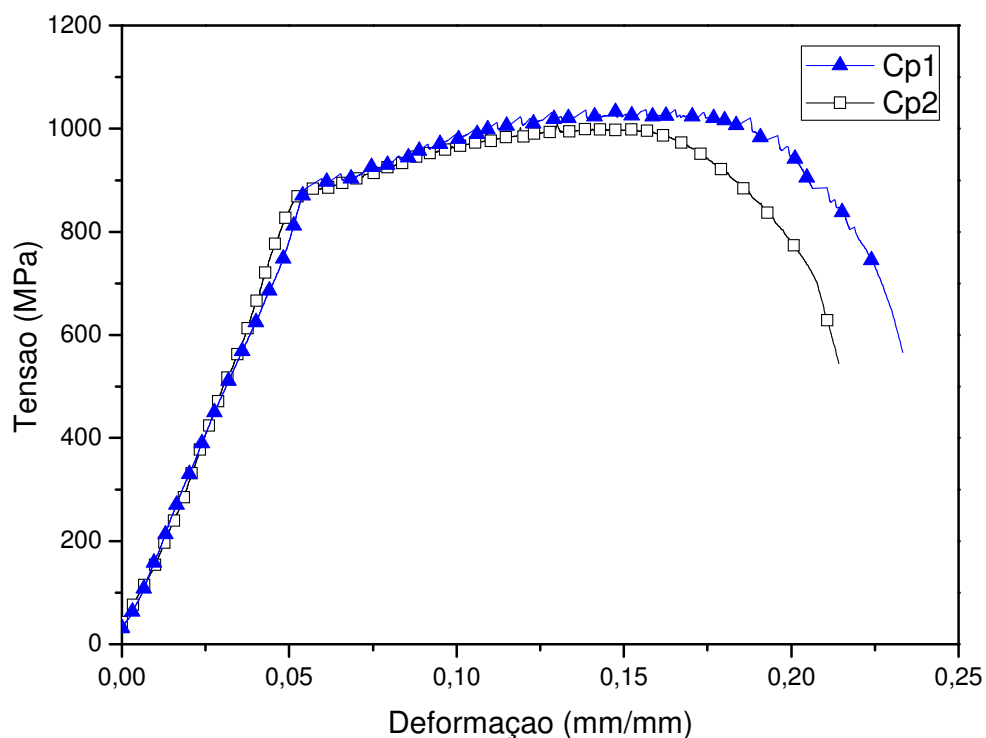


Figura 63: Ensaio de tração BTD do aço supermartensítico 15Cr, realizado ao ar

Tabela 12: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados ao ar

CP	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
1	896,5	1019,6	23,3	73,4	65,3
2	882,4	995,7	21,4	72,9	61,6
Média	889,4	1007,6	22,4	73,2	63,5

Os valores do limite de escoamento obtidos para o aço supermartensítico 15Cr estão próximos ao citado por MENG *et al.* (2010) e SHIMAMOTO *et al.* (2006), na qual diz que este aço apresenta um limite de escoamento em torno de 862 MPa.

As Figuras 64, 65 e 66 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico 15Cr, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura. A Figura 64 mostra a superfície lateral do material com estricção de 73,42%. As Figuras 65 e 66 mostram as superfícies de fratura obtidas nesse ensaio. Nota-se, que o aço supermartensítico 15Cr apresentou uma fratura dúctil, do tipo roseta, ou seja, este material exibe uma região central fibrosa, uma região intermediária de cisalhamento radial e uma zona de cisalhamento circunferencial na borda. Além disso, pode-se observar que os dimples são menores do que os observados para o aço supermartensítico 13Cr.

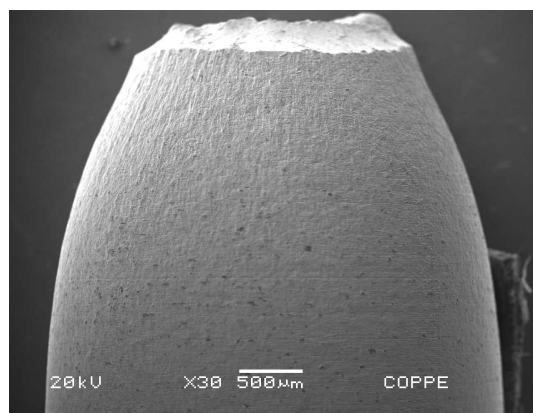


Figura 64: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado ao ar
(aumento 30x)

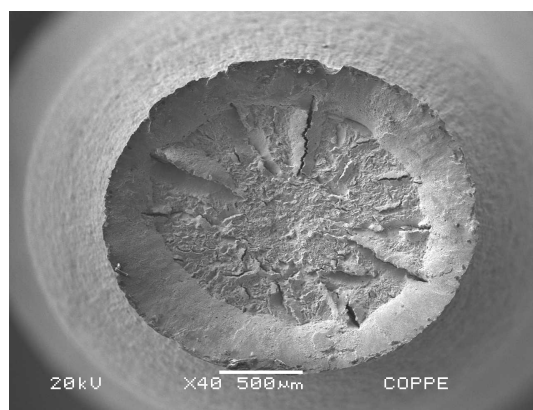


Figura 65: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr
ensaiado ao ar (aumento 40x)

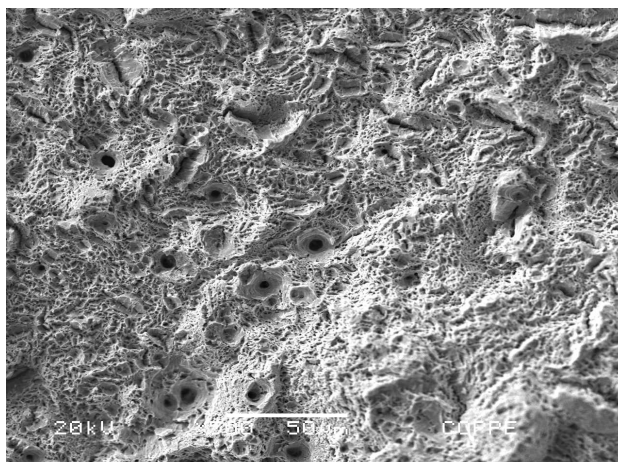


Figura 66: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado ao ar (aumento 500x)

A Figura 67 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr realizadas ao ar e a Tabela 13 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

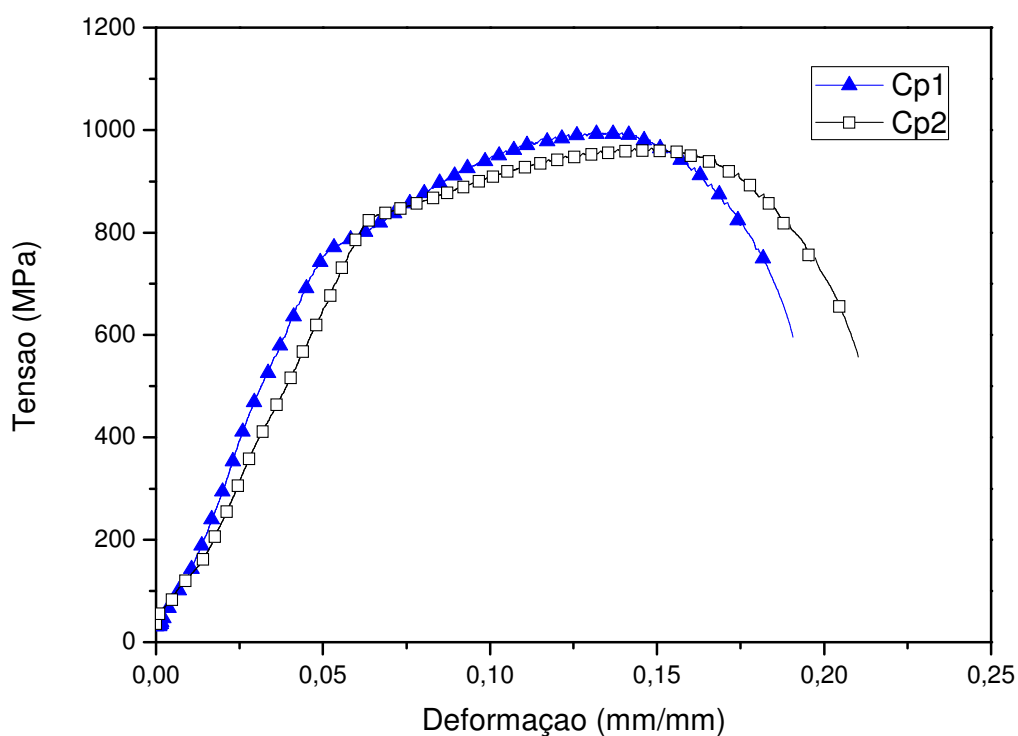


Figura 67: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado ao ar

Tabela 13: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados ao ar

CP	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
1	781,5	990,7	19,1	69,7	60,6
2	835,28	959,1	21,0	70,9	59,3
Média	808,4	974,9	20,0	70,3	59,9

Comparando com os demais aços estudados, nota-se que o 17Cr apresentou um valor de limite de escoamento intermediário ao 13Cr e 15Cr, e um pouco abaixo da faixa citada na literatura. Na qual, KIMURA & SHIMAMOTO e ISHIGURO *et al.* (2013) dizem estar na faixa de 857 a 925 MPa.

As Figuras 68, 69 e 70 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde também pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura. A Figura 68 mostra a superfície lateral do material com estricção 70,98%. As Figuras 69 e 70 apresentam as superfícies de fratura do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr. As imagens mostram a mesma aparência e os mesmos mecanismos de fratura observados nos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr, ou seja, fratura com aparência dúctil e grande quantidade de dimples.

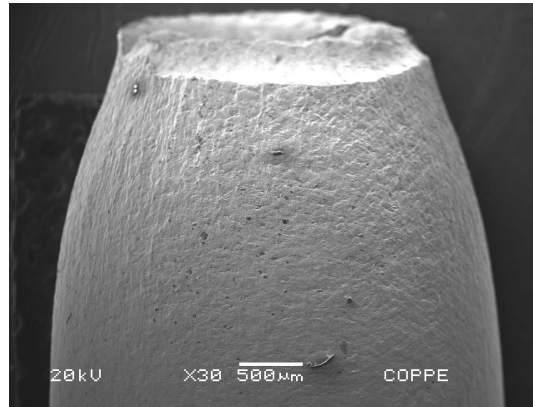


Figura 68: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 30x)

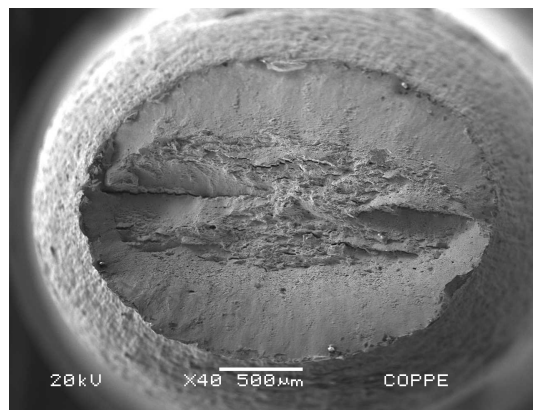


Figura 69: Superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 40x)

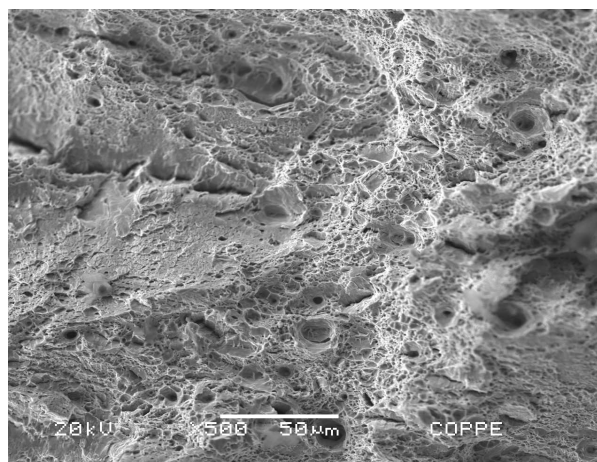


Figura 70: Centro da superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado ao ar (aumento 500x)

4.2.1.2. Ensaios realizados em água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO₂ na temperatura ambiente (25°C)

Foram realizados ensaios de tração BTB dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e do supermartensítico-ferrítico 17Cr em solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO₂ na temperatura ambiente (25°C). Em paralelo, acompanhou-se o comportamento eletroquímico do material através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, que foram feitas no potencial de circuito aberto (OCP).

Comparando com os ensaios ao ar, nota-se grande similaridade em todos os aspectos, onde nenhuma mudança significativa no comportamento mecânico do material e nenhuma evidência característica de danos causados por corrosão para os três aços estudados.

Observa-se que tensões máximas, tempos de ruptura e reduções de área apresentam valores próximos. Isso sugere que o meio testado não possui capacidade de provocar alterações mecânicas no aço, ou seja, provavelmente não ocorrerá corrosão sob tensão de forma severa.

A Figura 71 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 13Cr realizadas em solução na temperatura ambiente e a Tabela 14 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

Esses resultados estão similares aos obtidos por SALAZAR *et al.* (2011), onde em seu estudo observaram uma boa resistência a corrosão sob tensão de aços supermartensíticos em solução de água do mar sintética com 19830ppm Cl⁻.

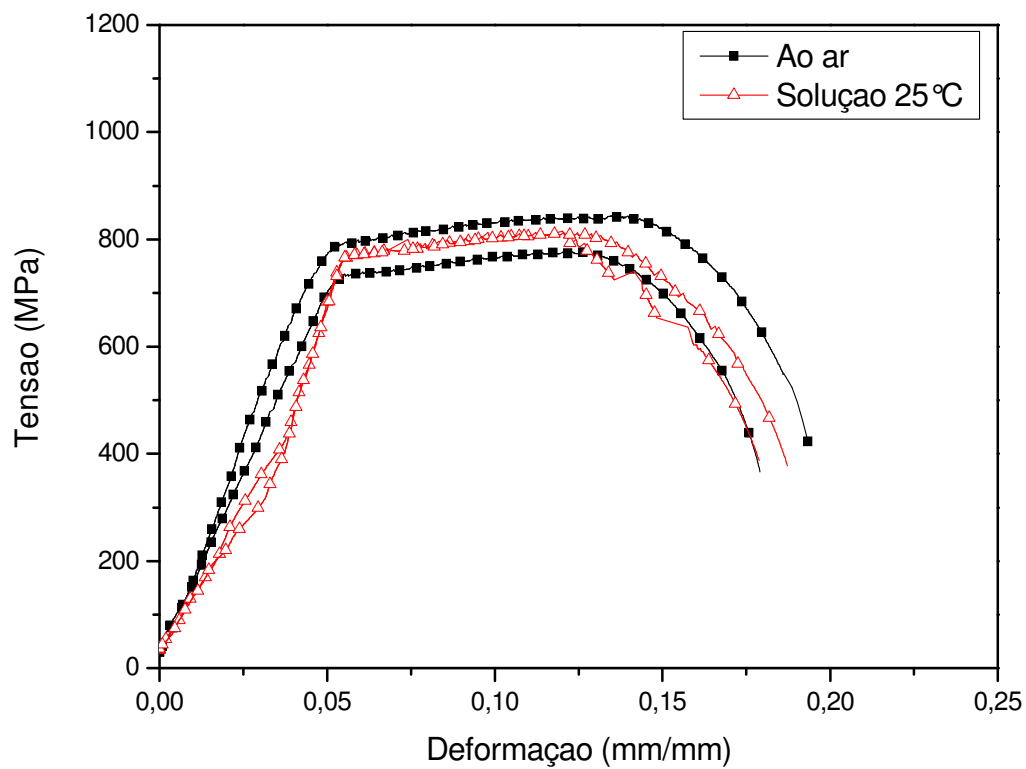


Figura 71: Ensaio de tração BTD do aço supermartensítico 13Cr, realizado em solução na temperatura de 25°C

Tabela 14: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados em solução na temperatura de 25°C

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	761,2	808,7	18,6	75,3	49,3
Média					
Solução a 25°C	766,7	803,3	17,8	78,5	49,4
CP3					
Solução a 25°C	771,3	807,8	18,7	79,9	52,1
CP4					
Solução a 25°C	769	805,6	18,3	79,2	50,7
Média					

As Figuras 72 e 73 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico 13Cr após ensaio em solução na temperatura ambiente, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura. A Figura 72 mostra a superfície lateral do material com estricção de 78,5%. A Figura 73 mostra as superfícies de fratura obtidas nesse ensaio.

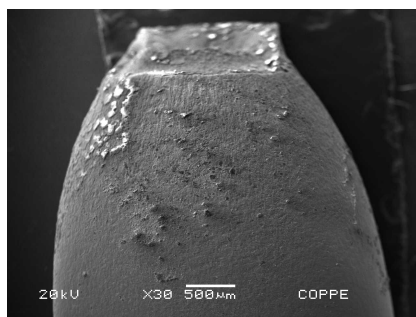


Figura 72: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x)

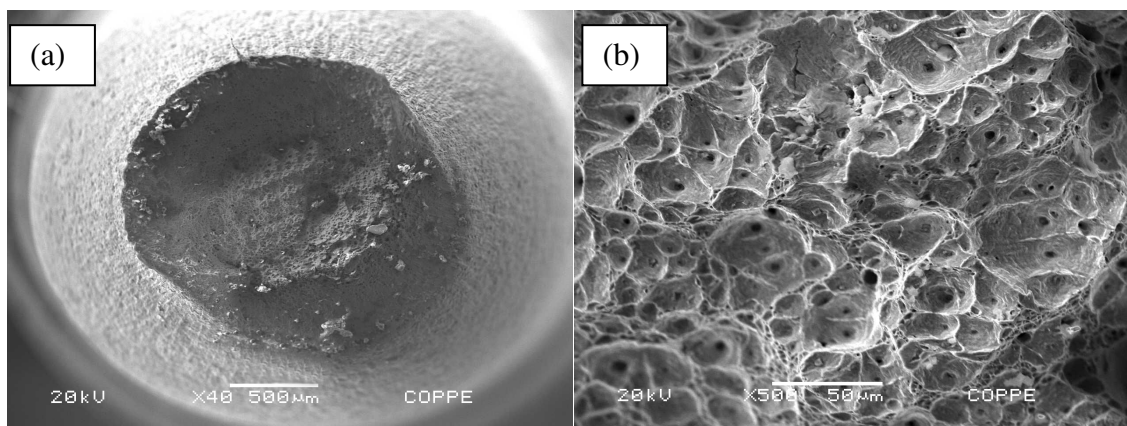


Figura 73: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à 25°C

Nota-se que a aparência da fratura do material ensaiado em solução a 25°C foi bem semelhante a do ensaio ao ar, com presença de dimples característicos de uma fratura dúctil. Além disso, pode-se observar que o tempo de ruptura do material foi bem próximo ao do ensaio ao ar, indicando que a deformação sofrida pelo material não afetou seu comportamento de corrosão. Não foi observada a incidência de trincas secundárias e/ou internas nesse material, sugerindo que este aço apresenta boa resistência a SCC no meio testado (SALAZAR *et al*, 2011).

Medidas de impedância eletroquímica absoluta, ou seja, sem correção da área, foram realizadas durante todo ensaio de tração. Os resultados são apresentados através dos diagramas de Nyquist na Figura 74. Como o início da curva dos diagramas não apresentaram muita diferença ao longo do ensaio, e ficaram sobrepostas, decidiu-se por representar somente uma curva para cada etapa do ensaio de tração. Logo, tem-se a representação de uma impedância no regime elástico, outra no regime plástico e outra na estrição. Nota-se que não houve mudança na inclinação na curva, indicando que as características do filme de passivação não sofreram alterações, mesmo com o material submetido a uma deformação. Pois pode estar ocorrendo a quebra e a repassivação do filme na superfície do metal, tanto por meios químicos quanto por meios mecânicos (SALAZAR *et al*, 2011).

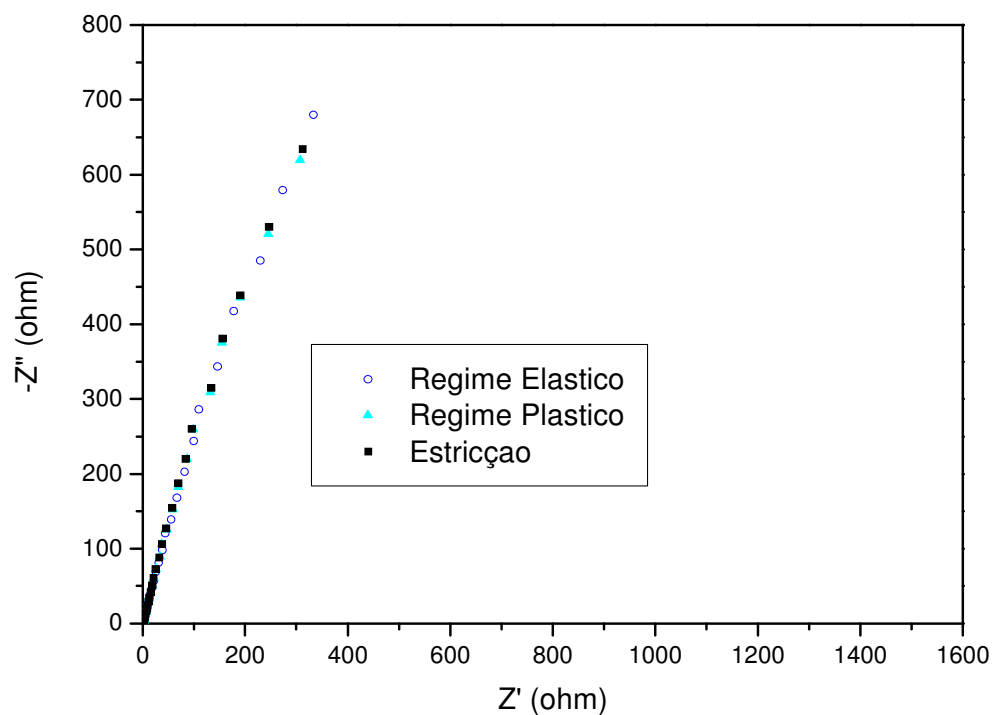


Figura 74: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTD a 25°C

A Figura 75 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 15Cr realizadas em solução na temperatura ambiente e a Tabela 15 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

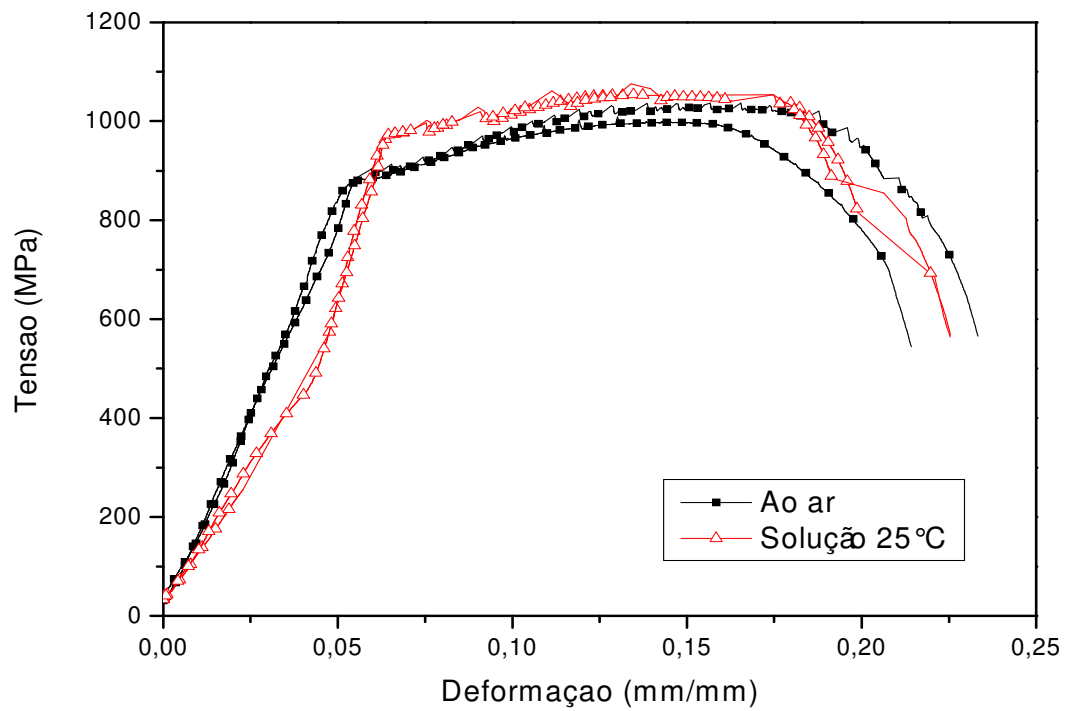


Figura 75: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico 15Cr, realizado em solução na temperatura de 25°C

Tabela 15: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados em solução na temperatura de 25°C

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	889,4	1007,6	22,4	73,2	63,5
Média					
Solução a 25°C	976,3	1055,1	22,1	68,6	63,1
CP3					
Solução a 25°C	971,7	1045,9	23,2	71,2	64,9
CP4					
Solução a 25°C	974	1050,5	22,6	70,0	64,0
Média					

As Figuras 76 e 77 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico 15Cr após ensaio em solução na temperatura ambiente, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura. A Figura 76 mostra a superfície lateral do material com estricção de 68,6%. A Figura 77 mostra as superfícies de fratura obtidas nesse ensaio.

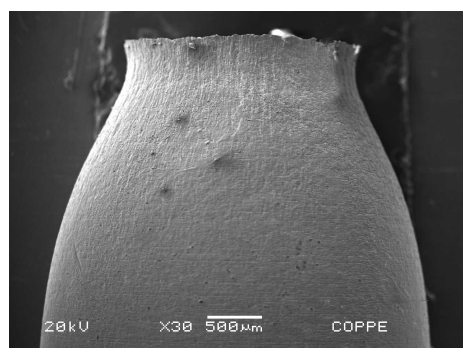


Figura 76: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x)

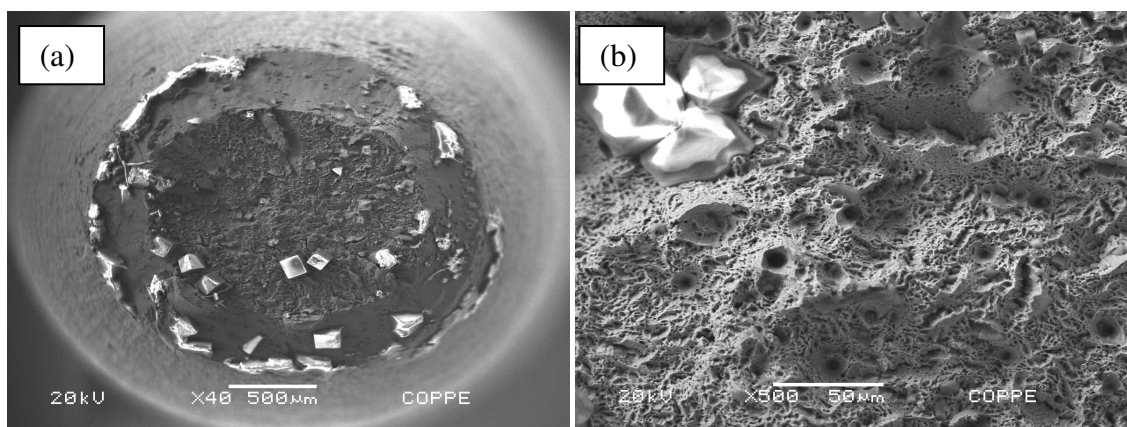


Figura 77: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C

Nota-se que o material ensaiado em solução a 25°C apresentou uma superfície de fratura semelhante com a do material ensaiado ao ar, com aspecto de uma fratura dúctil, sem presença de trincas secundárias.

O tempo de ruptura do material se manteve próximo do obtido em ensaio ao ar, indicando que a deformação sofrida não afetou o comportamento de corrosão.

Na Figura 77a observou-se a formação de depósito, em formato cúbico, na superfície do material, característico de precipitados de cloreto de sódio. Através da análise por EDS, Figura 78, foi comprovado a existência de NaCl na superfície do material.

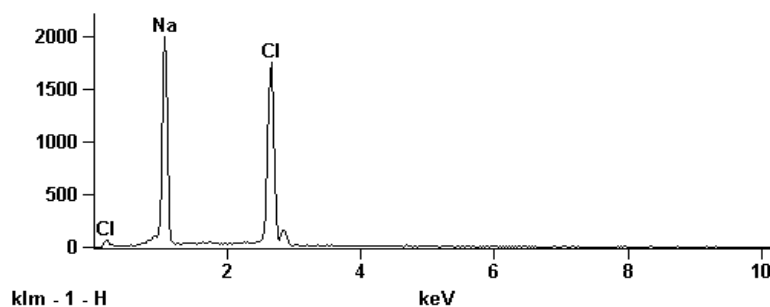


Figura 78: Análise EDS dos precipitados formados na superfície de fratura do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à 25°C

Assim como para o aço 13Cr, realizou-se medidas de impedância eletroquímica absoluta ao longo do ensaio de tração do aço 15Cr. Os resultados são apresentados através dos diagramas de Nyquist na Figura 79.

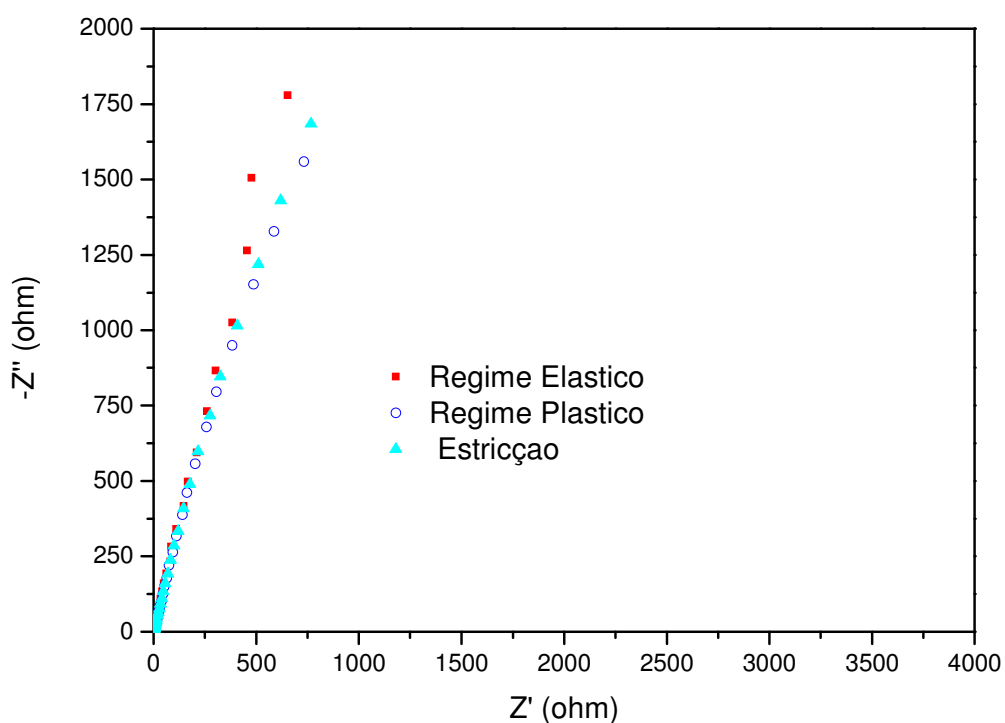


Figura 79: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTD a 25°C

Também não foi observada nenhuma mudança no início da formação do arco capacitivo, indicando que a deformação sofrida pelo material não alterou as características do filme de passivação.

A Figura 80 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr realizadas em solução na temperatura ambiente e a Tabela 16 mostra os valores obtidos para estes ensaios.

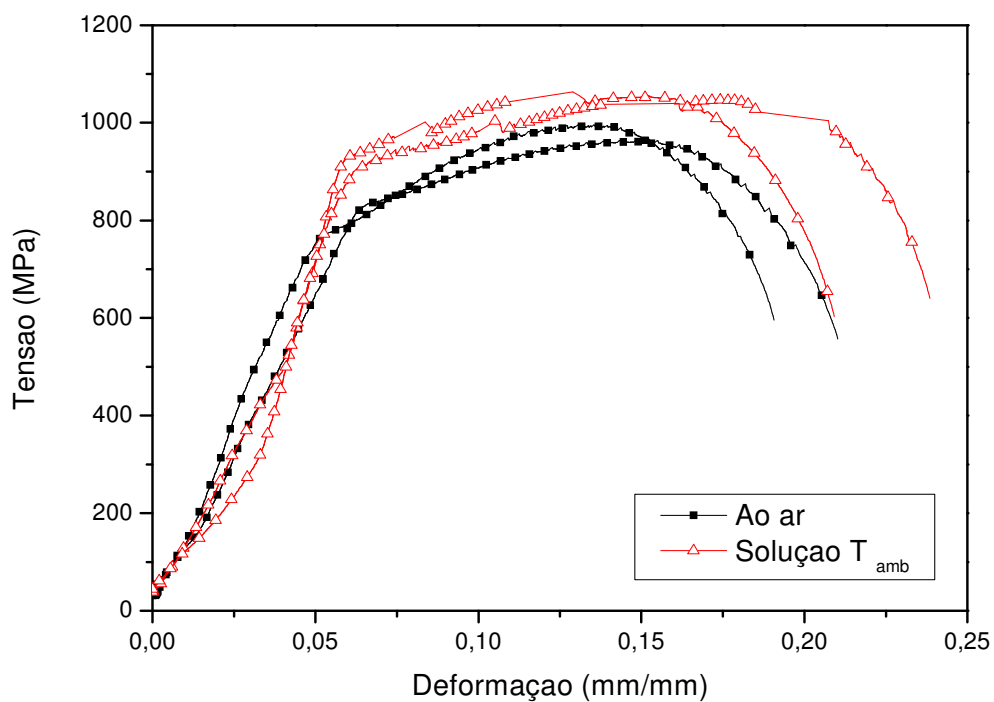


Figura 80: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado em solução na temperatura ambiente

Tabela 16: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados solução na temperatura de 25°C

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	808,4	974,9	20,0	70,3	59,9
Média					
Solução a 25°C	921,1	1036,2	21,4	66,4	60,9
CP3					
Solução a 25°C	940,1	1044,2	23,8	71,8	69,2
CP4					
Solução a 25°C	930,6	1040,2	22,6	69,1	65,05
Média					

De acordo com a Tabela 16, pode-se perceber que o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr apresentou um tempo de ruptura um pouco maior para os ensaios realizados em solução a 25°C e praticamente a mesma estricção observada nos ensaios ao ar.

As Figuras 81 e 82 mostram a análise das fractografias do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr após ensaio em solução na temperatura ambiente, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, onde pode-se observar os efeitos dos micromecanismos dúcteis de fratura. A Figura 81 mostra a superfície lateral do material com estricção de 66,4%. A Figura 82 mostra as superfícies de fratura obtidas nesse ensaio. Não foi observado a presença de trincas internas e nem a ocorrência de trincas secundárias, indicando que a deformação sofrida pelo material não alterou seu comportamento de corrosão.

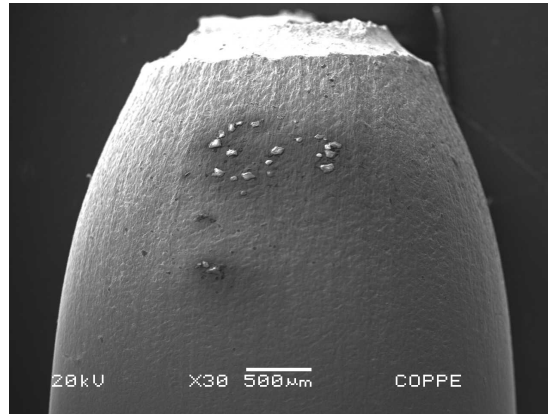


Figura 81: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à 25°C (aumento 30x)

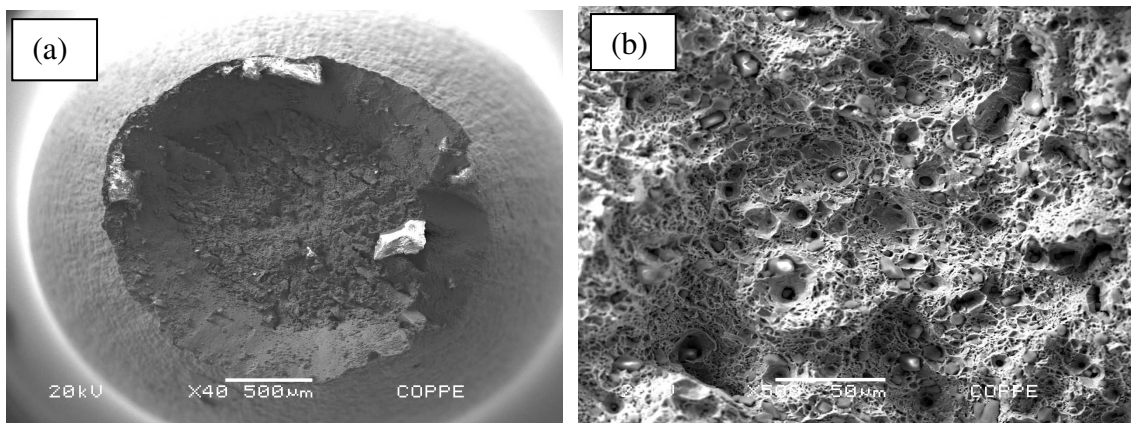


Figura 82: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à 25°C

Medidas de impedância eletroquímica absoluta também foram realizadas para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ao longo do ensaio de tração. Os resultados são apresentados através dos diagramas de Nyquist na Figura 83.

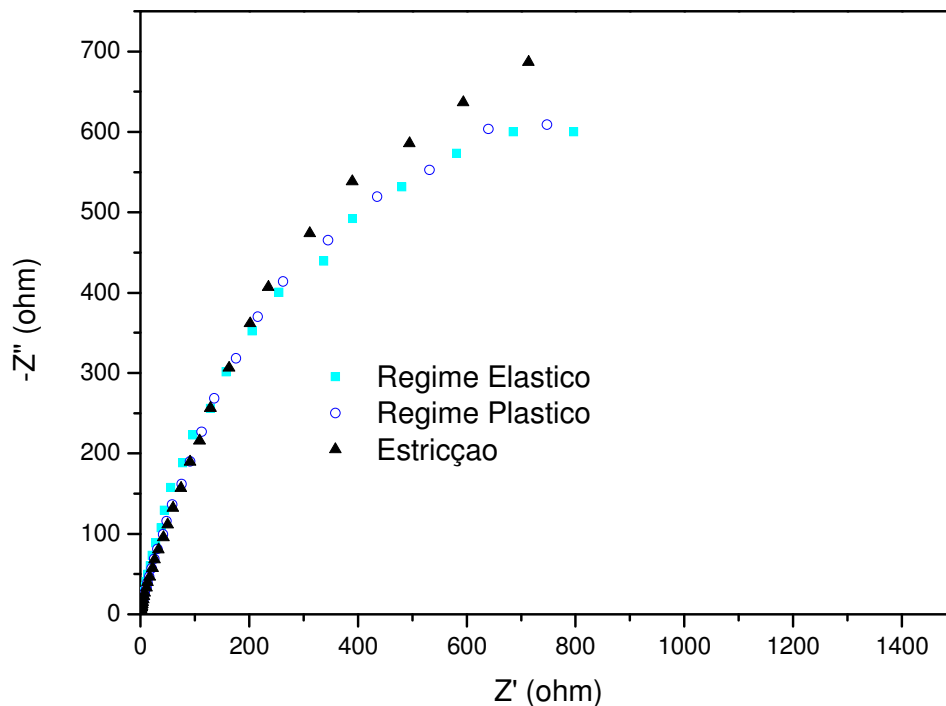


Figura 83: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTB a 25°C

Nenhuma mudança significativa na formação do arco capacitivo foi observada, indicando que as características do filme de passivação não foram alteradas com a deformação sofrida pelo material.

4.2.1.3. Ensaios realizados em água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO₂ na temperatura de 55° ± 2°C

Foram realizados ensaios de tração BTB dos aços supermartensíticos 13Cr e 15Cr e do supermartensítico-ferrítico 17Cr em solução de água do mar sintética com 150000ppm de íons cloreto saturada com CO₂ na temperatura 55° ± 2°C. Em paralelo, acompanhou-se o comportamento eletroquímico do material através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A Figura 84 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 13Cr realizadas em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a Tabela 17 mostra os valores médios obtidos para estes ensaios.

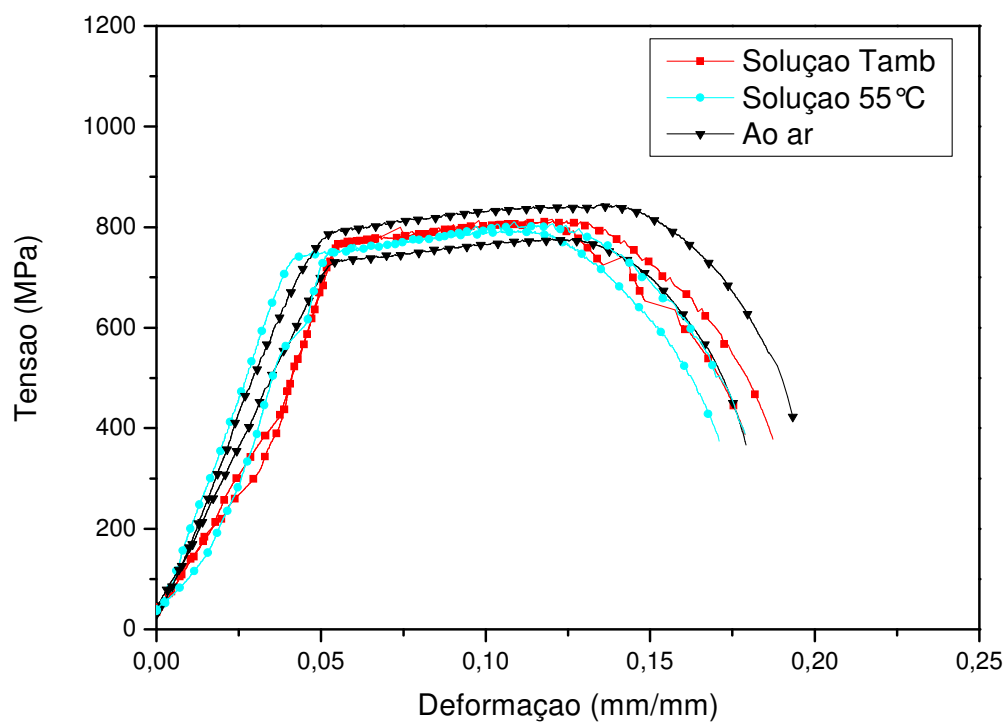


Figura 84: Ensaio de tração BTD do aço supermartensítico 13Cr, realizado em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Tabela 17: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 13Cr, realizados solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	761,2	808,7	18,6	75,3	49,3
Média					
Solução a 25°C	769	805,6	18,3	79,2	50,7
Média					
Solução a 55°C	741,1	788,5	17,1	77,9	48,3
CP5					
Solução a 55°C	745,6	789,3	17,8	76,7	51
CP6					
Solução a 55°C	743,35	788,9	17,5	77,3	49,6
Média					

As curvas obtidas nos ensaios com solução aquecida para o aço supermartensítico 13Cr foram bem semelhantes àquelas obtidas em solução à 25°C e ao ar. Observou-se que com o aumento da temperatura, o aço 13Cr apresentou uma perda discreta de ductilidade e uma pequena queda no limite de escoamento. Porém, o tempo de ruptura não sofreu grande alteração.

As Figuras 85 e 86 apresentam as micrografias feitas no MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova do aço supermartensítico 13Cr após ensaio em solução a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

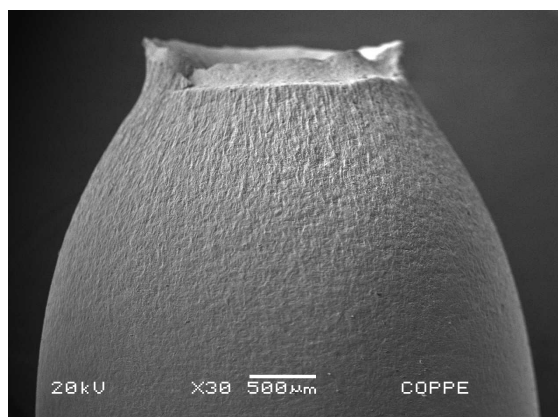


Figura 85: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. (aumento 30x)

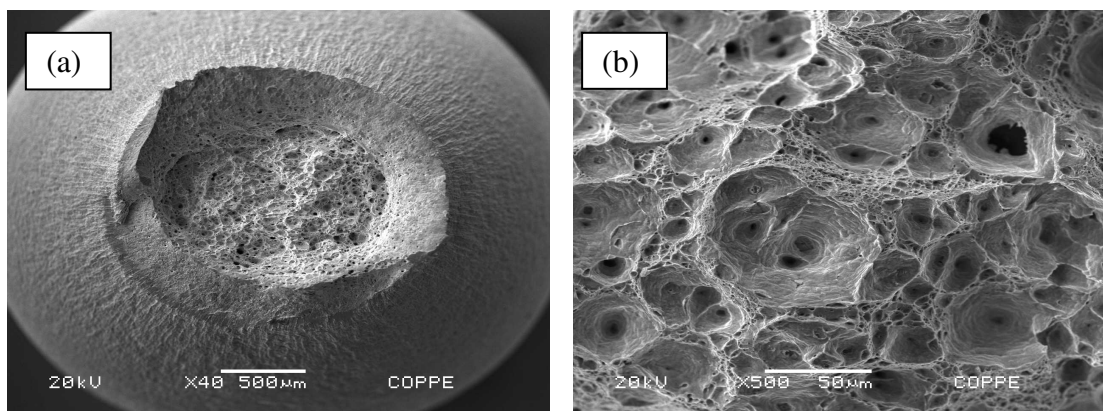


Figura 86: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 13Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

A Figura 85 mostra a superfície lateral do material com estricção de 76,7%, onde se pode observar a aparência de fratura dúctil sem a presença de trincas secundárias. A Figura 86b mostra o centro da superfície de fratura, onde se observa grande quantidade de microcavidades e a ausência de trincas internas.

Medidas de impedância eletroquímica absoluta foram realizadas para o aço supermartensítico 13Cr ao longo do ensaio de tração a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ mostraram que nenhuma mudança significativa no arco capacitivo formado foi observada, isso sugere que a deformação sofrida pelo material não alterou as características do filme de passivação do material testado.

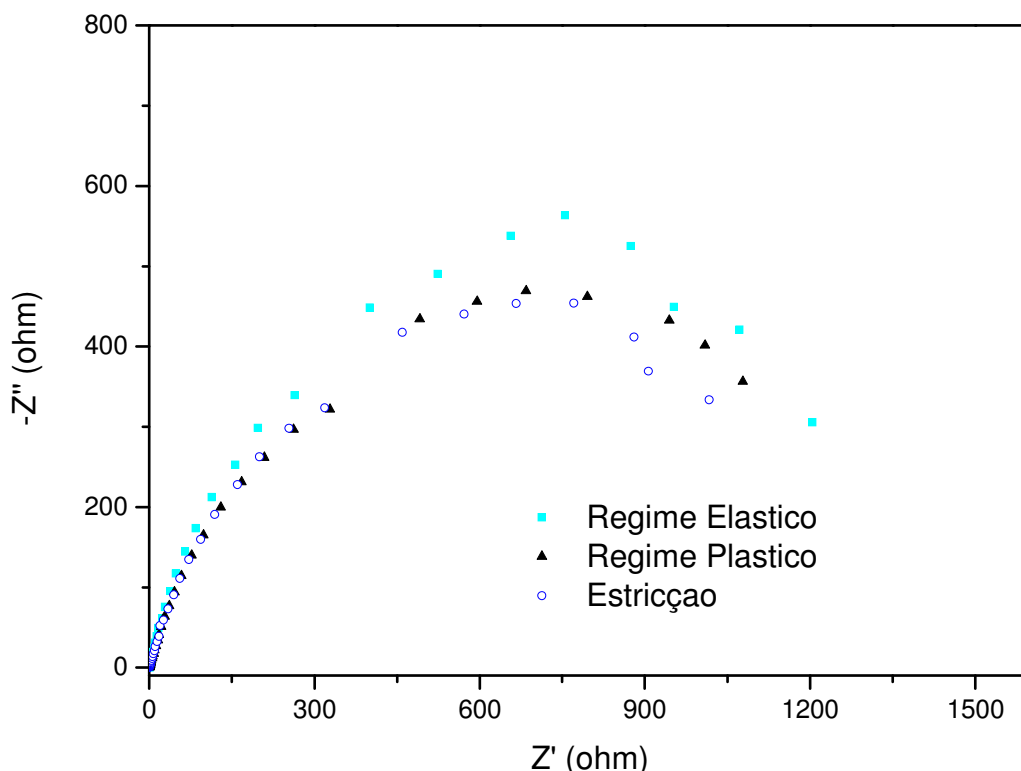


Figura 87: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 13Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTD a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$

A Figura 88 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico 15Cr realizadas em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a Tabela 18 mostra os valores médios obtidos para estes ensaios. Problemas de alimentação elétrica prejudicaram o final de um dos ensaios a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. É possível perceber que as duas curvas dos ensaios com temperatura seguiam sobrepostas, e que somente na estricção houve problema na continuidade de um dos ensaios, e por isso, somente os

valores de deformação final e tempo de ruptura não puderam ser computados para um dos corpos de prova, no caso o CP6 indicado na Tabela 18.

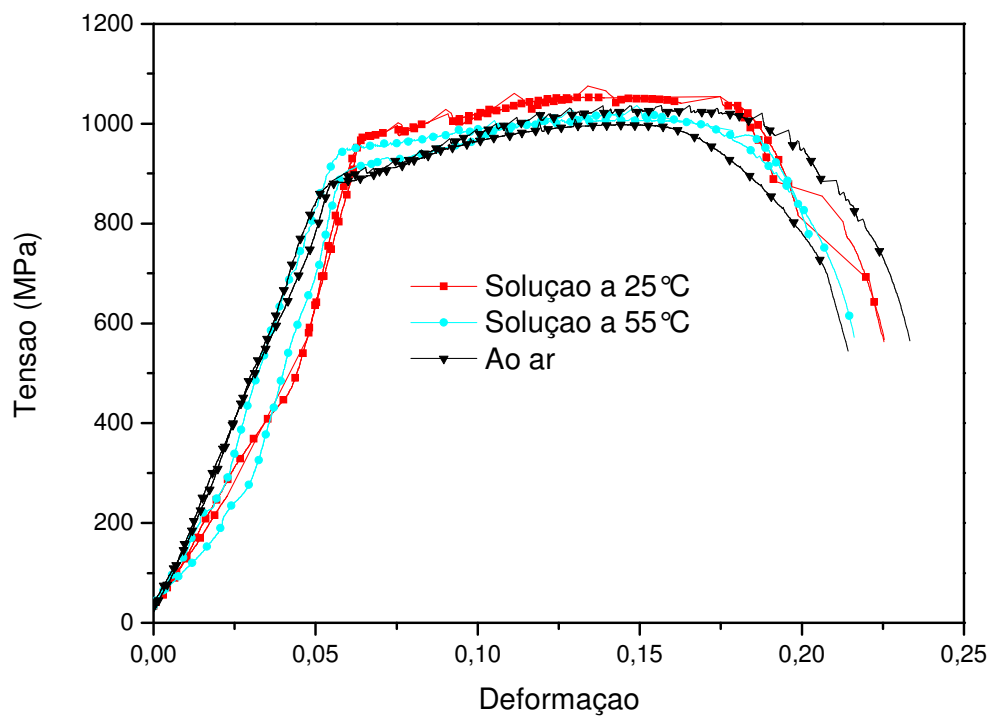


Figura 88: Ensaio de tração BTD do aço supermartensítico 15Cr, realizado em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Tabela 18: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico 15Cr, realizados solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	889,4	1007,6	22,4	73,2	63,5
Média					
Solução a 25°C	974	1050,5	22,6	70	64
Média					
Solução a 55°C	947,9	1010,1	21,5	71,7	63,6
CP5					
Solução a 55°C	921,3	1004,2	-	71,2	-
CP6					
Solução a 55°C	934,6	1007,2	21,5	71,5	63,6
Média					

No ensaio realizado a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ não foi observado nenhuma mudança significativa nas propriedades mecânicas do aço supermartensítico 15Cr. Através das Figuras 89 e 90 pode-se perceber que a fratura ocorreu de forma dúctil, com presença de dimples com aparência semelhante a dos ensaios ao ar e na temperatura de 25°C .

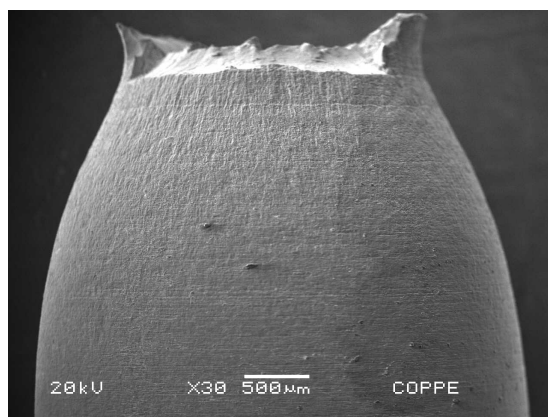


Figura 89: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. (aumento 30x)

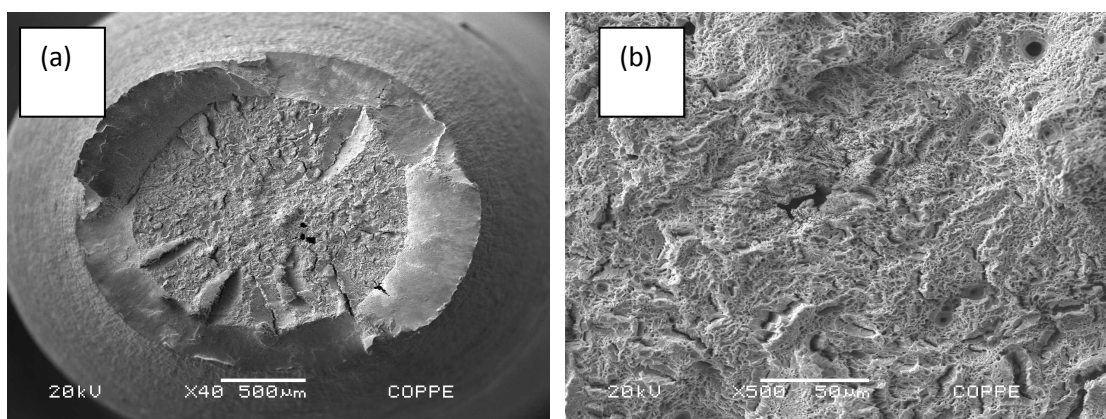


Figura 90: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico 15Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Assim como para o supermartensítico 13Cr, os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica realizadas ao longo do ensaio de tração a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ para o aço supermartensítico 15Cr não indicaram uma mudança no arco capacitivo formado. Ou seja, o filme passivo não tem suas características afetadas pela deformação sofrida. Os resultados são apresentados através dos diagramas de Nyquist na Figura 91.

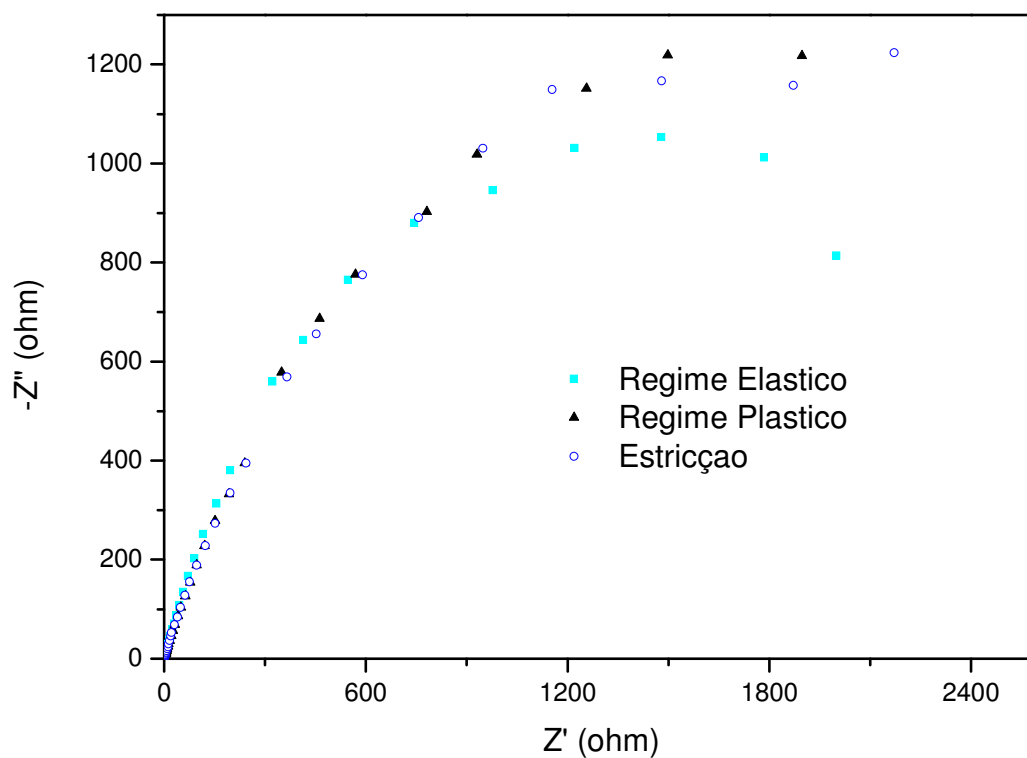


Figura 91: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico 15Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTD a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$

A Figura 92 apresenta as curvas tensão versus deformação para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr realizadas em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a Tabela 19 mostra os valores médios obtidos para estes ensaios.

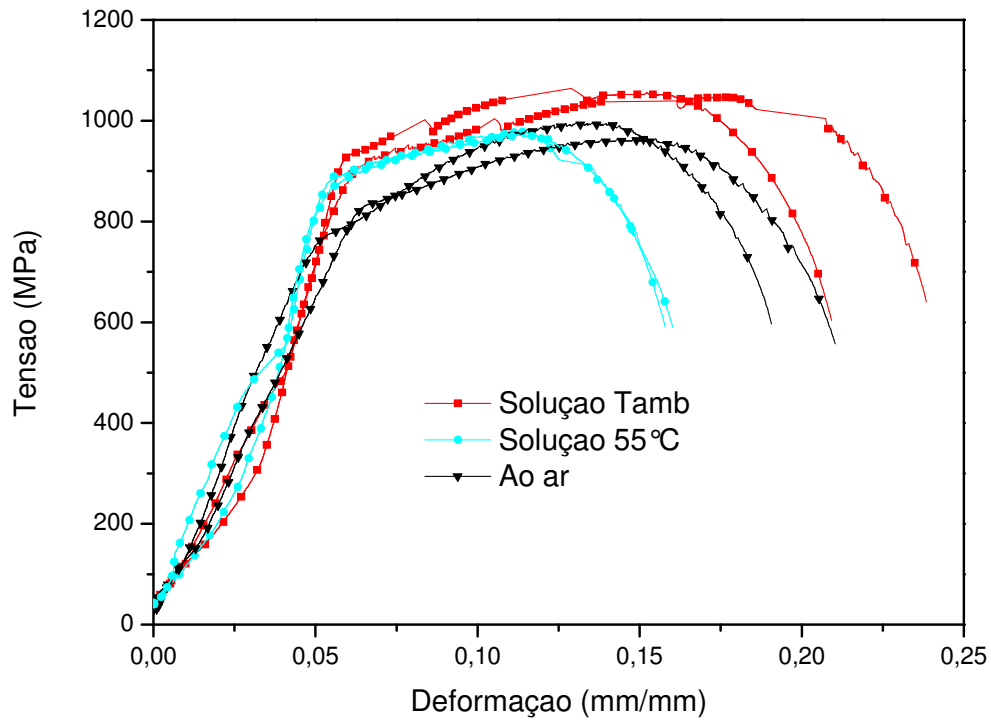


Figura 92: Ensaio de tração BTB do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizado em solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Tabela 19: Valores obtidos nos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação para o aço inoxidável supermartensítico-ferrítico 17Cr, realizados solução na temperatura de $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Condição de Ensaio	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	Deformação Final (%)	Redução de Área (%)	Tempo de Ruptura (h)
Ao ar	808,4	974,9	20	70,3	59,9
Média					
Solução a 25°C	930,6	1040,2	22,6	69,1	65,05
Média					
Solução a 55°C	898,7	961,9	15,9	70,5	49,3
CP5					
Solução a 55°C	894,2	971,1	15,7	71,1	49,2
CP6					
Solução a 55°C	896,5	966,5	15,8	70,8	49,25
Média					

Observa-se que este aço teve a sua ductilidade significativamente reduzida, assim como sua deformação final e tempo de ruptura. Essa perda de resistência pode estar associada à presença da ferrita, que de uma forma geral, está associada a menores valores de tenacidade (MARIANO & MUROLO, 2006). Porém, para se entender melhor o comportamento do aço 17Cr, mais avaliações são necessárias.

As Figuras 93 e 94 apresentam as micrografias feitas no MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr após ensaio em solução a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A Figura 93 mostra a superfície lateral do material com estricção de 70,5%, onde nota-se que a fratura ocorreu de forma dúctil, e nenhuma trinca

secundária foi observada. Figura 94b mostra o centro da superfície de fratura, onde nota-se a presença de dimples, característico de uma fratura dúctil e nenhuma trinca interna foi observada.

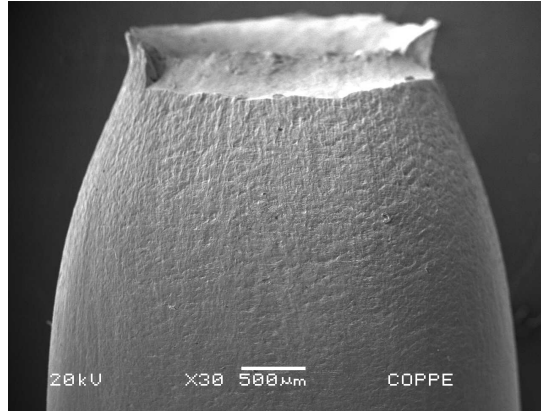


Figura 93: Vista lateral do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. (aumento 30x)

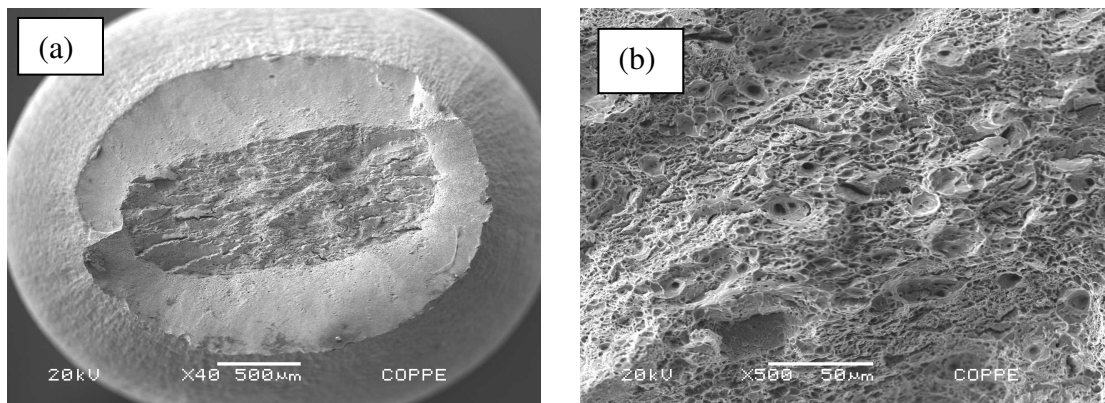


Figura 94: (a) Superfície de fratura (aumento 40x), (b) Centro da superfície de fratura (aumento 500x) do corpo de prova do aço supermartensítico-ferrítico 17Cr ensaiado em solução à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica realizadas ao longo do ensaio de tração a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr estão apresentados através dos diagramas de Nyquist na Figura 95. Assim como para os aços 13Cr e 15Cr, não foram observadas mudanças significativas nos arcos capacitivos durante o ensaio de tração, ou seja, as características de proteção do filme passivante não foram alteradas.

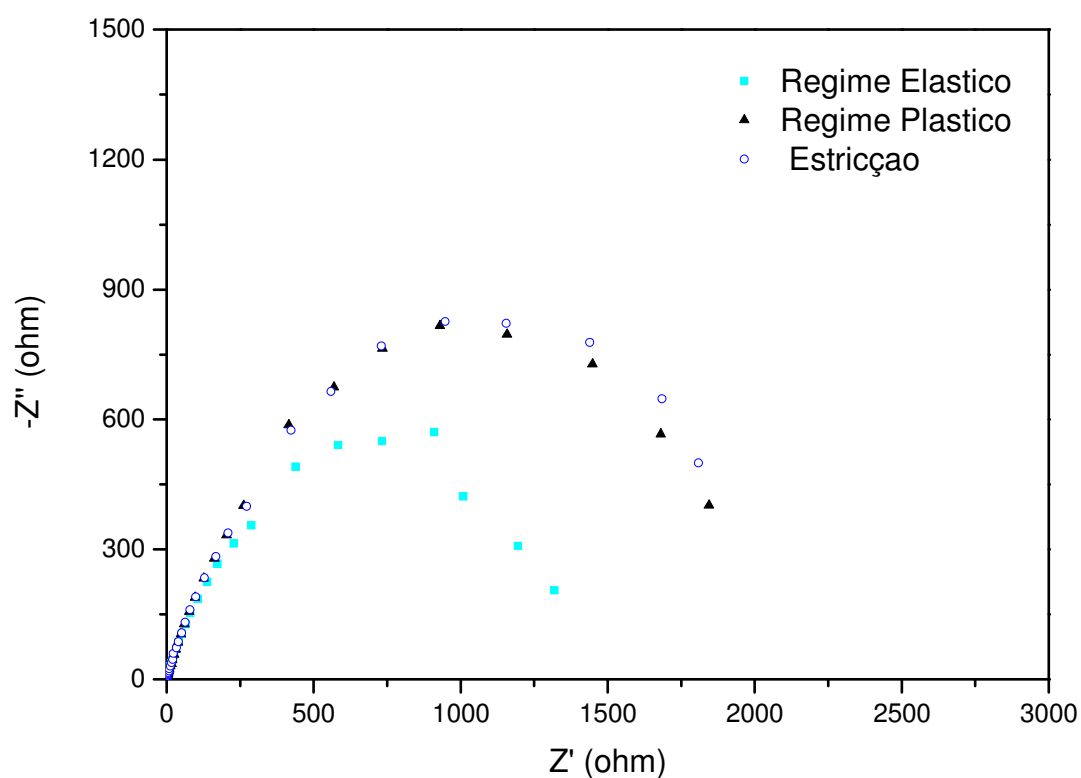


Figura 95: Representação de Nyquist de curvas de impedância eletroquímica para o aço supermartensítico-ferrítico 17Cr nos regimes elástico, plástico e estricção em ensaios de tração BTD a $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$

5. Conclusões

1. Na temperatura ambiente, os três aços estudados apresentaram uma faixa de passivação, seguida de um aumento abrupto da densidade de corrente. O aço 17Cr apresentou uma região passiva um pouco maior que os demais aços, cerca de 40mV maior que a dos aços 13Cr e 50mV maior que a dos aços 15Cr na temperatura de 25°C.
2. O aumento da temperatura instabilizou as passivações dos aços 13Cr e 15Cr em baixos potenciais anódicos, o que não acontece com o aço 17Cr, que apresentou maior estabilidade da região de passivação, indicando uma menor susceptibilidade a corrosão localizada na temperatura de 85°C.
3. A resistência a polarização (R_p) dos três aços estudados foi significativamente reduzida com o aumento da temperatura, confirmando os resultados obtidos na polarização anódica.
4. Através do aumento do valor absoluto da variação da corrente com a temperatura, pôde-se observar o início da instabilidade da corrente para os três aços estudados. O aço supermartensítico 13Cr, teve esse início da instabilidade em temperaturas próximas a 40°C. Enquanto os aços 15Cr e 17Cr em temperaturas próximas a 45°C.
5. Nos ensaios BTB realizados a 25°C, não foi observada nenhuma mudança significativa no comportamento mecânico do material e nenhuma evidência característica de danos causados por corrosão para os três aços estudados. Os ensaios de impedância eletroquímica não indicaram alterações ao longo do ensaio de tração, indicando que a deformação sofrida pelo material não afetou as características do filme passivante.
6. Nos ensaios BTB realizados a 55°C, somente o aço 17Cr apresentou perda de ductilidade, porém nenhuma evidência característica de danos causados por corrosão foi observada para os três aços estudados. Os ensaios de impedância eletroquímica não indicaram alterações ao longo do ensaio de tração, indicando que a deformação sofrida pelo material não afetou as características do filme passivante.

6. Trabalhos Futuros

Uma vez concluído o trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros podem ser apresentadas:

1. Aprimorar ensaios CPT através da realização de ensaios com rampas de temperatura, na qual se acompanhe a evolução da corrente por determinado tempo em determinada temperatura.
2. Avaliar a possível influência da ferrita no comportamento mecânico dos aços 17Cr em soluções altamente salinas, presença de CO₂ e temperatura.
3. Realizar ensaios de tração BTB em outras temperaturas e pressões.

7. Referências Bibliográficas

ANSELMO, N., MAY, J.E., MARIANO, N.A. NASCENTE, P.A.P., KURI, S.E., “Corrosion Behavior of Supermartensitic Stainless Steel in Aerated and CO₂-saturated Synthetic Seawater. *Materials Science and Engineering*. p.73-79, 2006.

AQUINO, J.M., DELLA ROVERE, C.A., KURI, S.E., “Localized Corrosion Susceptibility of Supermartensitic Stainless Steels in Welded Joints”. *Corrosion Journal*. v. 64, p.35-39, 2008.

ASM HANDBOOK V. 6, 1993, “*Welding, Brazing and Soldering*”, American Society for Metals

ASM HANDBOOK V.13B, 2005, “*Corrosion Materials*”, American Society for Metals

ASM HANDBOOK V.4, 1991, “*Heat Treating*”, American Society for Metals

ASTM D1141, 1998. “Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water”.

ASTM G150, 2013. “Standard Test for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels”.

BAÉZ, V.B., VERA, J.R., VILLALBA, R., “Electrochemical Noise for Evaluating Pitting Resistance of CRA Materials under Simulated Well Conditions”. *Corrosion 2001*, Paper n° 01103, 2001, Houston, Texas, 2001.

BAUERNFEIND, D., MORI, G., “Corrosion of Superaustenitic Stainless Steels in Chloride-and sulfate-containing media – Influence of Alloying Elements Cr, Mo, N and Cu”. *Corrosion 2003*, Paper n° 03257, San Diego, California, 2003

BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA, C.L., LAGE, A.C.V.M., FAGUNDES NETTO, J.R., HENRIQUES, C.C.D., “Challenges and New Technologies for the Development of Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil”. *Offshore Technology Conference 2009*, Paper OTC 19880, Texas, USA, 2009.

BILMES, P., SOLARI, M., LLORENTE, C., “Characteristics and Effects os Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals”. *Materials Characterization*, v. 46, p.285-296, 2001.

BROOKS, J.A., THOMPSON, A.W., “Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds”. *International Materials Reviews*, v.36, p. 16-44, 1991.

CARROUGE D., “Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steel”. Department of Materials Science and Metallurgy. University of Cambridge, 2002.

CHOI, Y.-S.; SRDJAN NEŠIĆ, S. L. “Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions”. *Electrochimica Acta*, v.56, p.1752-1760, 2011.

CRAIG, B.D. & SMITH, L., “Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the Oil and Gas Industry – Selection Guidelines Update”. *Nickel Institute*, 3^aEd, 2011.

CRUM, J.R. & SHOEMAKER, L.E., “Defining Acceptable Environmental Ranges and Welding Procedures for Corrosion Resistant Alloys”. *NACE International*. Paper NACE 09381, 2009.

DIAS, G.P., “Avaliação da Tenacidade à Fratura de um Aço Inoxidável Supermartensítico submetido à Proteção Catódica em Água do Mar”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2009

FERRANDINI, P.L., RIOS, C.T., DUTRA, A.T., JAIME, M.A., MEI, P.R., CARAM, R., “Solute Segregation and Microstructure of Directionally Solidified Austenitic Stainless Steel”. *Materials Science and Engineering*. vol.435-436, p.139-144, 2006.

FOLKHARD, E., *Welding Metallurgy of Stainless Steel*. New York – Wien Springer Verlag, 1988.

GENTIL, V. *Corrosão*. LTC, 4º. ed., 2003. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003

GOOCH, T.G., WOOLLIN, P., HAYNES, A.G., “Welding Metallurgy of Low Carbon 13% Chromium Martensitic Steels”. *Supermartensitic Stainless Steel 99*, Brussels, Belgium, 1999.

GRACIOSO J.F.F., “Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM”. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2003.

HASHIZUME, S. et al. “Effects of chemical composition and strength on corrosion resistance of martensitic stainless steel in CO₂ e H₂S environments”. *Supermartensitic Stainless Steel 99*, Brussels, Belgium, 1999.

HENKE, S.L., “*Efeito da Soldagem Plasma Pulsada na Microestrutura e Resistência à Fadiga de um Aço Inoxidável Supermartensítico*”. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2010.

HENRIQUES, C.C.D., JOIA, C.J.B.M., BAPTISTA, I.P., et al., “Material Selection for Brazilian Presalt Fields”. *Offshore Technology Conference 2012*. Paper OTC 23320, Houston, Texas, USA, 2012.

ISHIDA, M.A., “*Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L com e sem Tratamento Térmico de Solubilização*”. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009.

ISHIGURO, Y., MYATA, Y., NAKAHASHI, T., et al., “Enhanced Corrosion-Resistant Stainless Steel OCTG of 17Cr for Sweet and Sour Environments”. *Corrosion 2013*, Orlando, Flórida, 2013.

JANUZZI, M., MENDEZ, C., AVILA-GRAY, L., MAIO, G., RINCÓN, H., “Critical Pitting Temperature of Martensitic and Super-martensitic Stainless Steel in Simulated Sour Environments”. *NACE International*. Paper NACE 10345, 2010.

JUNIOR, R.C., SILVA, A.V., SILVA, R.R., MODENESE, P.J., “Caracterização de Juntas de Tubos Inoxidáveis Supermartensíticos Soldados com Consumíveis Superduplex 2509”. *Revista Solução*. nº13, p.69-75, Ed. ESAB. 2010.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production– A Compendium”, *Corrosion*, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KIMURA, M., TAMARI, T., SHIMAMOTO, K., “High Cr Stainless Steel OCTG with High Strength and Superior Corrosion Resistance”. *JFE Technical Report*. nº7, p.7-13, 2006.

KIMURA, M., TAMARI, T., YAMAZAKI, Y., et al. “Development of new 15Cr Stainless Steel OCTG with Superior Corrosion Resistance”. *Corrosion 2005*. Paper nº 05108, Houston, Texas, 2005.

KIMURA, M., SAKATA, K., SHIMAMOTO, K., “Corrosion Resistance of Martensitic Stainless Steel OCTG in Severe Corrosion Environments”. *NACE International*. Paper NACE 07087, 2007.

KIMURA, M. & SHIMAMOTO, K., “Development of New 17Cr Stainless Steel OCTG with Superior Corrosion Resistance”. *European Corrosion Congress – EUROCORR*, v.1, Setembro 2011.

KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H., MIYAZAKI, Y., “Alloy Design of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe). *Supermartensitic Stainless Steel 99*. Brussels, Belgium, 1999.

KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., et al., “Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline”. *Proceedings of The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference*. Kitakyushu, Japan, 2002.

LAYCOCK, L. J.; NEWMAN, R. C. “Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature”. *Corrosion Science*, Vol.40, no. 6, p. 887-902, 1998.

LINNE, C.P., BLANCHARD, F., GUNTZ, G.C., et al. “Corrosion Performances of Modified 13Cr for OCTG in Oil and Gas Environments”. *NACE International*. Paper 97028, 1997.

LINTER, B.B., BURSTEIN, G.T. “Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions”, *Corrosion*, v.41, p. 117-139, 1999.

LIU, Y., YE, D., YONG, Q., et al., “Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel”. *Journal of Iron and Steel Research*. v.18, p.60-66, 2011.

LOMBARDI, C.C.M., “*Estudo da Influência da Fase Ferrítica sobre o Comportamento de Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos*”. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, SP, 1993.

MARCHEBOIS, H., LEYER, J., ORLANS-JOLIET, B., “SSC performance of a Super 13%Cr Martensitic Stainless Steel for OCTG: Three-dimensional fitness-for-purpose mapping according to pH₂S, pH and chloride”. *NACE International*. Paper NACE 07090, 2007.

MARIANO, N.A., PIRES, A.C., MUROLO, J.P., ET AL., “Avaliação da Resistência à Corrosão em Aço Inoxidável Martensítico do Tipo Cr-Ni em Meio Marinho Sintético Simulando Atividades em Águas Profundas”. *Revista Escola de Minas*. v.59, p.135-139, 2006.

MARIANO N.A. & MUROLO, J.P., “Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e Resistência à Corrosão da Liga 12Cr,8Ni,0,1C”. *Revista Matéria*. v.11, p.138-145, 2006.

MENG, Q.J., CHAMBERS, R., KANE, R., et al., “Evaluation of Localized Corrosion Resistance of High Strength 15Cr Steel in Sour Well Environments”. *NACE International*. Paper NACE 10320, 2010.

MENG, J., CHAMBERS, B., KANE, R., et al., “Environmentally Assisted Cracking Testing of High Strength 15Cr Steel in Sour Well Environments”. *NACE International*. Paper NACE 11100, 2011.

MENG, J., CHAMBERS, B., KANE, R., SKOGSBERG, J., KIMURA, M., SHIMAMOTO, K., “Evaluation of Environmentally Assisted Cracking Resistance of High Strength 15Cr Steel in Sour Well Environments”. *NACE International*. Paper C2012-0001353, 2012.

MIYATA, Y., KIMURA, M., MASAMURA, K., “Effects of Chemical Components on Resistance to Intergranular Stress Corrosion Cracking in Supermartensitic Stainless Steel”. *NACE International*. Paper NACE 07092, 2007.

MORANA, R., PICCOLO, E.L., SCOPPIO, L., et al., “Environmental Cracking Performance of Super Martensitic Stainless Steels 13Cr in High Chloride Reservoir Fluids Containing H₂S/CO₂”. *NACE International*. Paper NACE 11103, 2011.

MOREIRA, R.M., “Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo”. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2004.

MU, L.J., ZHAO, W.Z., “Investigation on carbon dioxide corrosion behavior of HP13Cr110 stainless steel in simulated stratum water”. *Corrosion Science*, n. 52, pp. 82-89, 2010

MÜRI, P., “Uma Breve Revisão dos Aços Martensíticos e Supermartensíticos utilizados na Indústria do Petróleo”. Projeto de Fim de Curso – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ, 2009

NACE TM0198, 2011. “Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service”.

NACE TM0177, 2005. “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments”.

NORMA TÉCNICA PETROBRAS N-2415, 2010 “Produção de Petróleo – Ambiente de Poços Produtores e Injetores – Classificação de Agressividade ao Aço-Carbono e suas ligas”.

NORSOK STANDARD M-001, 2002, “Materials Selection”.

OIKAWA, P.M.V., “*Estudo do Desempenho de Aços Inoxidáveis Modificados para Aplicação em Meios Corrosivos do Processamento Primário do Petróleo*”. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009.

PANOSSIAN, Z., “Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas”. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v.II, 1 ed., São Paulo, Brasil, 1993.

PEREIRA, E.D., “*Avaliação da Resistência à Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Austeno-Ferríticos em Água do Mar Sintética com Diferentes Concentrações de Íons Cloreto, Presença de CO₂ e Temperaturas de 25 e 80°C*”. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2010.

PEULTIER, J., LOJEWSKI, C., BONNEFOIS, B., et al., “SCC Resistance of supermartensitic stainless steels in formation water: Influence of Material Chemical Composition, Welding Parameters and Corrosion Conditions”. *NACE International*. Paper 7093, 2007.

PICON, C.A., FERNANDES F.A.P., TREMILIOSI-FILHO, G., et al., “Estudo do Mecanismo de Corrosão por Pites em Água do mar de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Microligados com Nb e Ti”. *Revista Escola de Minas*. v.63, p.65-69, 2010.

RAJASEKHAR, K., HARENDRANATH, C.S., RAMAN, R., KULKARNI, S.D. "Microstructural Evolution during Solidification of Austenitic Stainless Steel Weld Metals: A Color Metallographic and Electron Microprobe Analysis Study". *Materials Characterization*, v.38, p. 53-65, 1997.

RAMIREZ, J.E., "Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels" *Welding Journal*. v.86, p.125-132, 2007.

REBAK, R.B. "Environmental Cracking of Corrosion Resistant Alloys in the Chemical Process Industry – A Review". *NACE International*. Paper NACE 07480, 2007.

ROBERGE, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, New York, Ed.McGraw-Hill, p.1-54, 2000.

RODRIGUES, C.A.D., LORENZO, P.L.D., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C.A., ROLLO, J.M.D.A., "Titanium and Molybdenum Content in Supermartensitic Stainless Steel". *Materials Science and Engineering*. vol.460-461, p.149-152, 2007.

ROVERE, C.A.D., "Avaliação Eletroquímica de Juntas Soldadas por Fricção Radial de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos". Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2007.

ROŽNOVSKÁ, G., VODÁREK, V., KORČÁK, A., et al., "The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of a 13Cr6Ni2.5Mo Supermartensitic Steel". *Technical University of Ostrava*, 2005.

SALAZAR, M., ESPINOSA-MEDINA, M.A., HERNÁNDEZ, P., et al., “Evaluation of SCC susceptibility of supermartensitic stainless steel using slow strain rate tests”. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v.46, n°4, p. 464-469, 2011

SCHÄFER, L., “Influence of Delta-ferrite and Dendritic Carbides on the Impact and Tensile Properties of a Martensitic Chromium Steel”. *Journal of Nuclear Materials*. p.258-263, 1998.

SHIMAMOTO, K., KIMURA, M., SAKATA, K., et al., “SCC Performance of Martensitic Stainless Steel OCTG in Packer Fluid”. *Corrosion NACEExpo*. Paper n° 06137, 2006.

SHIMOTO, M., TAKASHIMA, K., HIGO, Y., et al., “Formation of nanosized martensite particles in stainless steels”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.32A, p.261-265, 2001.

SILVA, G.F., “*Influência do Tratamento Térmico nas Propriedades de um Aço Supermartensítico ligado ao Titânio*”. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFF, Niterói, RJ, 2009.

SOUZA, S.M.C., BARBOSA, C., CENTENO, R., et al., “Avaliação da Resistência à Corrosão e das Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Martensítico Contendo 15% de Cromo em Meio de H₂S e CO₂”. *Corros. Prot. Mater.* v.29, p.120-125, 2010.

SUNABA, T., HONDA, H., TOMOE, Y., “Localized Corrosion Performance Evaluation of CRAs in Sweet Environments with Acetic Acid at Ambient Temperature and 180°C”. *NACE International*. Paper NACE 10335, 2010.

SUUTALA, N., TAKALO, T., MOISIO, T., “Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds” *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.11A, p.717-725, 1980.

TAKABE, H., KONDO, K., AMAYA, H., et al., “The Effect of Alloying Elements on Environmental Cracking Resistance of Stainless Steels in CO₂ Environments with and without Small Amount of H₂S”. *NACE International*. Paper C2012-0001277, 2012.

TAKALO, T., SUUTALA, N., MOISIO, T. “Austenitic Solidification mode in austenitic stainless steel welds”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.10A, p.1173-1181, 1979.

TAVARES, C.F., “*Influência da Composição Química e da Espessura da Peça Fundida na Quantidade e Distribuição de Ferrita Delta em Aços Inoxidáveis Austeníticos*”. Dissertação de Mestrado –Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2008.

VIYANIT, E., “Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds”. Tese de Doutorado – Universität der Bundeswehr Hamburg, 2005.

WALLEN, B., LILJAS, M., STENVALL, P., “A New High-Molybdenum, High-Nitrogen Stainless Steel”. *Materials and Design* 13, 1992.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003

YE, D., LI, J., JIANG, W., et al., “Effect of Cu addition on Microstructure and Mechanical Properties of 15%Cr Super Martensitic Stainless Steel”. *Materials and Design*. v.41, p.16-22, 2012.

YIN, Z. F., ZHAO, W.Z., BAI, Z.Q., et al. “Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂”. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3690-3700, April 2008.

ZHANG, H., ZHAO, Y.L., JIANG, Z.D., “Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl⁻ environment”. *Materials Letters*, v 59, p. 3370-3374, 2005.