CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETOS DE AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-SOLDAGEM

André Ferreira Lazaro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares

Rio de Janeiro,

Janeiro de 2023

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETOS DE AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-SOLDAGEM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

André Ferreira Lazaro

Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
SERGIO SOUTO MAIOR TAVARES
Data: 14/02/2023 11:49:00-0300
Verifique em https://verificador.iti.br

Presidente, Professor D.Sc. Sérgio Souto Maior Tavares (CEFET/RJ) (Orientador)

gov.br Documento assinado digitalmente
ANDRE ROCHA PIMENTA
Data: 07/02/2023 19:38:02-0300
Verifique em https://verificador.iti.br

Professor D.Sc. André Rocha Pimenta

ASSINADO DIGITALMENTE
JAVIER ALEJANDRO CARRENO VELASCO
A conformidade com a assinatura pode ser verificada em:
http://serpro.gov.br/assinador-digital
SERPRO

Professor D.Sc. Javier Alejandro Carreno Velasco

PAULO PEDRO KENEDI:77904362791
Assinado de forma digital por PAULO PEDRO KENEDI:77904362791
Dados: 2023.02.09 20:40:39 -03'00'

Professor D.Sc. Paulo Pedro Kenedi

Rio de Janeiro,

Janeiro de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

L431 Lazaro, Andre Ferreira
Avaliação da resistência a corrosão sob tensão por sulfetos de aços supermartensíticos submetidos a diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem / Andre Ferreira Lazaro. — 2023.
94f. : il. (algumas color.), enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2023.
Bibliografia : f. 90-94
Orientador: Sergio Souto Maior Tavares

1. Corrosão 2. Sulfetos. 3. Aço inoxidável. 4. Temperatura. I. Tavares, Sergio Souto Maior (Orient.). II. Título.

CDD 620.11223

DEDICATÓRIA

À minha esposa e aos meus filhos, que são os meus pilares, a minha inspiração e a razão do meu viver.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Sérgio Souto, o seu conhecimento passado, o suporte imensurável, a sua paciência e amizade neste caminho; à Petrobras, que me cedeu o tempo necessário para que concluísse esta etapa; aos meus colegas de empresa: o meu amigo Antônio Carlos Ramos, pela valiosa ajuda com o texto e especialmente os amigos do CENPES Ilson Palmieri, Luciano Piana e Rafael Freire, que disponibilizaram parte de seu tempo e conhecimento, sem os quais este trabalho não seria possível.

Também gostaria de agradecer à equipe do Instituto SENAI de Tecnologia de Solda, que cedeu o uso da *Gleeble* para realizar a simulação de ciclo térmico, em especial ao engenheiro Jose Luis Andia; Aos amigos do INT, Javier Velasco e Rodrigo Landin, que foram os principais responsáveis pelos ensaios BTD, obrigado por tudo.

Por último, gostaria de agradecer ao CEFET-RJ e aos seus professores a oportunidade de finalizar o meu curso de mestrado e continuar o meu crescimento como profissional e como pessoa.

RESUMO

Avaliação da Resistência à Corrosão Sob Tensão por Sulfetos de Aços Supermartensíticos Submetidos a Diferentes Tratamentos Térmicos Pós-Soldagem

Aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS) são amplamente utilizados em completações de poços submarinos do Pré-sal da Bacia de Santos, com o objetivo de resistir à ação de contaminantes associados aos fluidos provenientes da formação. Estas ligas são extremamente resistentes a ambientes corrosivos contendo altos teores de CO_2, caso específico dos reservatórios carbonáticos, e também possuem certa resistência ao gás sulfídrico (H_2S) presente em poucos teores, daí o seu uso em colunas de produção. No entanto, elementos forjados e soldados pertencentes a outros componentes da completação também estão em contato com fluidos corrosivos e possuem resistência menor do que os tubos laminados. Estes elementos, quando têm função estrutural dentro do poço, podem causar falhas catastróficas que acarretam perda de produção ou até mesmo danos ambientais de grande impacto.

O estudo do comportamento dessa liga em meios contendo gás sulfídrico é de extrema importância para garantir a continuidade de uso em equipamentos forjados e soldados de alta complexidade. Por isso a determinação dos limites de aços SMSS forjados e soldados é alvo de diversos estudos visando determinar os limites reais quando expostos ao meio corrosivo. No caso de elementos soldados, atenção especial é dada à ZTA e aos tratamentos térmicos pós-soldagem, que vai garantir o atendimento às normas vigentes de utilização destes materiais como componentes de poços.

O presente estudo tem por objetivo realizar uma análise comparativa sobre o efeito dos tratamentos térmicos pós-soldagem em um aço supermartensítico microligado ao vanádio sujeito a um ambiente representativo de um poço do Pré-sal em produção.Serão utilizadas amostras obtidas de equipamentos forjados utilizados em poços, que serão preparadas para caracterização e testes. A análise será feita através de ensaios de baixa taxa de deformação em meios corrosivos em amostras submetidas a diferentes tratamentos de revenimento após a simulação de um ciclo térmico de soldagem. Serão avaliadas as microestruturas obtidas e a influência de determinadas fases nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão localizada. Será discutida também a viabilidade da aplicação da metodologia utilizada neste estudo em campo, onde as condições são similares às ensaiadas.

Palavras-chave: Corrosão Sob Tensão por Sulfetos; Aços Inoxidáveis Supermartensíticos; Tratamentos Térmicos

ABSTRACT

Evaluation of Sulfide Stress Cracking Resistance of Supermartensitic Stainless Steels Submitted to Different Post-Welding Heat Treatments

Supermartensitic stainless steels (SMSS) are widely used in offshore well completions located at Santos Basin's pre-salt fields. Those steels have the utmost performance in corrosive environments with high amounts of CO_2 and chloride. They also have limited resistance to environmental cracking caused by hydrogen sulfide that is also present, in low levels, with the produced fluids coming from the carbonatic reservoirs, hence their use in production tubing strings. However, forged and welded elements belonging to other completion components are also in contact with corrosive fluids and have lower chemical resistance than hot rolled tubing. SSC-associated failures in these components can lead to the breakdown of well integrity, resulting in loss of production and possible high-impact environmental damage.

Understanding the behavior of this alloy in acidic media is essential, in order to rely on using these types of material in forged and welded equipment. Therefore, the determination of the limits of forged and welded SMSS steels to Sulfide Stress Cracking is the subject of several studies. For welded elements, special attention is given to the HAZ and post-welding heat treatments, to ensure compliance with current standards about the use of these materials as well equipment.

The present study seeks to carry out a comparative analysis on the effect of post-welding heat treatments on a supermartensitic steel, microalloyed with vanadium and subjected to a representative environment of a pre-salt well in production. This analysis will be performed through slow strain rate tests in corrosive media on samples subjected to different tempering treatments after simulating a thermal welding cycle. The microstructures obtained and the influence of certain phases on the mechanical properties and resistance to localized corrosion will be evaluated. It will also be discussed the feasibility of applying the methodology used in this study in the field, where conditions are similar to those tested.

Keywords: Sulfide Stress Cracking; Supermartensitic Stainless Steels; Heat Treatments

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquemático de um poço de petróleo 17
Figura 2 – Desenho esquemático de um mandril de bolsa lateral 20
Figura 3 – Mandril de injeção química rompido 21
Figura 4 – Mandril de injeção química - Vista da seção transversal 21
Figura 5 – Quantidade de CRA instalado entre 1975 e 1993 – adaptado da NACE (NACE, 1996) 24
Figura 6 – Diagrama Fe-Cr para aços inoxidáveis contendo 12% de cromo (LIPPOLD; KOTECKI, 2005) 27
Figura 7 – Influência do Ni nos pseudodiagramas Fe-Cr-Ni obtidos no Thermocalc onde: (a) Pseudodiagrama T x %Ni em liga com 13%Cr e; (b) Pseudodiagrama T x %Cr mostrando o aumento da alça austenítica com a adição de 5%Ni 28
Figura 8 – Mecanismo de corrosão sob tensão por sulfetos 33
Figura 9 – Triângulo da Corrosão Sob Tensão 34
Figura 10 – Estrutura martensítica de um tubo laminado (cedido pela Vallourec) – ataque de Vilella (INT, 2020) 38
Figura 11 – Rota proposta para adequação de forjados, adaptado de Klenke (KLENKE et al., 2018) 40
Figura 12 – Microestrutura do aço supermartensítico obtido através de diferente rota de manufatura conforme Klenke (KLENKE et al., 2018) 40
Figura 13 – Microestrutura da ZTA relacionada com o diagrama de fases 42
Figura 14 – Regiões da ZTA a partir da distância da zona de fusão 44

Figura 15 – Refinamento estrutural com duplo revenido adaptado de Bilmes, onde: (a) 950℃/1 h/ar; (b) 950℃/1 h/ar + 670 ℃/durante aquecimento; (c) 950℃/1 h/ar + 670 ℃/2 h/ar (após resfriamento); (d) 950℃/1 h/ar + 670 ℃/2 h/ar + 600 ℃/2 h/ar; M: Martensita; M_R: Martensita revenida; γ: Austenita 47

Figura 16 – Elemento do corpo do mandril com indicação de corte do corpo-de-prova 51

Figura 17 – Amostra de corpo-de-prova usinado para *Gleeble* 53

Figura 18 – Amostra de corpo-de-prova usinado para o ensaio de BTD 53

Figura 19 – Instalação de uma amostra na *Gleeble* 54

Figura 20 – Ciclo térmico utilizado na *Gleeble* 55

Figura 21 – Esquema dos tratamentos térmicos realizados nos corpos-de-prova 56

Figura 22 – Regiões NACE para severidade em relação ao H_2S 60

Figura 23 – Microestrutura dos materiais no microscópio óptico, onde (a) Metal-Base; (b) *Gleeble*; (c) Revenido a 620℃ e; (d) Duplo revenido. Ataque de Vilella 61

Figura 24 – Microestrutura dos materiais no MEV, onde (a) Metal-Base; (b) *Gleeble*; (c) Revenido a 620℃ e; (d) Duplo revenido. Ataque de Vilella 62

Figura 25 – Análise de EDS dentro e fora da fase ferrítica, onde (a) Região dos grãos no MEV; (b) Espectro da região na ferrita e; (c) Espectro na região martensítica 63

Figura 26 – Determinação de austenita reversa por meios magnéticos 66

Figura 27 – Fração de austenita e dureza *Vickers* 67

Figura 28 – Fractografia do CP-1 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dos *dimples*; (c) Vista lateral do CP rompido e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital 71

Figura 29 – Fractografia do CP-3 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes da clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital 72

Figura 30 – Fractografia do CP-7 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes da clivagem; (c) Região central do CP com alguns *dimples*, trincas secundárias e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital 73
Figura 31 – Fractografia do CP-12 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dda clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital 74
Figura 32 – Fractografia do CP-16 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dda clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital 75
Figura 33 – Curvas relacionadas aos CPs 1 a 4 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida 76
Figura 34 – Curvas relacionadas aos CPs 5 a 8 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida 76
Figura 35 – Curvas relacionadas aos CPs 9 a 12 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida 77
Figura 36 – Curvas relacionadas aos CPs 13 a 16 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida 77
Figura 37 – Dureza x Energia absorvida; os valores mais altos correspondem aos maiores resultados ao ar e os mais baixos, aos menores valores em meio corrosivo 78
Figura 38 – Dureza x Resultados BTD; os valores mais altos correspondem aos maiores resultados ao ar e os mais baixos, aos menores valores em meio corrosivo 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de materiais e de ambiente para aços inoxidáveis martensíticos para uso em *packers* e equipamentos de subsuperfície, adaptado da ISO-15156-3 29

Tabela 2 – NACE TM-0177 Método A - UNS S41427 95 ksi, adaptado de Everson (EVERSON; JOHNSON, 2001) 31

Tabela 3 – Composição química (% massa) do material FAM 52

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do material FAM 52

Tabela 5 – Propriedades mecânicas de acordo com a norma ISO-13680 52

Tabela 6 – Corpos-de-prova para os ensaios de BTD 59

Tabela 7 – Frações de elementos do Espectro 1 64

Tabela 8 – Frações de elementos do Espectro 2 64

Tabela 9 – Resultados de dureza *Vickers* 65

Tabela 10 – Resultados de microdureza *Vickers* 65

Tabela 11 – Frações de austenita reversa das amostras estudadas 66

Tabela 12 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-1 70

Tabela 13 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-5 70

Tabela 14 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-9 70

Tabela 15 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-13 70

Tabela 16 – Resumo dos parâmetros obtidos nos ensaios de BTD: σ_E - Tensão de escoamento; σ_R - Limite de resistência; TTF - Tempo até falha; D_o - Diâmetro original do CP; A_o - Área original do CP; D_1 e D_2 - Diâmetros transversais após ensaio; A_F - Área final; RA - Redução de área; L_o - Comprimento original; ϵ_E - Deformação no regime elástico; ϵ_L - Deformação final; ΔL - Comprimento final menos o inicial; E - Elongação e; E_{abs} - Energia absorvida. 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPP	*Association for Materials Protection and Performance*
API	*American Petroleum Institute*
BSW	*Basic Sediments and Water*
BTD	Baixa Taxa De Deformação
CENANO	Centro De Caracterização De Nanotecnologia
CRA	*Corrosion Resistant Alloys*
CST	Corrosão Sob Tensão
EAC	*Environmentally Assisted Cracking*
EDS	*Energy Dispersive Spectroscopy*
INT	Instituto Nacional De Tecnologia
LABMETT	Laboratório De Metalografia E Tratamentos Térmicos
LAMAR	Laboratório De Microscopia Eletrônica De Alta Resolução
MEV	Microscópio Eletrônico De Varredura
NACE	*National Association of Corrosion Engineers*
OCTG	*Oil Country Tubular Goods*
SMSS	*Super Martensitic Stainless Steel*
SSC	*Sulphide Stress Cracking*

GLOSSÁRIO

Completação é o conjunto de elementos tubulares e equipamentos de poços que ligam o reservatório aos sistemas submarinos e tem como função o controle da produção e injeção;

Condicionamento é uma operação de limpeza que ocorre após a úiltma fase da perfuração, onde há a substituição dos fluidos utilizados na perfuração por uma salmoura a base d'água;

Gas-lift é um método de elevação artificial por onde se injeta gás para dentro da coluna a fim de diminuir o peso de fluido e viabilizar a produção;

Gradiente Geotérmico é o perfil de temperatura encontrado nas camadas litológicas que vai do reservatório até o leito marinho, no caso de poços submarinos;

Grau 13-5-2 é o grau determinado pela Norma ISO-13680 para aços contendo 13% de Cr, 5% de Ni e 2% de Mo;

Mandril de bolsa lateral é um equipamento de poço excêntrico que consiste em um elemento tubular com um compartimento lateral para alojar a válvula de gas-lift ou de injeção química;

Método A é a denominação dada ao teste de tração padrão em meio corrosivo da NACE TM-0177;

Obturador Ver *packer*;

Packer é um equipamento de poço que consiste em um sistema de cunhas e elementos elastoméricos que serve para isolar diferentes regiões, tais como as zonas de produção;

Solução A é uma das formulações de testes com H_2S da TM-0177. Consiste de 5% de NaCl e 0,5% de ácido acético dissolvido em água destilada, com pH 3,0;

SUMÁRIO

Introdução **16**

1 Introdução **16**

1.1 Descrição do problema 19

1.2 Objetivo 22

2 Revisão Bibliográfica **23**

2.1 Contexto histórico 23

2.2 Características do aço SMSS 26

2.3 Características do aço UNS S41427 28

2.4 Propriedades de resistência a corrosão dos aços SMSS 29

2.4.1 Ação do íon cloreto 30

2.4.2 Efeito do pH 31

2.4.3 Efeito da temperatura 31

2.5 Mecanismo SSC 32

2.6 Avaliação da susceptibilidade a Trincas Assistidas pelo Meio através dos ensaios de BTD 35

2.6.1 Trinca Assistida pelo Meio (EAC) 36

2.7 Diferenças entre forjados e laminados 37

2.8 Soldagem de aços supermartensíticos 41

2.8.1 O simulador *Gleeble* 43

2.8.2 O efeito da ferrita δ 44

2.9 O efeito dos tratamentos térmicos 45

2.9.1 Formação de austenita reversa e o efeito sobre as propriedades mecânicas 46

2.9.2 A ação dos tratamentos sobre a dureza do material 48

3 Materiais e Métodos **50**

3.1 Materiais 50

3.1.1 Obtenção das amostras 51
3.1.2 Caracterização das amostras 52
3.1.3 Usinagem dos corpos-de-prova 53
3.2 Métodos 53
3.2.1 Simulação de ciclo de soldagem 54
3.3 Realização de tratamento térmico 56
3.4 Avaliação da microestrutura após tratamento térmico 57
3.5 Caracterização da dureza e microdureza após tratamento térmico 57
3.6 Determinação da autenita reversa 58
3.7 Ensaio de BTD 58
3.7.1 Condições de teste 58

4 Resultados 61
4.1 Microestruturas e dureza/microdureza das amostras processadas na *Gleeble* e após tratamentos térmicos 61
4.1.1 Determinação da dureza e microdureza 64
4.2 Determinação da austenita reversa 66
4.3 Resultados do ensaio BTD 67
4.3.1 Avaliação dos parâmetros obtidos no ensaio BTD 68

5 Discussão 81
5.1 Efetividade dos tratamentos térmicos realizados 82
5.2 Severidade do meio utilizado no teste 83
5.3 Sobre as cargas submetidas 85

6 Conclusões e Recomendações 87
6.1 Recomendações 88

Referências 90

1- Introdução

O uso de aços inoxidáveis na indústria de petróleo é bastante difundido devido às condições severas sob as quais equipamentos e maquinários estão sujeitos. Boa parte dos custos de fabricação de estruturas e sistemas de produção se deve ao uso de materiais nobres, que estão disponibilizados de diversas formas: laminados, soldados, forjados, sinterizados e assim por diante. Grande parte destes materiais são utilizados em instalações de superfície, podendo ser substituídos em caso de falha ou defeito. No entanto, há ambientes onde as operações de troca são inviáveis ou muito custosas, fazendo com que o uso de aços inoxidáveis seja imprescindível. Um destes ambientes se encontra nos poços de petróleo, especialmente em campos *offshore*, com lâminas d'água profundas ou ultraprofundas. Nestes ambientes, diversos tipos de ligas inoxidáveis podem ser utilizados, sendo os mais comuns os aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, com suas versões aprimoradas (super martensíticos e super austeníticos), além dos duplex e superduplex (CRAIG; SMITH, 1995). Em casos mais críticos são utilizadas ligas de níquel como os *alloys* 718, 925 ou 725. Estes materiais são produzidos de diversas formas: laminados, forjados, soldados, sinterizados, etc. Grande parte deles possui um alto custo, pois em sua maioria tem em sua composição química elementos com disponibilidade limitada no mercado, juntamente com processos de fabricação também onerosos.

Poços de petróleo são a primeira interface entre o reservatório e a superfície. Eles são compostos basicamente dos revestimentos (Condutor, Superfície, Intermediário e de Produção), pertencentes à estrutura do poço, e da coluna de produção: um conjunto de tubos rosqueados cujo objetivo é transportar hidrocarbonetos, além dos acessórios e equipamentos, que servem para controlar a produção. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de um poço de petróleo. Além dos hidrocarbonetos, a produção contém diversas substâncias para quais a coluna deve estar preparada tais como sólidos em suspensão, contaminantes, ácidos orgânicos e até mesmo elementos radioativos. Os principais contaminantes que são considerados para a seleção de materiais de colunas de produção são o CO_2 e o H_2S, no caso dos poços produtores.

A falha de um componente do poço devido a uma seleção incorreta de materiais

pode acarretar na perda de produção ou até mesmo a perda do próprio poço, uma vez que a sua estrutura pode ser afetada em um efeito cascata e ocorrer vazamento de óleo para o leito marinho. O principal motivo de falha de componentes de poços por contaminantes é a corrosão de seus elementos, que pode acontecer de forma uniforme ou localizada. Vazamentos para o fundo do mar são extremamente difíceis de serem controlados, sendo às vezes necessária a construção de um poço de alívio adjacente ao que está em falha.

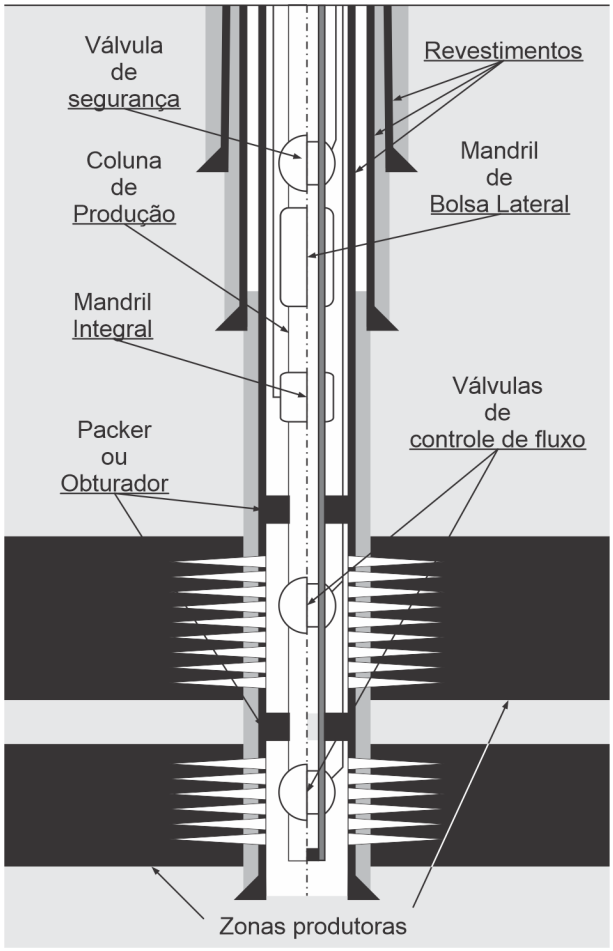


Figura 1 – Esquemático de um poço de petróleo

Os acessórios contidos na coluna de produção se dividem, em sua grande maioria, em três partes: válvulas, *packers* e mandris. Estes componentes costumam ser usinados a partir de um tarugo com o diâmetro requerido ou forjados quando possuem geometrias complexas. Alguns possuem tratamentos específicos em sua superfície onde é necessária alta dureza ou resistência à abrasão, como carbonetação, nitretação ou recobrimento com carbetos de tungstênio. A coluna de produção deve estar protegida tanto internamente, por onde passam os fluidos da produção, quanto externamente, por onde há injeção de

hidrocarbonetos para fins de elevação artificial (*gas-lift*). Além disso, fluidos decorrentes do condicionamento (operação anterior à completação) do poço ficam em contato pelo anular (espaço intermediário entre a coluna de produção e o revestimento de produção) após o início de injeção de gás.

Uma das dificuldades de se analisar equipamentos de produção é que geralmente cada um deles possui projetos distintos e alguns dos seus modos de falha podem ser indetectáveis indiretamente, sendo necessária uma intervenção no poço para se avaliar corretamente o problema. Os acessórios e equipamentos de poços também são responsáveis por grande parte das falhas (EXPROSOFT, 1995), simplesmente por causa de suas complexidades, e a escolha dos materiais a serem utilizados tem grande impacto na sua vida útil, conforme será visto neste trabalho.

Poços de petróleo construídos no pré-sal das bacias costeiras do Brasil possuem Ligas Resistentes à Corrosão (*Corrosion Resistant Alloys* (CRA)) em praticamente toda a sua totalidade. O óleo produzido no pré-sal brasileiro contém grandes quantidades de contaminantes, sendo os principais o gás carbônico (CO_2) e o gás sulfídrico (H_2S) (ANP, 2020). Estas substâncias estão associadas à produção e algumas vezes são tratadas dentro do poço injetando-se produtos químicos pela coluna. Os reservatórios contidos nesta área são formados por sais carbonáticos remanescentes do continente único (*Gondwana*), cobertos por uma camada de sal advinda da formação do Oceano Atlântico. Os depósitos orgânicos contidos nestas formações em conjunto com a dissolução de carbonatos geraram uma grande quantidade de gás carbônico, que é produzido juntamente com o óleo. Outro contaminante, o gás sulfídrico, é formado a partir da dissolução de sais contendo sulfetos que são reduzidos termoquimicamente, ou por bactérias encontradas nos reservatórios (MARRIOTT et al., 2016). Além disso, a dissolução dos sais carbonáticos gera uma salinidade altíssima, e consequentemente um alto teor de cloretos que fica contida na água associada à produção.

As condições dos poços tornam o uso de aço carbono ou aço baixa-liga proibitivo para a coluna de produção e seus componentes. A depender dos teores de contaminantes e dos parâmetros de produção (pressão, temperatura, vazão, água e sólidos em suspensão - *Basic Sediments and Water* (BSW), etc.) a seleção de materiais terá impacto diretamente na vida produtiva do poço. Estas condições também são proibitivas para o uso de alguns tipos de aços inoxidáveis mais comuns. O aço inoxidável martensítico (13% de cromo em sua composição, similar ao UNS S42000) é geralmente a primeira

opção de seleção em condições onde é necessária certa resistência à corrosão aliada à resistência mecânica. No entanto, elas não são suficientes para as condições do pré-sal. Os teores de CO_2 e H_2S contidos na produção exigiram então a utilização de uma subfamília dos aços martensíticos, contendo modificações importantes que aumentaram a resistência à corrosão. Estes aços, de desenvolvimento recente, foram chamados de supermartensíticos, e possuem teor de carbono extra-baixo e adições de Ni, Mo e outros elementos microligantes (Ti, V, Nb e/ou N).

1.1- Descrição do problema

A operação da produção em poços envolve um risco compatível com o retorno esperado. No pré-sal brasileiro, a complexidade das atividades que vão da construção do poço até o escoamento dos fluidos produzidos resultam em operações ininterruptas que requerem alta confiabilidade de equipamentos. No caso dos poços de petróleo, essa confiabilidade é mensurada de maneira indireta assim como as falhas que ocorrem em seu interior, demandando uma interferência direta para verificá-la. Deste modo, quando falhas seguidas em alguns poços do pré-sal ocorreram em 2016 houve uma investigação interna, onde constatou-se comunicação coluna-anular devido à falha de um componente. Após intervenções programadas, constatou-se que todas elas ocorreram em equipamentos de elevação artificial. Estes elementos eram mandris de bolsa lateral em aço inoxidável supermartensítico (doravante mencionado por sua abreviação do inglês *Super Martensitic Stainless Steel* (SMSS)), com a função de abrigar uma válvula de *gas-lift* ou uma válvula de injeção química, e formados por quatro ou cinco módulos soldados. A Figura 2 mostra um desenho esquemático do equipamento. Estes módulos são formados por elementos tubulares laminados assim como forjados, principalmente nas extremidades e no “bolso” do mandril. Neste caso, há solda entre estes dois tipos de elementos.

Através de uma avaliação realizada pelo corpo técnico da Petrobras, comprovou-se que a falha ocorreu por Corrosão Sob Tensão por sulfetos (*Sulphide Stress Cracking* (SSC)), mesmo com os teores de H_2S dentro dos limites permitidos para este material nas condições de produção.A análise demonstrou que o problema ocorreu nas soldas, onde diversas não-conformidades foram apontadas, tais como penetração excessiva,

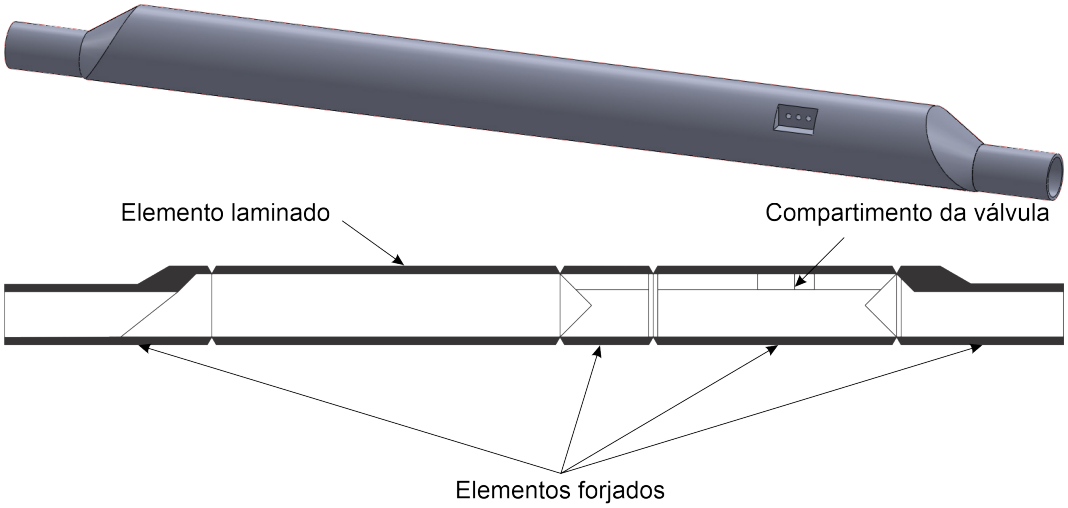


Figura 2 – Desenho esquemático de um mandril de bolsa lateral

mordeduras, geometria de bisel inadequada, cantos vivos, concentradores de tensão, falta de fusão entre passes, metal de adição contendo teores menores de Mo que o metal-base e dureza acima do permitido para o material. Em contato com o gás sulfídrico, houve a formação de trincas nas regiões de alta dureza e concentração de tensões, resultando no rompimento frágil do equipamento (TAVARES et al., 2018). A Figura 3 mostra um dos equipamentos rompidos. À primeira vista, parece que houve um corte preciso que separou a ponta do restante do corpo. Esta região é justamente a junta soldada. A Figura 4 mostra a vista frontal do mandril mostrando a região do rompimento. A análise gerou diversas recomendações para tratamento da falha, incluindo mudanças no procedimento de soldagem e pós tratamento térmico. No entanto, levantou-se a pergunta de qual seria o real limite de resistência ao H_2S neste tipo de equipamento após o processo de soldagem e tratamento térmico realizados corretamente. Os tubos de produção laminados foram exaustivamente testados em ambientes contendo H_2S e possuem limites bem estabelecidos para uso nos poços do pré-sal. Equipamentos forjados ou usinados a partir de tarugos não possuem estes limites bem estabelecidos. O consenso, em geral, é que a sua resistência ao SSC seja menor do que a dos laminados.

A seleção destes materiais para o uso em ambientes com H_2S na indústria é determinada pela norma americana NACE MR-0175 (ou sua versão internacional, ISO-15156 – *Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production*), apontando os limites dos materiais em relação aos teores de gás sulfídrico, representados pela pressão parcial de H_2S (ppH_2S). No entanto, a norma não possui especificações explicitas sobre o processo de fabricação dos elementos regidos por ela. Por isso, os



Figura 3 – Mandril de injeção química rompido



Figura 4 – Mandril de injeção química - Vista da seção transversal

valores-limite para alguns materiais não correspondem ao que é indicado pela norma, sendo então obtidos empiricamente. Detalhes desta norma serão dados mais a frente neste texto. Os aços SMSS mais comuns utilizados para a fabricação de equipamentos são os que possuem UNS (*Unified Numbering System*) S41425, S41426 e S41427. Estes aços possuem em sua composição química nominal 13% de cromo, 5% de níquel e 2% de molibdênio, de denominação 13-5-2, além de extra-baixo teor de carbono. Cada um deles precisa seguir requisitos específicos determinados pela ISO-15156 para que possam ser utilizados na fabricação de equipamentos. A norma também fornece requisitos de propriedades mecânicas e tratamentos térmicos que devem ser realizados, inclusive, após a soldagem.

O rompimento de equipamentos é crítico para qualquer elemento do poço. No

caso dos mandris, houve o agravamento devido ao processo de soldagem. Este é o único equipamento residente no poço que possui soldas estruturais, por causa de sua geometria excêntrica. Outros equipamentos, porém, possuem partes forjadas por terem uma geometria complexa. Estas partes podem estar em contato direto com os contaminantes pois geralmente são elementos responsáveis pelo controle da produção, estando também submetidos aos esforços mecânicos causados pelas variáveis de operação, como pressão e temperatura. No entanto, alguns elementos costumam estar em partes ou compartimentos equalizados, não estando sujeitos aos esforços aos quais está submetida a coluna.

1.2- Objetivo

O objetivo deste trabalho é analisar comparativamente a resistência a corrosão sob tensão por sulfetos em amostras de aço UNS S41427 forjado submetido a um ciclo térmico de soldagem, a fim de simular uma ZTA de grãos grosseiros, utilizando o processo *Gleeble*. Esta amostra será submetida a dois tratamentos térmicos de revenimento definidos pela ISO-15156 para este material. Posteriormente será feita a caraterização metalográfica, determinação das fases presentes e medição de microdureza das regiões afetadas pelo ciclo térmico e comparadas com as amostras sem tratamento e também com amostras “cruas”, sem a passagem pela *Gleeble*. A última etapa consiste em realizar um ensaio de Baixa Taxa de Deformação (BTD) em determinadas condições de fluidos contendo H_2S e fazer uma análise comparativa dos diferentes corpos de prova e dos diferentes tratamentos térmicos. Neste trabalho não serão analisadas as características de juntas soldadas nem materiais de eletrodos, focando exclusivamente na ZTA formada em um processo de soldagem.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Contexto histórico

O uso de aços inoxidáveis na indústria do petróleo vem do início do século passado, alguns anos após o desenvolvimento de ligas que resistiam ao processo corrosivo. Poços de petróleo perfurados em terra firme estavam sujeitos à ação de contaminantes que, em contato com a fluido utilizado para a perfuração – que era basicamente água –, causava furos no revestimento utilizado para o transporte de óleo. Assim, em períodos de apenas alguns meses a produção era parada para a troca deste revestimento. Hager já apontava trocas a cada dois ou três meses devido ao contato com "água ácida" (HAGER; MCPHERSON, 1919). As primeiras ligas de aço inox foram descidas em equipamentos específicos, tais como as válvulas de bombeio mecânico, inicialmente construídas em bronze ou latão, que eram mais difíceis de fabricar e substituir do que os tubos de revestimento e colunas de produção. Estas ligas de aço inoxidáveis já eram separadamente classificadas como ferríticas, martensíticas e austeníticas (BIGNELL, 1929). Por muito tempo os aços martensíticos foram utilizados, devido a sua resistência à corrosão aliada com resistência mecânica. O advento da elevação artificial promoveu ainda mais o uso, uma vez que os primeiros sistemas utilizavam ar comprimido como gás de elevação, o que aumentava consideravelmente o processo corrosivo (SHAW, 1926). Mesmo assim ainda havia corrosão severa nas sedes e esferas de válvulas quando em contato com a água produzida.

Os elementos tubulares tiveram as suas denominações pelo *American Petroleum Institute* (API), com os seus graus definidos a partir de letras de diferenciação. Nas primeiras edições, os aços eram classificados em quatro principais graus, onde os limites de escoamento variavam até o valor máximo de 379 MPa (55 ksi) . Em 1939 foram criadas novas denominações para os graus, assim como foi inserido o limite de 552 MPa (80 ksi) na designação N80 (SERVICES, 2005). Somente em 1987 os tubos contendo cromo em teores maiores do que 9% foram inseridos na norma API 5AC, predecessora da norma API 5CT, responsável pela especificação de tubos e revestimentos para poços de petróleo.

O aço grau L80-13Cr foi o primeiro aço inoxidável a entrar oficialmente em especificações de tubos *Oil Country Tubular Goods* (OCTG), que são usados nas completações de poços. O uso de tubos de aço inoxidável martensítico se tornou cada vez mais frequente pois, na medida em que a complexidade da construção de poços crescia – com lâminas d'água cada vez mais profundas –, o custo de uma coluna em L80-13Cr seria bem menor do que o de uma intervenção por furo na coluna. Além disso, a efetividade deste material em ambientes contendo CO_2 resultaram em grande uso destas colunas em reservatórios ácidos sem a presença de H_2S. No entanto, poços contendo gás sulfídrico – com pressão parcial acima de 0,003 MPa (0,45 psi) – e com altos teores de cloretos excedem os limites de uso deste material. Para grande parte dos desenvolvimentos de campos de petróleo, tanto o gás carbônico quanto o H_2S estão presentes em quantidades que variam a depender do tipo de reservatório. Para ambientes que excediam os limites de utilização do L80-13Cr o material a ser utilizado seria o aço inoxidável duplex, um aço contendo muito mais elementos de liga do que os inox convencionais e, por isso, muito mais caro e inviável para a grande maioria dos projetos de construção de poços. De acordo com um levantamento realizado pela *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), os tubos em duplex foram os segundos a serem mais utilizados no período de 1975 a 1993, conforme pode ser visto na Figura 5 (NACE, 1996).

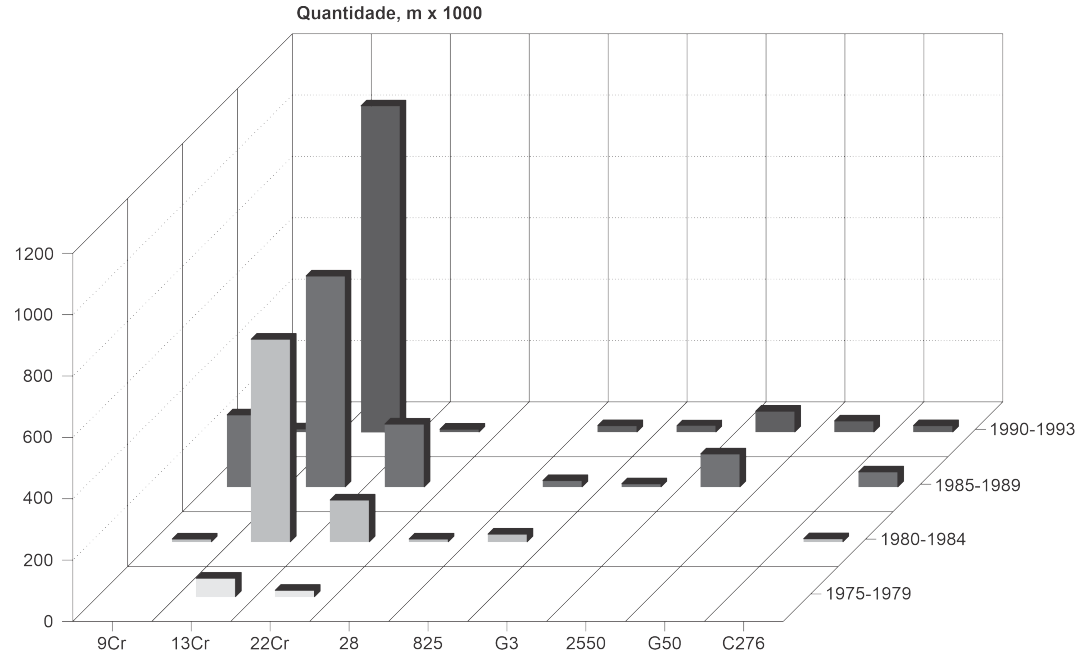


Figura 5 – Quantidade de CRA instalado entre 1975 e 1993 – adaptado da NACE (NACE, 1996)

A partir da necessidade de desenvolvimento de uma metalurgia intermediária, uma nova liga de aço inoxidável martensítico foi apresentada em 1989, contendo quantidades maiores de níquel e molibdênio e teores mais baixos de carbono (TAMAKI, 1989). Esta nova liga foi denominada supermartenstítica e suas características físico-químicas resultavam em mais resistência a ambientes contendo H_2S e altos teores de cloretos, além de uma soldabilidade melhor. Em 1992 ligas de aço inoxidável supermartensítico foram testadas em ambientes de CO_2 contendo 0,001 MPa (0,15 psi) de pressão parcial de H_2S. Estas ligas tinham em sua composição química 13% de Cr, 5% de Ni e 2% de Mo. O molibdênio foi adicionado nestas ligas para aumentar a resistência à corrosão localizada. Além disso, a adição de molibdênio em teores de até 2% reduz a quantidade de austenita retida, resultando em 100% de martensita nos aços SMSS (UEDA et al., 1992). Os mandris de *gas-lift* e de injeção química utilizados em poços de petróleo seguiram o padrão de metalurgia das colunas, mas um dos problemas de se utilizar mandris em L80-13Cr (utiliza-se esta nomenclatura para equipamentos nesta metalurgia, mesmo que não sigam a norma API 5CT, específica para tubos) é a dificuldade de soldagem, devido aos altos teores de carbono. Estes equipamentos eram então soldados utilizando-se o aço AISI 410, que foi modificado para melhorar a resistência à corrosão da junta soldada. Testes de corrosão em mandris de L80-13Cr soldados demonstraram que o produto final não possuía as qualidades necessárias para a aplicação em ambientes de poços com H_2S (BHAVSAR; MONTANI, 1998). Mesmo assim, ainda há histórico de utilização de mandris em L80-13Cr e até mesmo de falhas por Corrosão Sob Tensão (CST) por cloretos em ambientes sema presença de gás sulfídrico.

A partir da edição de 1999 da NACE MR-0175 esta composição química foi incorporada como denominação padrão dos aços martensíticos contendo níquel e molibdênio, sendo as denominações UNS S41425 e S41426 inseridas no ano anterior. Nos anos posteriores houve a evolução das ligas supermartensíticas na medida em que mais elementos de liga foram incorporados e novos tratamentos térmicos propostos, objetivando eliminar fases deletérias presentes na microestrutura e melhorar propriedades mecânicas. Em 2006 foram desenvolvidos aços microligados ao nióbio, com o propósito similar ao do vanádio, que seria o de realizar um refino de grãos a partir da formação de carbonitretos finos (DEAN et al., 2006). Houve também progressos em testes realizados neste material para avaliar métodos alternativos de medição da resistência à corrosão (DUVALL et al., 2020). Recentemente, o desenvolvimento de aços supermartensíticos com 862 MPa (125

kis) de Limite de Escoamento resistentes à corrosão vêm ao encontro da necessidade de novas ligas para construção de poços mais complexos (MILLET et al., 2020). Com o surgimento do SMSS, a sua aplicação em mandris foi aumentando devido à soldabilidade melhorada deste material, em grande parte resultado dos baixos teores de carbono. Atualmente o uso de mandris em poços onde há a presença de CO_2, H_2S e onde as tensões não excedam 655 MPa (95 ksi) de limite de escoamento é frequente.

2.2- Características do aço SMSS

Segundo Teles (TELES, 1976), aços inoxidáveis são aços que possuem cromo em sua composição com teores acima de 12%. O cromo contido na matriz cristalina forma uma camada de óxido estável, impermeável e indissolúvel, tornando a liga protegida contra a corrosão principalmente em condições atmosféricas e onde o gás carbônico tem grande presença. Os inox martensíticos, como o nome diz, passam por uma transformação martensítica (através de têmpera), mas são também revenidos para ajustar as propriedades finais (TELES, 1976). Assim eles obtêm elevada resistência mecânica em relação aos outros aços inoxidáveis, podendo alcançar limites de escoamento de até 862 MPa (125 ksi). O L80-13Cr – criado a partir de modificação do aço ASTM 420, possui teores aproximados de 0,15% de carbono, o que resulta na formação de fase γ em temperaturas logo acima de 800°C, conforme mostra a Figura 6. Este diagrama também mostra que são formados carbetos $(Cr, Fe)_{23}C_6$ (C1) e $(Cr, Fe)_7C_3$ (C2) em temperaturas mais baixas ou com teores maiores de carbono.

Os aços SMSS possuem um teor baixíssimo de carbono (abaixo de 0,03%), o que levaria à formação de ferrita δ acima de 850°C, com uma alça ferrítica aumentada devido ao cromo, um elemento ferritizante. Uma das primeiras referências sobre o termo supermartensítico foi para a liga CA6NM (ASTM A743), muito utilizado para fabricação de peças fundidas, tais como elementos de turbinas. Esta liga possui, além das quantidades de cromo variando entre 11,5% e 14%, teores de Ni que variam entre 3,5% e 4,5%; também possui molibdênio, que aumenta a resistência à corrosão localizada. Na indústria do petróleo, os aços SMSS foram introduzidos para a substituição de aços super duplex no uso em *flowlines*, devido à ótima soldabilidade (devido ao baixo carbono) e menor

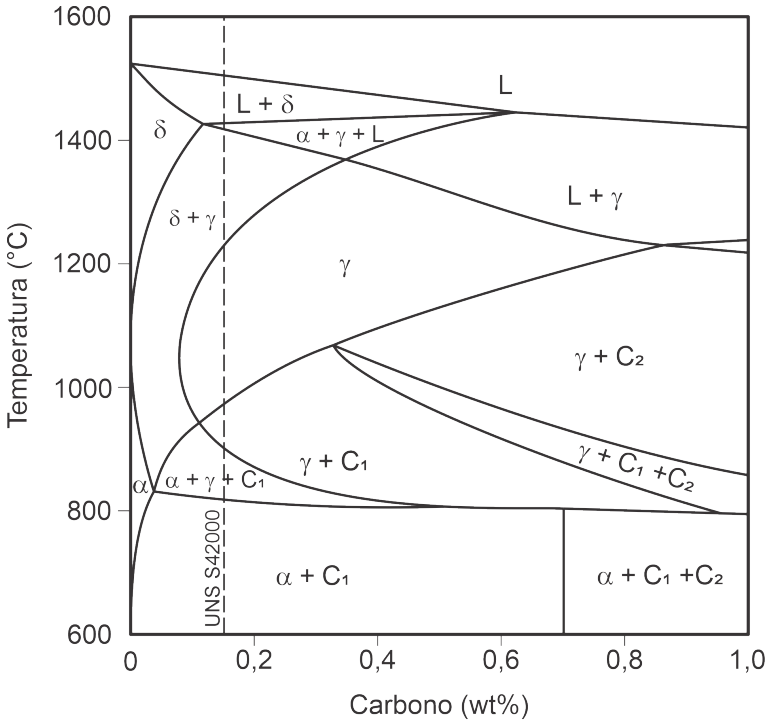


Figura 6 – Diagrama Fe-Cr para aços inoxidáveis contendo 12% de cromo (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

custo. O uso destas ligas em tubos OCTG começou no início da década de 90, sendo utilizado principalmente em projetos do Mar do Norte. As primeiras ligas não possuíam uma composição química definida dos valores de níquel e molibdênio, podendo até conter cobre para permitir a transformação martensítica (ASAHI et al., 1997). A Figura 7 mostra a influência do níquel para a formação da estrutura martensítica em resfriamento rápido.

Por se tratarem de aços temperáveis, estes aços possuem alta resistência mecânica e dureza elevada. As classes de limite de escoamento mais utilizados em elementos de poços de petróleo são de 655 MPa (95 ksi) e 758 MPa (110 ksi). Estes limites de escoamento são definidos a partir de requisitos de tubos CRA da norma ISO-13680/API 5CRA. Detalhes de como as normas influenciam as características físico-químicas dos materiais serão discutidos mais adiante. Para atingir estes limites, os aços devem sofrer têmpera seguida de revenido. Devido aos teores de elementos de liga, as taxas de resfriamento não precisam ser altas para que haja formação de martensita. Os aços são revenidos entre temperaturas que variam de 550 ℃ a 650 ℃ para que alcancem as propriedades mecânicas necessárias.

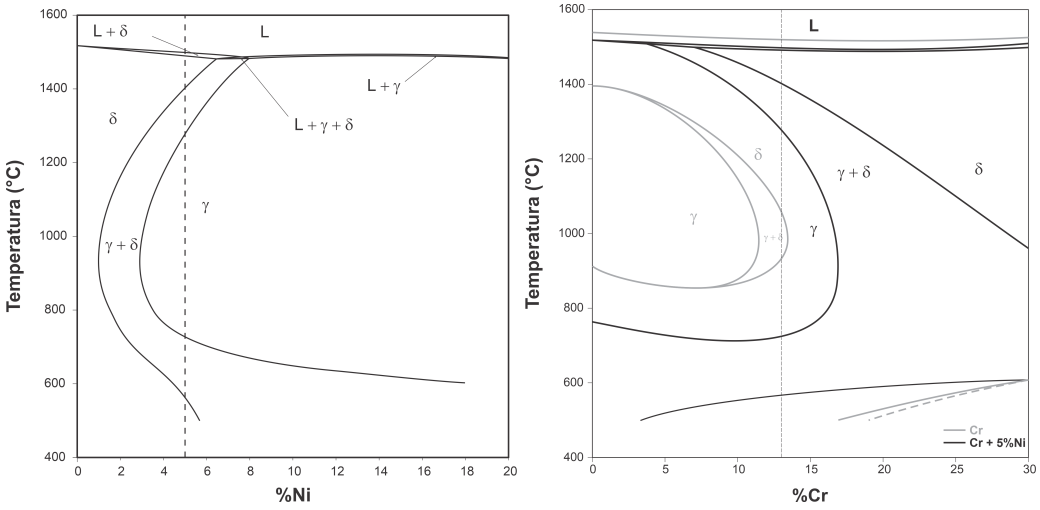


Figura 7 – Influência do Ni nos pseudodiagramas Fe-Cr-Ni obtidos no Thermo-calc onde: (a) Pseudodiagrama T x %Ni em liga com 13%Cr e; (b) Pseudodiagrama T x %Cr mostrando o aumento da alça austenítica com a adição de 5%Ni

2.3- Características do aço UNS S41427

A liga inoxidável UNS S41427 foi desenvolvida em conjunto com as primeiras corridas de aços com composição 13-5-2 (JACKMAN; EVERSON, 1995). Este aço é microligado ao vanádio, elemento que produz carbonetos finos, resultando em boa resistência mecânica. De acordo com Souza, os carbetos e nitretos de vanádio precipitam-se na ferrita em baixas temperaturas e na austenita em altas temperaturas, atuando no refino de grãos (SOUZA, 1989). Conforme será mostrado, temperaturas de revenimento entre 620°C e 670°C eliminam a ferrita δ , não resultando em precipitados de vanádio na microestrutura deste aço.

O UNS S41427 foi desenvolvido para uso em tubulares do mesmo modo que as outras ligas supermartensíticas mencionadas anteriormente. No entanto, devido ao fechamento de fábricas de tubos no Reino Unido, a utilização destas ligas se concentrou na fabricação de tarugos para equipamentos de subsuperfície (EVERSON; JOHNSON, 2001). De fato, atualmente o uso deste material de acordo com a ISO-15156-3 é recomendado para obturadores (*packers*) e equipamentos de subsuperfície.

A ISO-15156-3 determina a resistência a ambientes ácidos contendo gás sulfídrico utilizando parâmetros como a pressão parcial e o pH. Uma informação importante é que

limite de escoamento válido para os parâmetros de resistência é de 655 MPa (95 ksi). No entanto, diferentemente das outras duas ligas listadas como os supermartensíticos graus 13-5-2, a ISO-15156-3 limita o teor de cloreto para o UNS S41427. A Tabela 1 reproduz a Tabela A.21 da ISO-15156-3 com as condições de uso para este aço. Mais detalhes sobre este material e limites serão mostrados adiante.

Tabela 1 – Limites de materiais e de ambiente para aços inoxidáveis martensíticos para uso em *packers* e equipamentos de subsuperfície, adaptado da ISO-15156-3

Especificação da liga	Temperatura (°C) máx	ppH_2S (kPa) máx	Cloreto (ppm) máx	pH	Resistente ao enxofre?	Observações
AISI 420	Ver Observações	10	Ver Observações	$\geqslant$ 3,5	Sem dados submetidos	Nota 1
S41427	Ver Observações	10	6100	$\geqslant$ 3,5	Sem dados submetidos	Nota 2
Nota 1 - Qualquer combinação de temperatura e cloreto no ambiente de produção é aceitável						
Nota 2 - Temperaturas ocorrentes no ambiente de produção dão aceitáveis						

2.4- Propriedades de resistência a corrosão dos aços SMSS

Como todo aço inoxidável, os teores de cromo são os principais responsáveis pela resistência à corrosão. A formação da camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) estável e impermeável a diversas substâncias garante o isolamento da matriz cristalina a uma gama de contaminantes, sendo o principal deles o próprio oxigênio. Assim, os aços inoxidáveis raramente sofrem processos de corrosão uniforme. Outros elementos contribuem na formação do filme como o molibdênio e níquel, que formam sulfetos que compõem as camadas mais externas do filme (UEDA et al., 1992). No entanto, a integridade deste filme de óxido não é bem estabelecida em todos os ambientes nem em relação a todos os contaminantes, sendo mais severos os meios contendo íons cloreto (Cl^-), com alta temperatura e com pH baixo.

2.4.1 Ação do íon cloreto

O cloreto contido em soluções está presente devido a dissoluções de sais provenientes da produção, como NaCl ou $CaCl_2$. O íon cloreto tem carga negativa e atua aumentando a condutividade do eletrólito, neste caso a água produzida. Teores altos de cloreto também diminuem a solubilidade de gases, o que pode ser benéfico para o fator corrosão (GENTIL, 2007). Estudos mais recentes (MAURICE; MARCUS, 2018) mostram que a depassivação dos aços contendo cromo devido aos íons cloretos se dá com a interação destes íons com a camada de óxido nanométrica, onde o enriquecimento de cromo não é uniforme em nanoescala. Outros processos, como a sensitização dos aços, acentuam esta não-uniformidade da camada de óxido. O óxido de cromo não é o único a ser formado nas condições de passivação, pois óxidos de Fe(II) e Fe(III) também são formados, sendo mais instáveis e dissolúveis. Como os ambientes de poços produtores onde se utiliza aços SMSS não contêm oxigênio, a repassivação da camada de óxido não ocorre como no meio atmosférico, iniciando o processo corrosivo. Os aços martensíticos são muito susceptíveis à ação do cloreto, principalmente quando está associado a altas temperaturas.

No caso específico do UNS S41427, o teor de cloreto é limitado em 6000 ppm. Este valor foi obtido a partir de testes de corrosão sob tensão baseados no Método A da NACE TM-0177, onde não foram verificadas trincas após as 720 horas-padrão do método. A Tabela 2 mostra os valores de ppH_2S, cloreto e pH dos testes. O limite inferior de pH de 3,5 é definido pela Solução A da norma e é um dos meios mais severos encontrados em ambientes de poços. Esta limitação não ocorre nas outras ligas da mesma família, por isso acredita-se que, por ter composição muito semelhante, também não a possua.

Tabela 2 – NACE TM-0177 Método A - UNS S41427 95 ksi, adaptado de Everson (EVERSON; JOHNSON, 2001)

Amostra	CO_2	H_2S (bar)	Cl^- (ppm)	pH	Temp	Nível de Tensão	Resultado
1,2 e 3	Bal	0,1	6000	3,5	RT[1]	90% real	NF[2] 720 h
1,2 e 3	Bal	0,1	1000	3,5	RT	90% real	NF 720 h
1 e 3	Bal	0,07	90000	4,2	RT	85% e 90% real	NF 720 h
1 e 3	Bal	0,1	1000	4,5	RT	90% real	NF 720 h
1 e 3	Bal	0,07	90000	5,5	RT	58% e 90% real	NF 720 h
1	Bal	0,1	90000	4,5	RT	90% real	Intacto mas trincou após 720 h

1 - Temperatura Ambiente (*Room Temperature*); 2 - Não falhou (*Not Failed*)

2.4.2 Efeito do pH

O pH é a medida da concentração de prótons de hidrogênio que estão livres para participar de reações de redução. A disponibilidade destes íons vai definir a acidez de uma solução, ou o seu caráter básico a sua indisponibilidade. A quantidade de íons H^+ disponíveis para redução favorece o aumento da dissolução anódica de íons Fe^{2+} e consequentemente a perda de massa. Nos aços inoxidáveis, essa perda de massa se dá em regiões onde a camada passiva é deteriorada, principalmente devido a ações de sais dissolvidos. Este processo é local na grande maioria das vezes, caracterizando-se pela formação de pites ou alvéolos. O interior do pite é anódico em relação ao exterior, e os teores de íons cloretos e prótons de hidrogênio, em quantidades superiores à quantidade de íons Fe^{2+}, reduzem o pH localmente, aumentando o processo corrosivo.

2.4.3 Efeito da temperatura

A temperatura influencia diretamente no processo corrosivo, pois está associada diretamente à cinética das reações que ocorrem entre o metal e o eletrólito. O estado

termodinâmico para que uma reação possa ser favorável, mas esta pode não acontecer devido a uma cinética lenta. Ambientes de poços costumam ter temperaturas variando entre 60℃ e 150℃ em casos de produção normal, mas podem atingir temperaturas de aproximadamente 4℃ em casos onde o poço está parado ou em operações de estimulação do reservatório. Nestes casos, então, a temperatura tem influência muito grande, pois além de atuar na cinética de reações, também atua na solubilidade de gases e também na formação de filmes estáveis de produto de corrosão. Estes três elementos são cruciais para o uso de aços supermartensíticos em ambientes ácidos, principalmente na situação em que o poço tem a sua produção interrompida por algum motivo e a sua temperatura for correspondente a do gradiente geotérmico.

2.5- Mecanismo SSC

A norma ISO 15156 descreve o processo de corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) como “a formação de trincas no material envolvendo corrosão e tensão (residual e/ou aplicada) na presença de água e H_2S” (ISO, 2015). É um tipo de corrosão localizada onde o acesso de hidrogênio na matriz cristalina do material causa um efeito fragilizante, resultando em uma fratura frágil e repentina. É diferente de outro tipo de corrosão localizada: a corrosão sob tensão por cloretos (SCC), onde ocorrem processos anódicos localizados que, associados à tensão, geram trincas que causam o rompimento do material de forma frágil. No entanto, ambos os tipos de corrosão envolvem a presença de gás sulfídrico quando se trata de ambiente de poços produtores. O fenômeno de SSC é muito mais frequente em poços contendo H_2S do que o SCC, pois os processos de corrosão sob tensão por cloretos costumam envolver oxigênio, ausente em poços produtores de petróleo. Vale lembrar que os fenômenos de corrosão associados ao gás sulfídrico não estão inteiramente associados à corrosão localizada, mas também podem ser uniformes, com a formação de um filme de sulfeto de ferro, mas de ocorrência mais frequente em aços carbono ou baixa-liga. Em meios desaerados, como é o caso do interior de uma coluna de produção, a redução de prótons de hidrogênio é a principal reação catódica O mecanismo de corrosão sob tensão por sulfetos ocorre na seguinte sequência:

1. O H_2S em meio aquoso se dissocia em $H^+ + HS^-$:

$$H_2S \xrightarrow{H_2O} H^+ + HS^- \tag{1}$$

2. O HS^- se dissocia em $H^+ + S^{2-}$:

$$HS^- \xrightarrow{H_2O} H^+ + S^{2-} \tag{2}$$

3. O íon hidrogênio se adsorve na superfície:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_{ads} \tag{3}$$

4. O hidrogênio se difunde na matriz cristalina do material e aloja-se em uma região de maior energia (em uma discordância, inclusão ou precipitado):

$$2H_{ads} \longrightarrow 2H_{abs} \tag{4}$$

5. O átomo de hidrogênio fragiliza a matriz cristalina;

6. Associado à tensão, o processo causa trincas e a possível ruptura do material.

A reação anódica se dá pela dissolução de íons Fe^{+2} no eletrólito:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{5}$$

A Figura 8 mostra as etapas de um processo de SSC a partir da adsorção.

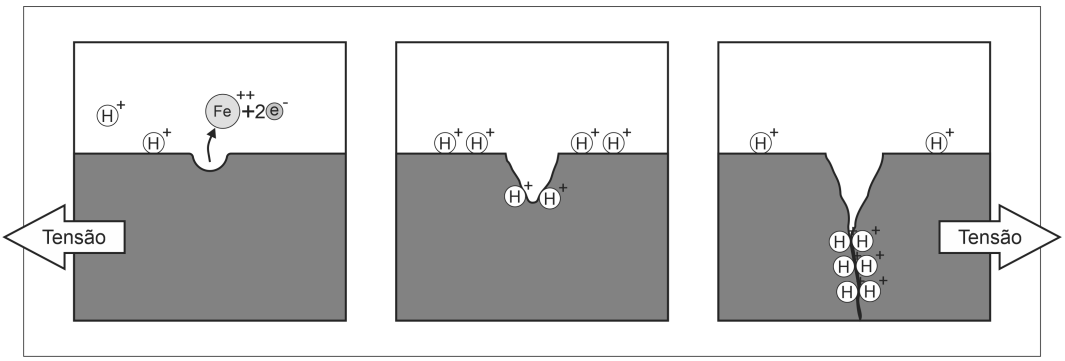


Figura 8 – Mecanismo de corrosão sob tensão por sulfetos

A absorção de átomos de hidrogênio pela matriz cristalina se dá por causa do

efeito envenenador do H_2S e das espécies derivadas do enxofre (H_2S dissolvido, HS^- e S^{-2}) que dificultam a formação de moléculas de H_2 na superfície metálica com os átomos adsorvidos (KANE; CAYARD, 1998). Esta característica não é propriedade somente do gás sulfídrico: outras espécies iônicas, tais como alguns fosfatos, cianetos e arsênico, também agem como ”veneno”, pois inibem a ativação catódica, alterando o equilíbrio das reações de oxirredução (BERKOWITZ et al., 1976). Sabe-se que a entrada de hidrogênio no metal é uma reação paralela que acompanha o processo de evolução deste gás e que a taxa de permeação está relacionada com a cobertura da superfície com H_{ads}. No entanto, o papel do ”veneno”no processo de entrada de hidrogênio ainda não está estabelecida (RADHAKRISHNAN; SHREIR, 1966). Para que haja então um processo de corrosão sob tensão em um material, são necessárias três variáveis: um ambiente contendo H_2S, a presença de tensões trativas e uma metalurgia susceptível ao meio. Na ausência de qualquer um destes elementos, o processo de corrosão localizada não ocorrerá. A Figura 9 mostra estas variáveis e sua interação para o processo de CST por sulfetos.

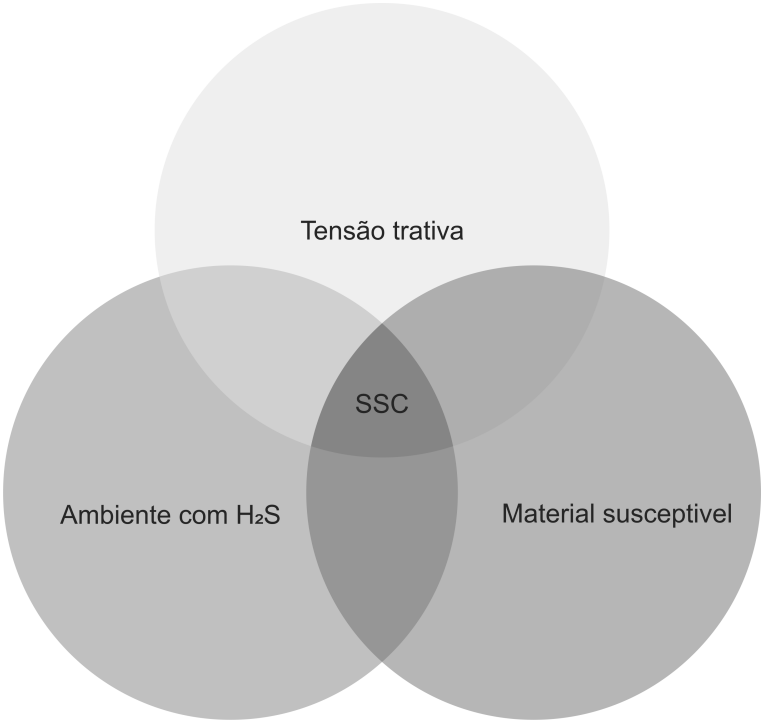


Figura 9 – Triângulo da Corrosão Sob Tensão

2.6- Avaliação da susceptibilidade a Trincas Assistidas pelo Meio através dos ensaios de BTD

O ensaio de Baixa Taxa de Deformação (SSRT *Slow Strain Rate Testing* em inglês) é um teste realizado para avaliar a susceptibilidade de um material à formação de Trincas Assistidas pelo Meio (*Environmentally Assisted Cracking* (EAC)) em ambientes corrosivos. O método consiste em aplicar uma taxa de deformação constante em um corpo de prova com dimensões específicas, imerso ou não em um ambiente controlado de contaminantes. O teste é destrutivo e de duração curta, avaliando a tendência de rompimento dúctil ou frágil, além da formação da trinca primária e das secundárias a depender do ambiente, do processo de fabricação e das rotas metalúrgicas. A carga aplicada é alterada com o tempo, a fim de manter a taxa de deformação inalterada. Esta taxa aplicada deve ser bastante lenta, para que os efeitos do rompimento do filme passivo e a ação do ambiente fiquem evidenciados após a análise do rompimento. Por se tratar de um ensaio rápido, ele muito utilizado para realizar estudos comparativos entre diferentes ambientes, tratamentos térmicos ou processos de fabricação. No entanto, ele não deve ser utilizado para prever desempenho em campo sob um determinado meio. Para a avaliação de uso de materiais em um meio contendo H_2S para uso em campo os testes baseados na norma NACE TM-0177 (NACE, 2016) são aplicados, com a ressalva de que são testes de longa duração (720 h). No caso do ensaio de BTD, a norma de referência utilizada para estabelecer um estudo comparativo é a ASTM G-129 (ASTM, 2021). De fato, este objetivo encontra-se no próprio corpo da norma: ”Onde possível, a aplicação do teste de BTD e os dados derivados de seu uso devem ser usado em combinação com dados de EAC de longo prazo e experiência de uso em campo, obtidos através de literatura existente ou testes adicionais utilizando outras técnicas”. Em aplicações onde há pouca ou nenhuma experiência com testes BTD ou poucos dados de combinações de interesse particulares de material/ambiente, os seguintes passos devem ser tomados:

1. Os testes de BTD devem ser conduzidos sobre uma faixa de taxa de deformação variando uma ordem de grandeza acima e abaixo do valor recomendado ($2{,}54 \times 10^{-5}$ mm/s – 10^{-6} in/s) para determinar o efeito da taxa de deformação ou do aumento do fator de intensidade de tensão na susceptibilidade a EAC;

2. Testes de susceptibilidade a EAC com carga ou deformação constante devem ser conduzidos em ambientes de serviço simulados, e a experiência em serviço deve ser obtida tal que uma correlação entre os testes BTD e o desempenho em serviço possa ser desenvolvida. (ASTM, 2021).

2.6.1 Trinca Assistida pelo Meio (EAC)

O termo Trinca Assistida pelo Meio, ou *Environmentally Assisted Cracking*, é utilizado para caracterizar os mecanismos de falha ocorridos em meios ácidos contendo H_2S. De acordo com a definição da Associação para Proteção de Desempenho de Materiais (*Association for Materials Protection and Performance* (AMPP)), as trincas por ambiente *"se referem a um processo corrosivo localizado causado por uma combinação de condições que podem especificamente resultar em uma das seguintes formas de falha:*

- *Corrosão Sob Tensão;*
- *Corrosão-Fadiga;*
- *Fragilização por Hidrogênio".*

As tensões que podem causar os mecanismos de EAC não são somente as relacionadas aos esforços sob os quais o material está submetido em serviço, mas também podem ser resultantes de processos de fabricação e tratamentos térmicos após os quais as tensões surgem de forma residual. Um fato interessante sobre o EAC é que o fenômeno não ocorre com tensões compressivas, pois elas não tendem a romper o material. No entanto, até mesmo um material submetido a cargas compressivas pode ter tensões residuais trativas, a depender de sua geometria e da natureza dos esforços. No caso de um ensaio BTD, as tensões são aplicadas principalmente na direção longitudinal da amostra, gerando somente esforços trativos paralelos às direções das tensões principais.

Para avaliar a susceptibilidade à EAC baseado nos testes de BTD a norma ASTM G-129 sugere os seguintes parâmetros: Taxa de tempo para falha (*Time to Failure Ratio* – RTTF) – Basicamente a relação entre o tempo de falha da amostra no ambiente ácido

(TTFe) e o ambiente de controle (TTFc), que pode ser definida conforme a equação 6,

$$RTTF = \frac{TTF_e}{TTF_c} \tag{6}$$

Taxa de Elongação Plástica (*Plastic Elongation Ratio* – RE) – Relativa à elongação plástica do material no ambiente de teste com o ambiente de controle. A elongação é medida a partir da diferença direta entre o valor da deformação na ruptura e do início da plastificação:

$$RE = \frac{E_e}{E_c} \tag{7}$$

O fato de se utilizar somente a faixa de deformação plástica tem por objetivo diminuir variações de tendência em diferentes máquinas de teste, que são mais significantes no regime elástico da curva (ASTM, 2021). Taxa de Redução de Área (*Reduction in Área Ratio* – RRA) – é a taxa de redução de área após a fratura da amostra no ambiente de teste em relação ao ambiente de controle. Como os diâmetros após o teste não são perfeitos, a norma referencia a ASTM E8M, que determina como medir as variáveis de teste (ASTM, 2004). De acordo com a norma, a área da seção transversal deve ser obtida através da multiplicação dos diâmetros medidos em direções ortogonais. A taxa de redução de área deve ser então calculada a partir da seguinte equação:

$$RRA = \frac{\mathrm{RA}_e}{\mathrm{RA}_c} \tag{8}$$

2.7- Diferenças entre forjados e laminados

Os aços supermartensíticos são fornecidos majoritariamente para a fabricação de equipamentos submarinos, principalmente devido a sua resistência à corrosão e soldabilidade. Para poços de petróleo, estes materiais podem ser fornecidos de duas maneiras: A primeira é na forma de tubos sem costura e *coupling stocks*, elementos tubulares de onde são usinadas as conexões, e fabricados a partir de um processo de laminação a quente; o segundo é em forma de *accessory materials* - que podem

vir na forma de tubos laminados ou barras (*bar-stocks*) extrudadas/forjadas -, que são utilizados para fazer acessórios de colunas e de equipamentos. Todas as formas são provenientes de tarugos ou lingotes fabricados geralmente a partir da especificação API-20A (API, 2017). O processo de fabricação de tubos em metalurgia supermartenstítica laminados varia por causa das características de cada fabricante, mas o macroprocesso geral consiste em uma extrusão do tarugo e sua passagem através de laminadores em uma temperatura acima da de austenitização, que deformam os grãos e criam os óxidos superficiais (carepa). Os tubos são temperados e revenidos após a laminação, para ajustar as propriedades finais do material. A Figura 10 mostra a microestrutura típica de um tubo laminado com limite de escoamento de 758 MPa (110 ksi) em imagem obtida no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando um reagente de Vilella (5 ml HCl + 1 g Ácido Pícrico + 95 ml Álcool Etílico).

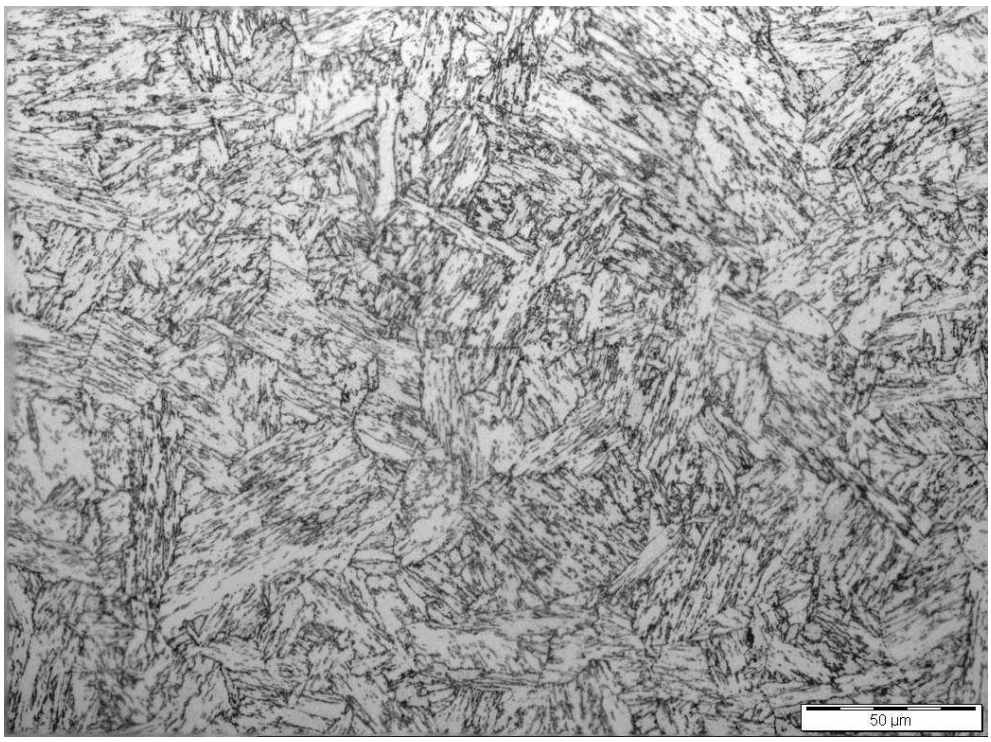


Figura 10 – Estrutura martensítica de um tubo laminado (cedido pela Vallourec) – ataque de Vilella (INT, 2020)

Os forjados para acessórios são fornecidos em forma de barras que são usinadas para serem obtidos os elementos de construção de equipamentos, como o próprio mandril. Os processos para fabricação de *bar-stocks* em aço supermartensítico para a indústria de petróleo não possuíam norma de fabricação até 2020 (ISO, 2020) para serem utilizados em poços. De fato, ainda não existem requisitos de resistência ao H_2S para aços

supermartensíticos com limites de escoamento superiores a 758 MPa (110 ksi). Por este motivo, a composição química e tratamentos térmicos para estes materiais não seguiam necessariamente os mesmos processos do que os tubos laminados, como eram tratados nas outras normas de fabricação de tubos. O comportamento dos materiais forjados em relação à corrosão então, foi avaliado em trabalhos realizados por Nice e Martin em 2005 (NICE; MARTIN, 2005), onde verificaram um limite de resistência à Corrosão Sob Tensão inferior aos dos tubos laminados. Os parâmetros envolvidos no trabalho envolviam o teor de cloretos, a temperatura e a pressão parcial de H_2S. Uma atualização do estudo feita em 2016 (NICE et al., 2016), redefiniu os limites de utilização de *bar-stocks* em ambientes ácidos. O estudo também procurou explicar o motivo do porquê de os elementos forjados possuírem resistência inferior aos tubos laminados, mesmo tendo a mesma composição química e propriedades mecânicas. Uma das justificativas encontradas foi que a rota de tratamento térmico aplicada aos produtos em barra gerava um produto heterogêneo na direção radial, justamente devido à espessura do material em relação ao seu paralelo tubular, que, por possuir menor espessura, consegue atingir maior homogeneidade. Em 2018, Klenke propôs novos ensaios baseados em diferentes rotas de produção de fabricação de *bar-stocks* visando eliminar as deficiências encontradas nos trabalhos anteriores e obter um desempenho melhor em testes de corrosão sob tensão (KLENKE et al., 2018). A figura 11 mostra a proposta de rota de adequação e a Figura 12 mostra a microestrutura martensítica obtida neste novo processo.

Esta metalurgia otimizada para valores de limite de escoamento de 758 MPa (110 ksi) obteve resultados melhores em testes de corrosão sob tensão. Estes testes foram feitos de acordo com o Método A com solução modificada de acordo com a TM-0177 (NACE, 2016). A nova rota dobrou o valor de pressão parcial (1 kPa – 0,15 psi) para um pH de 4,5. No entanto, estes valores ainda são inferiores aos permitidos para os tubos laminados por uma ordem de grandeza.

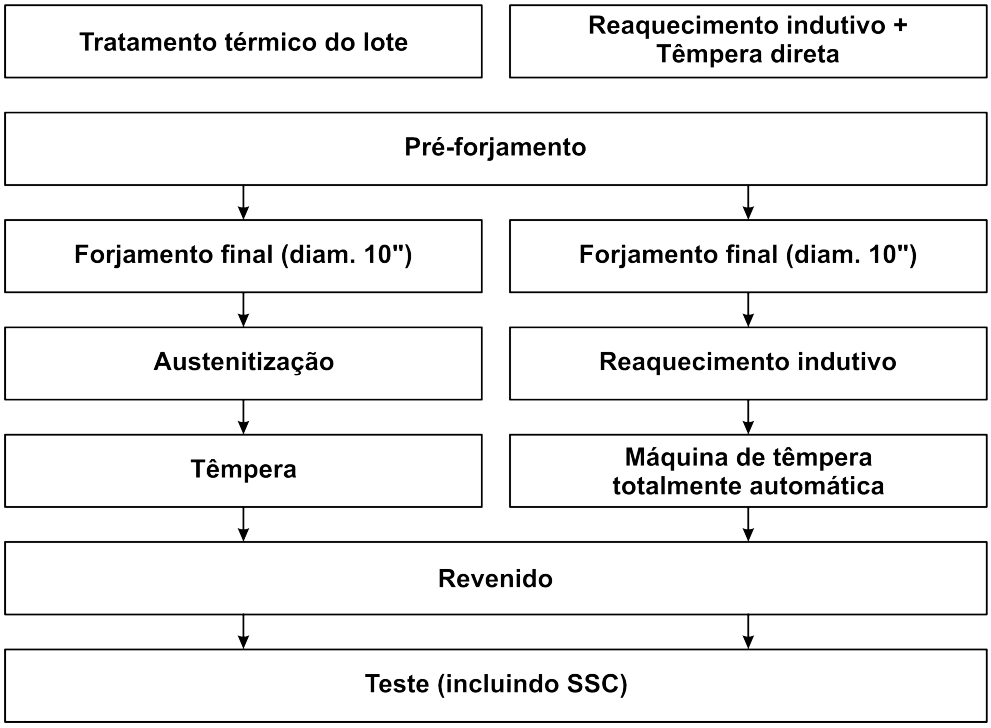


Figura 11 – Rota proposta para adequação de forjados, adaptado de Klenke (KLENKE et al., 2018)



Figura 12 – Microestrutura do aço supermartensítico obtido através de diferente rota de manufatura conforme Klenke (KLENKE et al., 2018)

2.8- Soldagem de aços supermartensíticos

Uma das propriedades que motivaram a criação do aço supermartensítico foi a soldabilidade quando comparada com o aço martensítico. Conforme mencionado anteriormente, a aplicação inicial destes materiais foi para o uso em *flowlines* submarinos, que deveriam ser soldados sem tratamento pós-soldagem. Devido aos baixos teores de carbono, o processo de sensitização é reduzido. A martensita é formada a partir do campo austenítico, que é promovido através da adição de níquel, conforme Figura 7. De acordo com Lippold, a martensita formada é uma martensita de baixo carbono "macia", que gera uma susceptibilidade menor a trincas induzidas pelo hidrogênio (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Um dos problemas iniciais em soldagens de aços supermartensíticos foi o consumível utilizado. Tubulações submarinas em aços supermartensíticos possuíam limite de escoamento de 552 MPa (80 ksi), por isso eram utilizados consumíveis de aços inoxidáveis duplex ou super duplex, que possuem limite de escoamento similar no estado recozido. No entanto, devido à dificuldade de se obter consumíveis e aos seus preços, na grande maioria das vezes se utilizavam eletrodos cuja composição química caracterizava um aço martensítico modificado, sem alcançar as concentrações necessárias para se atingir as propriedades mecânicas do metal-base, situação definida como *undermatch* em juntas soldadas. Para equipamentos de poços, os consumíveis em duplex e superduplex não são utilizados, pois as classes de limites de escoamento é maior do que 80 ksi.

De acordo com a Figura 6, a solidificação da zona de fusão em uma junta soldada produz uma fase ferrítica em teores de até 0,6% de carbono. Em teores de até 0,1% há a formação de ferrita δ até a temperatura aproximadamente 1240°C, onde começa a ser formar uma fase austenítica. Como o diagrama representa uma situação de equilíbrio, em um processo de aquecimento e resfriamento rápido de um ciclo de soldagem estas fases podem não corresponder ao diagrama. Conforme mencionado em 2.2, o resfriamento rápido produz uma estrutura martensítica. A ZTA vai ser então formada por martensita com grãos grosseiros próximos à zona de fusão, mas que assumem uma estrutura refinada na medida que a distância da poça de fusão aumenta. A Figura 13 mostra esquematicamente a microestrutura da ZTA em relação à distância da zona de fusão.

Por causa da alta temperatura que é alcançada no pico térmico do ciclo de soldagem, espera-se que seja encontrada ferrita δ retida em frações volumétricas reduzidas

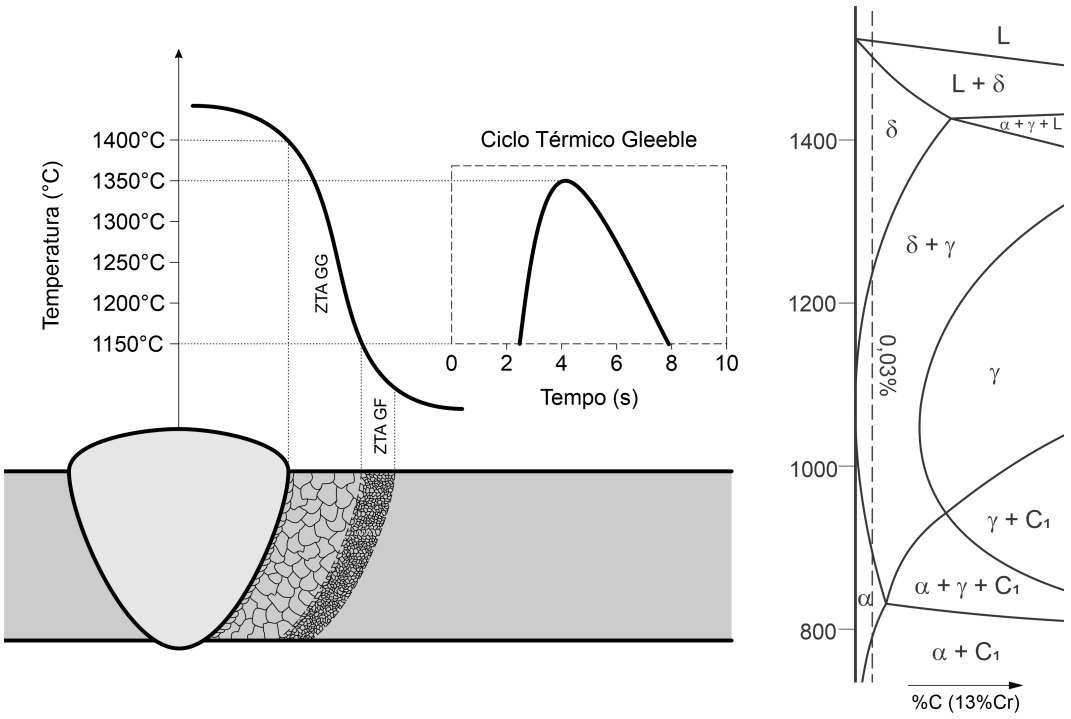


Figura 13 – Microestrutura da ZTA relacionada com o diagrama de fases

onde ocorrem os grãos grosseiros, localizada em seus contornos. Apesar dos aços supermartensíticos possuírem pouco carbono, acredita-se que a ferrita seja estabilizada pelo molibdênio presente na composição do aço (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2002). Após o tratamento térmico pós-soldagem há a transformação em martensita revenida com a subsequente formação de austenita reversa também no contorno do grão. As propriedades mecânicas na região da ZTA vão ser definidas pelo tipo de tratamento térmico adotado. As microestruturas obtidas na realização dos tratamentos térmicos serão analisadas mais a frente, nas discussões.

2.8.1 O simulador *Gleeble*

> "Desenvolvida na década de 1940, a *Gleeble* é um simulador físico que permite um controle dinâmico e medição precisa de variáveis tais como tensões, deformações, taxas de deformação, temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, etc. A simulação física tenta replicar processos reais no laboratório para que os resultados possam ser utilizados na resolução de diversos problemas. Frequentemente, a simulação física é feita em uma série de passos nos quais os dados são relacionados, a fim de formar um modelo com precisão e que pode ser usado para definir parâmetros de operação".
>
> DESCRIÇÃO DA GLEEBLE NO SENAI

Para obter-se um ciclo térmico de soldagem em condições controladas para estudo da ZTA, garantindo repetibilidade e reprodutibilidade, utilizam-se processos de soldagem automatizados ou simulados. A segunda opção é feita através da *Gleeble*, capaz de reproduzir controladamente processos reais de aporte de calor. O funcionamento do simulador se dá através de uma passagem de corrente elétrica através da amostra, que atua como uma resistência. A temperatura é medida através de termopares soldados no local onde haverá a maior concentração de calor. A especificação do simulador permite gerar taxas intensas de calor e resfriamento, associados a esforços mecânicos, ao ar ou em vácuo, conforme parâmetros abaixo:

- Máxima taxa de aquecimento: 10000 $^{\circ}C.s^{-1}$;
- Taxa de resfriamento: 300 a 3000 $^{\circ}C.s^{-1}$;
- Velocidade de deformação: 0,001 a 2000 mm^{-1};
- Capacidade de carga: 10T (tração) e 20T (compressão).

2.8.2 O efeito da ferrita δ

Conforme mostrado em 2.2, a solidificação de aços supermartensíticos com teores de carbono de 0,03% de carbono forma ferrita δ pura na faixa de temperaturas entre 1230℃ e 1500℃, que se concentra nos contornos dos grãos de martensita grosseira quando há um resfriamento rápido. A presença desta fase nesta liga pode causar perda de propriedades na liga. Carrouge demonstrou que a resistência ao impacto diminui com o aumento da ferrita δ (CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2002) e Hara mostrou que a fase possui efeito sobre a susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão (HARA; ASAHI, 2000). Em uma temperatura máxima de um ciclo térmico de 1350℃ com certeza haverá formação parcial de ferrita delta, conforme Figura 14. Estes fatores são particularmente problemáticos para processos de soldagem em campo onde não haja tratamento térmico pós-soldagem. No entanto, não existe esta preocupação com elementos que sofrem tratamentos térmicos pós-soldagem, uma vez que haverá a decomposição parcial desta fase após revenido acima de A_{C1}.

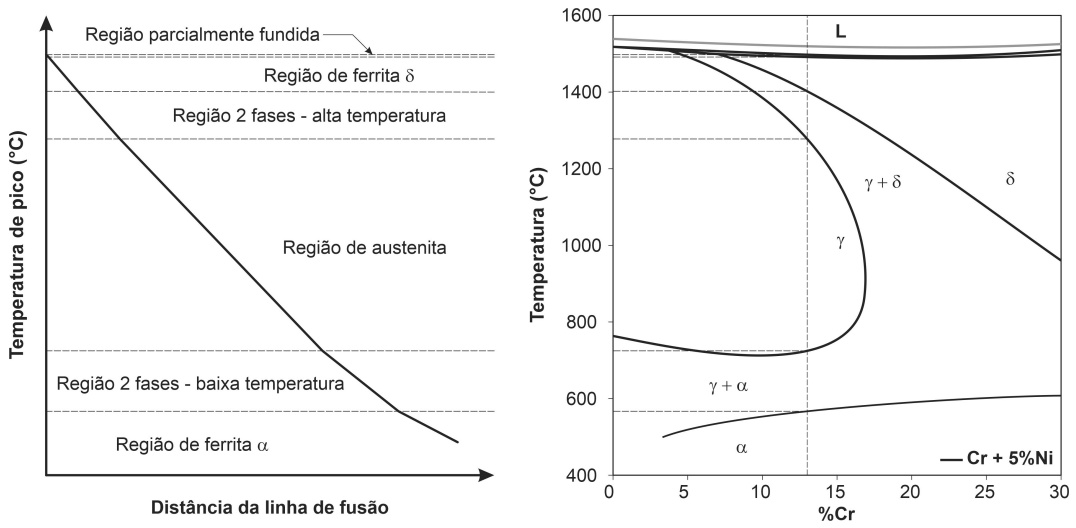


Figura 14 – Regiões da ZTA a partir da distância da zona de fusão

2.9- O efeito dos tratamentos térmicos

A norma ISO-15156-3 define para o UNS S41427 um limite de dureza máxima para uso em serviço ácido, conforme será explicado no item 2.9.2. Esta dureza é atingida a partir de tratamentos térmicos de revenimento definidos especificamente para este material. Na ZTA, a microestrutura original do metal-base é significativamente alterada pelo ciclo térmico de soldagem. De acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-Cr-C, uma temperatura de 1350℃ não seria o suficiente para fundir o material, mas seria para formar uma fase ferrítica pura logo abaixo da faixa de solidificação. Conforme 2.8, a microestrutura esperada é de uma martensita de grãos grosseiros com traços de ferrita δ em sua composição. Apesar desta martensita ser considerada “macia” (2.8), a dureza alcançada após o ciclo térmico atinge valores proibitivos para o uso em ambientes determinados pela ISO-15156-3. O revenimento busca atingir uma microestrutura formada por martensita revenida e teores de austenita reversa e sem resquícios de ferrita δ. Além disso, este tipo de tratamento procura enquadrar a dureza desta liga ao valor determinado pela norma.

De acordo com a ISO-15156-3, para que o aço UNS S41427 obtenha a resistência ao H_2S definida para o material, ele deve seguir os tratamentos necessários e possuir as propriedades mecânicas de acordo com os requisitos pré-estabelecidos. Os requisitos estabelecidos pela norma são: Dureza máxima de 29 HRC (294 HV); ser tratado termicamente em três passos:

1. Austenitização entre 900℃ e 980℃ com resfriamento ao ar ou com óleo até a temperatura ambiente;
2. Revenimento entre 600℃ e 700℃, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente;
3. Revenimento entre 540℃ e 620℃, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente;

A norma tem como requisito a aplicação de um duplo revenimento para a obtenção das propriedades mecânicas; não define, porém, como o tratamento térmico deve ser realizado e como certos parâmetros (tempo de revenido, aquecimento local ou global, etc.) devem ser especificados.

2.9.1 Formação de austenita reversa e o efeito sobre as propriedades mecânicas

Conforme mencionado em 2.2, o níquel é um forte estabilizador da fase austenítica. No aço supermartensítico, no entanto, os teores de níquel não são suficientes para gerar uma estrutura austenítica após um processo de resfriamento como o que acontece no ciclo de soldagem. Apesar de um resfriamento rápido gerar a estrutura martensítica, o tratamento térmico de revenido reverte parte desta microestrutura em austenita. A temperatura A_{C1}, onde se inicia a reversão, é mostrada para um aço SMSS na Figura 7. O valor de 609℃ pode ser obtido através da equação dependente dos elementos químicos mostrada por Lippold (LIPPOLD; KOTECKI, 2005):

$$A_{C1}(C) = 850 - 1500(C + N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr - 10) \quad (9)$$

A austenita reversa confere à microestrutura uma ductilidade maior, mesmo com a martensita possuindo um menor teor de carbono. Também melhora a resistência à corrosão, possivelmente devido à dissolução de carbetos de cromo existentes e a solubilização do carbono na austenita. De acordo com Bilmes, a combinação de propriedades mecânicas obtida após o duplo revenido é melhor quando comparadas com o revenido simples ou no estado sem tratamento (BILMES; SOLARI; LLORENTE, 2000). O motivo é o teor maior de austenita reversa formada ao fim do duplo revenido. O mecanismo pelo qual há uma precipitação maior de austenita neste tratamento, de acordo com Bilmes, está associado com a instabilidade dos grãos austeníticos formados após um primeiro ciclo de revenido a 670℃ e com os tempos de um segundo ciclo a 600 ℃. Neste caso, a austenita formada após o primeiro ciclo não é estável o suficiente para formar martensita ao sofrer resfriamento ao ar. A Figura 15 mostra um esquemático de como se processa o refinamento e aumento dos teores de austenita reversa em um tratamento térmico de duplo revenido para um aço supermartensítico.

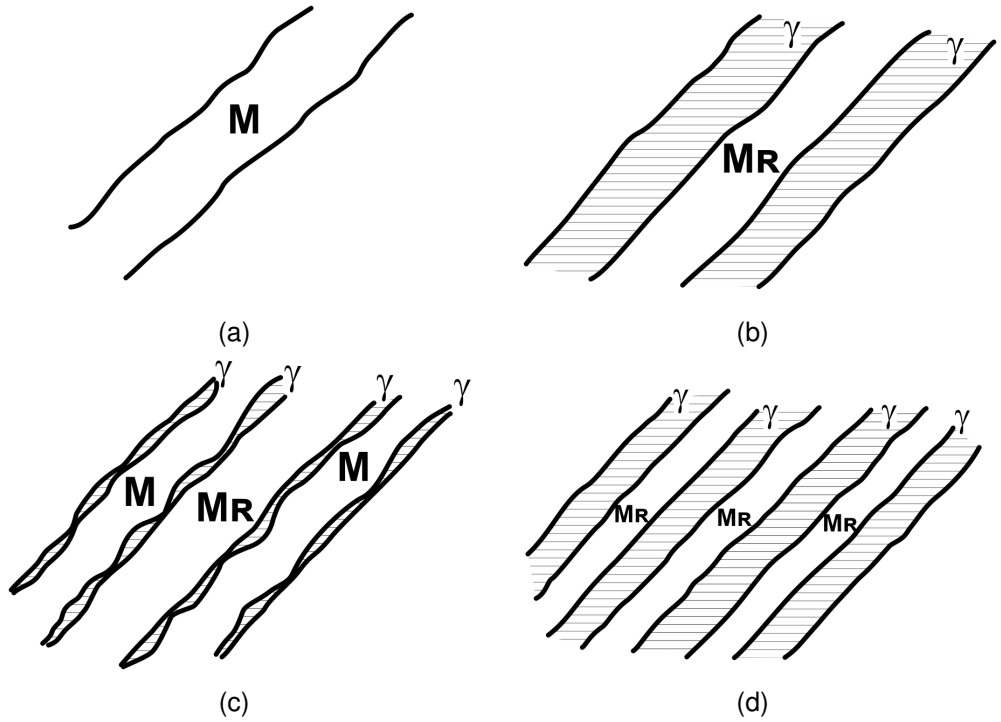


Figura 15 – Refinamento estrutural com duplo revenido adaptado de Bilmes, onde: (a) 950 ℃/1 h/ar; (b) 950 ℃/1 h/ar + 670 ℃/durante aquecimento; (c) 950 ℃/1 h/ar + 670 ℃/2 h/ar (após resfriamento); (d) 950 ℃/1 h/ar + 670 ℃/2 h/ar + 600 ℃/2 h/ar; M: Martensita; M_R: Martensita revenida; γ: Austenita

Em relação às propriedades mecânicas, as frações maiores de austenita reversa resultantes do duplo revenimento são responsáveis pela redução da resistência (limite de resistência e de escoamento) e da dureza, assim como um aumento da energia de impacto (*Charpy*) quando comparados com o revenido simples.

A austenita reversa pode ser mensurada a partir de ensaios magnéticos. Uma das maneiras de se fazer isso é através do uso de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (Vibrant Sample Magnetometer – VSM). De acordo com Cullity, a magnetização de saturação (σ_S) total de uma amostra é igual à media ponderada da saturação magnética das fases (CULLITY; GRAHAM, 2008). Como a martensita é ferromagnética e a austenita é paramagnética, a fração de austenita pode ser determinada pela relação entre a saturação magnética da amostra, comparada com uma referência pura, com ausência total de fase austenítica (OUDA; DANNINGER; GIERL-MAYER, 2018):

$$f_\gamma = 1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_S} \tag{10}$$

2.9.2 A ação dos tratamentos sobre a dureza do material

A dureza de um material é a resistência dele à penetração por outro material mais duro. Os valores de dureza medidos estão relacionados com as microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos realizados. Espera-se que o processo de duplo revenido possua mais austenita reversa e, consequentemente, uma dureza menor e dentro dos limites definidos pela ISO-15156-3.

A detgerminaçao da dureza é motivo de grande discussão dentro da norma. A dureza máxima permitida para que o S41427 possua requisitos de resistência ao H_2S nas condições estabelecidas (1,5 psi de ppH_2 e pH 3,5) é de 29 HRC para o metal de base. Para juntas soldadas, no entanto, determina-se que a dureza deve ser obtida utilizando-se a dureza *Vickers* métodos HV10 ou HV5, ou a dureza *Rockwell* na escala 15N, sendo esta podendo ser utilizada caso as cargas de projeto não excederem dois terços do limite de escoamento do material. A explicação para essa determinação é que a dureza *Rockwell* não é tão precisa quanto a *Vickers*, pois depende da profundidade medida, resistência do identador, temperatura de teste e outros parâmetros. De acordo com a norma, a dureza *Rockwell* pode não detectar pequenas zonas na solda ou na ZTA que excedam o critério de aceitação descritos na norma para HV ou HR15. Para os aços martensíticos e supermartensíticos descritos na ISO-15156-3 estas determinações resultam em dois problemas:

1. Não existem critérios de aceitação para juntas soldadas e ZTA na norma para estes materiais;

2. Não existe um critério de conversão definido entre os métodos de durezas utilizados;

Em relação ao primeiro problema, conclui-se que o critério de aceitação para a dureza de uma junta soldada e da ZTA seja o mesmo do metal de base. Para o segundo a norma estabelece que

"A conversão de leituras de dureza de, ou para outras escalas, é dependente do material. O próprio usuário pode estabelecer as tabelas de conversão requeridas." (ISO, 2020)

Existe atualmente um comitê dentro da API trabalhando na preparação de uma tabela de conversão para CRA e ligas de níquel. A conversão entre escalas de dureza

geralmente é feita utilizando a norma ASTM E140. Porém, as conversões são válidas apenas para aços-carbono, ligas com níquel ou aços inoxidáveis austeníticos. Esta norma provê tabelas e também equações de conversão para HRC caso a dureza seja medida em *Vickers* para aços não-austeníticos. Para as durezas medidas dos corpos-de-prova, será utilizada a seguinte equação:

$$HRC = 3,149E+01+7,96683E-02(HV)-3,55432E-05(HV)^2-6,72816E+03(HV)^{-1} \quad (11)$$

3- Materiais e Métodos

As 8 etapas para a realização dos estudos de susceptibilidade ao H_2S de amostras de aços supermartensíticos consistiram em:

1. Obtenção das amostras com os fornecedores;
2. Caracterização da composição química e propriedades mecânicas das amostras;
3. Usinagem de corpos-de-prova;
4. Simulação de ciclo térmico na *Gleeble*;
5. Realização de tratamentos térmicos;
6. Avaliação da microestrutura e de microdureza das amostras tratadas;
7. Ensaio de BTD ao ar;
8. Ensaio de BTD em meio com H_2S.

As amostras foram obtidas e levadas para as instalações do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), que foi responsável pela fabricação dos corpos-de-prova, obtenção da composição química e das propriedades mecânicas e testes de BTD. As simulações de ciclo térmico Gleeble foram realizadas nas instalações do SENAI do Maracanã. Os tratamentos térmicos, caracterização da microestrutura após tratamento e ensaios de microdureza foram realizados no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da UFF.

3.1- Materiais

Os elementos de mandris recebidos consistiram das partes denominadas *swages*, que são os componentes excêntricos do equipamento. Foi solicitado ao fabricante que o material fosse enviado em seu estado final, ou seja, com a mesma microestrutura e

tratamento térmico do mandril conforme é fornecido para uso. O fabricante não informou o tratamento térmico realizado, nem detalhes do processo de forjamento.

3.1.1 Obtenção das amostras

A amostra de aços forjado recebida é apresentada na Figura 16. A identificação interna do fabricante é o código FAM, mas a composição química não foi fornecida. De acordo com o fabricante, o material enviado corresponde ao aço SMSS, correspondente ao UNS S41427 com limite de escoamento de 655 MPa (95 ksi), com teores de vanádio de até 0,5% e de titânio até 0,01%.



Figura 16 – Elemento do corpo do mandril com indicação de corte do corpo-de-prova

3.1.2 Caracterização das amostras

A caracterização do material como recebido incluiu a determinação da composição química e das propriedades mecânicas de tração e pelo ensaio de tenacidade ao impacto *Charpy* a -10 ℃, conforme ASME IX e ASTM A370. As análises químicas por espectroscopia por emissão ótica foram realizadas segundo o método ASTM A751. A composição química pode ser vista na Tabela 3:

Tabela 3 – Composição química (% massa) do material FAM

Material	C[1]	Mn[1]	Si[1]	Cr	Ni	Mo	S[1]	P[1]	Cu	Al	N	Ti[1]	Nb	V
FAM	0,021	0,36	0,20	12,54	5,77	1,88	0,002	0,011	0,07	0,006	0,010	0,001	0,004	0,16
S41427	0,03	1,0	0,50	11,5 a 13,5	4,5 a 6,0	1,5 a 2,5	0,02	0,005	-	-	-	0,01	-	0,01 a 0,5

1 - Teores máximos

As propriedades mecânicas deste material são determinadas pela ISO-13680, que trata da especificação para tubos e *bar-stocks* em CRA. A Tabela 4 resume as propriedades mecânicas obtidas no INT, enquanto a Tabela 5 determina as propriedades para os aços SMSS com LE de 655 MPa (ISO, 2020).

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do material FAM

Material	YS(MPa) (ksi)	UTS(MPa) (ksi)	Al (%)	RA (%)	HV10	Charpy (J)
FAM CP-1	730 (106)	878 (127)	25,28	-	282	191
FAM CP-2	736 (107)	878 (127)	25,67	-	282	206

Tabela 5 – Propriedades mecânicas de acordo com a norma ISO-13680

Material	Condição de entrega	LE (MPa)		LR (MPa)	Dureza média (HRC)
		Mín	Máx.		
Martensítico	Forjado a quente ou Temperado e revenido	655	758	724	28

3.1.3 Usinagem dos corpos-de-prova

Para a simulação da ZTA de soldagem 16 corpos-de prova foram usinados em formato cilíndrico, com dimensões de 7 mm x 85 mm. A Figura 17 mostra o corpo-de-prova cilíndrico após simulação da ZTA na *Gleeble* e a Figura 18 mostra o CP já usinado para o ensaio de tração a baixa taxa de deformação (BTD), com destaque da ZTA após ataque de Villela.

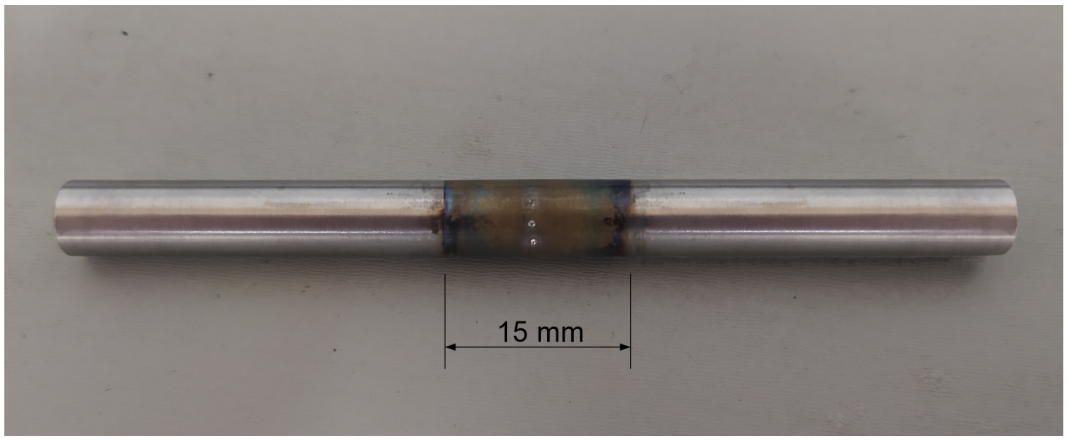


Figura 17 – Amostra de corpo-de-prova usinado para *Gleeble*

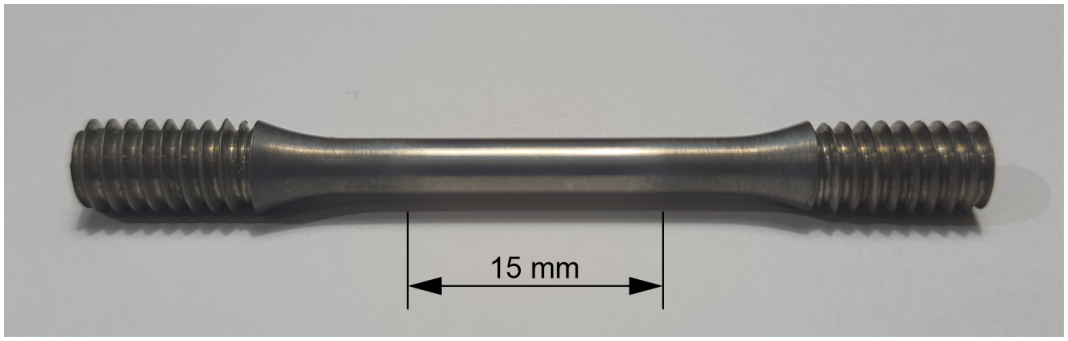


Figura 18 – Amostra de corpo-de-prova usinado para o ensaio de BTD

3.2- Métodos

A metodologia aplicada consistiu em realizar o ensaio de BTD após a realização do ciclo térmico e dos tratamentos térmicos de revenimento e duplo revenimento. Fo-

ram realizadas etapas intermediárias de caracterização e obtenção de propriedades mecânicas, além de quantificação de austenita reversa a partir de meios magnéticos.

3.2.1 Simulação de ciclo de soldagem

Ensaios de simulação de ciclo térmico foram realizados no Centro de Tecnologia de Solda do SENAI no Maracanã, utilizando a estrutura do laboratório de simulação. O ensaio foi realizado utilizando um simulador físico *Gleeble* 3800, que permitiu criar uma ZTA no corpo cilíndrico a partir de um ciclo rápido de calor. A Figura 19 mostra como é o interior da máquina e como o dispositivo de trava das amostras funciona.

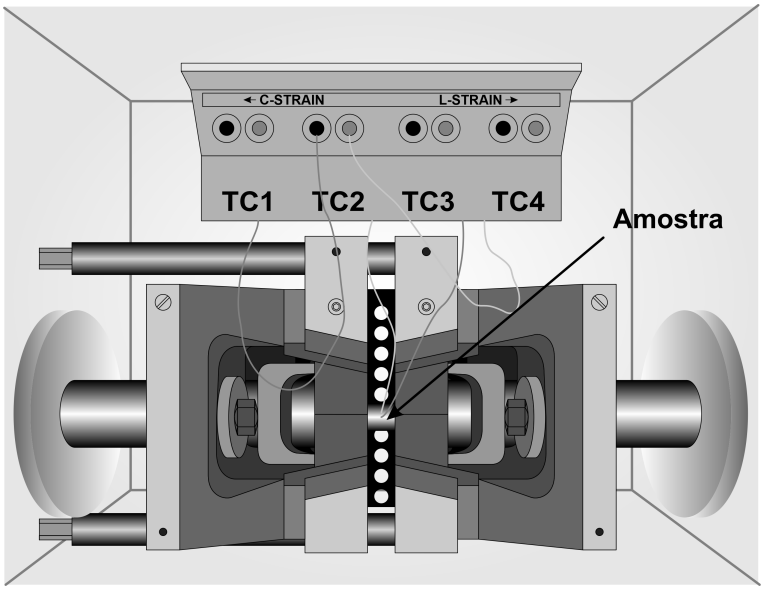


Figura 19 – Instalação de uma amostra na *Gleeble*

Para realizar o ensaio de um processo de soldagem na *Gleeble*, o simulador foi alimentado com parâmetros de soldagem que determinaram o aporte de calor e resfriamento. Estes parâmetros definem a curva de aquecimento e resfriamento de acordo com a equação de distribuição de calor em metais de Rosenthal (ROSENTHAL, 1946). Para simular um ciclo térmico com temperatura máxima de 1350 ℃, os seguintes parâmetros foram alimentados no simulador:

- Densidade: 7,9 g/cm^3;
- Condutividade: 0,160 J/cm.s.℃;

- Capacidade calorífica: 0,470 J/g.℃;
- Aporte Térmico: 20 kJ/cm;
- Tempo máximo: 300 s;
- T_0: 25℃;
- Velocidade de soldagem: 1,25 cm/s;
- Distância: 0,84 cm;
- Eficiência de soldagem: 75%;
- Espessura: 7 mm.

A Figura 20 mostra o gráfico do ciclo térmico utilizado na simulação.

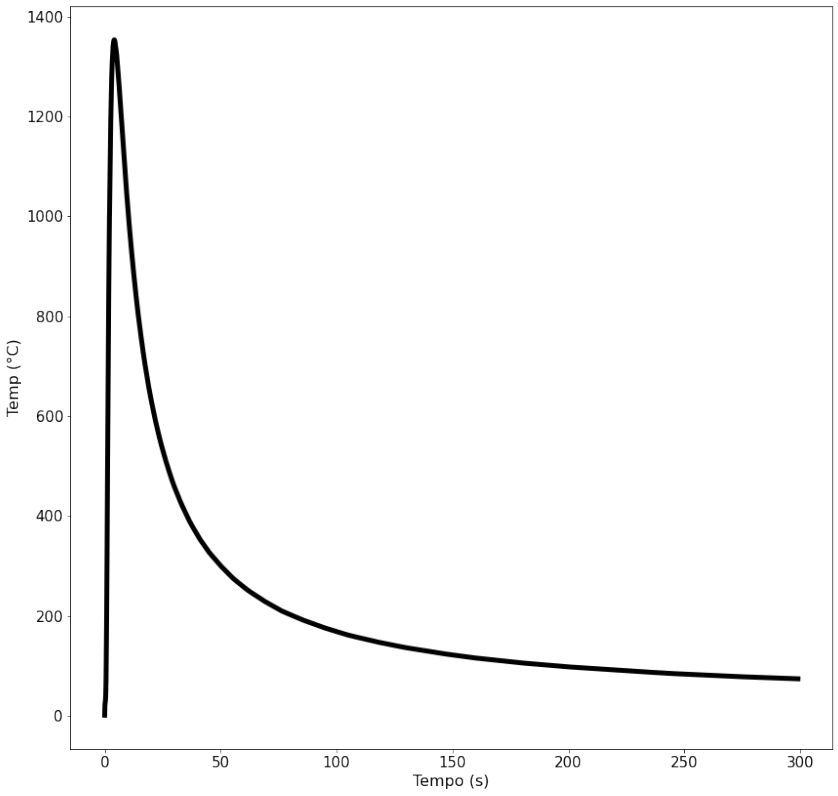


Figura 20 – Ciclo térmico utilizado na *Gleeble*

Uma informação não fornecida pelo fabricante foi o estabelecimento, ou não, de pré-aquecimento em seus processos de soldagem. Resolveu-se, então, excluir este parâmetro na simulação. Neste caso, o ciclo constou com uma temperatura inicial de 25℃ e foi simulado um único passe de soldagem. A temperatura máxima de passe não atinge o ponto de fusão do aço supermartensítico, conforme Figura 6. Este ciclo foi projetado para produzir uma região semelhante a ZTA de grãos grosseiros.

3.3- Realização de tratamento térmico

Os corpos-de-prova foram separados em três grupos que receberam tratamentos térmicos diferentes:

1. Sem tratamento térmico, conforme retirado da *Gleeble*;
2. Revenimento simples em temperatura de 620℃ por 1 h e resfriado ao ar;
3. Duplo revenimento com a primeira temperatura de 670℃ por 2 h, a segunda de 600℃ por 2 h e resfriamento ao ar.

A Figura 21 mostra de forma gráfica o ciclo térmico de revenimento (linha pontilhada) e duplo revenimento realizados nos corpos-de-prova usinados.

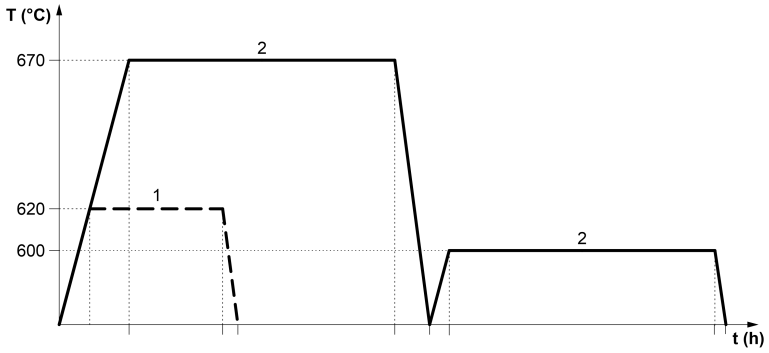


Figura 21 – Esquema dos tratamentos térmicos realizados nos corpos-de-prova

Um quarto grupo com o material no estado como recebido, e denominado como ‘Metal Base’, foi selecionado com a finalidade de se realizar uma análise comparativa com o restante dos corpos-de-prova. O processo de austenitização requerido pela norma não foi realizado, pois considerou-se que o ciclo térmico de soldagem correspondeu a

este processo seguido por têmpera. Deste modo, o terceiro grupo foi o que seguiu as recomendações da ISO-15156-3 em termos de tratamento térmico. Como será visto a seguir, este processo pode causar diferentes características nas propriedades mecânicas do material.

3.4- Avaliação da microestrutura após tratamento térmico

A avaliação da microestrutura após os tratamentos térmicos foi feita a partir de visualizações no miscroscópio óptico, no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). As amostras foram cortadas em formatos de paralelepípedos de aproximadamente 3 mm x 20 mm, envolvendo a área aproximada da ZTA simulada, e embutidas para visualização da microscopia óptica, medição de microdureza e quantificação de austenita retida. Foram utilizadas lixas 400, 500, 600 e 1000, seguido de polimento com alumina 1μm. Posteriormente as amostras foram atacadas com reagente de Vilella: 5 ml HCl + 1 g de ácido pícrico + 95 ml de álcool etílico. Para a visualização no MEV e análise de EDS foi utilizado o miscroscópio modelo JEOL JSM 7100F do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) na UFF.

3.5- Caracterização da dureza e microdureza após tratamento térmico

A dureza das amostras foi medida pelo método *Vickers*, com carga de 10 kgf na região central do *free span* das amostras processadas na *Gleeble* e na amostra do Metal-Base. Microdureza *Vickers* com carga de 500 gf também foi medida para comparação. Em cada amostra 8 indentações foram feitas para cálculo do valor médio e desvio padrão

3.6- Determinação da autenita reversa

As frações volumétricas de austenita foram determinadas por medidas magnéticas, utilizando amostras pequenas extraídas cuidadosamente do material. As curvas foram levantadas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM - *Vibrant Sample Magnetometer*). A referência com 100% de fase ferromagnética foi obtida a partir da amostra revenida a 620°C, que foi laminada a frio para formar martensita por deformação. Foi levantada a curva de magnetização x campo aplicado para obter o valor de saturação magnética e utilizada a Equação 10 para a obtenção da austenita reversa.

3.7- Ensaio de BTD

Os ensaios BTD foram realizados em máquina CORTEST do INT. Após a realização dos testes de BTD, as amostras foram observadas em um MEV modelo QUANTA FEG 450 das instalações do Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do INT, com aumentos de 60x, 1000x ou 2000x, para avaliação dos tipos de fraturas. Alguns indicadores de susceptibilidade calculados a partir da ASTM G-129 foram obtidos e serão descritos com mais detalhes posteriormente.

3.7.1 Condições de teste

Conforme informado em 3.1.3, foram utilizados 16 corpos de prova divididos a partir do tratamento térmico utilizado, além do material como recebido. Para cada condição de tratamento, incluindo o Metal-Base não processado na Gleeble, foram ensaiados 2 corpos-de-prova ao ar e 2 corpos-de-prova na solução de teste. Esta consisitiu de solução salina (200.000 ppm de Cl^-) em água destilada tipo IV (filtros cartuchos), pressão parcial de H_2S igual a 7 kPa (1,0 psi), com CO_2 em balanço e temperatura ambiente. O pH foi ajustado em 5,0 com 129,44 mg/l de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) de solução tampão.

As amostras foram separadas em grupos de 4 e estes divididos em duplas, alterando-se o ambiente, objetivando-se uma comparação com o ensaio no ar. As amostras foram repartidas de acordo com a tabela 6.

Tabela 6 – Corpos-de-prova para os ensaios de BTD

Amostra	Meio	TT[1]
CP-1	Ar	GL
CP-2	Ar	GL
CP-3	H_2S	GL
CP-4	H_2S	GL
CP-5	Ar	TR
CP-6	Ar	TR
CP-7	H_2S	TR
CP-8	H_2S	TR
CP-9	Ar	DR
CP-10	Ar	DR
CP-11	H_2S	DR
CP-12	H_2S	DR
CP-13	Ar	MB
CP-14	Ar	MB
CP-15	H_2S	MB
CP-16	H_2S	MB

1 GL - *Gleeble*, TR - Temperado e Revenido, DR - Duplo Revenido, MB - Metal Base

Foram utilizadas 4 amostras para cada tratamento, além de dois conjuntos para a *Gleeble* e outras duas para testar o material forjado sem qualquer tratamento ou simulação de soldagem. A taxa de carregamento utilizada foi de 10^{-6} (m/m).s^{-1} em temperatura ambiente (23 ± 1℃), uma taxa muito utilizada para aços inoxidáveis em meios com cloretos. (ASM, 1997). As tensões foram obtidas em relação à área original das amostras e as deformações foram obtidas em relação à média dos deslocamentos dos braços da máquina. A solução de teste utilizada encontra-se em um patamar de severidade média para ambientes contendo H_2S. A Figura 22 mostra as regiões de severidade definidas pela norma ISO-15156-2 em relação à ppH_2S e pH que, embora tenha sido desenvolvida

para aços carbono, é muito utilizada para ligas resistentes a corrosão como os aços inoxidáveis. As regiões são descritas como:

- Região 0 - Região onde a severidade é quase nula e a maioria dos materiais pode ser utilizada sem restrições;
- Região 1 - Severidade baixa, mas onde aços com altíssima resistência mecânca podem sofrer SSC;
- Região 2 - Severidade moderada, onde o uso de ligas CRA susceptíveis a SSC deve ser avaliada;
- Região 3 - Severidade alta, onde ligas CRA mais resistentes devem ser utilizadas.

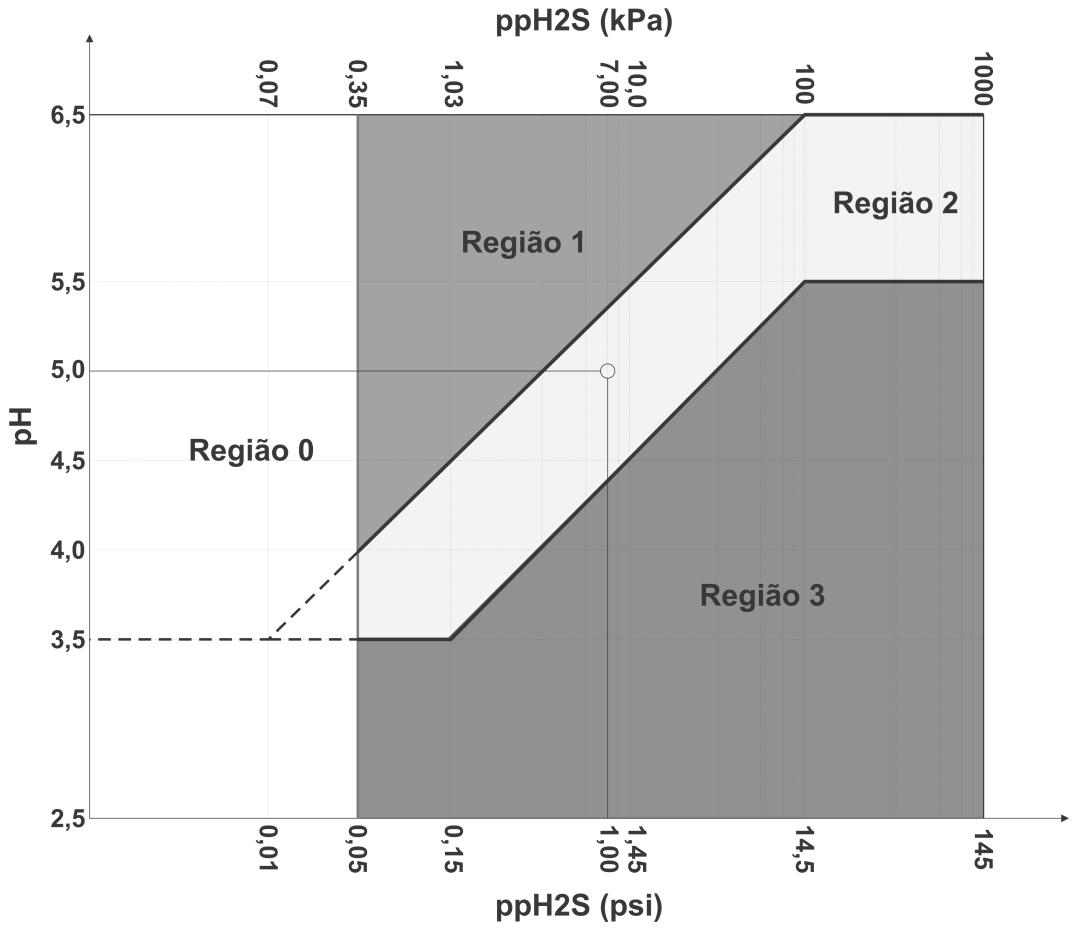


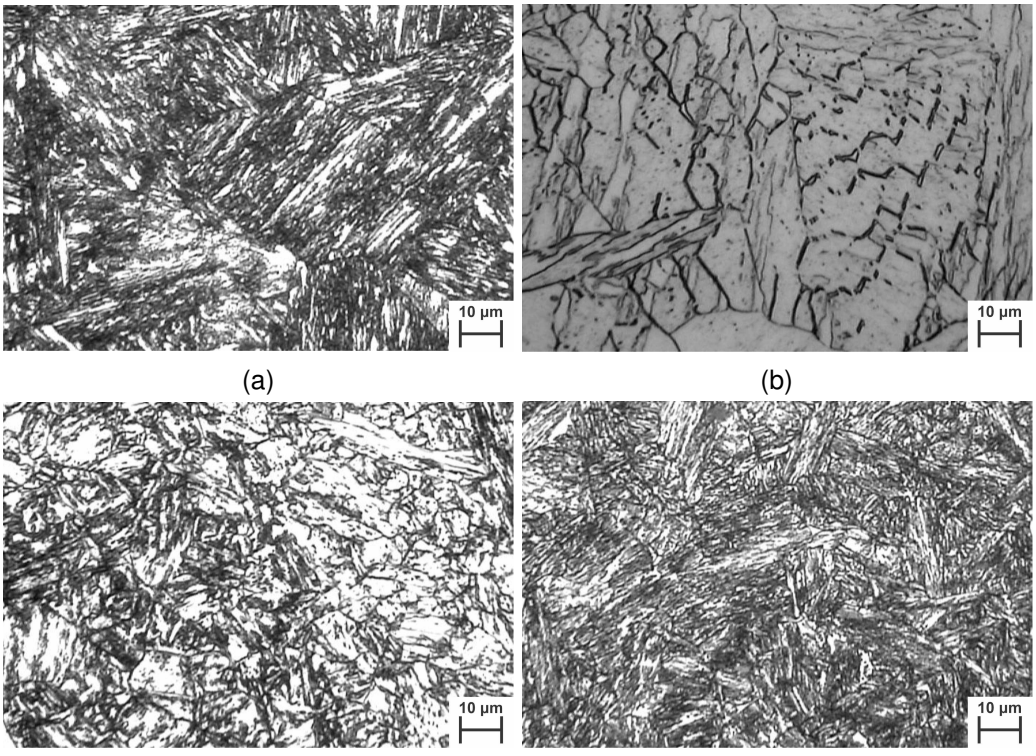
Figura 22 – Regiões NACE para severidade em relação ao H_2S

A região 2 onde a solução de teste se encontra, apesar de ser indicada como média, é uma região limítrofe para uso de aços supermartensíticos, especialmente os forjados.

4- Resultados

4.1- Microestruturas e dureza/microdureza das amostras processadas na *Gleeble* e após tratamentos térmicos

As Figuras 23a a 23d mostram a microestrutura das amostras vistas no microscópio óptico, correspondendo, na ordem, ao metal-base, *Gleeble* sem tratamento, revenimento a 620℃ e duplo-revenimento.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 23 – Microestrutura dos materiais no microscópio óptico, onde (a) Metal-Base; (b) *Gleeble*; (c) Revenido a 620℃ e; (d) Duplo revenido. Ataque de Vilella

A Figura 23a mostra uma estrutura martensítica com alguns grãos bem delineados. Pela imagem não é possível discernir a austenita reversa. A amostra também não aparenta apresentar ferrita δ, sugerindo que foi revenida antes de ser fornecida; a Figura 23b mostra uma estrutura no contorno de grão que aparenta ser ferrita δ, em quantitdades

significativas; a Figura 23c já mostra um rearranjo dos grãos martensíticos e também o que aparenta uma martensita revenida em alguns pontos. Neste caso, a estrutura similar à encontrada na figura anterior não é vista aqui; a Figura 23d mostra uma microestrutura similar a da primeira figura, porém com um tamanho de grão reduzido. Pode-se sugerir que o tratamento de revenimento no metal-base tenha sido feito em um tempo maior.

As Figuras 24a a 24d mostram as visualizações no MEV, seguindo a mesma ordem da Figura 23. Neste caso, pode-se verificar uma repetição do padrão encontrado anteriormente. O aumento das imagens no MEV foram de 2000x, exceto para amostra da Figura 24b, onde ou aumento foi de 2500x.

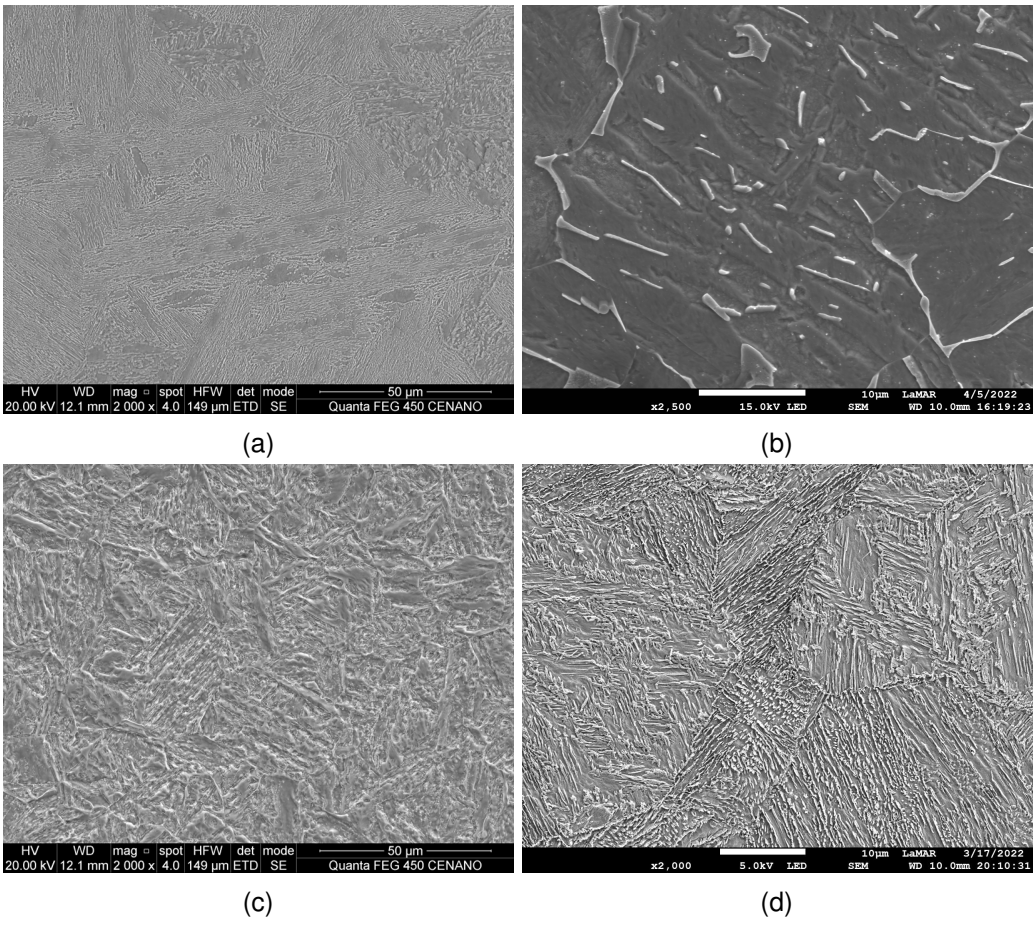


Figura 24 – Microestrutura dos materiais no MEV, onde (a) Metal-Base; (b) *Gleeble*; (c) Revenido a 620℃ e; (d) Duplo revenido. Ataque de Vilella

Para verificar a fase contida nos contornos de grão da amostra sem tratamento térmico corresponde à ferrita δ, foi feita uma análise de EDS nas duas fases da microestrutura para verificar a composição química dos constituentes de cada fase. Espera-se encontrar na ferrita delta valores maiores de elementos ferritizantes, como cromo e mo-

libdênio, e teores menores de elementos austenitizantes, como níquel e carbono. Um aumento de 33000x foi feito para uma análise de EDS, obtendo os seguintes espectros para uma região dentro e outra fora da fase ferrítica.

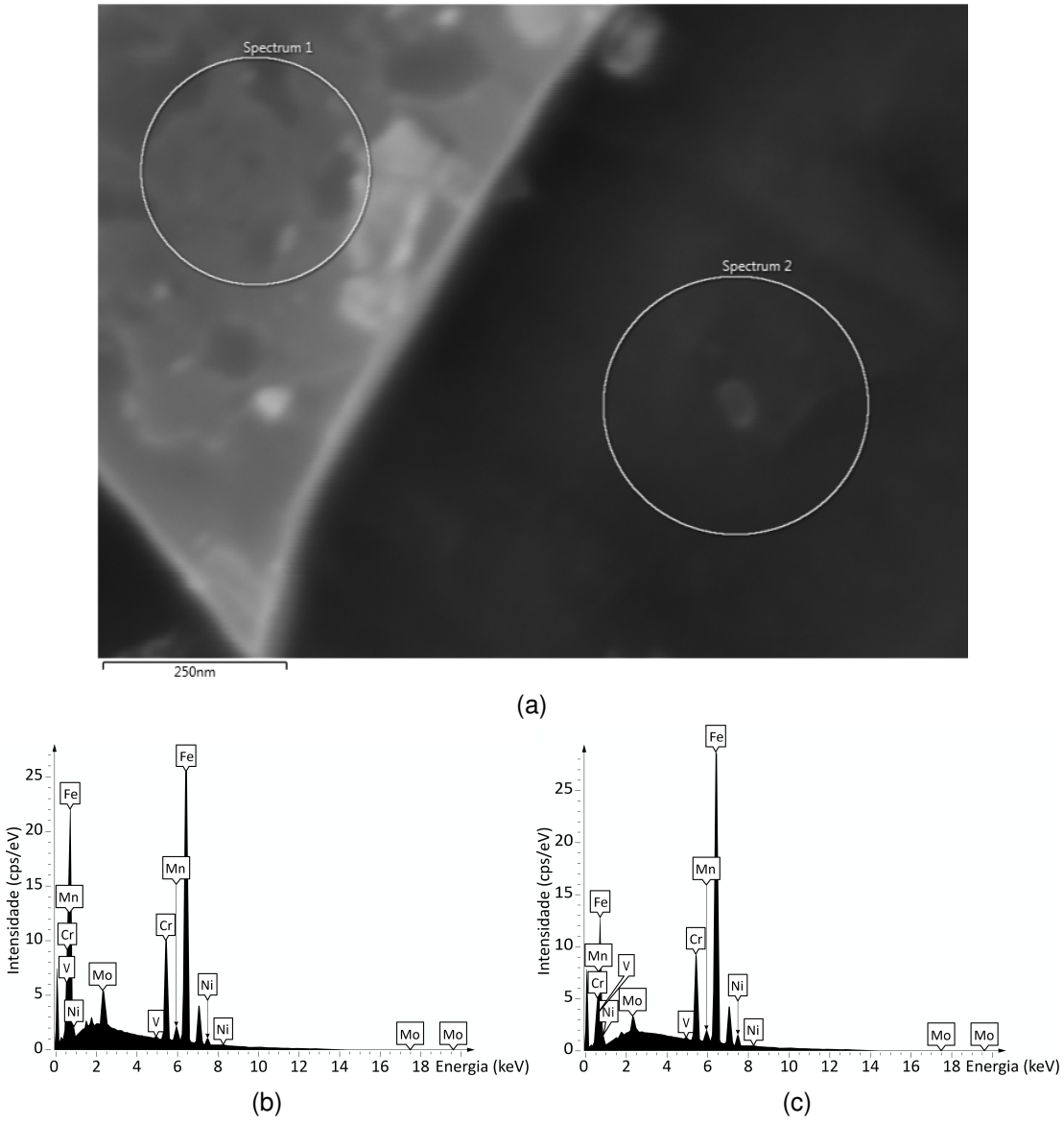


Figura 25 – Análise de EDS dentro e fora da fase ferrítica, onde (a) Região dos grãos no MEV; (b) Espectro da região na ferrita e; (c) Espectro na região martensítica

De acordo com a espectrometria, os valores das frações dos principais elementos do S41427 mostram se tratar de um elemento ferrítico, como mostrado no espectro 1. O espectro 2 mostra a composição correspondente a um grão martensítico, onde a solubilização de níquel é maior. As tabelas 7 e 8 mostram as frações de cada espectro.

Tabela 7 – Frações de elementos do Espectro 1

Elemento	Concentração aparente	Peso(%)
V	0,24	0,32
Cr	12,55	15,28
Mn	0,32	0,44
Fe	55,51	76,66
Ni	2,01	2,96
Mo	2,44	4,35
Total		100

Tabela 8 – Frações de elementos do Espectro 2

Elemento	Concentração aparente	Peso(%)
V	0,18	0,21
Cr	12,68	12,85
Mn	0,36	0,42
Fe	68,51	79,47
Ni	4,09	5,09
Mo	1,29	1,96
Total		100

4.1.1 Determinação da dureza e microdureza

As tabelas 9 e 10 mostram os resultados das medições de dureza HV10 e microdureza HV5, conforme determinado pela ISO-15156-2.

Para a composição das tabelas, foram eliminados os menores e maiores valores medidos, tanto na dureza quanto na microdureza. Os valores em parênteses foram convertidos utilizando-se a equação 11. De acordo com a ASTM E140, os valores convertidos devem ser arrendodados para o número inteiro mais próximo. Como pode-se observar, isso gera uma distorção nos dados da escala *Rockwell* quando comparados com os valores medidos utilizando as escalas *Vickers*, representada por diversos valores de HV correspondendo a um valor HRC. Outra conclusão obtida através da determinação da dureza é que somente uma média apresentou valores dentro do limite estabelecido

Tabela 9 – Resultados de dureza *Vickers*

Dureza - 10 kgf	Dureza HV (HRC)			
	Metal-base	*Gleeble*	Revenimento 620℃	Duplo-revenimento
Amostras	291 (29)	363 (37)	306 (31)	303 (30)
	294 (29)	366 (38)	309 (31)	306 (31)
	297 (29)	368 (38)	309 (31)	309 (31)
	306 (31)	369 (38)	311 (31)	314 (32)
Média	**297 (29)**	**367 (38)**	**309 (31)**	**308 (31)**
Desvio padrão	**6 (0,8)**	**2 (0,2)**	**2 (0,2)**	**4 (0,5)**

Tabela 10 – Resultados de microdureza *Vickers*

Microdureza - 500 gf	Dureza HV (HRC)			
	Metal-base	*Gleeble*	Revenimento 620℃	Duplo-revenimento
Amostras	295 (29)	341 (35)	312 (31)	306 (31)
	297 (29)	348 (36)	317 (32)	307 (31)
	297 (29)	354 (36)	318 (32)	308 (31)
	298 (30)	358 (37)	320 (32)	317 (32)
	299 (30)	358 (37)	320 (32)	317 (32)
	302 (30)	362 (37)	323 (33)	323 (33)
	304 (30)	365 (37)	324 (33)	329 (33)
Média	**299 (30)**	**355 (36)**	**319 (32)**	**315 (32)**
Desvio padrão	**3 (0,4)**	**8 (0,8)**	**4 (0,5)**	**8 (1)**

pela ISO-15156-3. A microdureza demonstrou mais resultados díspares, indicando que as pequenas regiões na ZTA (conforme mencionado na norma) podem ser significantes para esta diferença. Mesmo os tratamentos térmicos de revenimento simples e duplo revenimento não foram suficientes para alcançar o valor. Uma razão pode ser, como mencionado anteriormente, a não austenitização até 980℃ conforme determinado pela norma. Outra razão pode ser a conversão utilizada, não ideal para este tipo de material e também a falta de um critério de aceitação para juntas soldadas.

4.2- Determinação da austenita reversa

Para o aço S41427, a curva de saturação magnética obteve um valor de referência de 161,5 emu/g conforme mostra a Figura 26.

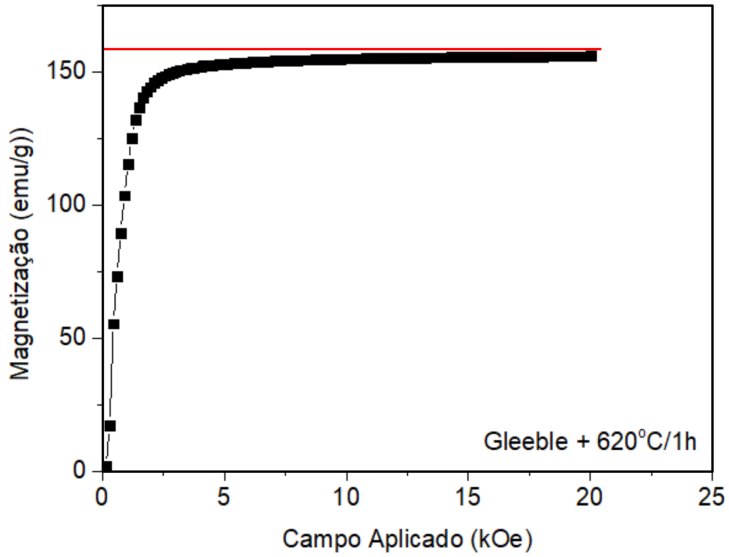


Figura 26 – Determinação de austenita reversa por meios magnéticos

Os valores obtidos de saturação magnética dos aços com tratamento térmico a partir da Equação 10 estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Frações de austenita reversa das amostras estudadas

Tratamento	Denominação	f_γ(%)
Metal Base	AL-MB	19,18
Gleeble sem tratamento	AL-GLE-ST	0,67
Gleeble+ R620	AL-GLE-620	4,96
Gleeble+ DT	AL-GLE-DT	18,33

Observando os valores de austenita reversa nas amostras, há a forte sugestão de que a amostra oriunda do Metal-Base tenha sofrido um tratamento térmico de duplo revenimento, pois os valores encontram-se com a mesma ordem de grandeza da amostra Gleeble + DT. Pôde-se também relacionar a fração de austenita retida com as durezas medidas nos corpos-de-prova correspondentes aos tratamentos térmicos. A Figura 27

mostra em um gráfico de barras combinado a relação entre a fração de austenita retida e a dureza medida.

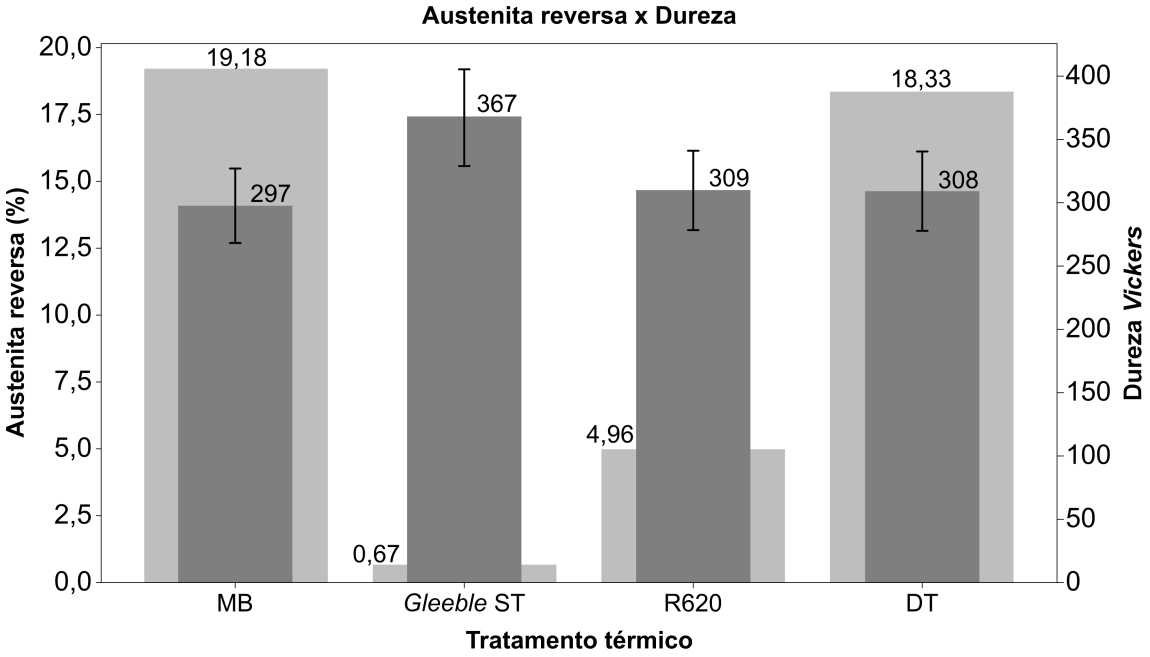


Figura 27 – Fração de austenita e dureza *Vickers*

Observa-se que a diferença nos valores de dureza entre as amostras revenidas e duplo-revenidas não são significantes; porém, os valores de austenita reversa variam bastante entre os tratamentos térmicos. Pode-se chegar a uma conclusão preliminar de que o duplo revenimento pode ser desnecessário para que seja atingida a dureza especificada pela ISO-15156-3, sendo apenas uma questão de ajuste de parâmetros.

4.3- Resultados do ensaio BTD

As imagens disponibilizadas mostram o comportamento das amostras em relação à ductilidade no ar e no meio. Os dados foram separados em relação ao mesmo tratamento térmico e foram comparadas as curvas obtidas em cada caso, assim como a energia absorvida. Os outros parâmetros obtidos a partir dos testes e descritos na ASTM G-129. Estes parâmetros devem ser calculados em comparação a uma amostra de controle, apesar de nem todos puderem ser obtidos, tal como a taxa de resistência com entalhe. Neste caso foi definida a amostra do material como recebido e sem nenhum tipo

de tratamento. Também foram usados como controle as amostras de cada tratamento testadas ao ar, a fim de se obter uma comparação somente entre os tratamentos.

4.3.1 Avaliação dos parâmetros obtidos no ensaio BTD

Os corpos de prova mostrados abaixo foram retirados do ensaio de BTD e os índices foram obtidos de acordo com as informações fornecidas pela máquina. Os parâmetros de comparação foram obtidos em relação corpo-de prova correspondente ao tratamento térmico cujo ensaio foi realizado ao ar. Conforme comentado em 2.6.1, os índices calculados a partir dos parâmetros obtidos no ensaio BTD demonstram a susceptibilidade a EAC em uma determinada condição das amostras testadas. A repetibilidade e reprodutibilidade das condições e parâmetros vai garantir que os índices calculados sejam coerentes com o que se propõe de análise comparativa. Interessante notar que alguns índices são comparativos entre si, como por exemplo a redução de área: o RRA é uma relação das reduções calculadas para cada corpo-de-prova, que já é uma relação entre a área inicial e final. A elongação possui característica similar, uma vez que o RE é relacionado às elongações individuais, que é uma diferença entre as defor,ações no regime elástico e plástico. Além dos parâmetros determinados pela ASTM, os valores relativos de energia absorvida (AER) também serão calculados.

Em relação ao CP-1:

- CP-2:

$$RTTF = \frac{1635min}{1584min} = 1,032 \tag{12}$$

$$RRA = \frac{72,4}{66,9} = 1,081 \tag{13}$$

$$RE = \frac{0,0796}{0,0775} = 1,027 \tag{14}$$

$$AER = \frac{65,17}{64,8} = 1,006 \tag{15}$$

- CP-3:

$$RTTF = \frac{885min}{1584min} = 0,559 \tag{16}$$

$$RRA = \frac{8,4}{66,9} = 0,125 \tag{17}$$

$$RE = \frac{0,0280}{0,0775} = 0,362 \tag{18}$$

$$AER = \frac{28,32}{64,8} = 0,437 \tag{19}$$

- CP-4:

$$RTTF = \frac{878min}{1584min} = 0,300 \tag{20}$$

$$RRA = \frac{19,6}{66,9} = 0,292 \tag{21}$$

$$RE = \frac{0,0294}{0,0775} = 0,379 \tag{22}$$

$$AER = \frac{27,85}{64,8} = 0,430 \tag{23}$$

A Tabela 12 resume os resultados de BTD em relação ao CP-1 enquanto que as Tabelas 13 a 15 resumem os outros resultados fornecidos pelo ensaio BTD para os outros tratamentos térmicos assim como o Metal-Base. Os índices foram obtidos em comparação com o corpo-de-prova da primeira numeração de um determinado tratamento térmico, não com o que apresentou melhor resultado ao ar.

Tabela 12 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-1

Amostra	RE	RTTF	RRA	AER
CP-1 (GL - Ar)	1,000	1,000	1,000	1,000
CP-2 (GL - Ar)	1,027	1,032	1,081	1,006
CP-3 (GL - H_2S)	0,362	0,559	0,125	0,437
CP-4 (GL - H_2S)	0,379	0,554	0,292	0,430

Tabela 13 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-5

Amostra	RE	RTTF	RRA	AER
CP-5 (TR - Ar)	1,000	1,000	1,000	1,000
CP 6 (TR - Ar)	1,020	0,989	0,951	0,997
CP-7 (TR - H_2S)	0,226	0,365	0,282	0,255
CP-8 (TR - H_2S)	0,652	0,768	0,197	0,744

Tabela 14 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-9

Amostra	RE	RTTF	RRA	AER
CP-9 (DR - Ar)	1,000	1,000	1,000	1,000
CP-10 (DR - Ar)	0,957	0,948	0,984	0,979
CP-11 (DR - H_2S)	0,388	0,479	0,138	0,404
CP-12 (DR - H_2S)	0,214	0,366	0,160	0,258

Tabela 15 – Resultados de ensaios de BTD em relação ao CP-13

Amostra	RE	RTTF	RRA	AER
CP-13 (MB - Ar)	1,000	1,000	1,000	1,000
CP-14 (MB - Ar)	1,014	1,013	1,009	1,006
CP-15 (MB - H_2S)	0,231	0,343	0,195	0,254
CP-16 (MB - H_2S)	0,299	0,363	-0,083	0,298

As figuras 28a a 28d mostram a fractografia do CP-1, assim como a lateral após o ensaio de BTD.

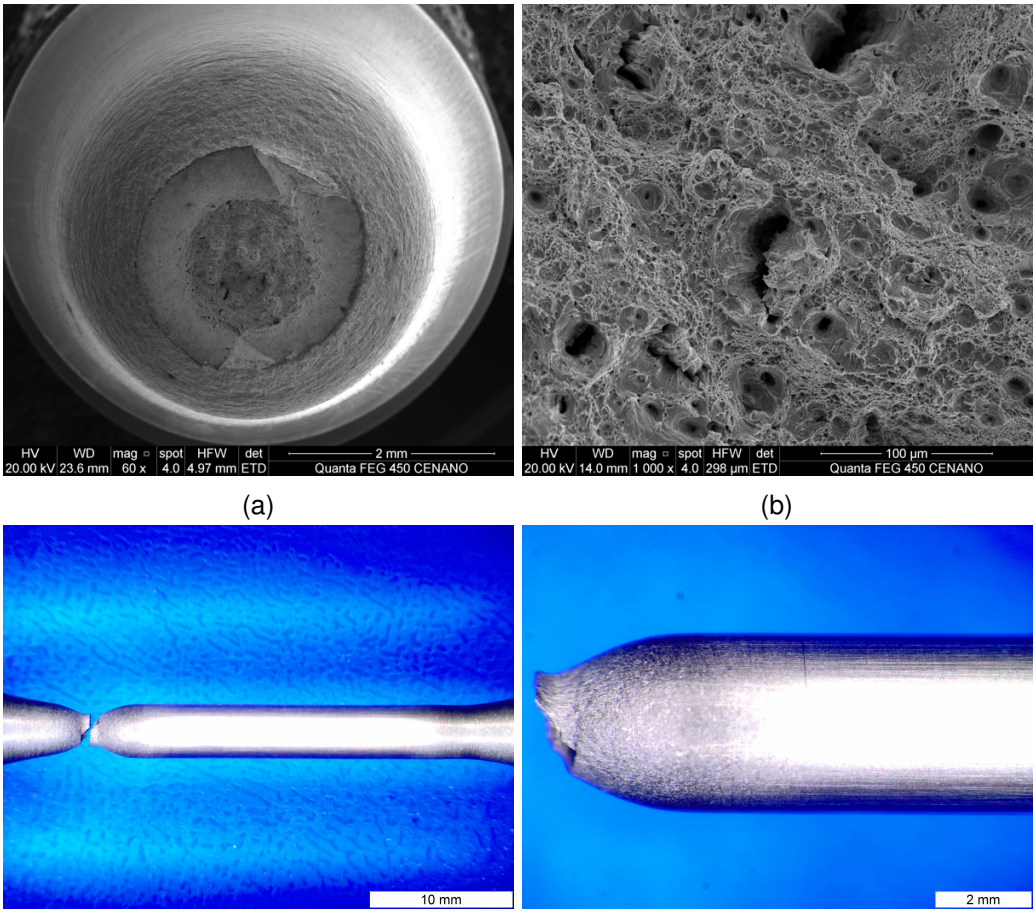


Figura 28 – Fractografia do CP-1 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dos *dimples*; (c) Vista lateral do CP rompido e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital

Conseguem-se ver alguns *dimples* na superfície, além de uma grande estricção na vista lateral, caracterizando uma fratura dúctil. Já as figuras 29a a 29d, que mostram a fractografia do CP-3, demonstram o aspecto frágil da fratura em um ambiente contendo gás sulfídrico. O trecho ampliado mostra aspectos de clivagem do material, enquanto outros pontos indicam um rasgamento, com a presença de *dimples* alinhados. A ausência de estricção é outro indicativo de que houve fratura frágil nos meios ácidos. Este é um comportamento que se repete nos corpos-de-prova testados: todos os testados ao ar tiveram fratura dúctil e os testados em meio ácido, frágil.

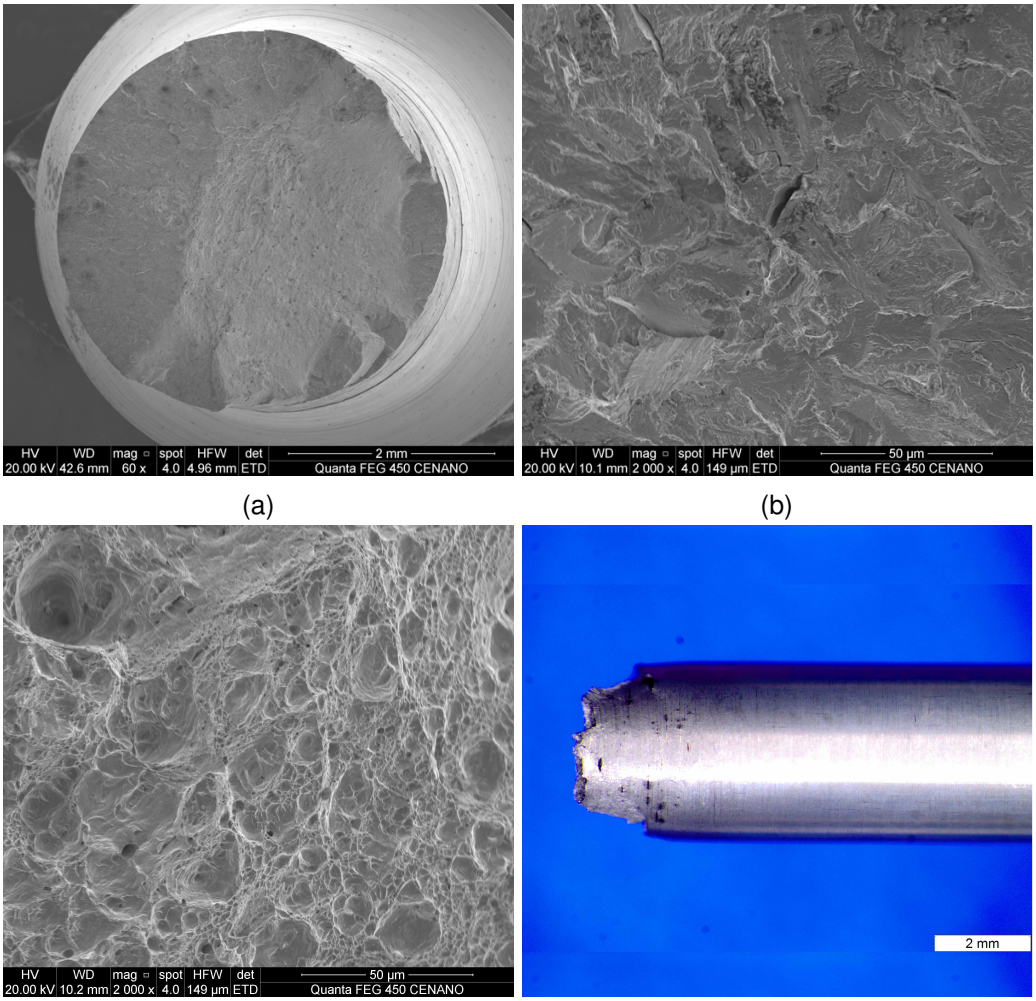


Figura 29 – Fractografia do CP-3 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes da clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital

É possível também visualizar trincas secundárias, além de pites em regiões próximas do rompimento em alguns corpos-de-prova. As figuras 30 a 32 representam as fractografias dos CPs testados em meio contendo H_2S. Os corpos-de-prova testados ao ar tiveram comportamento semelhante ao mostrado na Figura 28, por isso não serão representados. A Figura 30 representa o CP-7, temperado a 620℃ e testado em meio corrosivo. A Figura 29a representa a vista geral de cima, que mostra regiões de clivagem nas bordas e *dimples* no centro. Nesta região também há a presença de algumas trincas secundárias e indicações de clivagem, sendo a região dúctil bastante reduzida. Os detalhes podem ser vistos nas Figuras 29b e 29c. A Figura 29d mostra a lateral do CP-7 onde pode-se ver algumas trincas secundárias e pites próximos à região do rompimento.

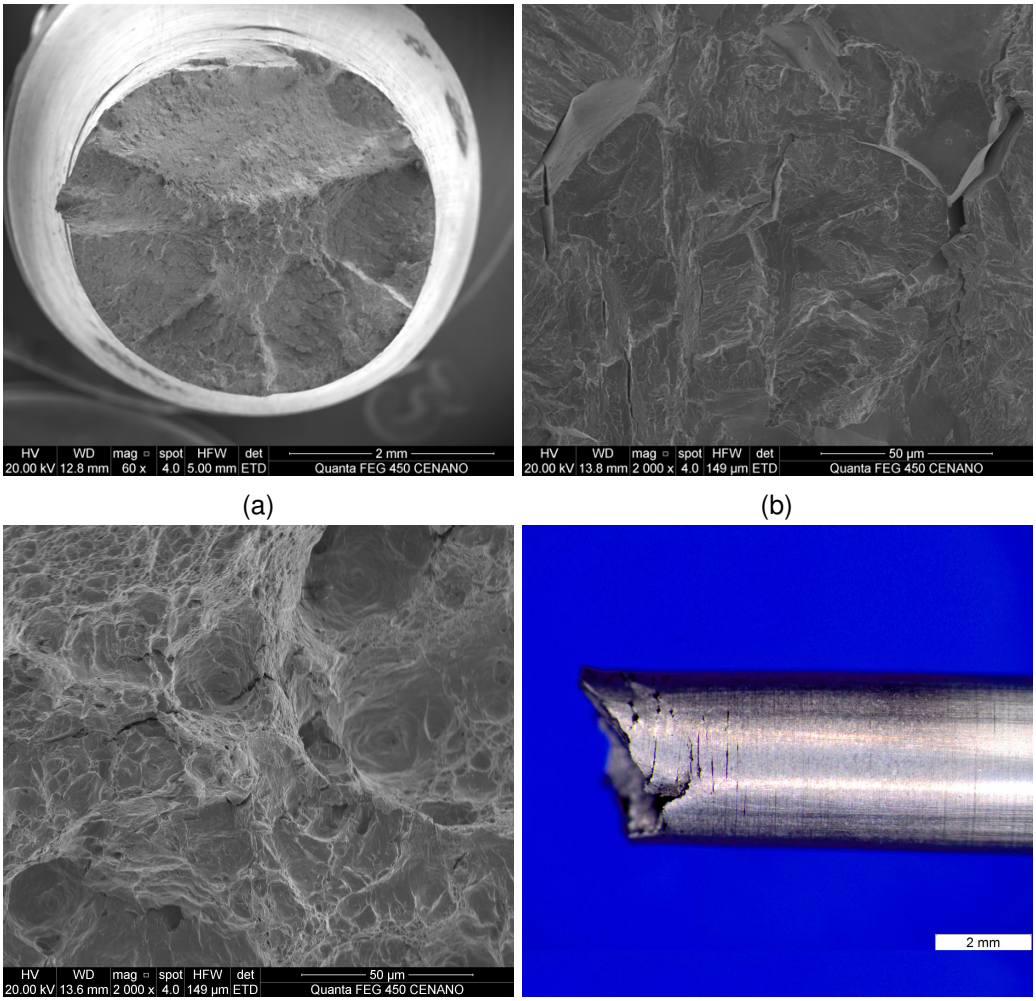


Figura 30 – Fractografia do CP-7 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes da clivagem; (c) Região central do CP com alguns *dimples*, trincas secundárias e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital

A Figura 31 mostra o CP-12, que sofreu duplo revenido apresentando o mesmo padrão de fraturas, com clivagem nas bordas e *dimples* ao centro. O CP também aparenta ter uma área de fratura dúctil maior do que a amostra anterior. No entanto, esta amostra apresentou mais pites na região próxima à falha, além de também apresentar trincas secundárias.

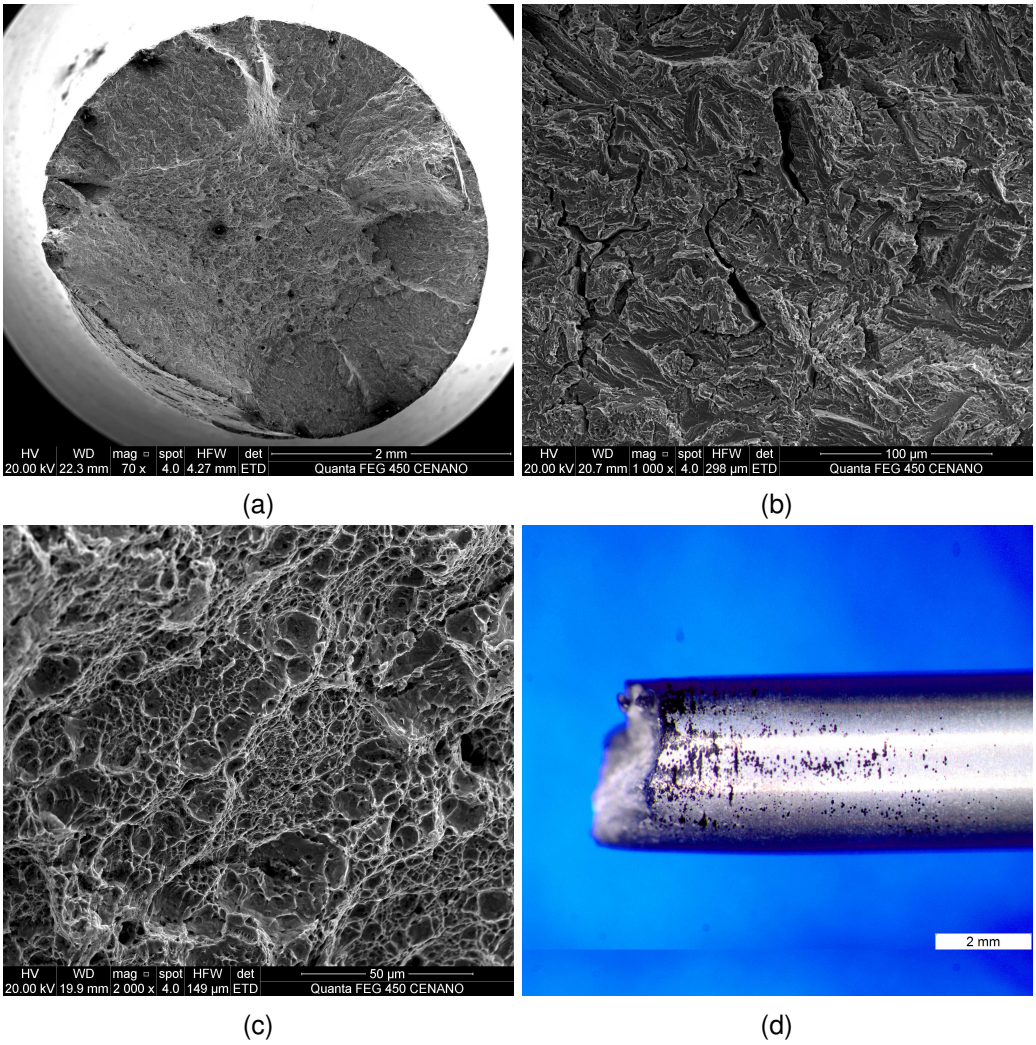


Figura 31 – Fractografia do CP-12 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dda clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital

A Figura 32 mostra a fractografia do metal conforme recebido do fabricante. O padrão se repete como nas figuras anteriores, com alguns pites e trincas secundárias se iniciando nestes pites. As amostras de duplo revenido e do Metal-Base apresentaram uma densidade maior de pites concentrados na região próxima à falha. A formação de pites e a relação com o tratamento térmico realizado será discutido adiante.

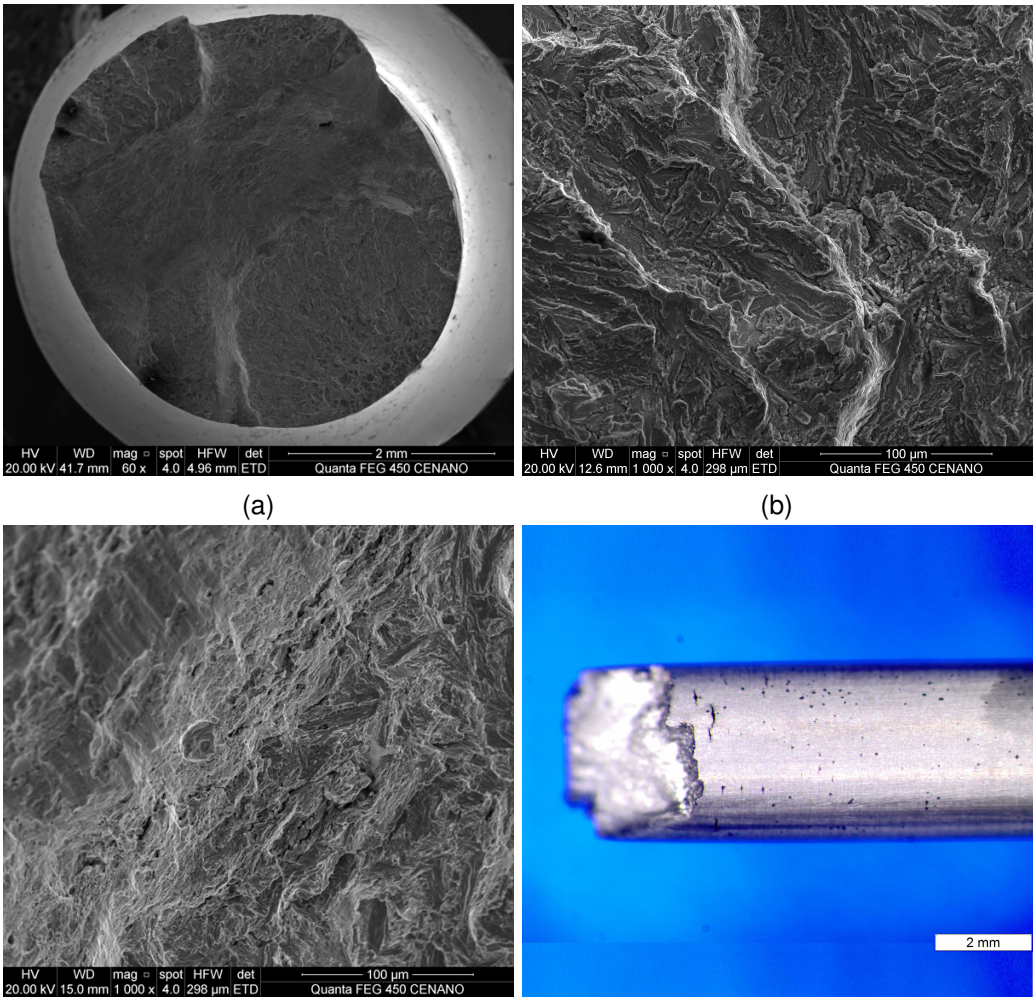
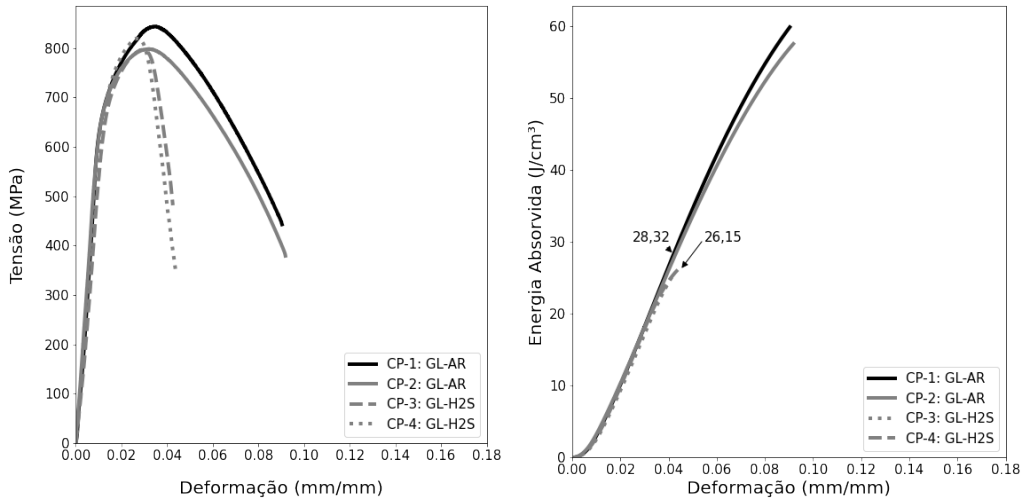


Figura 32 – Fractografia do CP-16 pelo MEV, onde (a) Vista superior do CP rompido; (b) Detalhes dda clivagem; (c) Região central do CP com fratura dúctil e; (d) Detalhe da lateral após ataque de nital

O rompimento frágil nas bordas indica que houve acesso de hidrogênio nas regiões mais afastadas do centro que foi suficiente para romper o material de maneira frágil, característico de SSC. O centro continuou dúctil em grande parte das amostras, uma vez que não houve processo de fragilização por não haver hidrogênio nesta região. Alguns corpos-de-prova apresentaram clivagem e trincas secundárias nesta região central. As mudanças microestruturais causadas pelos tratamentos térmicos não tiveram influência no desempenho do material em meio ácido. De fato, apesar de Kimura ter demonstrado que o aumento de austenita reversa reduz a quantidade de hidrogênio na matriz cristalina (KIMURA et al., 2001), os estudos foram efetuados em nateriais laminados e em condições mais brandas. O surgimento de pites nas regiões próximas da região da falha também foi

discutido por Kimura.

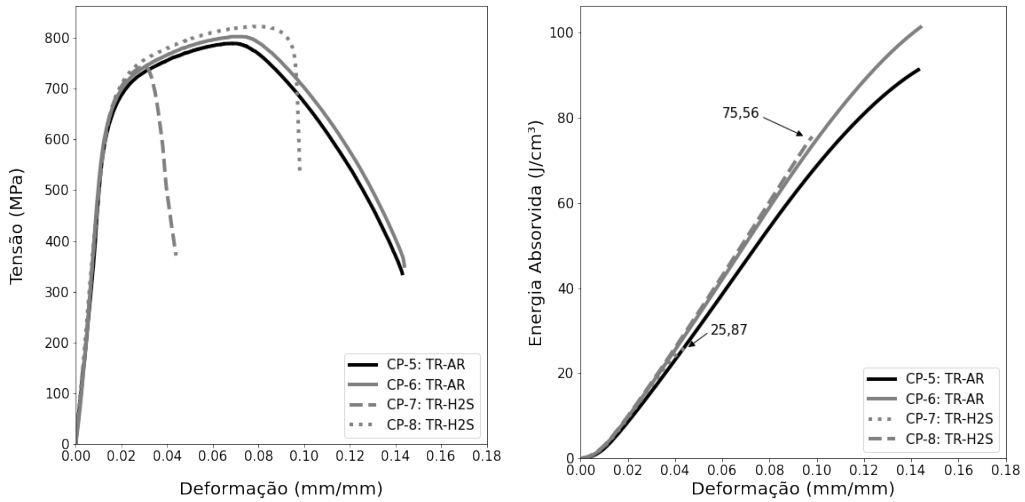
A Figura 33 mostra as curvas obtidas no ensaio BTD para os corpos-de-prova submetidos a *Gleeble* sem tratamento e comparados com corpo-de-prova correspondente ao mesmo tratamento térmico testado ao ar.



(a) (b)

Figura 33 – Curvas relacionadas aos CPs 1 a 4 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida

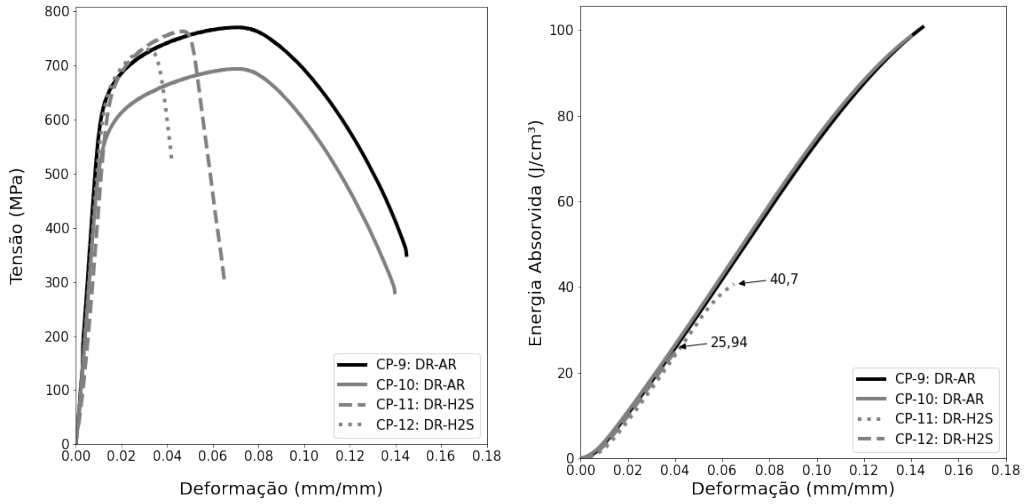
A Figura 34 mostra as curvas obtidas no ensaio BTD para os corpos-de-prova revenidos a 620℃ e comparados com corpo-de-prova correspondente ao mesmo tratamento térmico testado ao ar.



(a) (b)

Figura 34 – Curvas relacionadas aos CPs 5 a 8 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida

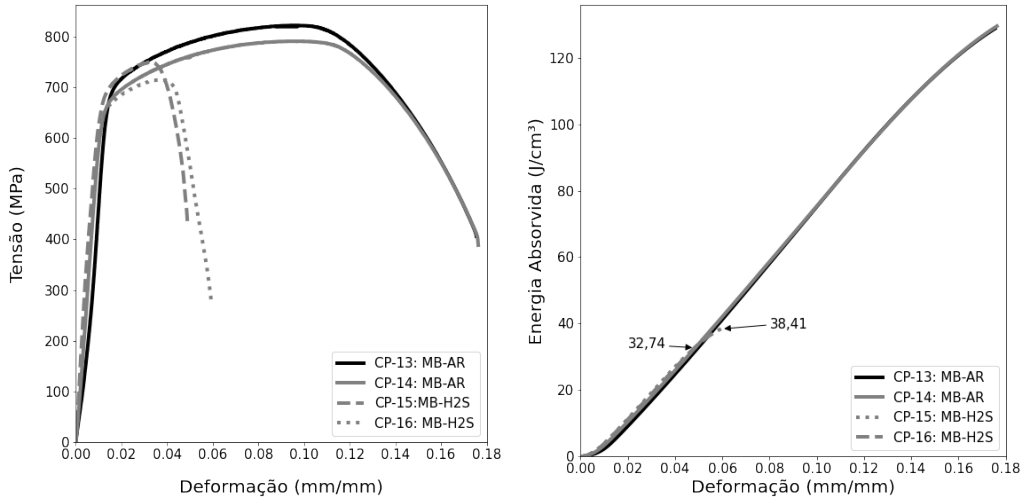
A Figura 35 mostra as curvas obtidas no ensaio BTD para os corpos-de-prova submetidos ao duplo revenido e comparados com corpo-de-prova correspondente ao mesmo tratamento térmico testado ao ar.



(a) (b)

Figura 35 – Curvas relacionadas aos CPs 9 a 12 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida

A Figura 36 mostra as curvas obtidas no ensaio BTD para os corpos-de-prova do Metal-Base e comparados com corpo-de-prova correspondente ao mesmo tratamento térmico testado ao ar.



(a) (b)

Figura 36 – Curvas relacionadas aos CPs 13 a 16 onde (a) Curva Tensão x Deformação e (b) Energia absorvida

Os parâmetros odbtidos no ensaio BTD podem ser comparados com a dureza

obtida de modo semelhante à austenita retida. A energia absorvida é um dos parâmetros calculados que mostram uma relação com a dureza. A Figura 37 mostra a comparação entre os valores de dureza com os valores de energia absorvida pelos corpos-de-prova.

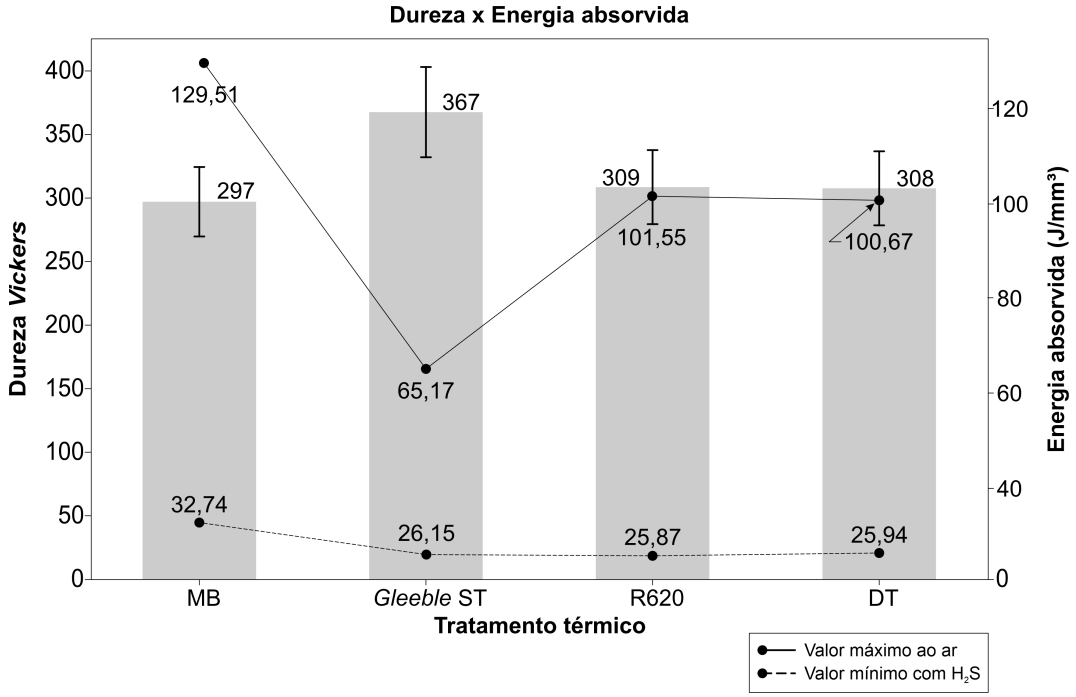


Figura 37 – Dureza x Energia absorvida; os valores mais altos correspondem aos maiores resultados ao ar e os mais baixos, aos menores valores em meio corrosivo

A Figura 38 mostra a relação da dureza com os outros resultados obtidos no ensaio BTD.

A partir da interpretação dos gráficos, observa-se um padrão similar no comportamento das amostras testadas tanto ao quanto no meio: há uma queda brusca em todos os parâmetros relativos aos corpos-de-prova sem tratamentos térmicos (exceto a redução de área, onde houve uma queda suave), onde a dureza medida foi maior. Os valores relativos à amostra revenida a 620℃ difere pouco dos obtidos pelo duplo revenido, mostrado com mais clareza na redução de área, maior no primeiro, e indicando mais uma vez que é possível atingir as propriedades requeridas pela ISO-15156-3 a partir de um revenimento simples. Apesar disso, a amostra MB obteve resultados melhores no geral, indicando que um tratamento de duplo revenimento pode obter as propriedades mais facilmente. A redução de área foi o parâmetro onde houve uma discrepância em seus resultados, mostrando que o revenido simples obteve uma redução maior até do que o Metal-Base.

A Tabela 16 mostra um resumo dos resultados obtidos nos testes BTD, onde os

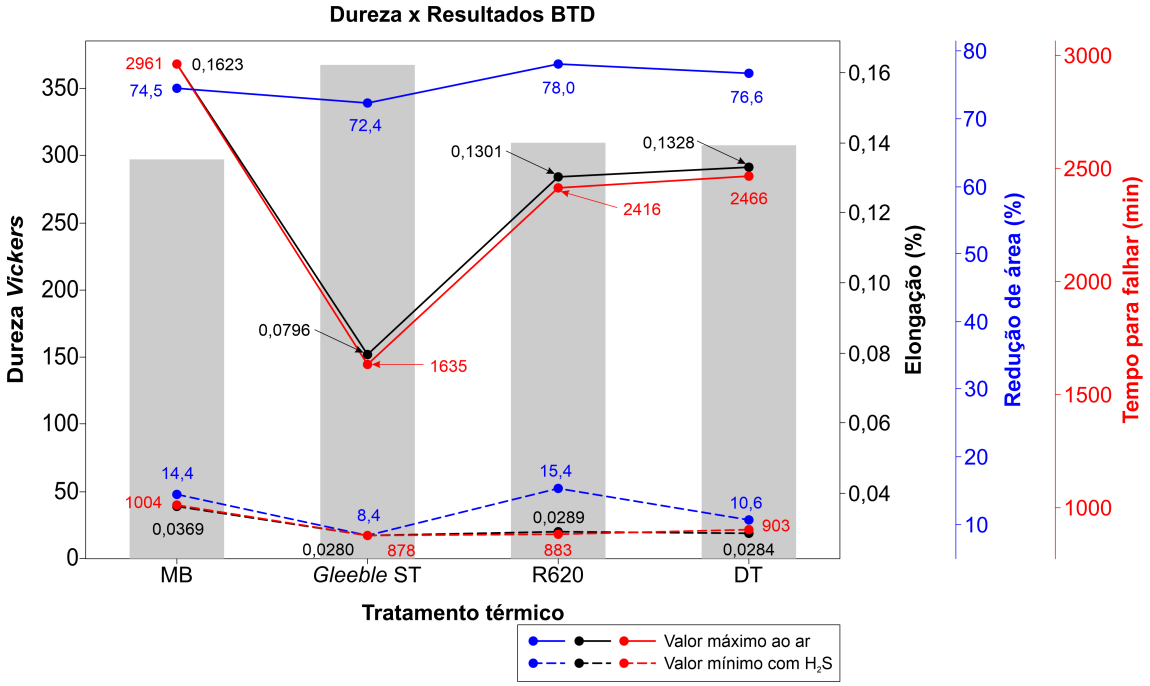


Figura 38 – Dureza x Resultados BTD; os valores mais altos correspondem aos maiores resultados ao ar e os mais baixos, aos menores valores em meio corrosivo

parâmetros obtidos são descritos a seguir:

- σ_E - Tensão de escoamento;
- σ_R - Limite de resistência;
- TTF - Tempo até falha;
- D_o - Diâmetro original do CP;
- A_o - Área original do CP e A_F - Área final;
- D_1 e D_2 - Diâmetros transversais após ensaio;
- RA - Redução de área;
- L_o - Comprimento original;
- ϵ_E - Deformação no regime elástico e ϵ_L - Deformação final;
- ΔL - Comprimento final menos o inicial;
- E - Elongação e;
- E_{abs} - Energia absorvida.

Tabela 16 – Resumo dos parâmetros obtidos nos ensaios de BTD: σ_E - Tensão de escoamento; σ_R - Limite de resistência; TTF - Tempo até falha; D_o - Diâmetro original do CP; A_o - Área original do CP; D_1 e D_2 - Diâmetros transversais após ensaio; A_F - Área final; RA - Redução de área; L_o - Comprimento original; ϵ_E - Deformação no regime elástico; ϵ_L - Deformação final; ΔL - Comprimento final menos o inicial; E - Elongação e; E_{abs} - Energia absorvida.

CP	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	TTF (min)	D_o (mm)	A_o (mm^2)	D_1 (mm)	D_2 (mm)	A_F (mm^2)	RA (%)	L_o (mm)	ϵ_E	ϵ_L	ΔL (mm)	E (ϵ_E - ϵ_L)	E_{abs} (J/mm^3)
CP 1	689	843	1584	3,80	11,34	2,215	2,156	3,75	66,9	26,21	0,0129	0,090364	2,37	0,0775	64,8
CP 2	676	798	1635	3,792	11,29	2,02	1,968	3,12	72,4	26,48	0,0123	0,091848	2,44	0,0796	65,17
CP 3	687	789	885	3,861	11,71	3,772	3,622	10,73	8,4	26,32	0,0145	0,042519	1,13	0,0280	28,32
CP 4	715	819	878	3,842	11,59	3,319	3,577	9,32	19,6	26,57	0,0145	0,043911	1,17	0,0294	26,15
CP 5	641	861	2416	3,835	11,55	1,809	1,785	2,54	78,0	26,65	0,0155	0,143039	3,73	0,1276	101,55
CP 6	629	802	2389	3,844	11,61	1,923	1,982	2,99	74,2	26,71	0,0139	0,1440	3,74	0,1301	101,29
CP 7	650	743	883	3,857	11,68	3,587	3,235	9,11	22,0	26,55	0,0151	0,04392	1,06	0,0289	25,87
CP 8	649	822	1856	3,806	11,38	3,548	3,456	9,63	15,4	26,61	0,0150	0,098117	2,66	0,0831	75,56
CP 9	622	771	2466	3,836	11,56	1,841	1,873	2,71	76,6	26,65	0,0121	0,1449	3,73	0,1328	100,67
CP 10	560	693	2339	3,859	11,70	1,941	1,894	2,89	75,3	26,63	0,0128	0,13982	3,73	0,1271	98,58
CP 11	596	763	1182	3,809	11,39	3,631	3,573	10,19	10,6	26,53	0,0135	0,065027	1,59	0,0516	40,74
CP 12	638	730	903	3,816	11,44	3,48	3,671	10,03	12,3	26,70	0,0135	0,0418	1,07	0,0284	25,94
CP 13	686	822	2924	3,83	11,52	2,014	1,906	3,01	73,8	26,31	0,0155	0,175504	4,74	0,1600	128,784
CP 14	666	790	2961	3,852	11,65	1,941	1,947	2,97	74,5	26,42	0,0141	0,17632	4,75	0,1623	129,51
CP 15	672	750	1004	3,821	11,47	3,653	3,42	9,81	14,4	26,13	0,0120	0,048909	1,31	0,0369	32,74
CP 16	641	714	1061	3,833	11,54	3,912	3,985	12,24	-6,1	26,29	0,0117	0,059492	1,58	0,0478	38,41

5- Discussão

Todas as caracterizações e testes realizados nas amostras procuraram determinar como as características adquiridas pela ZTA simulada, com e sem tratamentos térmicos afetam a resistência à corrosão em determinado meio ácido contendo gás sulfídrico em teores representativos encontrados em campos onde o aço UNS S41427 é utilizado. Conforme mostrado no capítulo 2, a resistência de materiais forjados é geralmente menor do que a de laminados. Por isso, as condições de testes foram abrandadas a um ponto onde entendeu-se que o material suportaria o teor de H_2S, e que as análises comparativas pudessem ser feitas. No entanto, o comportamento dos corpos-de-prova seguiu um padrão similar nos ensaios BTD: as amostras testadas ao ar sofreram fratura dúctil e as submetidas ao meio corrosivo tiveram fratura frágil. A explicação lógica é que o meio utilizado foi muito severo para o estado das amostras mesmo antes do ciclo *Gleeble* e dos tratamentos térmicos. Sabe-se que as condições de teste estão fora dos limites estabelecidos por Nice, conforme descrito anteriormente em 2.7 (NICE et al., 2016), mas o limite estabelecido em 2006 foi para um limite de escoamento de 758 MPa (110 ksi) por ser mais utilizada. A liga UNS S41427 fornecida foi caracterizada com 655 MPa (95 ksi), que é o limite de escoamento comum para o equipamento que foi analisado, uma vez que o material está listado na NACE MR-0175/ISO-15156-3, onde os limites são bem maiores (maior pressão parcial e menor pH) do que o testado.

Outro fator importante é que, conforme mencionado anteriormente, o limite estipulado pela norma é baseado em testes da norma NACE TM-0177, e não pela ASTM G-129. Uma das principais características da TM-0177 é que as tensões aplicadas no teste estão dentro do limite elástico do material (geralmente 85% ou 95% do LE). O critério de aprovação é o não-rompimento ou, quando houver, pites visíveis a olho nu sem trincas associadas. Este teste, no entanto, torna difícil uma análise comparativa entre os corpos-de-prova. Primeiro, porque é um teste longo, de 720 horas (1 mês). Por este motivo, várias amostras são testadas de uma vez em uma autoclave, o que significa que, se houver falha de um CP antes do fim das 720 h, o teste é parado. Deste modo, não é possível comparar os resultados do comportamento das amostras, a não ser que não haja falhas. Mesmo assim, o efeito comparativo se perde, pois o critério é “falha

ou não falha". O ensaio de BTD, porém, é um teste destrutivo, levando ao rompimento os corpos-de-prova em 100% das amostras. Como é atingido o regime plástico, o teste acaba sendo muito mais severo do que o da NACE, pois causa o rompimento do filme passivo na superfície do material, resultando em diminuição da proteção contra corrosão. Também não possui um critério claro de resistência à corrosão sob tensão a partir dos índices. Smith menciona uma critério de aceitação modificado para ensaios BTD, em que valores dos índices de ductilidade (RE e RRA) maiores do que 0,5 aprovam o uso do material para uso no meio testado. Porém, este é um critério que não encontra aceitação para qualificações de materiais para a indústria de óleo e gás (SMITH, 2002). Mesmo assim, como demonstram os índices de susceptibilidade que podem ser obtidos pelo teste, é possível realizar a análise comparativa entre os diversos CPs.

O CP-16 apresentou uma redução de área negativa, o que significa que no rompimento frágil o esgarçamento do material resultou em um aumento de diâmetro e um consequente aumento de área. Por este motivo, o CP-16 foi descartado da análise. A seguir, a efetividade dos tratamentos térmicos pós-soldagem será discutida e a relação com os resultados do ensaio BTD será analisada.

5.1- Efetividade dos tratamentos térmicos realizados

De acordo com Tabela 16 fica claro o efeito do ciclo térmico da *Gleeble* no comportamento do material em relação aos testes. As propriedades mecânicas não variaram muito, com exceção da dureza, que é um dos principais parâmetros de resistência ao H_2S de acordo com a ISO-15156-3. A presença de ferrita delta na microestrutura certamente teve efeito detrimental na obtenção da dureza e dos parâmetros de susceptibilidade resultantes dos ensaios BTD, para os corpos-de-prova submetidos à simulação na *Gleeble* sem tratamento térmico. Outro efeito detrimental pode ter sido a não realização de austenitização conforme requerimento da ISO-15156-3, como mencionado em 3.3. Os CPs testados ao ar que não sofreram tratamento térmico (*Gleeble*) tiveram em todos os indicadores, exceto os relativos à redução de área, valores com cerca de metade dos das amostras de controle. A fratura ao ar ainda assim foi dúctil, mas essa comparação não indica uma resistência ao ambiente ácido e sim que o material não foi totalmente

fragilizado e que uma ZTA nas condições não-tratadas poderia ser usado em meios sem H_2S. Os testes dos CPs 3 e 4 não trazem surpresa sobre os indicadores calculados, exceto por serem bem próximos dos outros valores do material que foram submetidos a tratamentos térmicos.

Em relação aos corpos-de-prova que sofreram os tratamentos de revenido e duplo revenido, há novamente sinais de que o último pode não ser necessário para atingir os limites determinados pela ISO-15156-3. Os CPs 5 e 6, quando comparados com os CPs 9 e 10, apresentam diferenças de, no máximo, 4% entre os indicadores. Novamente, estes casos referem-se à fratura dúctil. A quantidade de austenita reversa neste caso não gerou nenhum comportamento vantajoso para os CPs que foram duplamente revenidos. As taxas são um pouco reduzidas em relação ao material original fornecido, mas reforçam o comportamento do material em meio sem gás sulfídrico.

O comportamento frágil, no entanto, diferiu bastante entre os CPs 7 e 8 quando comparados com os CPs 11 e 12. Os corpos-de-prova duplamente revenidos tiveram diferenças de quase 80% em seus indicadores, como por exemplo comparando-se o CP 11 com o CP 7 para a elongação. No entanto, esta diferença se inverte com o CP 12 em relação ao CP 8. Este CP apresentou uma melhor resistência (a partir dos índices) em meio ácido do que os outros corpos-de-prova, mesmo tendo uma fratura frágil: todos os indicadores são semelhantes aos da *Gleeble* ao ar, excetuando-se a redução de área.

A formação de austenita reversa também não afetou as propriedades de resistência às corrosão. Conforme mencionado por Kimura (KIMURA et al., 2001), os teores de austenita reversa reduzem a susceptibilidade à SSC através da diminuição da permeação de hidrogênio. Contudo, não foram suficientes para evitar a fratura frágil, conforme se verá a seguir.

5.2- Severidade do meio utilizado no teste

O meio onde os corpos-de-prova foram testados continha gás sulfídrico a 7% (6,89 kPa - 1 psi ppH_2S), 93% de CO_2 e 200.000 ppm de cloreto. O pH foi definido em 5,0 e foi controlado com 129,44 mg/l de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$). Todos estes parâmetros são valores representativos de um reservatório carbonático do pré-sal. Mesmo com teores

muito grandes de dióxido de carbono na água de formação, a quantidade de carbonato e bicarbonato de cálcio causado pela dissolução do carbonato de cálcio da formação produz este pH alto, apesar de ainda ser ácido. Estes grandes teores de CO_2 também são responsáveis por inibir o crescimento de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), que são as principais responsáveis pela geração de H_2S por acidulação biogênica (PAUL; WRONKIEWICZ; MORMILE, 2017), por isso os teores deste gás ficam reduzidos a níveis de ppm nos reservatórios carbonáticos. A pressão parcial nestes valores se dá pelo alto valor da pressão do próprio reservatório, causado pelo peso das diversas camadas litográficas, sal e lâmina d'agua. A agressividade do meio utilizado no teste não é intensa, mas está próxima do limiar de uso para tubos laminados.

Além das fraturas frágeis mostradas anteriormente, os corpos-de-prova também sofreram corrosão localizada na forma de pites. Os pites são formados onde a camada passiva não é estável o suficiente resultado de depleções dos elementos de liga responsáveis pela sua formação. Estas ligas de aços supermartensíticos, de acordo com Palhano, trabalham com um grau de sensitização elevado (PALHANO, 2019), por isso estão propensos à formação de corrosão localizada em regiões onde há depleção de óxido de cromo. Os teores de cloretos são muito altos mas são representativos de um reservatório carbonático. O cloreto por si só não é detrimental, mas em conjunto com o H_2S há uma quebra do filme passivo pelo íon Cl^- com adsorção de enxofre (S) com consequente enfraquecimento das ligações de Fe na superfície, com a subsequente formação de uma camada de sulfeto de ferro não protetora, que dificulta a repassivação (SCHVARTZMAN et al., 2018).

A austenita reversa não demonstra ter influência sobre a formação de pites nos testes. De fato, de acordo com Kimura, o potencial de pites independe da quantidade de γ na matriz (KIMURA et al., 2001), apesar de as amostras que apresentam teores maiores de austenita (Duplo revenidas e do Metal-Base) aparentarem possuir maiores quantidades de pites na região próxima à falha.

Outra informação relevante para o resultado obtido foi a temperatura de teste. Conforme mencionado em 2.4.3, a temperatura tem efeito preponderante na resistência à corrosão. Enquanto para alguns mecanismos o aumento da temperatura seja prejudicial, no caso da SSC este aumento é benéfico por dois motivos:

1. favorece a formação do filme de FeS com uma maior estabilidade. Este efeito é mínimo em aços inoxidáveis, ocorrendo com mais frequência em aços-carbono,

mas pode ser visto onde há a quebra do flime passivo com a exposição da matriz cristalina, e;

2. aumenta a cinética de formação de átomos de hidrogênio fora da matriz cristalina.

No primeiro caso, os teores de gás sulfídrico a ponto de gerar uma pressão parcial de 7 kPa são muito baixos. Em um ambiente de poço, onde as pressões correspondem a dezenas de milhares de kPa, este valor de pressão parcial corresponde a dezenas ou centenas de partes por millhão (ppm) de moléculas de gás. Isso significa que não há muito H_2S para um processo corrosivo uniforme severo.

No segundo caso, este efeito diminui o ingresso dos prótons adsorvidos na superfície metálica na matriz cristalina, devido ao aumento da cinética de formação de moléculas de H_2. Além disso, altas temperaturas têm efeito no comportamento mecânico do material, podendo alterar o limite de escoamento ou dureza, apesar de ser um efeito de pouca magnitude para os valores encontrados em poços. Certamente uma parte dos corpos-de-prova teriam fraturas dúcteis caso os testes fossem realizados em alta temperatura (acima de 60℃), conforme foi mostrado por Kane e Jóia (KANE et al., 1997) para elementos laminados.

5.3- Sobre as cargas submetidas

Por último, foi mostrado no item 2.5 que para haver corrosão sob tensão, deve haver tensões trativas a um nível em que os processos fragilizantes sejam suficientes para romperem o material abruptamente, além do meio corrosivo e do material susceptível. O ensaio BTD é um ensaio de tração destrutivo e o que caracteriza a resistência a EAC é o mecanismo de fratura. Em campo, os equipamentos são dimensionados para operarem no regime elástico. No caso específico do mandril, a junta soldada é feita entre elementos de grande espessura, que são os forjados e nas extremidades com os laminados. A geometria da junta soldada envolve grandes espessuras e multipasses e, no final, obtém-se um equipamento robusto, capaz de resistir às tensões resultantes da produção. Como a bolsa lateral é uma peça capaz de envolver uma válvula de 1,5 polegadas em seu interior, o mandril tem essa dimensão acrescentada em seu diâmetro, resultando em um

superdimensionamento do equipamento em relação à espessura, quando comparada com a da coluna. Neste caso, as tensões nas junta soldadas são muito menores do que as atuantes no restante dos elementos de poços, desde que os procedimentos de soldagem sejam bem realizados. De fato, as falhas ocorridas nos mandris descritas na introdução estavam associadas a concentradores de tensões causados por um processo ineficiente de soldagem e geometria de junta inadequada. Estes fatores associados aos contaminantes presentes na produção causaram a ruptura frágil.

Outro fator preponderante para que o equipamento opere com uma ”margem de segurança” em relação ao meio é o ponto onde ele é instalado, que geralmente possui altas temperaturas. O próprio fluido quente que passa pelo equipamento faz com que os mandris usufruam dos benefícios relatados em 5.2. Há períodos de resfriamentos do poço, como as operações de acidificação, mas que são livres de contaminantes oriundos do reservatório. A profundidade da intalação também é importante por outro motivo: o ponto mais acima da coluna de produção é o que suporta as maiores cargas trativas, pois ela terá que suportar todo o peso dos elementos abaixo. Devido à temperatura dos fluidos produzidos e do próprio gradiente geotérmico, a coluna sofre uma dilatação que pode ser compensada ou não. Caso não haja compensação, todo o conjunto estará biengastado pela presença do *packer* de produção que isola as zonas produtoras. A partir do ponto onde o equipamento é instalado pode haver a compressão do mandril, sendo mais um fator contra o processo de corrosão. Mesmo assim, não é correto inferir que todo o equipamento estará sob compressão, pois pode haver uma flambagem, mesmo que mínima, que pode gerar esforços trativos especialmente nas regiões de solda.

6- Conclusões e Recomendações

A avaliação da resistência à corrosão sob tensão do aço UNS S41427, microligado ao vanádio, foi feita a partir de critérios lógicos e métodos conhecidos e padronizados, tais como as medições de dureza, das técnicas de obtenção de fases geradas a partir dos tratemntos térmicos e do próprio ensaio de BTD. As normas aplicáveis à obtenção de propriedades mecânicas e de resistência química foram utilizadas em sua totalidade. O processo de simulação da Zona Termicamente Afetada pela *Gleeble* mostrou precisão e criou as microestruturas esperadas quando o material é submetido ao ciclo térmico determinado. Além disso, o estudo chegou às seguintes conclusões:

1. Não há diferença significativa entre o tratamento térmico de revenimento a 620℃ (1 h) e o duplo revimento (670℃ 1h/600℃ 1h). As propriedades mecânicas medidas (resistência à tração, dureza e energia absorvida) não apresentaram mudanças significativas, especialmente no caso da dureza, entre estes dois tratamentos;

2. Os teores de ferrita δ são extremamente reduzidos após tratamento térmico, seja ele o revenimento simples ou o duplo revenimento. Esta fase também parece ser responsável pelos resultados inferiores apresentados pelos corpos-de-prova que não sofreram tratamento térmico;

3. Os teores de austenita reversa não foram preponderantes para que os corpos-de-prova revenidos e duplamente revenidos apresentassem um desempenho superior nos testes realizados, tanto ao ar quanto em meio corrosivo;

4. Os valores de dureza obtidos foram imprecisos quando convertidos de *Vickers* para *Rockwell* para o caso dos aços supermartensíticos. A conversão inexata resulta em valores superiores ao limitado pela ISO-15156-3, gerando dúvidas em relação aos valores corretos medidos;

5. O estudo comparativo mostrou que o ensaio BTD em temperatura ambiente foi muito severo e causou fratura frágil em todos os componentes testados em meio ácido. No entanto, pôde-se determinar que os tratamentos térmicos realizados tiveram efetividade, como foi observado na tabela 16. Conforme comentado em 3.7,

os ensaios de BTD não são utilizados para medir a resistência em campo, mas foi utilizado com sucesso como método comparativo entre os tratamentos térmicos;

6. Os tempos de tratamento térmico realizados podem não ser efetivos para o tipo de equipamento que será instalado no poço. As espessuras utilizadas nos elementos forjados e soldados são demasiadas grandes, podendo a microestrutura resultante não corresponder às que foram obtidas nos corpos-de-prova;

6.1- Recomendações

Os estudos realizados no aço inoxidável supermartensítico UNS S41427 geraram resultados que demonstraram que os tratamentos térmicos podem influenciar as propriedades mecânicas e resistência à corrosão. No entanto, somente os ensaios BTD não são suficientes para que seja feita uma validação do uso de equipamentos soldados em campo. Para que haja segurança no uso de forjados em ambientes ácidos dentro dos limites estabelecidos pela ISO-15156-3, algumas recomendações podem ser sugeridas:

Em relação ao desempenho do material:

1. Testes adicionais FFP (*Fit-For-Purpose*) para fazer um envelope de condições de utilização em meio ácido usando com o base normas como NACE TM-0177 - Testes realizados no material em uma determinada faixa de operação pode definir melhor uma janela de utilização deste tipo de equipamento. Os ensaios de BTD seriam testes suplementares;

2. Determinação de conversões mais precisas de valores de dureza - Conforme mencionado anteriormente, o valor de dureza de 29 HRC estabelecido para este material não possui uma correspondência à dureza medida em uma junta soldada. O estabelecimento de um critério de conversão de durezas para este meterial é crucial para que o valor de dureza possa ser atingido após os tratamentos térmicos;

Em relação aos aspectos construtivos:

3. Reavaliação da rota de fabricação de forjados - Uma das principais características de equipamentos forjados é a complexidade das formas com pouca ou nenhuma

necessidade de usinagem. Essa complexidade da rota de fabricação juntamente com o uso em juntas soldadas cria heterogeneidades suficientes para a redução da resistência a ambientes com gás sulfídricos. Outra medida seria a alteração de projetos de equipamentos para adquirirem uma microestrutura mais homogênea em sua espessura;

4. Uso em equipamentos sem soldas estruturais - Atualmente existem mandris de bolsa lateral fabricados a partir de uma única peça forjada, usinada em sua totalidade. Mesmo após um tratamento térmico de duplo revenido, é difícil alcançar as mesmas propriedades de metal base na ZTA um um processo de soldagem. Essa usinagem, no entanto, promove complexidades no processo de fabricação que torna o custo proibitivo diante do mesmo equipamento soldado. Com o aumento de uso e demanda este custo deve-se reduzir com o tempo;

5. Tratamento térmico de austenitização e tratamento térmico pós-soldagem no corpo inteiro - A austenitização a 980℃ foi um dos fatores apontados para a resistência final ao EAC ter sido prejudicada nos testes realizados. Entrentanto, realizar um processo destes e também os tratamentos em um equipamento que pode atingir 3 m de comprimento gera a necessidade de controle de aquecimento e resfriamento que somente grandes fabricantes possuem. Tratamentos nos elementos separados podem resultar em propriedades adequadas conforme demandadas pela ISO-15156-3, porém quando estes elementos são soldados um novo tratamento deve ser feito de forma integral. Tratamentos feitos através de aquecimentos e resfriamentos localizados podem ser feitos, mas há o risco grande de se obter propriedades heterogêneas nas diferentes regiões do equipamento;

   Em relação aos aspectos operacionais:

6. Posicionamento de mandris em profundidades maiores onde a temperatura seja maior e cargas compressivas sejam predominantes - Essa é uma característica intrínseca de projetos de poços de petróleo. Nem sempre será possível instalar o equipamento na melhor posição, pois existem outros equipamentos que competem por ela. Neste caso, deve-se sempre avaliar qual o impacto de uma possível falha do equipamento em relação à perda de produção associada a um posicionamento adequado.

De certo modo, ainda há uma vasta gama de estudos que podem ser realizados considerando forjados como elementos contrutivos de equipamentos de poços, uma vez que ainda não é possível que projetos sejam realizados sem a presença destes. Deve-se também atentar que a família de aços supermartensíticos está em constante evolução, e que novas composições químicas, microestruturais e de fabricação possam resultar em propriedades melhores de resistência à corrosão sem a necessidade de migração para metalurgias mais nobres e menos disponíveis no mercado de aços e ligas especiais.

Referências

ANP. **Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural no Pré-Sal**. [S.l.], 2020.

API. **Carbon Steel, Alloy Steel, Stainless Steel, and Nickel Base Alloy Castings for Use in the Petroleum and Natural Gas Industry**. [S.l.]: API, 2017.

ASAHI, H. et al. Development of sour resistant 13%Cr oil country tubular goods with improved CO_2-corrosion resistance. **AC**, 362 fev. 1997.

ASM. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Edição: Stephen D. Cramer e Bernard S. Covino. [S.l.]: ASM International, 1997. ISBN 978-1-62708-182-5. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.9781627081825.

ASTM. **Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking**. [S.l.: s.n.], 2021.

_____. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]**. [S.l.: s.n.], 2004.

BERKOWITZ, B.J. et al. Hydrogen dissociation poisons and hydrogen embrittlement. **Scripta Metallurgica**, v. 10, n. 10, p. 871–873, 1976. ISSN 0036-9748. DOI: https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90203-9.

BHAVSAR, Rashmi B; MONTANI, E. Application of Martenistic, Modified Martenistic and Duplex Stainless Steel Bar Stock for Completion Equipment. In: All Days. NACE-98096.

BIGNELL, L. G.E. Review of Oil-filed Corrosion Problems for 1929. **Transactions of the AIME**, v. 1, 86 1929.

BILMES, P D.; SOLARI, M.; LLORENTE, C L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v. 46, p. 285–296, jul. 2000.

CARROUGE, D.; BHADESHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels. In: p. 61–67.

CRAIG, Bruce D; SMITH, Liane. Corrosion Resistant Alloys (CRA) in the oil and gas industries - selection guidelines update. **Nickel Institute Technical Series**, 1995.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley e Sons, Inc., nov. 2008. v. 1, p. 147–148. ISBN 9780470386323. DOI: 10.1002/9780470386323.

DEAN, SW et al. Development of a Supermartensitic Stainless Steel Microalloyed with Niobium. **Journal of Astm International**, v. 3, jan. 2006. DOI: 10.1520/JAI14086.

DUVALL, M. et al. Fast screening of Sulfide Stress Corrosion resistance of Supermartensitic Stainless Steel thought alternative test methods. **AMPP Online Conference**, jan. 2020.

EVERSON, Hugh; JOHNSON, Arthur W. Alloyed 13% Chromium Steel UNS S41427 for Completion Equipment and Tubing - Corrosion Tests in Simulated Well Fluids and Comparative Corrosion Test Data on Other 13% Cr Steels. In.

EXPROSOFT. **WellMaster: downhole completion reliability database**. [S.l.: s.n.], nov. 1995.

GENTIL, V. **Corrosão**. [S.l.]: LTC, 2007. ISBN 9788521615569.

HAGER, Dorsey; MCPHERSON, G. W. Water Troubles in Mid-Continent Oil Fields, and their Remedies. **Transactions of the AIME**, v. 1, 61 1919.

HARA, Takuya; ASAHI, Hitoshi. Effect of δ-Ferrite on Sulfide Stress Cracking in a Low Carbon 13 mass % Chromium Steel. **ISIJ International**, v. 40, p. 1134–1141, jul. 2000.

INT. **Corrosão Sob Tensão pelo CO_2 e H_2S em mandris e em ambientes de fluidos de completação: Caracterização dos mandris**. [S.l.], 2020.

ISO. **Corrosion-resistant alloys seamless tubular products for use as casing, tubing, coupling stock and accessory material - Technical delivery conditions**. [S.l.]: International Organization for Standardization, 2020.

_____. **Materials for use in H_2S containing environments in oil and gas production**. [S.l.]: International Organization for Standardization, 2015.

JACKMAN, P.J.; EVERSON, H. Development of new martensitic stainless steel for OCTG: the challenges for the steelmaker and the tubemaker. In.

KANE, R D et al. Rapid screening of stainless steels for environmental cracking. **Materials Performance**, v. 36, n. 9, set. 1997.

[S.l.]. **Roles of H_2S in the Behavior of Engineering Alloys: A Review of Literature and Experience**. [S.l.: s.n.], mar. 1998. All Days. NACE-98274. eprint: https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-pdf/CORR98/All-CORR98/NACE-98274/1933231/nace-98274.pdf.

KIMURA, M. et al. Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe. **Corrosion**, v. 57, n. 05, mai. 2001. ISSN 0010-9312. eprint: https://onepetro.org/corrosion/article-pdf/2182949/nace-01050433.pdf.

KLENKE, Karola et al. Effect of Production Routes on SSC of 110 ksi 13Cr Super Martensitic Stainless Steel (SMSS). In: All Days. NACE-2018-10956.

LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. **Welding Metalurgy and Weldability of Stainless Steels**. Edição: Wiley. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2005.

MARRIOTT, Robert A. et al. Hydrogen sulfide formation in oil and gas. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 94, p. 406–413, 4 abr. 2016. ISSN 0008-4042. DOI: 10.1139/cjc-2015-0425.

MAURICE, Vincent; MARCUS, Philippe. Current developments of nanoscale insight into corrosion protection by passive oxide films. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, p. 156–167, 4 ago. 2018. ISSN 13590286. DOI: 10.1016/j.cossms.2018.05.004.

MILLET, Cècile et al. Development of High Strength Grade and Cost Effective Super Martensitic Stainless Steel Solution for High CO_2/H_2S Environment. In: All Days. NACE-2020-14715.

NACE. **Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments**. [S.l.]: National Association of Corrosion Engineers, 2016.

_____. **Survey of CRA Tubular Usage**. [S.l.]: NACE International, 1996.

NICE, Perry Ian; MARTIN, John W. Application Limits for Super Martensitic and Precipitation Hardened Stainless Steel Bar-Stock Materials. In: All Days. NACE-05091.

NICE, Perry Ian et al. Updated Application Limits for 13Cr Super Martensitic Steel Bar-stock Materials. In: All Days. NACE-7382.

OUDA, Kevin; DANNINGER, Herbert; GIERL-MAYER, Christian. Magnetic measurement of retained austenite in sintered steels – benefits and limitations. **Powder Metallurgy**, v. 61, p. 358–368, 5 out. 2018. ISSN 0032-5899. DOI: 10.1080/00325899.2018.1530850.

PALHANO, V. M. **Caracterização de amostras de mandris de aços inoxidáveis supermartensíticos forjados classes 95Ksi e 110Ksi: ensaio de tração, tenacidade e sensitização**. 2019. Tese de Bacharelado – Universidade Federal Fluminense.

PAUL, Varun G.; WRONKIEWICZ, David J.; MORMILE, Melanie R. Impact of elevated CO2 concentrations on carbonate mineral precipitation ability of sulfate-reducing bacteria and implications for CO2 sequestration. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 250–271, 2017. ISSN 0883-2927. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.010.

RADHAKRISHNAN, T.P.; SHREIR, L.L. Permeation of hydrogen through steel by electrochemical transfer—I. Influence of catalytic poisons. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1007–1021, 1966. ISSN 0013-4686. DOI: https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80039-7.

ROSENTHAL, D. **The Theory of Moving Sources of Heat and Its Application to Metal Treatments**. [S.l.]: ASME, 1946.

SCHVARTZMAN, Mônica et al. Pitting Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel in Chloride Solutions Containing Thiosulfate or H_2S. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, jun. 2018. DOI: 10.1007/s11665-018-3403-x.

SERVICES, Casner Engineering. The History of API OCTG Grades, 2005.

SHAW, S.F. Use of Gas Lifts in the Mid-Continent Field. **Transactions of the AIME**, G-26, p. 99–114, 01 dez. 1926. ISSN 0081-1696. DOI: 10.2118/926099-G.

SMITH, L. **A Working Party Report on Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production: General Requirements and Test Methods for H_2S Service**. 2. ed. [S.l.]: EFC 17, 2002. P. 30. DOI: https://doi.org/10.1201/781003311058.

SOUZA, Sérgio Augusto de. **Composição Química dos Aços**. 1. ed. [S.l.]: Blucher, 1989. v. 1, p. 38–40.

TAMAKI, K. A New 13Cr OCTG for High Temperature and High Chloride Environment. Corrosion/89, 1989.

TAVARES, S.S.M. et al. Failure of super 13Cr stainless steel due to excessive hardness in the welded joint. **Engineering Failure Analysis**, v. 91, p. 92–98, 2018. ISSN 1350-6307. DOI: https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.018.

TELES, Pedro C. Silva. **Materiais para Equipamentos de Processo**. Edição: Interciência. [S.l.: s.n.], 1976.

UEDA, M. et al. Corrosion Resistance of 13Cr-5Ni-2Mo Martensitic Stainless Steel in CO_2 Environment Containing a Small Amount of H_2S, 1992.