

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Influência das características microestruturais sobre a resistência a corrosão sob tensão
de aço HSS em ambiente aquoso contendo H₂S”

Autor: Rafael Utsch Braga

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Co-orientador: Dr. Cesar Afonso Weis Olea

Março/ 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Rafael Utsch Braga

Influência das características microestruturais sobre a resistência a corrosão sob tensão de aço HSS em ambiente aquoso contendo H₂S.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Co-orientador: Dr. Cesar Afonso Weis Olea

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Março/ 2014

AGRADECIMENTOS

A Vallourec Tubos do Brasil S.A. pela oportunidade, infraestrutura e disponibilização de tempo e recursos necessários para sua realização.

Aos orientadores Prof. Dr. Vicente Buono e Dr. Cesar Olea pelos ensinamentos, compreensão e paciência demonstrada durante toda a execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Dagoberto B. Santos e Dra. Patrícia Azevedo pela disponibilidade e atenção.

A Dayanna Duarte pela disponibilização das amostras e resultados e pela cumplicidade e compartilhamento.

Ao João Morais pela ajuda de fundamental importância. Este trabalho também é seu.

A equipe do departamento de corrosão do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Vallourec pela execução e dedicação nos ensaios de corrosão.

Ao Silvani Silva e Célio Pereira pela ajuda e qualidade dos serviços executados no Laboratório de Metalografia.

Ao Eduardo Lery, Marcos Cysne e Gustavo Pinheiro pelo apoio e oportunidade.

Ao Victor Lambertucci e Osvaldo Miranda pelo apoio na execução dos tratamentos térmicos.

A toda a equipe de operação da linha de tratamento térmico da PAA.

A Daniela Gomes pela pronta ajuda e dedicação nas medições de tamanho de grão.

Agradeço a Tati por todo o apoio e amor.

Aos meus pais Iracema e Ledomiro pelo carinho e suporte, mesmo a distância.

A minha irmã Claudinha e meu tio Ricardo Utsch pelo carinho e amizade incondicional.

SUMÁRIO

INDÍCE DE FIGURAS	v
INDÍCE DE TABELAS.....	x
LISTA DE NOTAÇÕES	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Corrosão sob tensão	4
3.2. Fragilização por hidrogênio	6
3.3. Influência do Boro.....	9
3.4. Influência do Titânio	12
3.5. Influência do Vanádio	15
3.6. Influência do Cr e Mo	18
3.7. Tamanho de grão austenítico	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. Materiais.....	22
4.2. Metodologia	22
Ensaio de tração	24
Ensaio de dureza	25
Ensaio de corrosão	26
Avaliação microestrutural.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

6.	CONCLUSÕES.....	71
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

INDÍCE DE FIGURAS

Figura 3.1.1: Esquema da combinação de eventos necessários para ocorrência de CST [4]	5
Figura 3.2.1: Representação esquemática da CST assistida por H ₂ S [6].....	8
Figura 3.3.1: Efeito do B na temperabilidade do aço [3].....	10
Figura 3.3.2: Densidade de corrente para aços carregados com H. Aço A e Aço B: aços sem Boro; Aço C e Aço D: aços ao Boro [10].....	11
Figura 3.3.3: Dessorção de H para aços carregados com H. Aço A e Aço B: aços sem B; Aço C e Aço D: aços ao B [10]	12
Figura 3.4.1: Precipitados do tipo TiN presentes em material submetido a teste de CST após teste em corpo de prova do tipo DCB. [13].....	13
Figura 3.4.2: KISSC versus relação Ti/N [13].....	13
Figura 3.4.3: KISSC versus densidade de TiN [13].....	14
Figura 3.4.4: 3DAP de aço contendo precipitados de TiC carregado com deutério (isótopo do hidrogênio) [14]	14
Figura 3.5.1: solubilidade de precipitados na austenita [15]	15
Figura 3.5.2: influência do teor de V x N no tamanho de grão ferrítico. [15].....	16
Figura 3.5.3: distribuição de precipitados finos de VC em matriz ferrítica. [15].....	16
Figura 3.5.4: dessorção de H em aço contendo V e aço livre de V [16]	17
Figura 3.5.5: Distribuição do H absorvido em aços sem precipitados de V (Steel A e Steel B) e aços contendo precipitados de V (Steel C e Steel D). [16]	18
Figura 3.6.1: Fragilização por hidrogênio de um aço baixa liga de Cr-Mo submetido a diferentes tratamentos térmicos [25].....	19

Figura 3.6.1: Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão. [26].....	20
Figura 3.6.2: Resultados do tempo de falha das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 em função do tamanho de grão austenítico [4].....	21
Figura 4.1: Diagrama esquemático da metodologia utilizada.....	24
Figura 4.2: Corpo de prova para ensaio de tração. [29].....	25
Figura 4.3: Seção do corpo de prova DCB (destacado em cinza) amostrada para ensaio de dureza	25
Figura 4.4: Desenho esquemático do ensaio de dureza, pontos escuros representam as indentações.....	26
Figura 4.5: Corpo de prova e cunha para teste NACE método D [30].....	27
Figura 4.6: Ilustração da curva <i>lift -off</i> , carga versus deslocamento no momento da retirada da cunha. Em destaque a determinação da força P que deve ser a carga correspondente à mudança abrupta da curva.	29
Figura 4.7: Ilustração do DCB com fratura exposta e avaliação conforme critério a). O valor de Y não deve ser menor que 2.5 mm.	30
Figura 4.8: Ilustração do DCB e avaliação conforme critério b). O valor de X não deve ser maior que 13.5 mm.	30
Figura 4.9: Ilustração de fissura contendo "pregos"	31
Figura 4.10: Ilustração da frente de fissura DCB contendo "dentes de tubarão".	31
Figura 4.11: Ilustração da trinca quando não segue a trajetória horizontal e parte para um dos braços do corpo DCB.	31
Figura 4.12: Ilustração da distância mínima que deve ser respeitada de acordo com o critério de validação f). O valor de Z não deve ser menor ou igual a 25 mm.....	32

Figura 4.13: Medida do comprimento da fissura (a').	32
Figura 4.14: Contagem de tamanho de grão através do auxílio de software analisador de imagens	33
Figura 4.15: Equipamento JEOL JEE-4X usado para recobrimento das amostras	35
Figura 4.16: Montagem das amostras para recobrimento. Seta vermelha indica o bastonete de carbono, setas amarelas indicam as amostras	35
Figura 4.17: Amostra recoberta de carbono e riscadas para extração das réplicas.	36
Figura 4.18: Béquer com água contendo réplicas (pontos escuros) em suspensão	36
Figura 4.19: Redes de cobre usadas para recolhimento das réplicas em suspensão	37
Figura 4.20: Uso de pinça com rede de cobre para recolhimento de réplicas em suspensão	37
Figura 4.21: Rede de cobre contendo réplica (indicada com seta) vista através de MEV	38
Figura 5.1: Grão austenítico da amostra A (aumento 500X)	42
Figura 5.2: Grão austenítico da amostra B (aumento 500X)	42
Figura 5.3: Grão austenítico da amostra C (aumento 500X)	43
Figura 5.4: Grão austenítico da amostra D (aumento 500X)	43
Figura 5.5: Grão austenítico da amostra E (aumento 500X)	44
Figura 5.6: Grão austenítico da amostra F (aumento 500X)	44
Figura 5.7: Grão austenítico da amostra G (aumento 500X)	45
Figura 5.8: Grão austenítico da amostra H (aumento 500X)	45
Figura 5.9: Grão austenítico da amostra I (aumento 500X)	46
Figura 5.10: Influência do teor de V no K_{ISSC}	48

Figura 5.11: Efeitos das variáveis (teores de Ti e V) na resposta (K_{ISSC}).....	49
Figura 5.12: Efeito dos ciclos térmicos no valor de K_{ISSC}	50
Figura 5.13: Efeito do LE no valor de K_{ISSC}	51
Figura 5.14: Efeito da dureza no valor de K_{ISSC}	51
Figura 5.15: Efeito do tamanho de grão austenítico médio no valor de K_{ISSC}	52
Figura 5.16: Aspecto geral dos precipitados do aço 1 após a) Rota 1: amostra A, b) Rota 2: amostra B e c) Rota 3: amostra C.....	55
Figura 5.17: Aspecto geral dos precipitados do aço 4 após a) Rota 1: amostra G, b) Rota 2: amostra H e c) Rota 3: amostra I.....	57
Figura 5.18: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra A.....	57
Figura 5.19: Precipitados de FeCrMo (setas brancas, EDS da esquerda) e TiNb (setas vermelhas, EDS da direita) encontrados na amostra B.....	58
Figura 5.20: Precipitado de FeCrMo encontrado na amostra C.....	59
Figura 5.21: Precipitados contendo Nb encontrados na amostra D.....	59
Figura 5.22: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra E.....	60
Figura 5.23: Precipitados de FeCrMo (micrografia e EDS em a) e de TiNb (micrografia e EDS em b) encontrados na amostra F.....	61
Figura 5.24: Precipitado de FeCrMo (micrografia e EDS em a) e de TiNb (micrografia e EDS em b) encontrados na amostra G.....	62
Figura 5.25: Precipitado de FeCrMo encontrado na amostra H.....	63
Figura 5.26: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra I.....	63
Figura 5.27: Diagrama de fase de aço contendo Ti e B contendo as curvas de precipitação de nitreto de B - BN (curva 2, em vermelho) e nitretos/carbonitretos de Ti - Ti(C)N (curva 5, em azul claro).....	64

Figura 5.28: Composição química do precipitado de Ti contendo Ti (curva 10, em rosa), N (curva 8, em roxo), Nb (curva 9, em laranja) e C (curva 3, em verde). O V (curva 11, em lilás) aparece dependendo da tempera de formação e o Cr aparece em teores muito baixos, sendo irrelevante.....	65
Figura 5.29: Quantidade de B solúvel na austenita para aço contendo Ti. a) – aço com menor teor de Ti e; b) – aço com maior teor de Ti	66
Figura 5.30: Composição química de precipitado de NbTiMo contendo Nb (curva 9, em laranja), C (curva 3, em verde), Ti (curva 10, em roxo) e Mo (curva 7, em amarelo). Cr (curva 4, em azul) e V (curva 11, em lilás) podem aparecer em menores quantidades dependendo da temperatura de formação do precipitado	67
Figura 5.31: Composição química de precipitado de $M_{23}C_6$ contendo Fe (curva 5, em azul claro), Cr (curva 4, em azul escuro), Mo (curva 7, em laranja), C (curva 3, em verde) e Mn (curva 6, em marrom). Traços de V (curva 11, em lilás) podem ser encontrados em teores muito baixos.....	68
Figura 5.32: Composição química de precipitado de M_7C_3 contendo Fe (curva 5, em azul claro), Cr (curva 4, em azul escuro), Mo (curva 7, em laranja), C (curva 3, em verde) e Mn (curva 6, em marrom). Traços de V (curva 11, em lilás) podem ser encontrados em teores muito baixos.....	69

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição química das corridas utilizadas (%peso).....	22
Tabela 4.2: Tratamento térmico realizado nos materiais em estudo.....	23
Tabela 4.3: Deslocamento de braço para tubos de aço API [30].....	28
Tabela 5.1: Resultados de ensaio de tração e dureza após tratamento térmico	39
Tabela 5.2: Resultados de ensaios de corrosão sobtensão NACE método D	40
Tabela 5.3: Resultados de medidas de tamanho de grão austenítico	41
Tabela 5.4: Dados utilizados para análise estatística da influência da composição química na resistência a corrosão sob tensão.....	47
Tabela 5.5: Correlação entre propriedades mecânicas e tamanho de grão com a resistência a corrosão	52

LISTA DE NOTAÇÕES

DOE – *Design of experiment* (Metodologia de experimentação DOE);

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

H₂S – Ácido sulfídrico;

CST – Corrosão sob tensão;

HSS – *High Strength Steels* (Aço de alta resistência);

FH – Fragilização por hidrogênio;

H_{ads} – Hidrogênio adsorvido;

H_c – Concentração de hidrogênio absorvido crítica

ANOVA – Análise de variância

RESUMO

Neste trabalho foi analisada a influência da microestrutura de diferentes composições químicas dos aços desenvolvidos para grau C110 API-5CT na resistência à corrosão sob tensão assistida por sulfetos (CST). Quatro aços ao boro com quantidades variáveis de V e Ti foram tratados termicamente para atingir as propriedades mecânicas do grau C110. A resistência à corrosão do material foi avaliada de acordo com a norma NACE-TM0177 Método D, utilizando corpos de prova do tipo DCB. A microestrutura dos aços foi caracterizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) através da análise de réplicas de carbono, por meio das quais foram determinados o tamanho e a distribuição dos precipitados, cuja composição química foi avaliada através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Foi observada uma influência do teor de V, sendo o acréscimo de V favorável ao aumento da resistência à corrosão. O aumento do tamanho médio de precipitados de CrMo através do coalescimento dos mesmos também mostrou-se eficaz para melhorar a resistência a corrosão sob tensão em meio contendo H₂S. As propriedades mecânicas e o tamanho de grão foram também avaliados, no entanto sem encontrar correlação com a resistência a corrosão.

ABSTRACT

In this work, the influence of the microstructure of different chemical compositions of grade C110 - API 5CT steel on sulfide stress corrosion(SSC) performance was analyzed in terms of type, size and distribution of precipitates. Four boron steels with different V and Ti contents were heat treated to achieve the mechanical properties of C110 grade. The corrosion resistance of the material was evaluated according to NACE TM0177 - Method D, using DCB test specimens. The microstructure of the steels was characterized by scanning electron microscopy (SEM) using carbon replicas to determine the size and distribution of precipitates, while their chemical composition was evaluated using energy dispersive spectroscopy (EDS). It was observed that the V content influenced SSC resistance The V additions were observed to improve SSC resistance. Furthermore, coarsening of CrMo precipitates is expected also to improve

the SSC resistance of the material. The mechanical properties and grain size ranges evaluated in this investigation did not show any significant impact on SSC performance.

1. INTRODUÇÃO

Materiais para aplicações em poços petrolíferos são expostos a ambiente aquoso contendo ácido sulfídrico (H_2S), um componente que aparece naturalmente no petróleo cru e gás natural.

A fragilização dos aços devido ao H_2S é um problema para a indústria de petróleo desde 1950. Com o aumento da demanda, cada vez mais poços contendo H_2S são explorados. Assim, várias pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de desenvolver materiais de maior resistência a este tipo de ambiente.

No entanto, os mecanismos de fragilização em aços carbono microligados devido à presença de hidrogênio atômico em ambientes contendo H_2S ainda não é um fenômeno completamente compreendido. Analisando amostras rompidas em teste de corrosão sob tensão (CST), observa-se que a falha nestes materiais ocorre preferencialmente através da nucleação de trincas em pontos de corrosão localizada (pites), devido ao aprisionamento de átomos de hidrogênio e propagação de forma frágil ao longo da microestrutura.

Sabe-se, também, que dentre as diversas características microestruturais, o tamanho, distribuição e tipo de carbonetos presentes interferem na quantidade de sítios de aprisionamento de átomos de hidrogênio e, conseqüentemente, na resistência à nucleação e propagação de trincas frágeis quando o aço é tensionado em ambiente aquoso contendo H_2S . Assim, carbonetos mais grosseiros tendem a nuclear-se nos contornos de grão, podendo formar um aglomerado de precipitados, gerando acúmulo de tensões residuais, tornando os contornos de grão mais susceptíveis à propagação de trincas de forma frágil, sendo, assim, regiões potenciais para a ocorrência de falha (fratura).

No entanto, pouco se sabe sobre quais características microestruturais destes precipitados (tamanho, quantidade, morfologia, tipo, distribuição) são as mais críticas para a resistência do material à corrosão sob tensão.

Assim, este trabalho visa estudar a influência das características microestruturais, com foco na precipitação de carbonetos, sobre os mecanismos de aprisionamento de

hidrogênio que levam a nucleação e propagação de trincas de forma frágil em aço submetido à tensão em ambiente aquoso contendo H_2S .

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de características microestruturais, principalmente a presença de precipitados, em aço carbono de alta resistência temperado e revenido para o grau C110 da Vallourec Tubos do Brasil, e sua relação com a resistência à corrosão sob tensão em ambiente aquoso contendo H₂S.

O aço em estudo é classificado pela norma API SPECIFICATION 5CT, “Specification for casing and tubing”.

Os objetivos específicos são:

- Determinar quais são os precipitados benéficos à corrosão sob tensão e quais são prejudiciais.
- Associar mecanismos de fragilização por hidrogênio à presença de precipitados, a interação dos mesmos com a matriz e deslocamentos.
- Determinar rota de tratamento térmico otimizada para obtenção de microestrutura resistente à CST em meio aquoso contendo H₂S.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão sob tensão

O processo de corrosão sob tensão é um processo especial de corrosão, onde além da presença de um meio corrosivo existe a presença de solicitações mecânicas. Com a associação do meio corrosivo e solicitações mecânicas, o material pode sofrer um processo corrosivo acelerado, mesmo sem perda de massa acentuada (uma característica nos processos de corrosão sem a presença de solicitações mecânicas), podendo ocorrer fraturas até mesmo abaixo do limite de resistência dos materiais. [1,2]

Existem basicamente duas classes de corrosão associadas a uma solicitação mecânica. A primeira delas ocorre quando a solicitação mecânica é de natureza dinâmica como, por exemplo, o caso da corrosão sob fadiga, onde existe a resistência à fadiga do material, isto é, a resistência do material a não sofrer falha quando submetido a carregamentos alternados é reduzido pela presença do meio corrosivo. A segunda classe é quando a solicitação mecânica é associada a solicitações estáticas como, por exemplo, a fratura de um material submetido a uma tensão de tração constante em um meio corrosivo. [2]

É importante deixar claro que as cargas e o ambiente, associados aos processos de CST não seriam capazes de conduzir à fratura de um componente se atuasse de forma isolada, somente a combinação dos dois elementos (solicitação + ambiente corrosivo) é capaz de levar à falha do componente/equipamento. [2]

Outro importante conceito é o da susceptibilidade do material a sofrer corrosão sob tensão em um determinado meio corrosivo, isto é, um determinado material pode sofrer processo de CST em um meio contendo H_2S , mas não sofrer o mesmo processo em um meio contendo cloretos. Meios característicos são frequentemente associados a sistemas de ligas específicos. Exemplos são os aços inoxidáveis duplex que possuem baixa resistência a CST em soluções aquosas de cloretos a quente, enquanto o alumínio e aços carbono não apresentam processo de CST nesse meio. Portanto, nem todos os meios causam fragilização em qualquer tipo de liga. [3]

Com as definições apresentadas acima, pode-se concluir que existem basicamente três requisitos para que ocorra um processo de CST: (1) a presença de solicitação mecânica;

(2) a exposição com um meio corrosivo; (3) a susceptibilidade do material à ação deste meio corrosivo, além do tempo para que o processo se desenvolva. A Figura 3.1 esquematiza estes requisitos. Vale a pena reforçar que é necessário que estas 3 condições sejam atendidas de forma simultânea, não bastando que uma ou duas estejam presentes. [3]

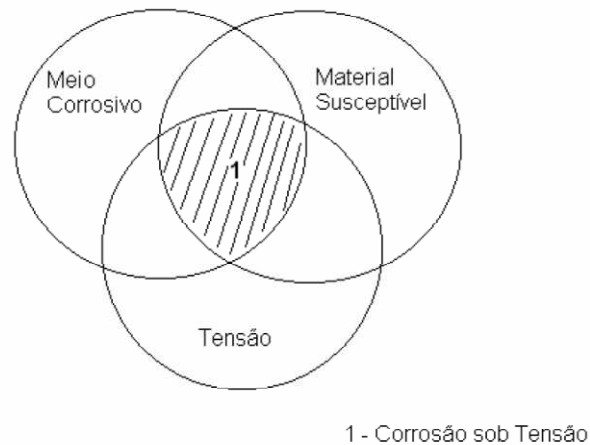


Figura 3.1.1: Esquema da combinação de eventos necessários para ocorrência de CST [4].

Normalmente o processo de CST, está associado a tensões de tração estáticas. Porém em alguns casos, pequenas variações ao longo do tempo são aceitas, como por exemplo, um pequeno aumento semanal na carga de um componente, que tendem a acelerar o processo de CST. Apesar de normalmente este processo de CST estar associado a tensões de tração, existem alguns trabalhos que demonstraram a existência de CST sob tensões de compressão, como nos sistemas latão/solução de amônia e aço doce/solução de nitrato. [2]

O processo de CST normalmente é dividido em duas etapas. O processo de nucleação e crescimento estável da trinca e a etapa de crescimento instável da mesma, levando à fratura do material. Na etapa de nucleação e crescimento estável da trinca, o processo de corrosão possui influência significativa e controla o processo. Já para o crescimento

instável, a tensão domina esta etapa e determina o tamanho crítico de trinca para que ocorra o crescimento instável da mesma. [3]

No caso do processo de prospecção de petróleo, o mecanismo mais importante é o da fragilização pelo hidrogênio pela presença de H₂S nos poços de exploração.

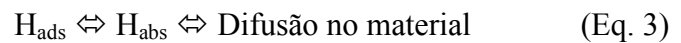
3.2. Fragilização por hidrogênio

O termo fragilização pelo hidrogênio (FH) é normalmente associado aos efeitos maléficos aos metais pela introdução do hidrogênio, sendo o principal deles a queda da ductilidade dos metais. Essa queda da ductilidade pode em muitos casos originar impactos desastrosos como o rompimento de uma coluna de perfuração de petróleo, gerando prejuízos e impactos ambientais incalculáveis [5,6].

A FH depende basicamente de três fatores: (1) a origem do hidrogênio. O hidrogênio pode ter sua origem classificada em duas formas. A primeira delas é a contaminação do metal durante seu processo de fabricação, como por exemplo, a elevada umidade do revestimento refratário das panelas da aciaria. A segunda forma de contaminação dos metais é durante a aplicação dos mesmos, como a presença de H₂S nos poços durante o processo de prospecção de petróleo; (2) o processo de transporte envolvido na movimentação do hidrogênio de sua origem até a região onde irá ocorrer a fragilização; (3) o mecanismo de fragilização. [5]

O hidrogênio, por ser um átomo que possui um volume atômico muito pequeno, penetra nos metais, sendo capaz de difundir rapidamente na estrutura cristalina dos mesmos, mesmo em temperaturas relativamente baixas. Deste modo, qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície do metal, como as reações acima, poderá ocasionar absorção dos átomos pelo metal. Uma observação importante é que a fração de hidrogênio absorvido pelo metal é determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio como sulfeto e cianeto, impedindo que os átomos de hidrogênio se combinem na forma de moléculas e escapem sob a forma de bolhas de gás. [5]

Uma descrição simplificada do mecanismo de introdução de hidrogênio atômico em um material pode ser apresentada considerando os seguintes passos. Hidrogênio atômico é produzido pela redução do próton e quimicamente adsorvido na superfície (H_{ads}) (Eq. 1). Este H_{ads} pode ser consumido tanto por combinação com outro H (Eq. 2) ou por absorção pela estrutura do material (Eq. 3). No entanto, o verdadeiro mecanismo inclui uma combinação de reações químicas e eletroquímicas que ocorrem simultaneamente, sendo que a reação anódica de corrosão do aço ocorre em sua superfície [6].



A presença de tensões trativas (aplicada e/ou residual) é reconhecida como um outro fator necessário para fissuração devido a fragilização por hidrogênio [6]. O efeito de tensões sobre a solubilidade do hidrogênio foi abordado pela primeira vez por Beck et al. [7] em ferro puro e em aço AISI 4340, no qual diferentes relações foram propostas para expressar o efeito de tensões de tração sobre a solubilidade.

Como representado esquematicamente pela Figura 3.2.1, a trinca se propaga quando uma concentração crítica de hidrogênio atômico (H_c) é atingida em determinado ponto do material. Este limiar depende não só das características do material e da temperatura, mas também da tensão aplicada e da própria concentração de hidrogênio, que também afeta a tenacidade à fratura do material [6].

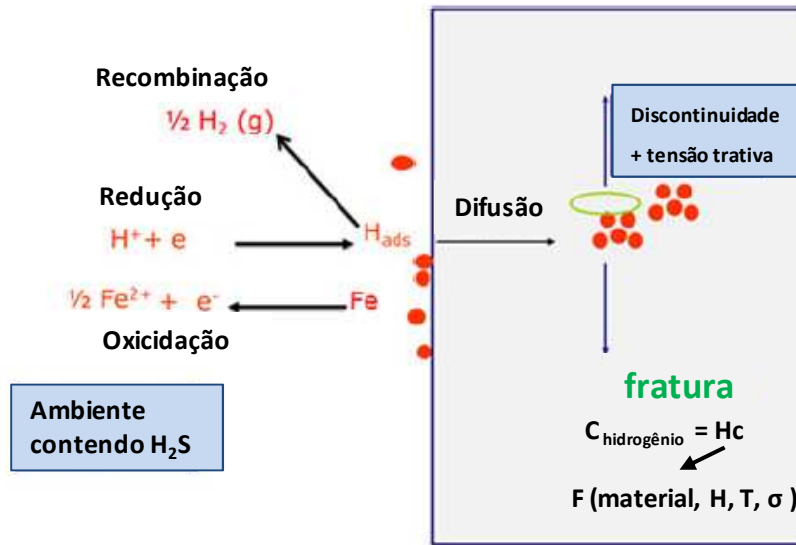


Figura 3.2.1: Representação esquemática da CST assistida por H_2S [6].

Em aplicações de petróleo e gás, a presença de H_2S tem o efeito deletério de promover a absorção de hidrogênio. Embora muitas explicações têm sido propostas para explicar esses efeitos, o mecanismo detalhado da ação do H_2S ainda não é totalmente compreendido [6].

A região na qual o hidrogênio absorvido provoca a fratura pode ser uma interface entre fases, entre precipitado e matriz, contornos de grão ou deslocações [8]. Beachem [9] sugeriu que a presença de H nas deslocações promove deformação plástica localizada suficiente para resultar em um crescimento de trinca subcrítico que em escala macroscópica apresentaria um comportamento frágil [8,9].

Para exemplificar o efeito do hidrogênio na tenacidade a fratura do material, podemos observar que o fator intensificador de tensão de Modo I (K_I) relativo à fratura subcrítica devido à fragilização por hidrogênio é baixo, da ordem de 5 a 25% do K_{IC} , conforme indicado pela área sombreada na Figura 3.2.2. [8].

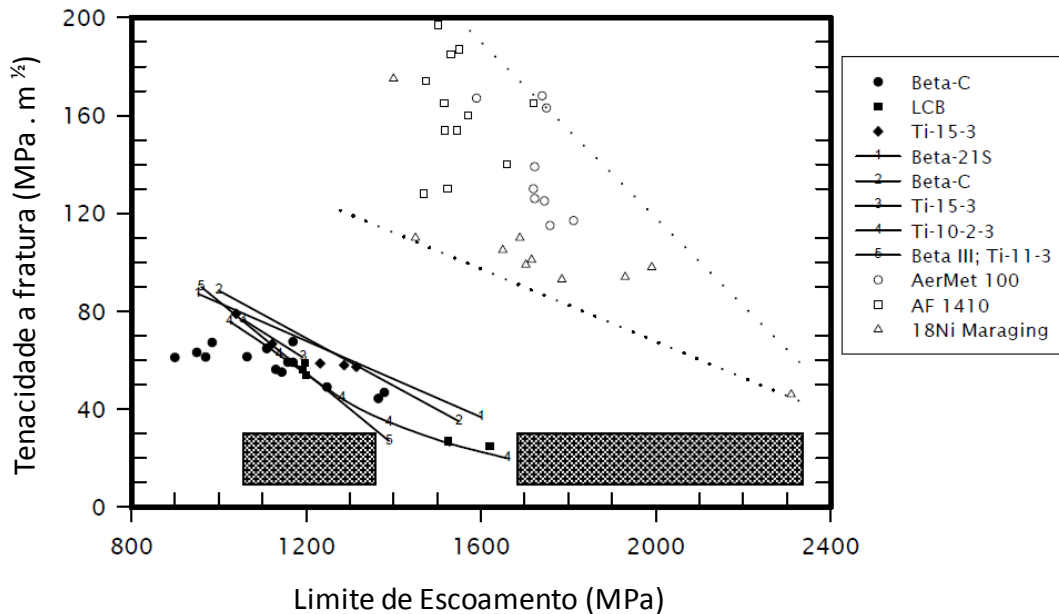


Figura 3.2.2: A dependência da tenacidade à fratura com o limite de escoamento para materiais de alta resistência (ligas de Ti β endurecidas por precipitação de fase α e aços ligados temperados e revenidos de alta resistência). As áreas sombreadas representam o decréscimo na tenacidade a fratura após carregamento com hidrogênio [8].

3.3. Influência do Boro

O boro é adicionado a aços carbono ou de baixa liga para aumento de sua temperabilidade. A adição de boro numa quantidade de até 0,01% em aços austeníticos, melhora também a sua resistência a alta temperatura. Os aços ao boro são usados como aços de construção de alta qualidade, tratáveis termicamente, aços para cementação e aços para trabalho a frio, tais como os aços de parafusos. [3]

O efeito do boro na base do aço é o aumento da capacidade de endurecimento, o que é evidente já a concentração muito pequena, da ordem de 0,0010% de boro. Mesmo na pequena quantidade da ordem até 100 ppm, o boro proporciona o mesmo efeito de aumento de temperabilidade como outros elementos mais caros que têm de ser adicionados em quantidades muito maiores. Por exemplo, a adição de 30 ppm de B substitui cerca de 1% de Ni, 0,5% de C, 0,2% Mn, 0,12% V, 0,3% ou 0,4% Mo Cr. [3]

A Figura 3.3.1 mostra curvas de temperabilidade do boro em aço baixa liga (13MnCrB5) em comparação ao aço sem boro (16MnCr5).

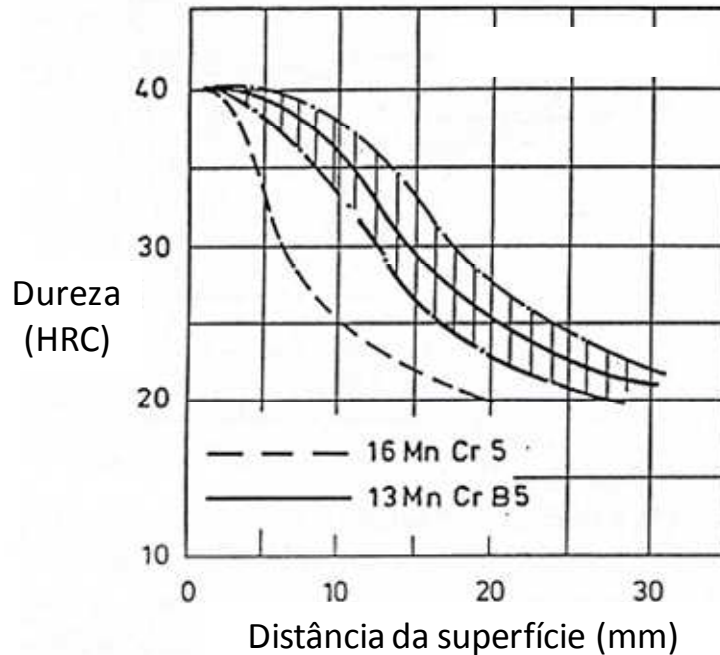


Figura 3.3.1: Efeito do B na temperabilidade do aço [3].

Geralmente, o pico temperabilidade é atingido quando a quantidade de boro-situa-se entre 3 e 15 ppm. Em uma quantidade excessiva (> 30 ppm), os constituintes de boro segregam-se nos contornos de grão da austenita, que não só reduz a temperabilidade, mas também pode diminuir a tenacidade. O efeito do boro na temperabilidade depende também da quantidade de carbono no aço. O efeito do boro aumenta em proporção inversa a porcentagem de carbono presente. [3]

O boro deve estar em estado atômico para aumento de temperabilidade, o que significa que deve ser tomado cuidado durante a produção do aço para manter a eficácia de sua adição. O boro pode tornar-se ineficaz, se o seu estado é alterado por tratamento térmico incorreto. Por exemplo, altas temperaturas de austenitização devem ser evitadas, assim como faixas de temperatura nas quais ocorre a precipitação de precipitados de boro. [3]

A densidade de corrente do Aço B é ligeiramente menor do que o aço A, enquanto os aços ao boro, aço C e aço D, têm densidades de corrente muito maiores. Nos ciclos voltamogramicos (CV), uma menor densidade de corrente catódica indica uma menor taxa de desorção de átomos de hidrogênio a partir da superfície do aço, ao passo que uma maior densidade de corrente indica uma maior taxa de desorção. Assim, tal como relatado em estudos anteriores, pode-se dizer que a adição de boro é eficaz na prevenção da absorção de hidrogênio sobre a superfície do aço. [10]

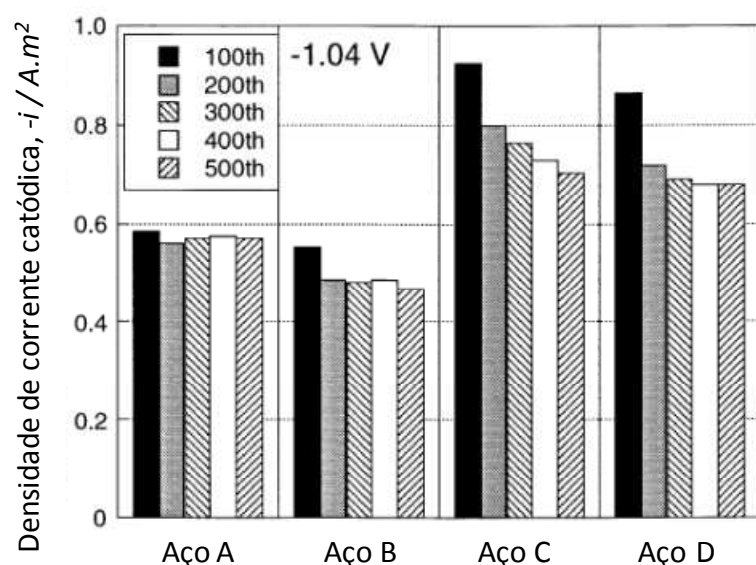


Figura 3.3.2: Densidade de corrente para aços carregados com H. Aço A e Aço B: aços sem Boro; Aço C e Aço D: aços ao Boro [10].

A Figura 3.3.3 mostra que os picos de desorção de H para amostras de aço com e sem B se sobrepõem, evidenciando a falta de influência do B na desorção de H e no aprisionamento do mesmo. [10]

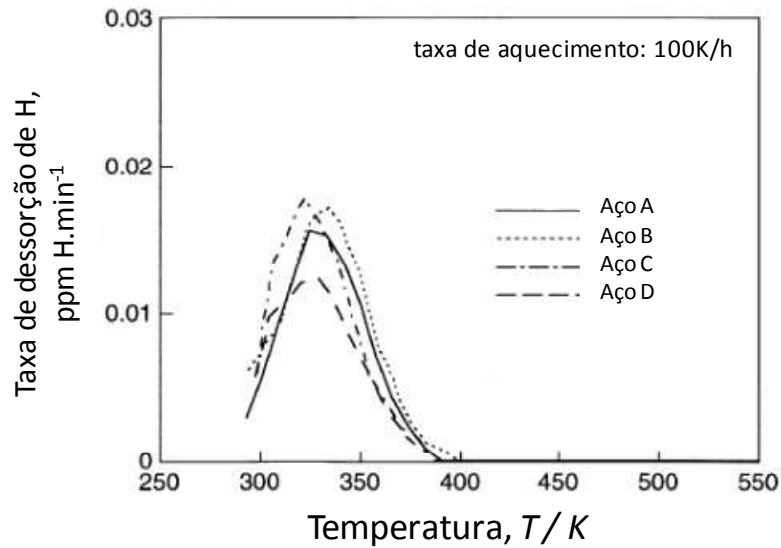


Figura 3.3.3: Dessorção de H para aços carregados com H. Aço A e Aço B: aços sem B; Aço C e Aço D: aços ao B [10].

3.4. Influência do Titânio

Conforme descrito no item anterior, para que o boro tenha efeito de aumento de temperabilidade, ele deve estar em solução. Uma vez que o boro tem bastante afinidade com o N, Ti pode ser adicionado para fixar o N, formando nitreto a alta temperatura e permitindo que o boro permaneça livre em solução. [11,12]

No entanto, precipitados grosseiros de TiN podem ser prejudiciais a resistência a CST. A Figura 3.4.1 mostra um material submetido a ensaio de corrosão sob tensão em corpo de prova do tipo DCB (Double Cantilever Beam). Após análise em microscopia eletrônica de varredura, observa-se a presença de trincas junto dos precipitados de TiN na região tensionada. [13]

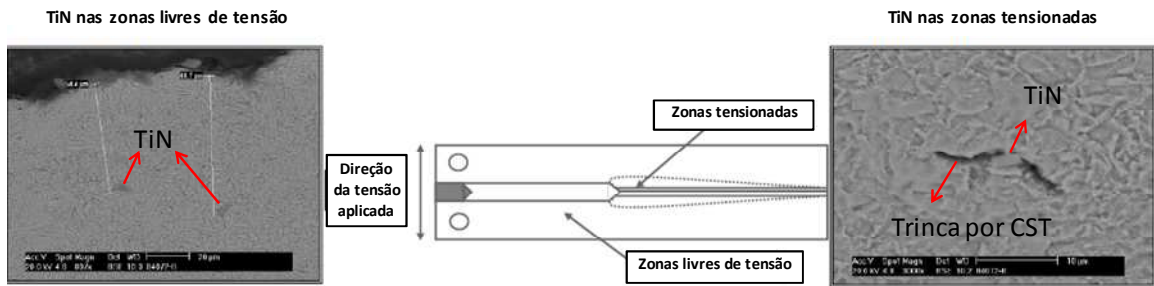


Figura 3.4.1: Precipitados do tipo TiN presentes em material submetido ao teste de CST após teste em corpo de prova do tipo DCB [13].

As Figuras 3.4.2 e 3.4.3 mostram a relação do fator de intensificação de tensões crítico de modo 1 sob CST (K_{1SSC}) em relação a densidade de TiN e a relação de Ti/N. Quanto maior a relação Ti/N e a densidade de TiN, menor o K_{1SSC} e portanto, menor a resistência a CST do material. [13]

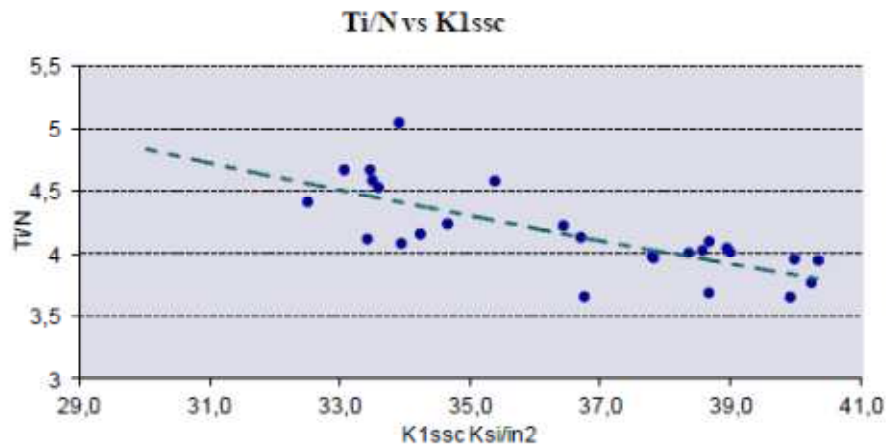


Figura 3.4.2: K_{1SSC} versus relação Ti/N [13].

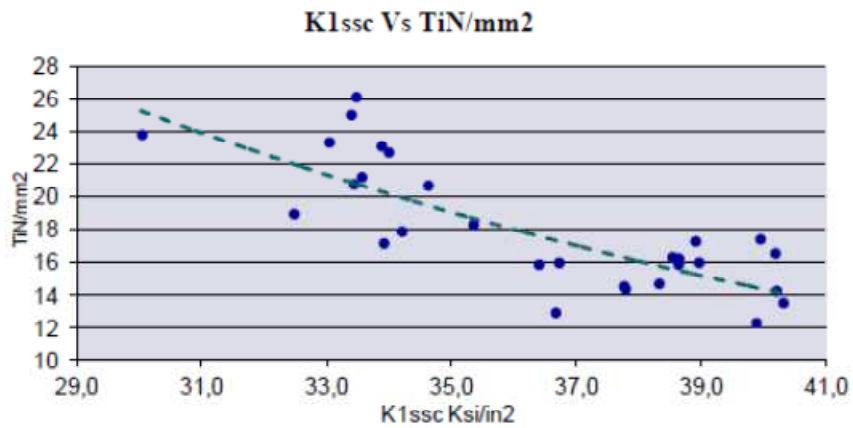


Figura 3.4.3: K_{1SSC} versus densidade de TiN [13].

Tarui et al. [14] indica através do uso de sonda atômica tri dimensional (3DAP) que o hidrogênio (identificado através do seu isótopo deutério) tende a difundir e se aprisionar na interface coerente de precipitados finos do tipo TiC (Figura 3.4.4). Assim, quanto maior a quantidade desses precipitados, maior a quantidade de hidrogênio aprisionado.

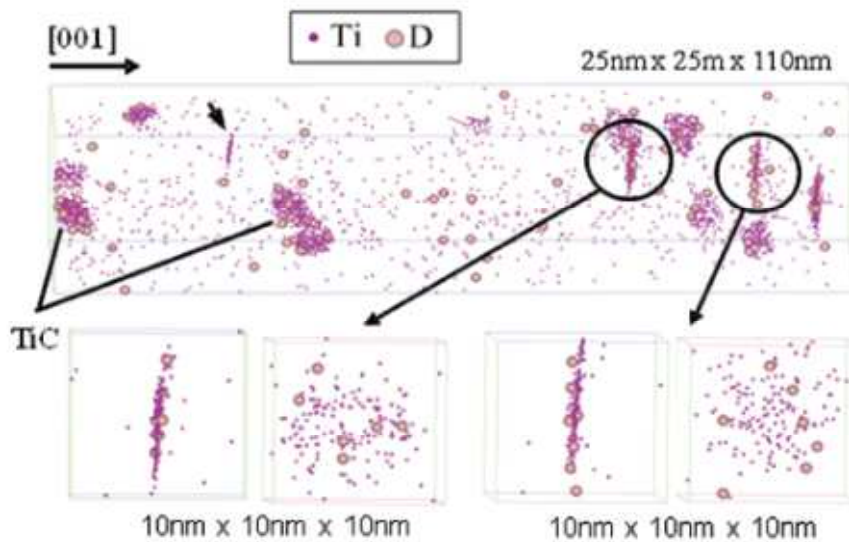


Figura 3.4.4: 3DAP de aço contendo precipitados de TiC carregado com deutério (isótopo do hidrogênio) [14].

3.5. Influência do Vanádio

Adicionado aos aços, o V combina-se com N e C, afetando a propriedade mecânica do aço. Devido a alta solubilidade de precipitados de V na austenita (Figura 3.5.1), a maior fração de precipitação de nitretos e carbonetos de V ocorrem durante a transformação da austenita em ferrita ou após, sobre matriz ferrítica. [15]

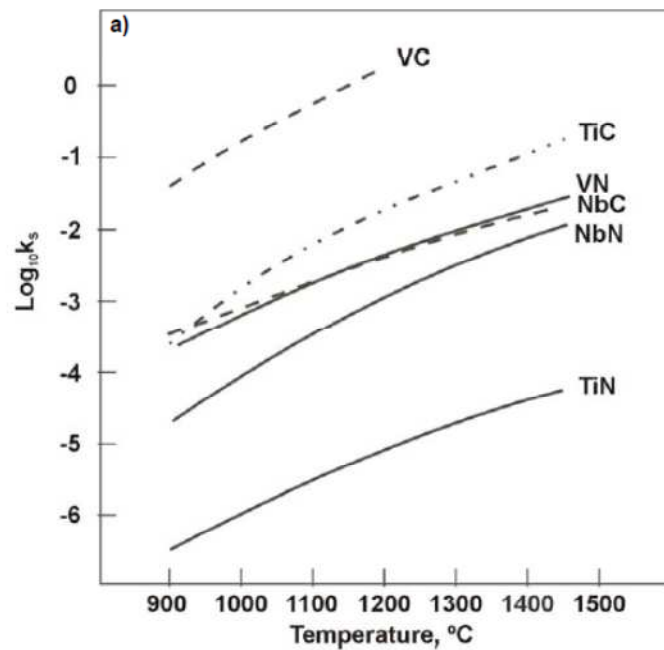


Figura 3.5.1: Solubilidade de precipitados na austenita [15].

Aços contendo V obtêm suas propriedades através de uma combinação de granulometria fina, obtida através do ancoramento dos contornos de grão pela presença de precipitados de VN (Figura 3.5.2) e endurecimento por precipitação na ferrita (Figura 3.5.3). [15]

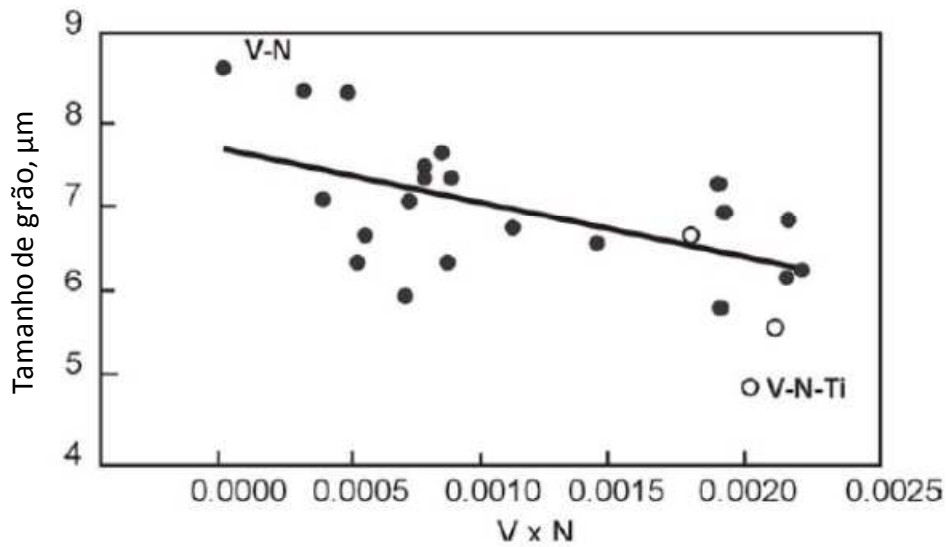


Figura 3.5.2: Influência do teor de V x N no tamanho de grão ferrítico [15].

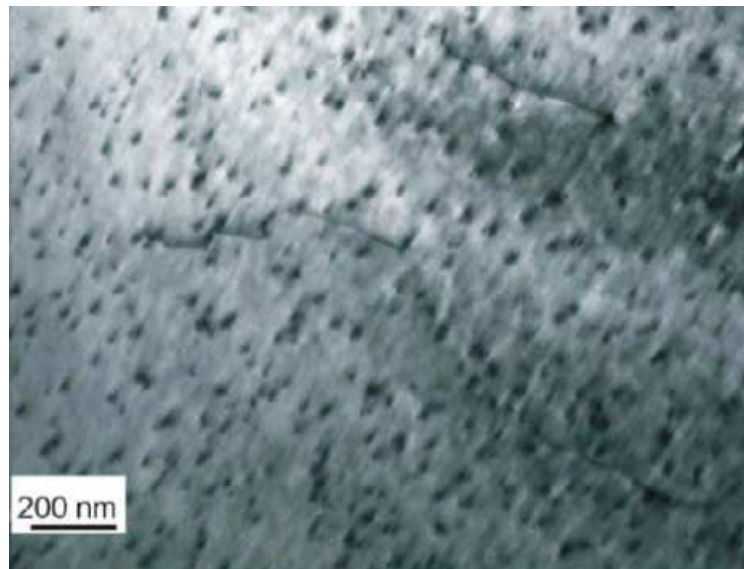


Figura 3.5.3: Distribuição de precipitados finos de VC em matriz ferrítica [15].

Quando submetido a carregamento com H, a presença de precipitados de V aumenta a quantidade de H aprisionado pelo aço, já que as interfaces entre os precipitados e a matriz são locais propícios para aprisionar o H dissorvido. A Figura 3.5.4 nos mostra picos de dessorção de H em aços com e sem V após carregamento de 3 horas por H via

solução de NH_4SCN 20%. O aço sem V apresenta um pico de dessorção a aproximadamente 100°C , enquanto a dessorção de H para aço contendo V necessita de mais energia devido ao aprisionamento e ocorre em maior parte a aproximadamente 150°C , contando ainda com a presença de um pico secundário a partir de 450°C . [16]

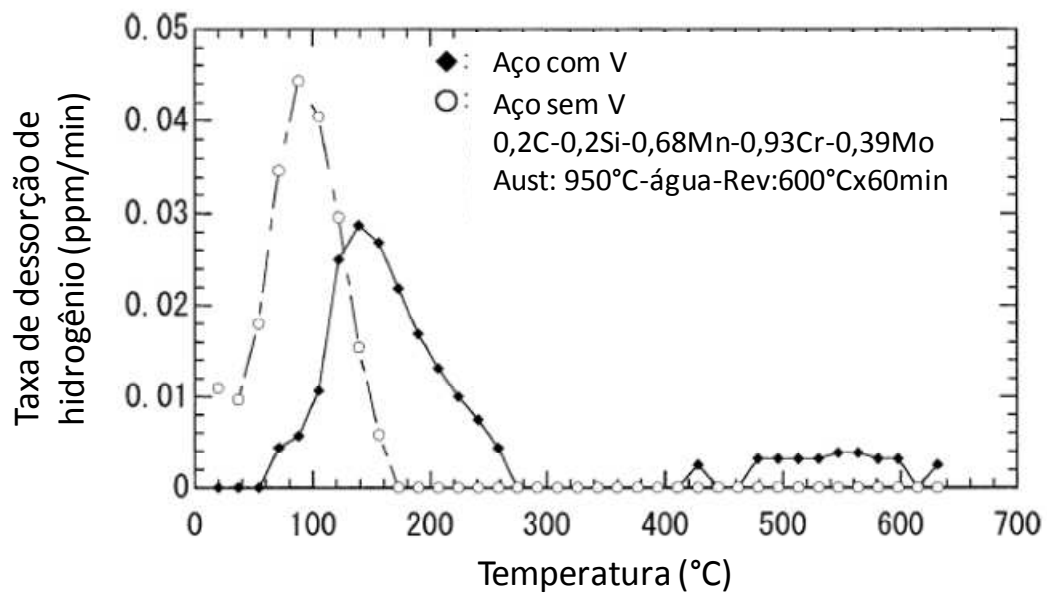


Figura 3.5.4: Dessorção de H em aço com e sem V [16].

A Figura 3.5.5 representa as quantidades de H absorvidos para diferentes condições de aço contendo V, sendo os aços A e B livres de precipitados e os aços C e D contendo precipitados. [16]

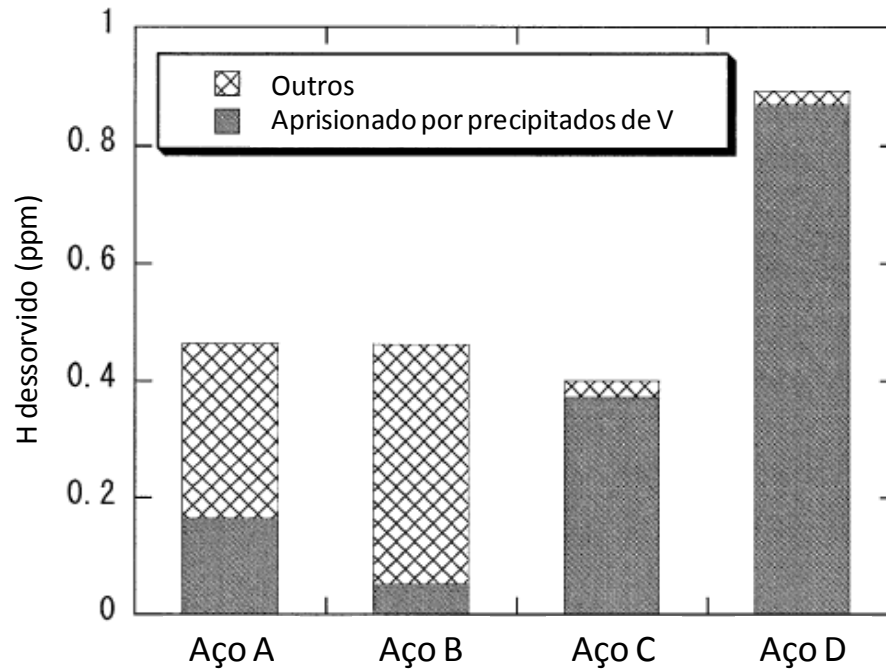


Figura 3.5.5: Distribuição do H absorvido em aços sem precipitados de V (Aço A e Aço B) e aços contendo precipitados de V (Aço C e Aço D) [16].

De acordo com diversos autores [18-21], a presença desses precipitados de V aumenta a quantidade de hidrogênio que pode ser absorvida pelo aço sem causar sua fragilização (maior H_c).

3.6. Influência do Cr e Mo

Grande parte dos aços utilizados na indústria de óleo e gás é composta de aço de médio carbono com adição de Cr-Mo [1,22-24].

Gojic et al. [25] indica que a influência da microestrutura se manifesta principalmente devido a absorção e aprisionamento de hidrogênio na interface entre precipitado e matriz, sendo os finos carbonetos do tipo Cr_3C_2 e αMo_2C responsáveis por aumentar a resistência a corrosão do material.

Tal efeito se deve ao fato da presença desses finos carbonetos provocarem um aumento considerável do tempo para o hidrogênio se acumular até atingir a quantidade crítica para provocar a fragilização do material [25].

A Figura 3.6.1 mostra o fator de fragilização de um aço baixa liga Cr-Mo submetido a tratamento térmico (de forma a precipitar finos carbonetos de Cr e Mo) e não submetido a tratamento térmico (sem a presença desses carbonetos) após carregamento de hidrogênio em diversos níveis. Dessa forma, o aço sem tratamento apresenta alto fator de fragilização (cerca de 90%) mesmo com baixo carregamento de hidrogênio ($1,6 \text{ mA/cm}^2$), enquanto que os aços tratados termicamente só apresentam esse nível de fragilização após carregamento de hidrogênio quase 10 vezes maior (12 mA/cm^2). [25]

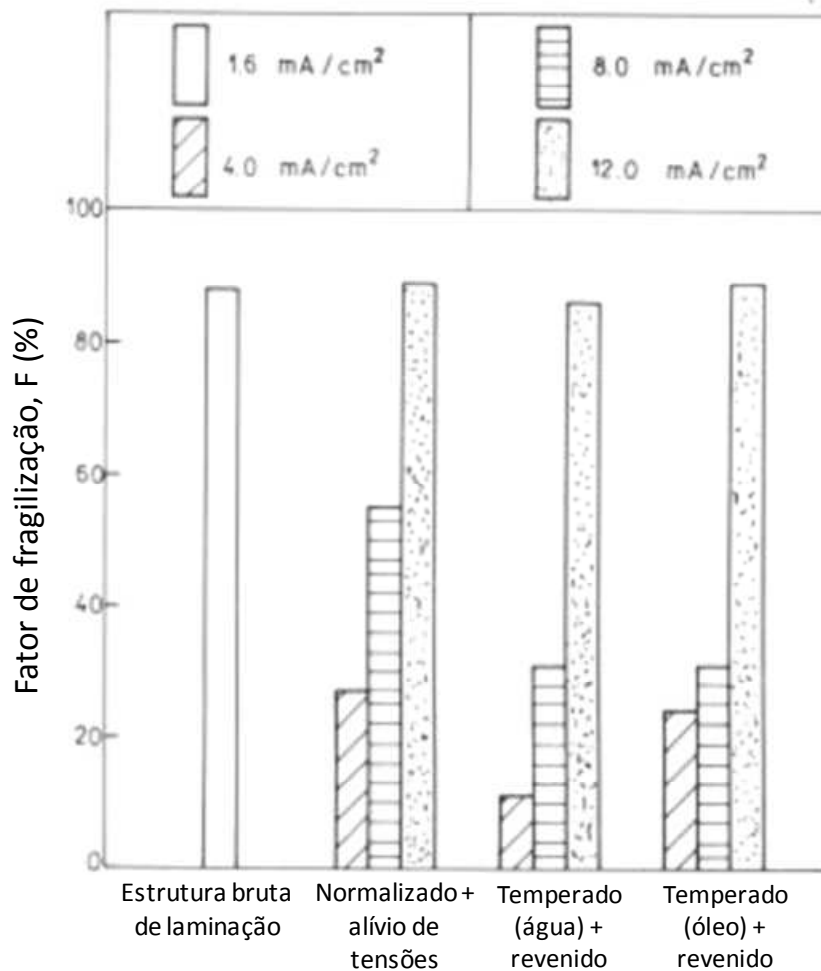


Figura 3.6.1: Fragilização por hidrogênio de um aço baixa liga de Cr-Mo submetido a diferentes tratamentos térmicos [25].

3.7. Tamanho de grão austenítico

Motoda et al. [26] estudaram seu efeito em amostras com tamanhos de grãos austeníticos iguais a N° 1,3-3.2-7,5-12,0 ASTM. Ficou claro em seus resultados que para pequenas cargas aplicadas, o tamanho de grão austenítico não possuía uma influência clara na resistência à corrosão sob tensão ($\sigma \leq 450\text{MPa}$). Já para níveis maiores de tensão, sua influência passava a ser cada vez mais importante. Os resultados encontrados por esses autores se encontram na Figura 3.6.1.

Pode-se observar na Figura 3.6.1 que para tensões aplicadas abaixo de 450 MPa, o tamanho de grão não apresenta uma influência clara na resistência à corrosão sob tensão, mas, para tensões superiores, quanto maior o tamanho de grão austenítico (menor o número ASTM), menor a resistência à corrosão sobre tensão (menor o tempo de falha).

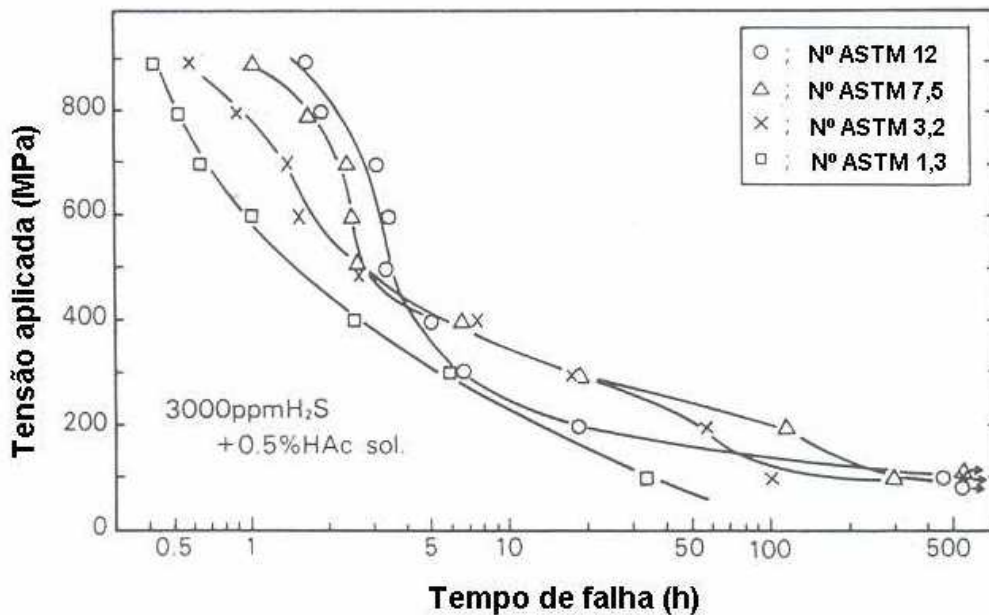


Figura 3.7.1: Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão [26].

Nakamura et al. [27] também estudaram a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços temperados e revenidos. Nakamura variou o tamanho de grão austenítico prévio entre 45 e 450 μm .

Seus resultados também mostraram que, à medida se aumenta o tamanho de grão austenítico, reduzimos a resistência à corrosão sob tensão dos aços.

Finalmente, Carvalho et al. [4] mostra a relação entre o tamanho de grão austenítico e a resistência a corrosão sob tensão de um aço de grau API C110 através do tempo de falha em ensaio NACE TM0177 Método A (Figura 3.6.2) na qual conclui-se que a diminuição do tamanho médio de grão implica no aumento da resistência a corrosão sob tensão.

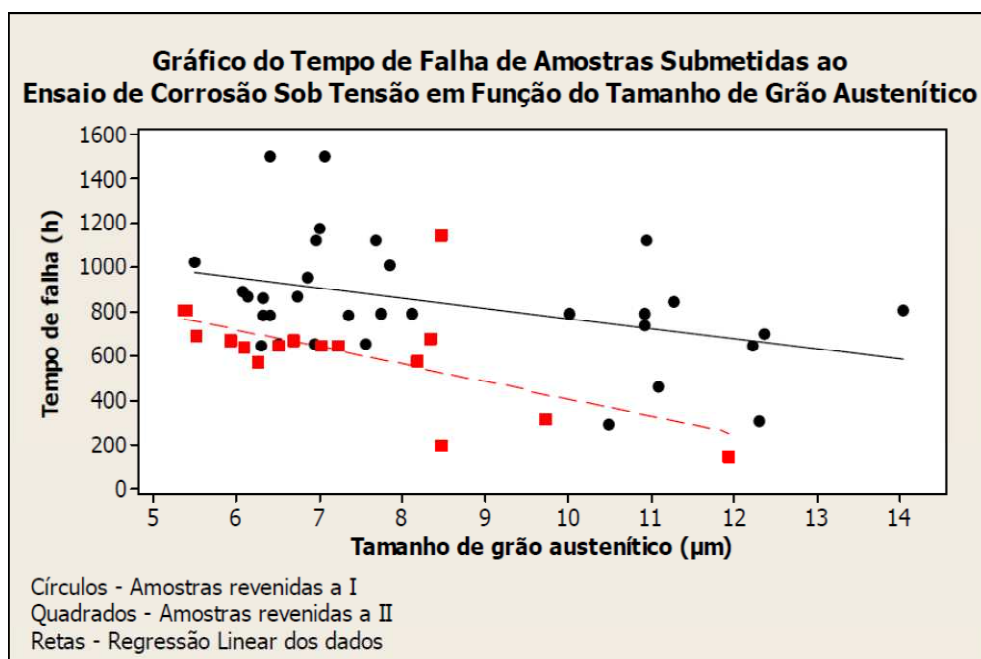


Figura 3.7.2: Resultados do tempo de falha das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 em função do tamanho de grão austenítico [4].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O material de análise do estudo trata-se de aço baixo carbono, ao boro, de baixa liga de Cr, Mo, Nb, V e Ti, do tipo HSS, temperado e revenido para atender ao grau C110 descrito na norma API 5CT. [28] Para estudo de efeitos de composição química, mais precisamente dos teores de V e Ti, foram fundidas corridas com variações desses teores, conforme descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química das corridas utilizadas (%peso)

Material	%C	%Mn	%Cr	%Mo	%V	%B	%Ti
Aço 1	<0,35	<1,2	0,4 a 1,5	0,25 a 1,00	>0,02	0,0010	>0,03
Aço 2	<0,35	<1,2	0,4 a 1,5	0,25 a 1,00	<0,01	0,0010	<0,02
Aço 3	<0,35	<1,2	0,4 a 1,5	0,25 a 1,00	<0,01	0,0010	>0,03
Aço 4	<0,35	<1,2	0,4 a 1,5	0,25 a 1,00	>0,02	0,0010	<0,02

4.2. Metodologia

Os lingotes foram laminados e em seguida tratados termicamente para obtenção de propriedades de grau C110, conforme Tabela 4.2. A partir do tratamento térmico, cada condição de tratamento e composição química recebeu uma denominação de A até I (presente na Tabela 4.2), considerada doravante neste trabalho. As rotas de tratamento térmico descritas na Tabela 4.2 foram realizadas conforme descrição abaixo:

- Rota 1: Austenitização (aproximadamente 900°C); têmpera em água e revenimento;
- Rota 2: Austenitização (aproximadamente 900°C); têmpera em água e revenimento com cerca do dobro do tempo de encharque da Rota 1;

- Rota 3: Austenitização (aproximadamente 900°C); têmpera em água e revenimento com tempo equivalente a soma dos tempos de revenimento das rotas 1 e 2.
-

Tabela 4.2: Tratamento térmico realizado nos materiais em estudo

Amostra	Aço	Rota
A	Aço 1	1
B	Aço 4	2
C	Aço 1	3
D	Aço 4	2
E	Aço 2	2
F	Aço 2	2
G	Aço 3	1
H	Aço 4	2
I	Aço 1	3

Após o tratamento térmico, foram retiradas amostras para ensaios de tração, dureza, corrosão sob tensão (ensaio NACE método D usando corpo de prova do tipo *DCB* – *Double Cantilever Beam*) e análise microestrutural de cada material.

A metodologia desse estudo foi realizada conforme o diagrama esquemático da Figura 4.1.

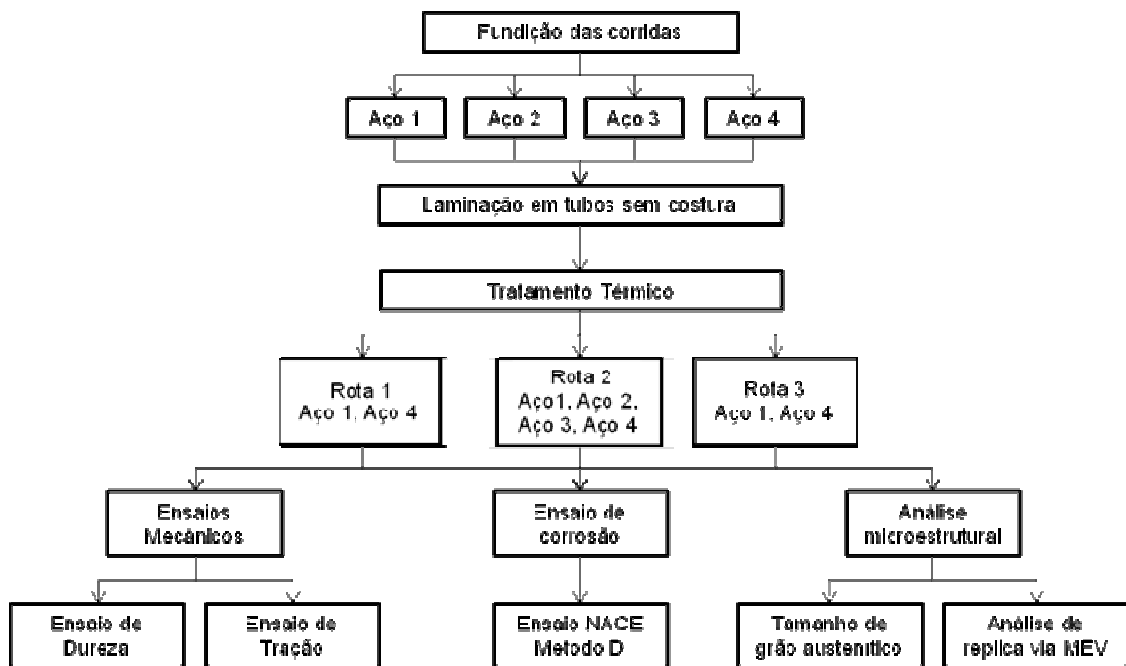
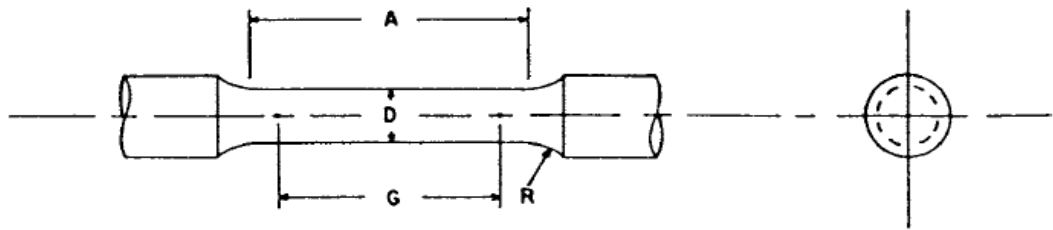


Figura 4.1: Diagrama esquemático da metodologia utilizada.

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com as especificações da Norma ASTM E370-11. Foram utilizados corpos de prova do tipo cilíndricos com 130mm de comprimento total, seção reduzida de 60mm de comprimento, área útil de 50mm e 12,5mm de diâmetro (Figura 4.2). Os ensaios foram realizados em um equipamento para tração universal com capacidade de 600kN. Os corpos de prova foram usinados na direção longitudinal do tubo amostrado. Foram realizados um ensaio para cada amostra de tubo.



	polegadas	mm
G - Comprimento Útil	$2,00 \pm 0,005$	$50,0 \pm 0,10$
D - Diâmetro	$0,500 \pm 0,010$	$12,5 \pm 0,25$
R - Raio de curvatura	3/8	10
A - Comprimento da seção reduzida	2 1/4	60

Figura 4.2: Corpo de prova para ensaio de tração [29].

Ensaio de dureza

Ensaios de dureza em escala Vickers (HV10) foram realizados no corpo de prova DCB após corte transversal depois de findado o ensaio de corrosão, conforme Figura 4.3. As medições de dureza foram realizadas em 9 pontos no sentido transversal (ver Figura 4.4) utilizando uma carga de 10 kg, conforme norma ASTM E18.

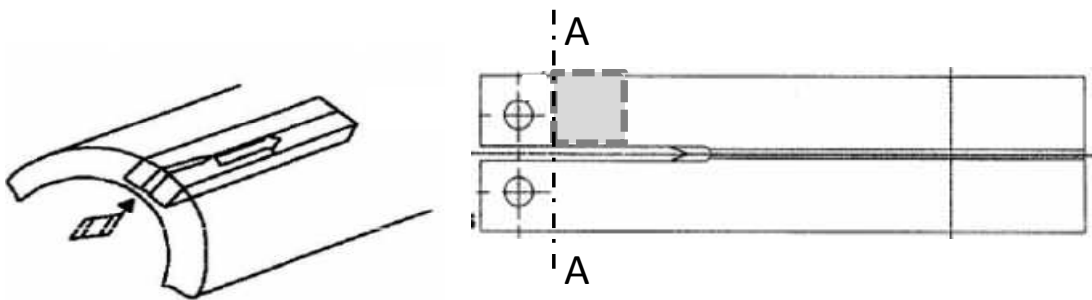


Figura 4.3: Sentido de retirada do corpo de prova DCB ao longo do tubo e seção do corpo de prova DCB (destacado em cinza) amostrada para ensaio de dureza.

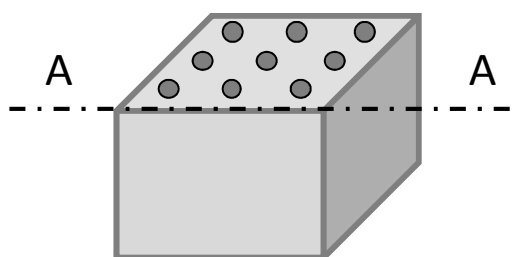


Figura 4.4: Desenho esquemático do ensaio de dureza, pontos escuros representam as indentações.

Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em corpos de prova do tipo DCB, cujas dimensões estão descritas na Figura 4.5. O ensaio foi realizado conforme norma NACE TM0177-2005 METHOD D [30].

O teste DCB é o método D da norma NACE TM0177-2005 e é baseado no desenvolvimento de uma teoria da mecânica da fratura. Ele tem como objetivo avaliar a resistência do material à propagação de fissuras em ambiente corrosivo (com a presença de H_2S). Neste teste, a iniciação não é levada em consideração uma vez que a geometria peculiar do corpo de prova serve como iniciação. Através deste teste identifica-se o menor fator de intensidade de tensão para a propagação de uma trinca ($K_{I,SSC}$). Este fator é usado quanto à seleção do material e desenvolvimento do projeto como critério de confiabilidade e segurança quanto à aplicação da liga. O fator serve também como critério quantitativo de comparação entre materiais.

Existem critérios de aceitação para o material, conforme API 5CT [28], que são baseados na suposição de um máximo tamanho geométrico do defeito e calculados segundo os mecanismos de fratura.

O procedimento detalhado do teste pode ser encontrado na norma NACE TM 0177-2005 [30]. Segue um resumo do teste.

Primeiramente, o corpo de prova padrão DCB deve ser usinado de acordo com a **Erro! Fonte de referência não encontrada**.4.5.

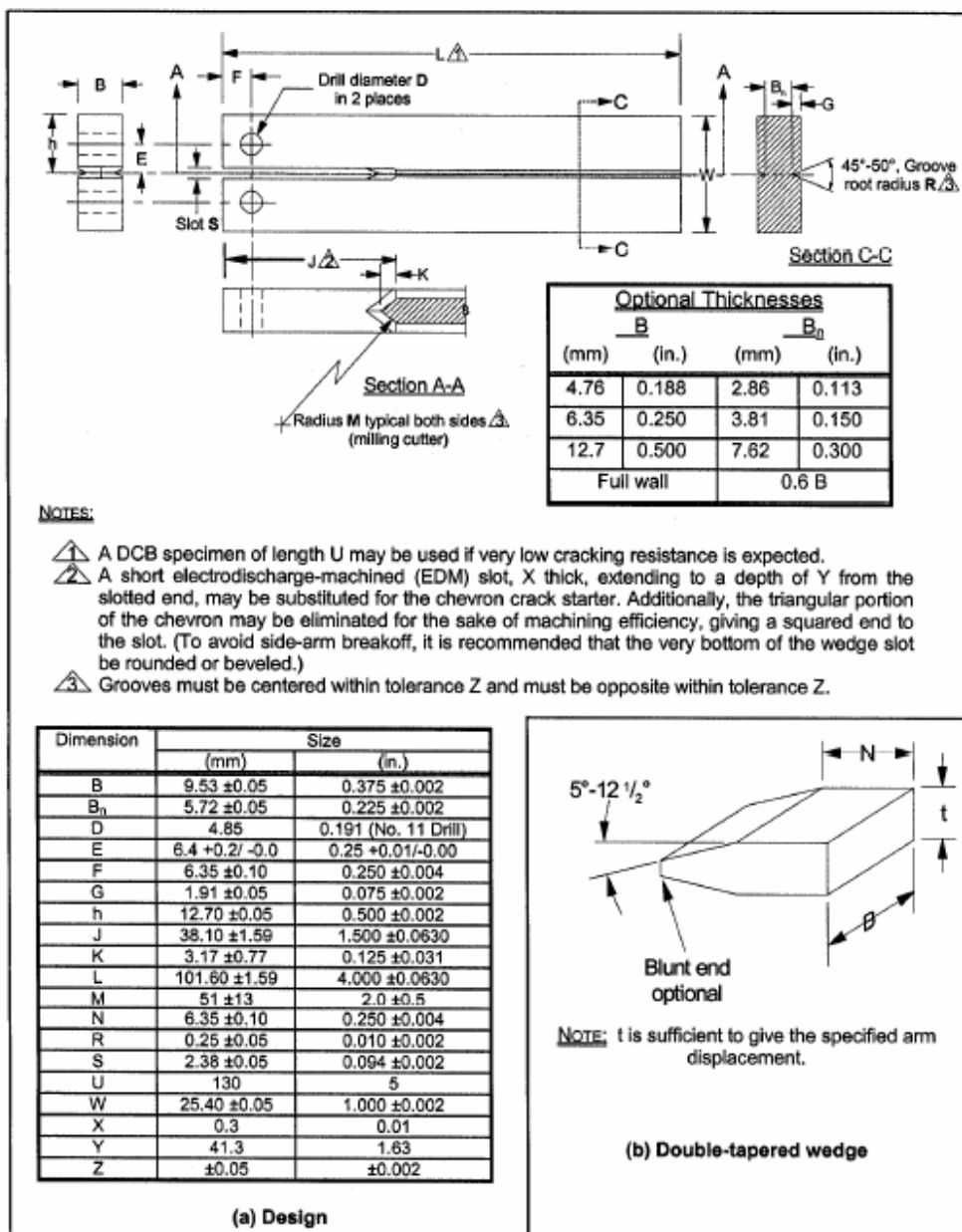


Figura 4.5: Corpo de prova e cunha para teste NACE método D [30].

Uma cunha deve ser usada para tensionar os braços do corpo de prova (Figura 4.5). A cunha normalmente é do mesmo material do corpo de prova a testar. Como a cunha é usinada com uma espessura maior do que o tamanho do espaço entre os braços, onde ela

deve ser colocada, ocorre um deslocamento dos braços (δ). Este deslocamento deve ser levado em consideração no momento da usinagem da cunha de forma a respeitar os valores sugeridos pela norma (Tabela 4.3) [30].

Tabela 4.3: Deslocamento de braço para tubos de aço API [30]

Grau	Limite de escoamento		Deslocamento de braço aceitável	
	(Mpa)	(ksi)	(mm)	(10 ⁻³ pol.)
L-80	552 a 655	80 a 95	0,71 a 0,97	28 a 38
C-90	621 a 724	90 a 105	0,64 a 0,89	25 a 35
C-95, T-95	655 a 758	95 a 110	0,58 a 0,84	23 a 33
C-110	758 a 828	110 a 120	0,38 a 0,64	15 a 25
P-110	758 a 965	110 a 140	0,25 a 0,64	10 a 25
Q-125	862 a 1030	125 a 150	0,25 a 0,51	10 a 20

As dimensões do corpo de prova são verificadas e estes valores devem ser registrados, pois serão computados no cálculo do K_{ISSC} . Ainda antes do teste, os corpos de prova são desengraxados.

Durante o teste os corpos de prova ficam imersos durante 14 dias com um fluxo contínuo e controlado de gás H_2S e à temperatura controlada em $24^\circ C \pm 1,7$ em solução preparada de acordo com a norma NACE TM0177 [30]. Existem quatro tipos de soluções, sendo a utilizada neste trabalho a solução A, que são 50 g/l de ácido acético e 5 g/l de cloreto de sódio dissolvidos em água destilada [30]. Após esses 14 dias, os corpos de prova são retirados da solução e limpos. A norma API [API C5T] recomenda a permanência desses durante uma noite dentro de um dissecador para evolução de trincas “a seco”. As respectivas cunhas devem ser retiradas com a ajuda da máquina de

tração e neste momento deve ser obtida a curva *lift-off* de carga x deslocamento (Figura 4.6).

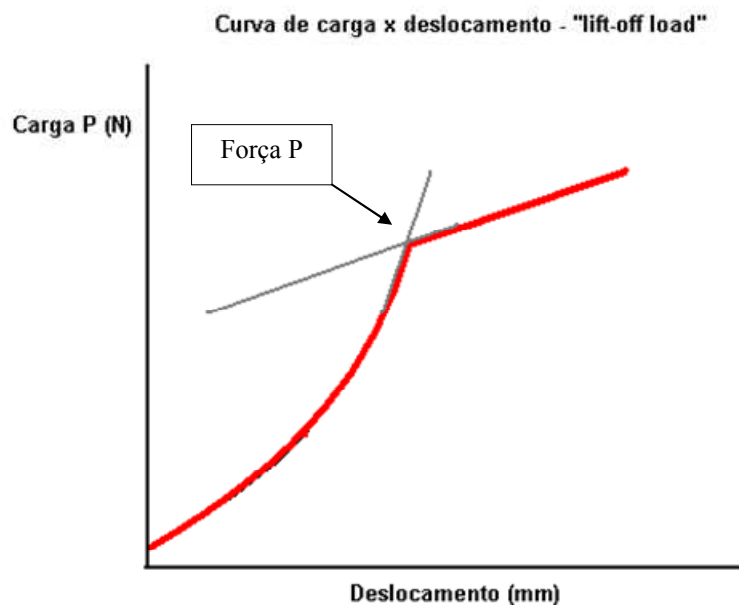


Figura 4.6: Ilustração da curva *lift-off*, carga versus deslocamento no momento da retirada da cunha. Em destaque a determinação da força P que deve ser a carga correspondente à mudança abrupta da curva.

A força P, importante para o posterior cálculo do K_{1SSC} , é identificada como uma mudança abrupta na curva *lift-off*.

Depois de retiradas as cunhas, os corpos devem ser abertos para a exposição da superfície da trinca. Um modo de fazer isso é imergindo o DCB em nitrogênio líquido e forçar os braços do DCB (com um martelo e uma grande cunha) de modo a abri-los.

Antes de determinar o K_{1SSC} , as superfícies dos DCB's devem ser examinadas conforme os critérios de invalidação existentes na norma NACE TM0177 [30], descritos também a seguir:

- a) A trinca SSC deve evoluir pelo menos 2,5 mm de comprimento a partir da base do entalhe (Figura 4.7).



Figura 4.7: Ilustração do DCB com fratura exposta e avaliação conforme critério a). O valor de Y não deve ser menor que 2.5 mm.

b) Para trincas não planares, a projeção da parte convexa não deve ultrapassar a porção “V” da ranhura lateral (Figura 4.8).

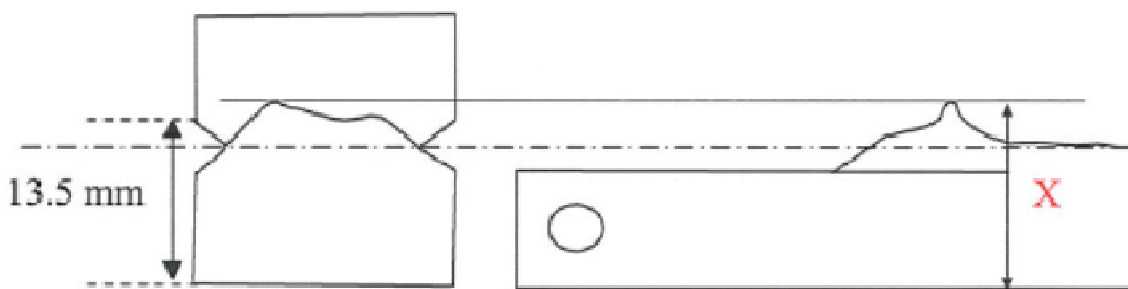


Figura 4.8: Ilustração do DCB e avaliação conforme critério b). O valor de X não deve ser maior que 13.5 mm.

c) A frente de fissura não deve ter “pregos” (Figura 4.9). Isto ocorre quando há trincas e fissuras internas, que não fazem parte da fissura SSC.

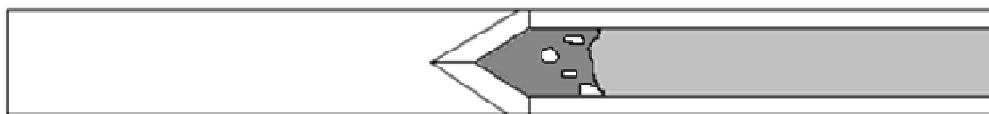


Figura 4.9: Ilustração de fissura contendo "pregos".

- d) Na fissura SSC, não deve haver distúrbios mais marcantes tais como trincas laterais, escuras e triangulares (“dentes de tubarão”).

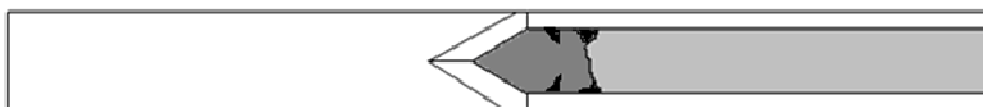


Figura 4.10: Ilustração da frente de fissura DCB contendo "dentes de tubarão".

- e) A trinca SSC não deve se ramificar para nenhum dos braços (Figura 4.11).

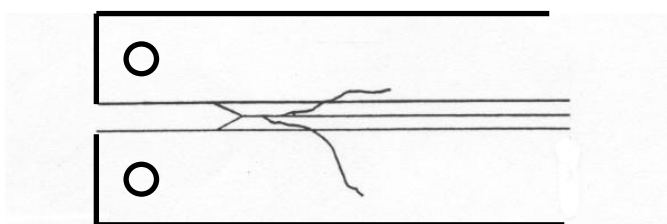


Figura 4.11: Ilustração da trinca quando não segue a trajetória horizontal e parte para um dos braços do corpo DCB.

- f) O fim da trinca deve ser pelo menos 25 mm distante do final do corpo de prova, conforme Figura 4.12.

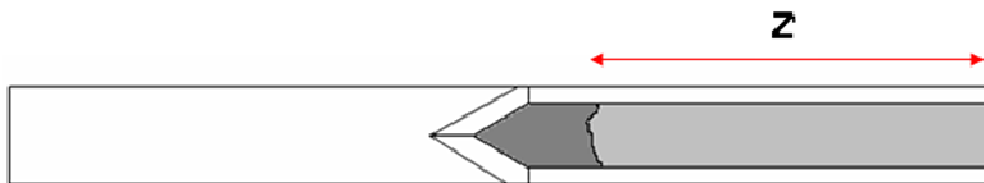


Figura 4.12: Ilustração da distância mínima que deve ser respeitada de acordo com o critério de validação f). O valor de Z não deve ser menor ou igual a 25 mm.

Se o corpo de prova for validado em todos os critérios estabelecidos acima, pode-se calcular o valor da constante K_{ISSC} . Esta constante é função do tamanho da trinca (a), da carga de *lift-off* (P) e das dimensões da amostra B, B_n e h (Figura 4.5). Para calcular o valor de a deve-se medir a distância a' (Figura 4.13) e subtrair o valor $F= 6.35$ mm (Figura 4.5).

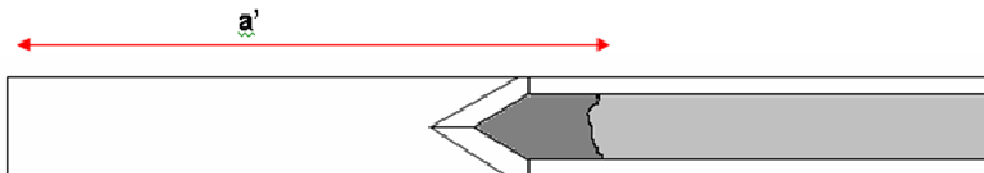


Figura 4.13: Medida do comprimento da fissura (a').

O valor de K_{ISSC} é calculado através da Equação 4. [5]:

$$K_{ISSC} = \frac{P \cdot a \left[2\sqrt{3} + 2.38 \left(\frac{h}{a} \right) \right] \cdot \left(\frac{B}{B_n} \right)^{\frac{1}{\sqrt{3}}}}{B \cdot h^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

P = a força final para retirada da cunha (Figura 4.6)

a = o tamanho da trinca SSC (Figura 4.13)

h = metade da altura total do corpo de prova DCB (Figura 4.5);

B = espessura do corpo de prova DCB (Figura 4.5);

B_n = espessura do corpo de prova DCB ao nível da ranhura lateral (Figura 4.5);

Avaliação microestrutural

A contagem do tamanho de grão austenítico foi realizada em amostra cortada de forma semelhante ao ensaio de dureza (ver Figura 4.3). A análise foi feita em três regiões em aumento de 500X na seção transversal (ver direção da seta da Figura 4.3), conforme norma ASTM E112, auxiliada por um software analisador de imagens AnalySIS Pro®, conforme Figura 4.14.

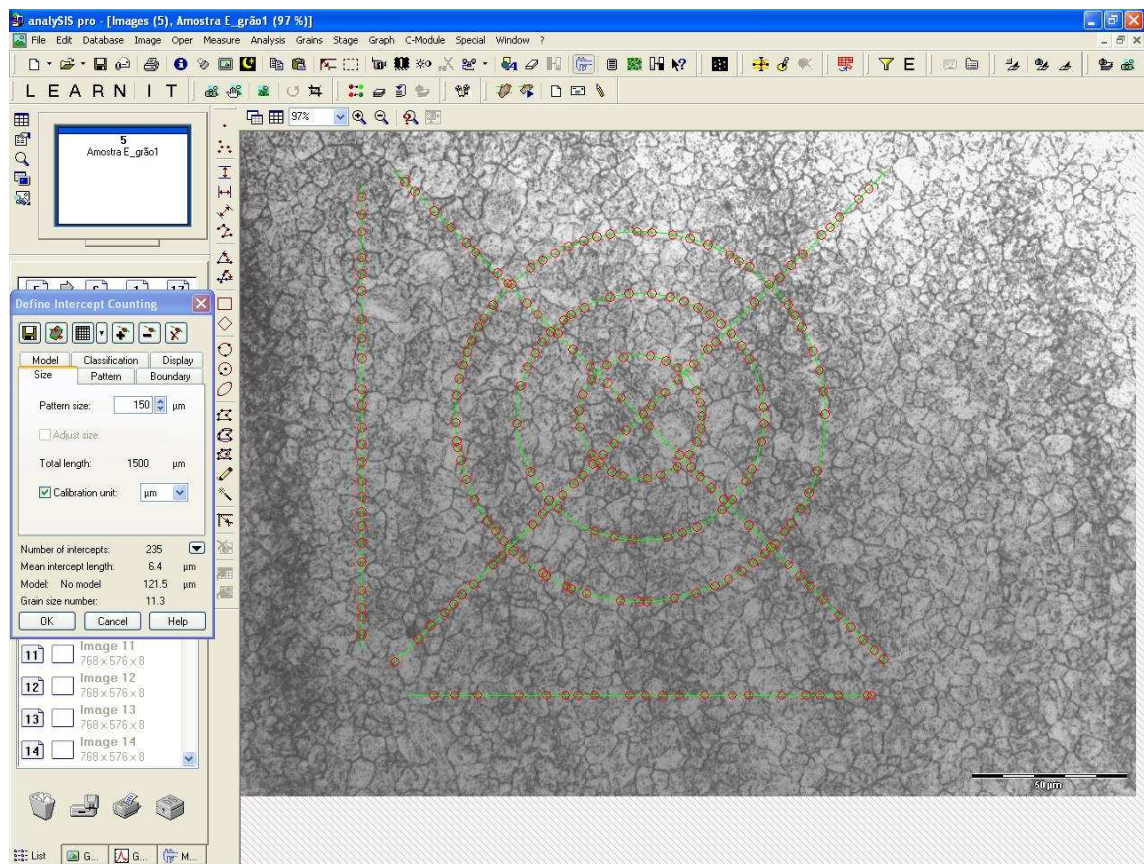


Figura 4.14: Contagem de tamanho de grão através do auxílio de software analisador de imagens.

A superfície foi preparada após embutimento em baquelite, usando-se lixas #180, #360, #600#1200 e polimento em feltro utilizando pasta de diamante de 1 μ m. Para revelar os contornos de grão, utilizou-se ataque químico de Picral (10 ml sabão neutro Teepol®, 2 g ácido pícrico e 1 ml HCl em 100 ml de água destilada) aquecido a aproximadamente 50°C.

A amostra para avaliação microestrutural foi retirada de forma semelhante a amostra para avaliação de tamanho de grão (ver Figura 4.3). Para análise da microestrutura, foram extraídas réplicas da seção transversal, conforme descrição a seguir.

Para extração das réplicas, primeiramente as amostras tiveram sua superfície preparada da mesma forma que para avaliação de tamanho de grão. O ataque químico utilizado para revelar a microestrutura foi Nital 2% por cerca de 5 segundos.

Após a preparação superficial, as mesmas foram recobertas com carbono, utilizando equipamento JEOL JEE-4X®. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram o equipamento utilizado e a montagem das amostras para o recobrimento.

Após o recobrimento, as amostras foram riscadas em formato quadriculado (Figura 4.17) para extração das réplicas.



Figura 4.15: Equipamento JEOL JEE-4X usado para recobrimento das amostras.

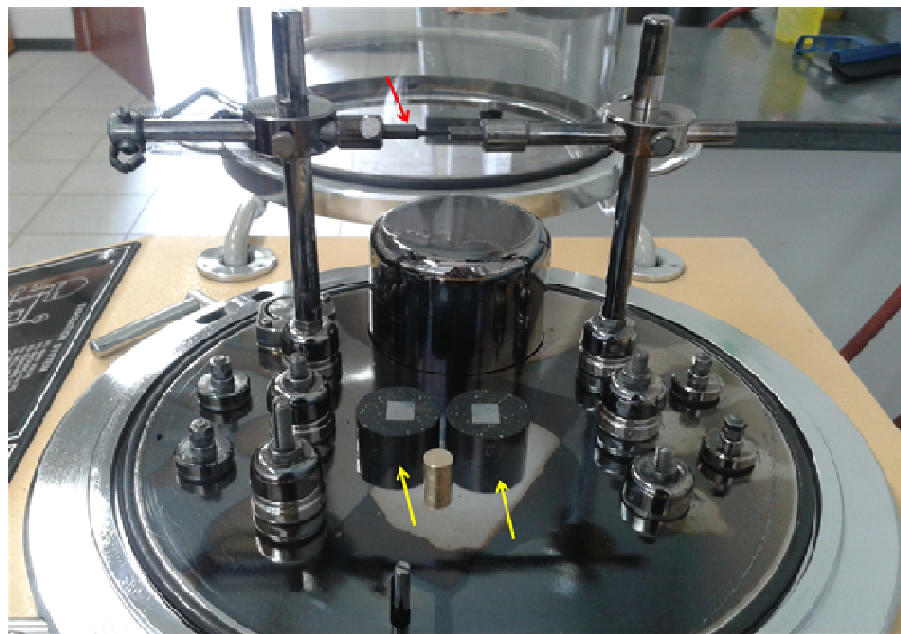


Figura 4.16: Montagem das amostras para recobrimento. Seta vermelha indica o bastonete de carbono, setas amarelas indicam as amostras.

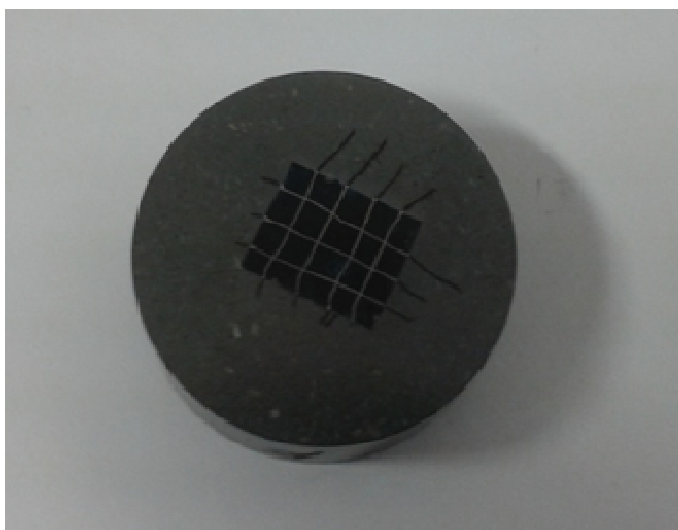


Figura 4.17: Amostra recoberta de carbono e riscadas para extração das réplicas.

Para extrair as réplicas, as amostras foram imersas em solução de nital 10% por aproximadamente 5 minutos e logo após serem retiradas da solução foram imersas em béquer contendo água. Dessa forma, as réplicas de carbono se soltam, podendo assim ser recolhidas com o auxílio de pinça e finas grades de cobre. A Figura 4.18 mostra as réplicas flutuando no béquer contendo água, as Figuras 4.19 e 4.20 mostram as redes de cobre e pinça, assim como sua utilização no recolhimento das réplicas em suspensão.

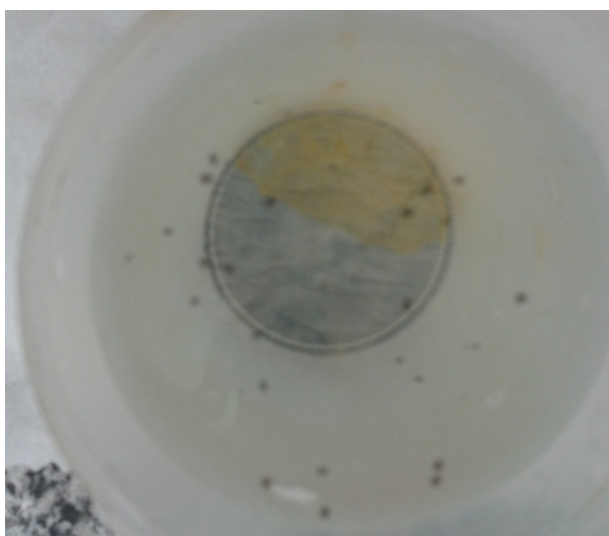


Figura 4.18: Béquer com água contendo réplicas (pontos escuros) em suspensão.

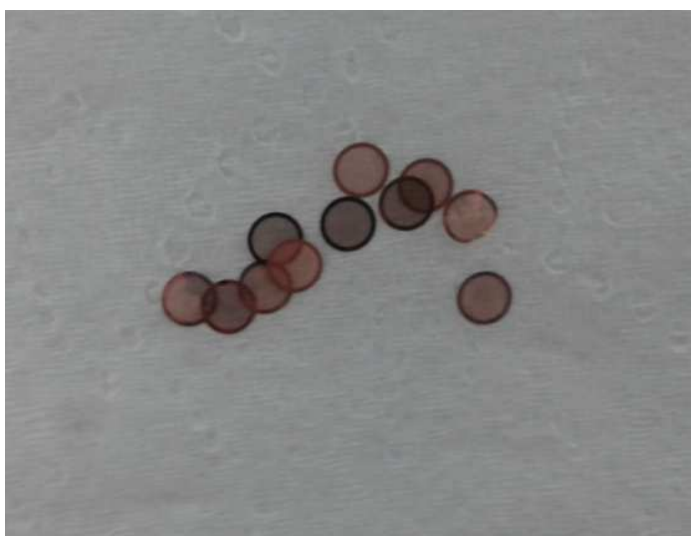


Figura 4.19: Redes de cobre usadas para recolhimento das réplicas em suspensão.



Figura 4.20: Uso de pinça com rede de cobre para recolhimento de réplicas em suspensão.

Finalmente, as redes de cobre contendo réplicas foram levadas ao MEV para análise.

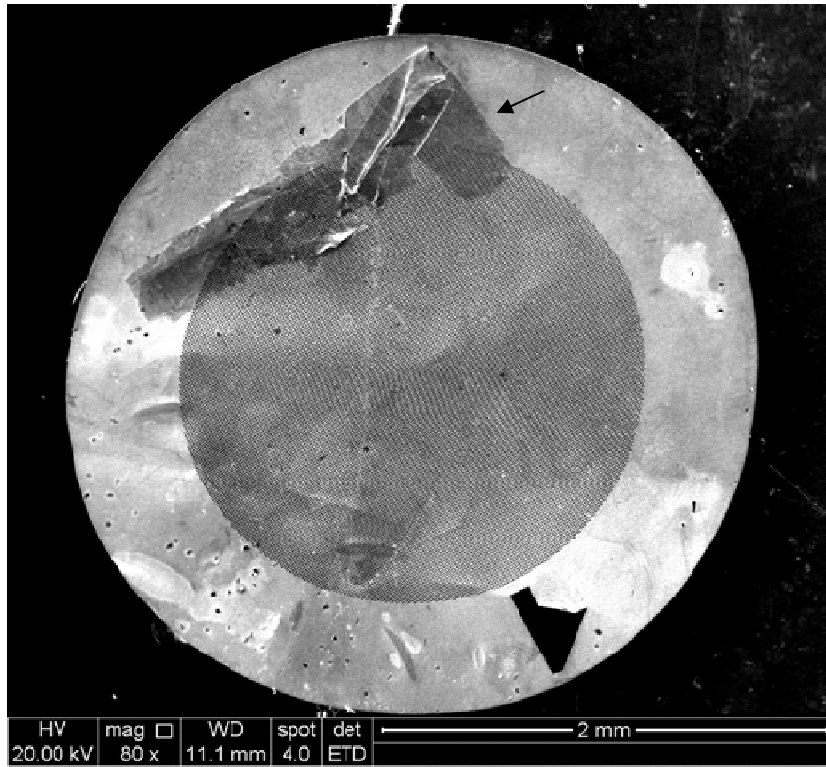


Figura 4.21: Rede de cobre contendo réplica (indicada com seta) vista através de MEV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de tração e dureza realizados após tratamento térmico estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados de ensaio de tração e dureza após tratamento térmico

Amostra	Aço	Rota	LE* (MPa)	LRT* (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HV10)
A	Aço 1	1	860	932	20	279 ± 4
B	Aço 1	2	795	853	22	261 ± 5
C	Aço 1	3	805	855	20	288 ± 4
D	Aço 2	2	800	867	22	263 ± 2
E	Aço 2	2	794	872	22	273 ± 2
F	Aço 3	2	819	882	22	267 ± 4
G	Aço 4	1	860	942	20	291 ± 3
H	Aço 4	2	767	860	22	254 ± 2
I	Aço 4	3	824	874	20	261 ± 3

*LE=Limite de Escoamento; LRT=Limite de Resistência a tração;

Conforme destacado na Tabela 5.1, os resultados de Limite de Escoamento para os materiais tratados com um ciclo de têmpera e revenimento (Rota 1), apresentaram-se acima da especificação para o C110 (758 a 828 MPa).

As mesmas amostras dos ensaios submetidas a ensaio de tração foram também submetidas a ensaio de corrosão sobtensão NACE método D, em quadruplicata. Os resultados do teste de corrosão estão descritos na Tabela 5.2. As células da tabela ausentes de resultado são devido à invalidação do corpo de prova após o teste.

Tabela 5.2: Resultados de ensaios de corrosão sobtensão NACE método D

Amostra	Aço	Rota	K_{ISSC} (MPa.m ^{1/2})				
			Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Média e desvio padrão
A	Aço 1	1	29,4	31,8	29,4	28,6	29,8±1,4
B	Aço 1	2	30,6	35,1	39,2	32,0	34,2±3,8
C	Aço 1	3	33,5	35,6	33,6	34,6	34,3±1,0
D	Aço 2	2	31,8	32,5	-	31,8	32,0±0,4
E	Aço 2	2	-	28,4	29,9	27,1	28,5±1,4
F	Aço 3	2	32,6	29,4	32,9	30,4	31,3±1,7
G	Aço 4	1	33,8	32,3	36	30,6	33,2±2,3
H	Aço 4	2	35	34,9	34,5	34,2	34,7±0,4
I	Aço 4	3	-	43,4	36,5	35,9	38,6±4,2

Após o teste de corrosão, foram realizadas medidas de tamanho de grão austenítico e análise microestrutural da seção transversal do corpo de prova testado. Os valores de tamanho de grão estão descritos na Tabela 5.3. As Figuras 5.1 a 5.9 representam um dos campos utilizados para contagem de grãos em cada amostra.

Tabela 5.3: Resultados de medidas de tamanho de grão austenítico

Amostra	Aço	Rota	Tamanho de Grão (µm)		Tamanho de Grão ASTM	
			Média	DP	Média	DP
A	Aço 1	1	7,6	0,7	10,8	0,2
B	Aço 1	2	6,4	0,2	11,3	0,1
C	Aço 1	3	6,8	0,2	11,1	0,1
D	Aço 2	2	6,7	0,3	11,2	0,1
E	Aço 2	2	6,6	0,1	11,2	0,1
F	Aço 3	2	6,4	0,5	11,3	0,2
G	Aço 4	1	7,3	0,5	10,9	0,2
H	Aço 4	2	7,0	0,2	11,0	0,1
I	Aço 4	3	6,4	0,5	11,3	0,2

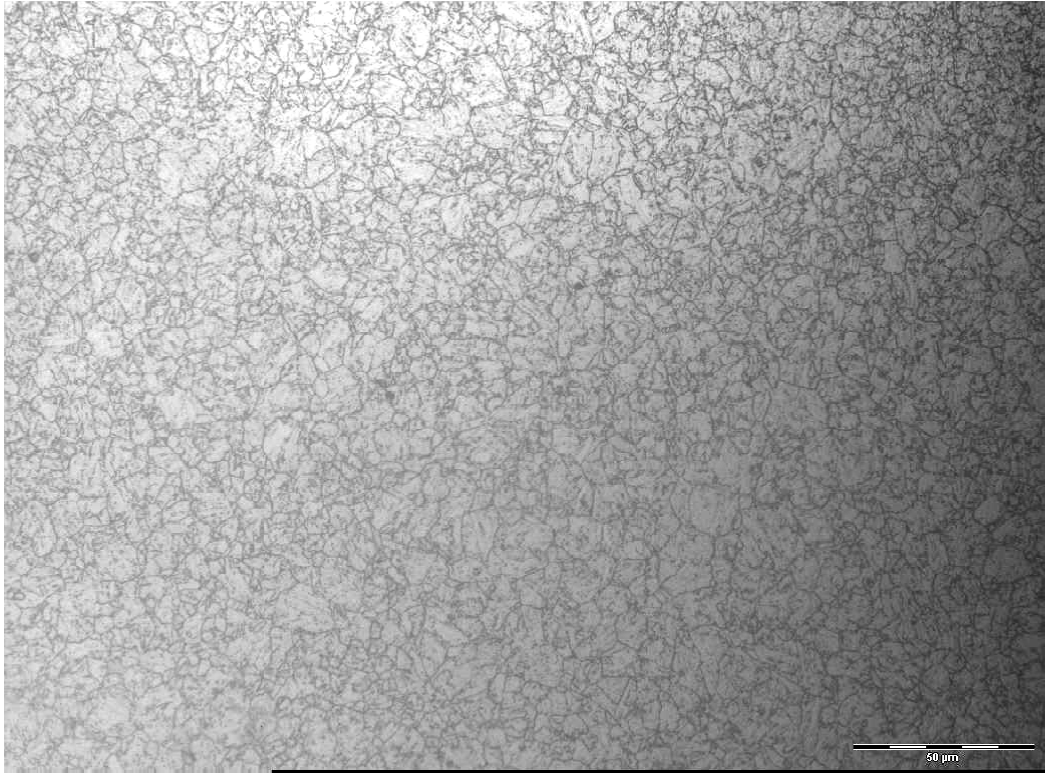


Figura 5.1: Grão austenítico da amostra A.

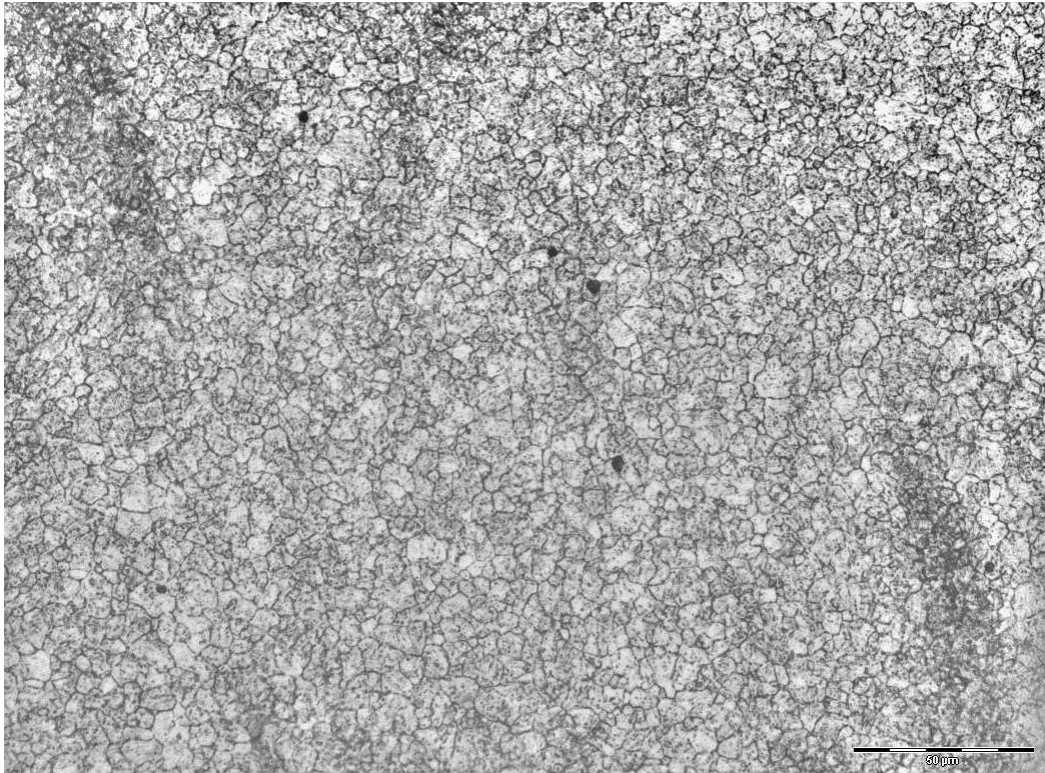


Figura 5.2: Grão austenítico da amostra B.

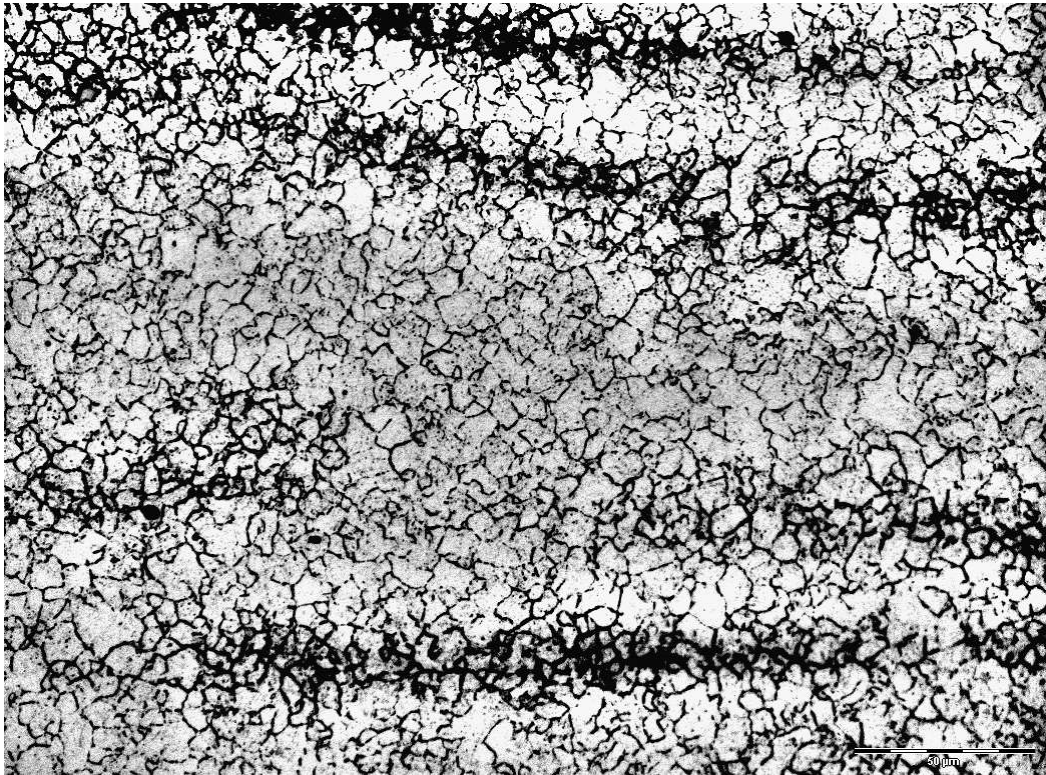


Figura 5.3: Grão austenítico da amostra C.

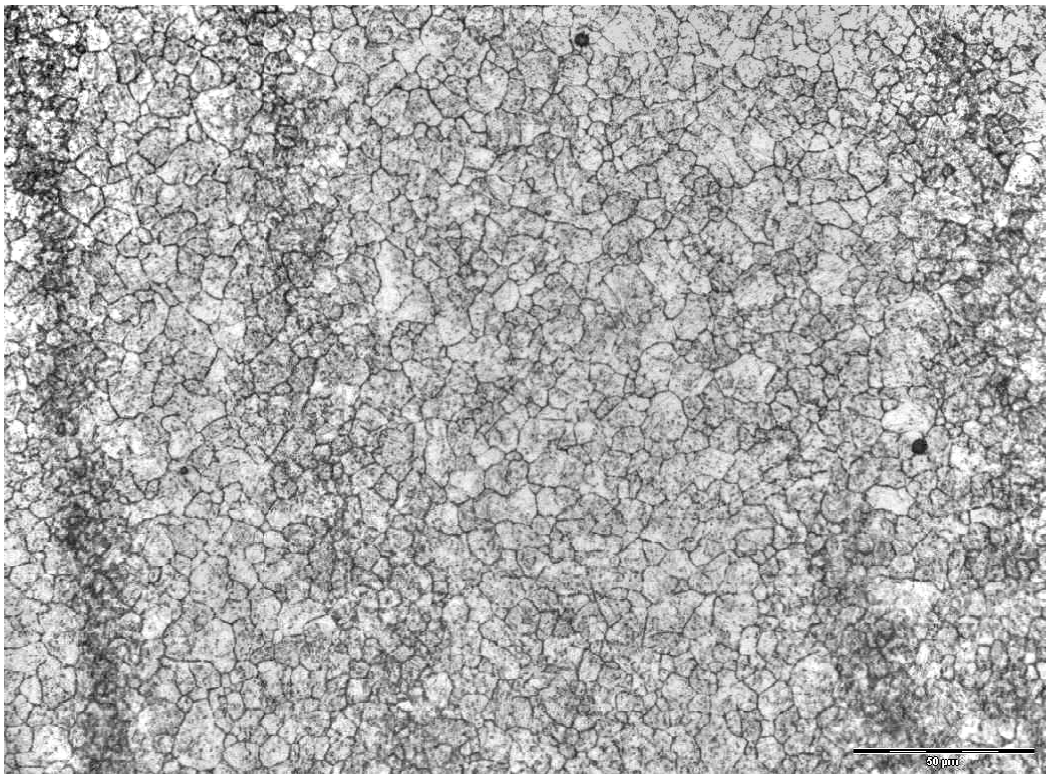


Figura 5.4: Grão austenítico da amostra D.

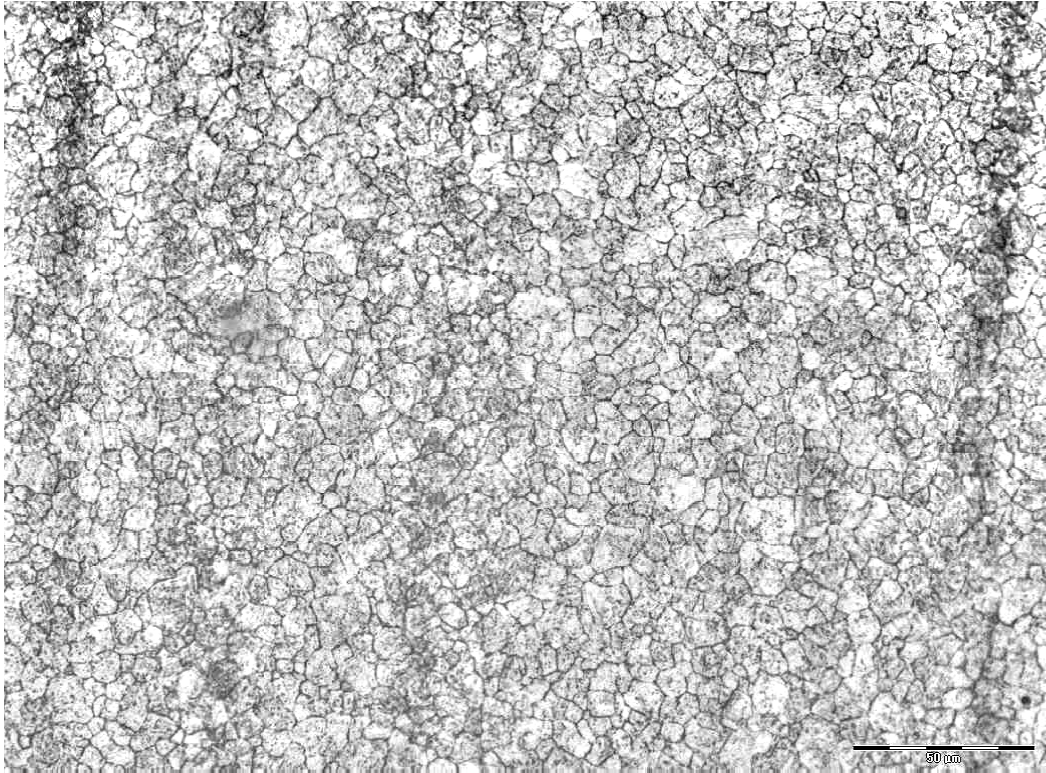


Figura 5.5: Grão austenítico da amostra E.

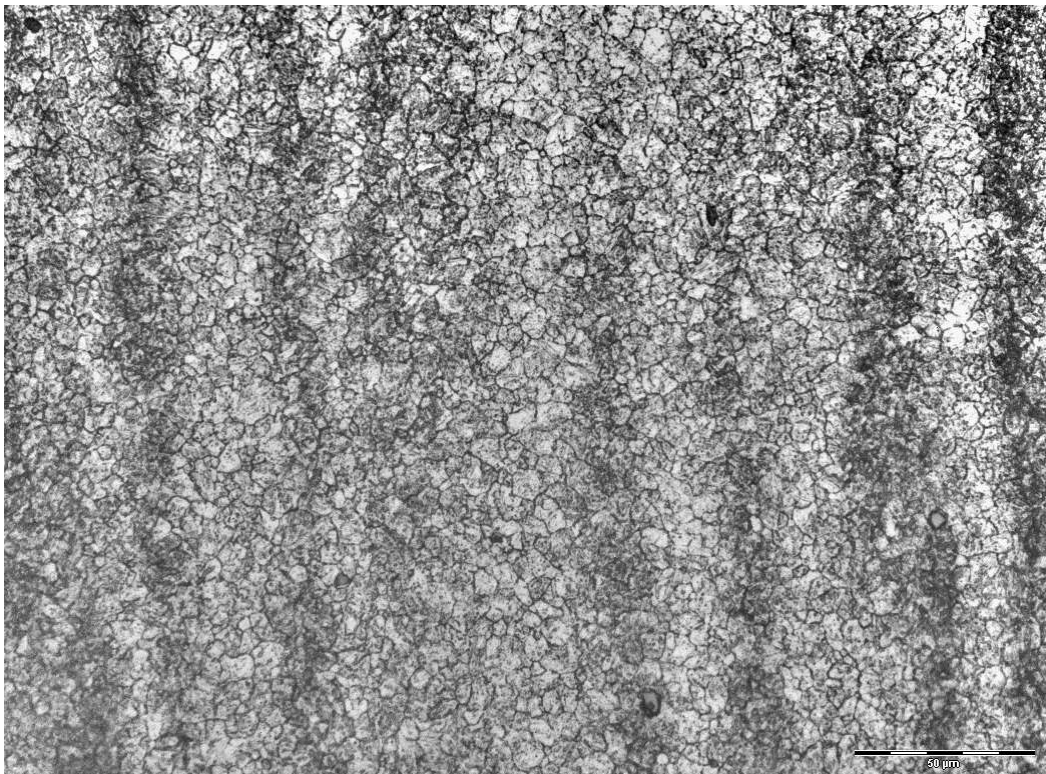


Figura 5.6: Grão austenítico da amostra F.

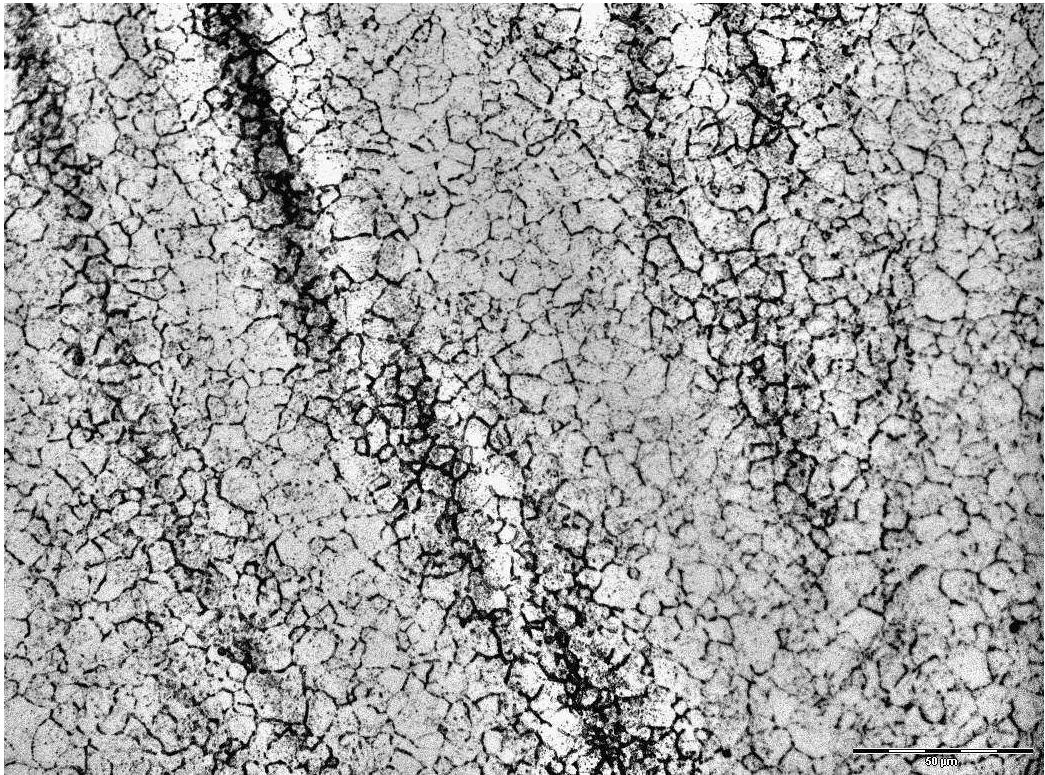


Figura 5.7: Grão austenítico da amostra G.

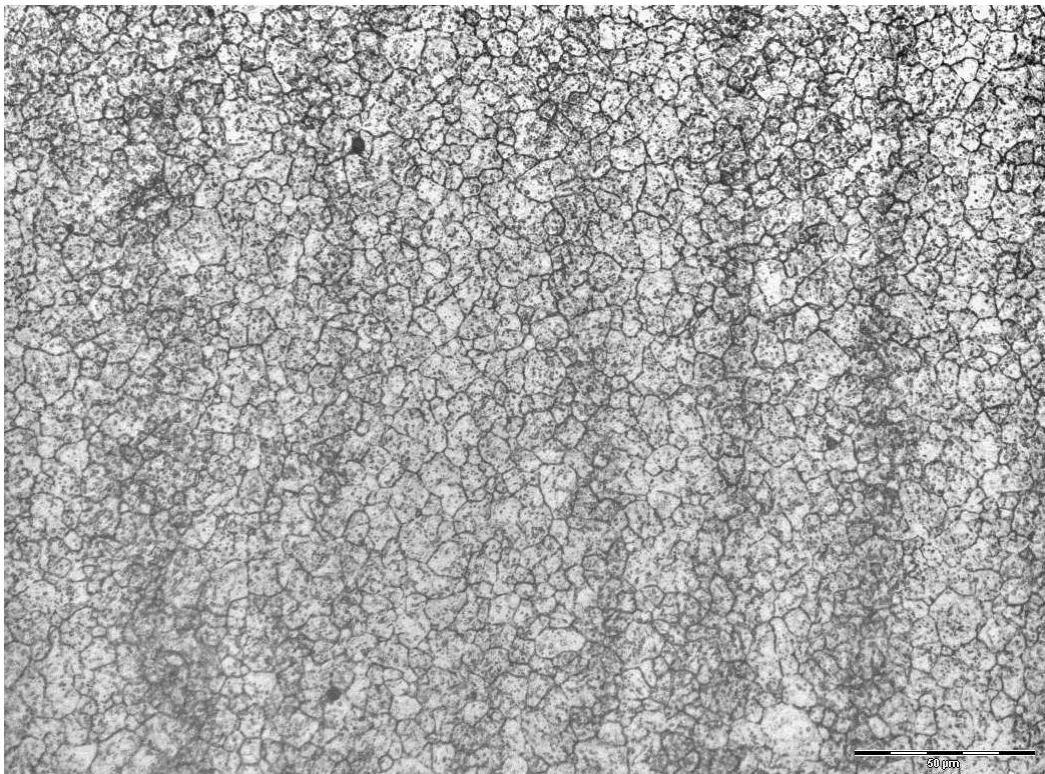


Figura 5.8: Grão austenítico da amostra H.

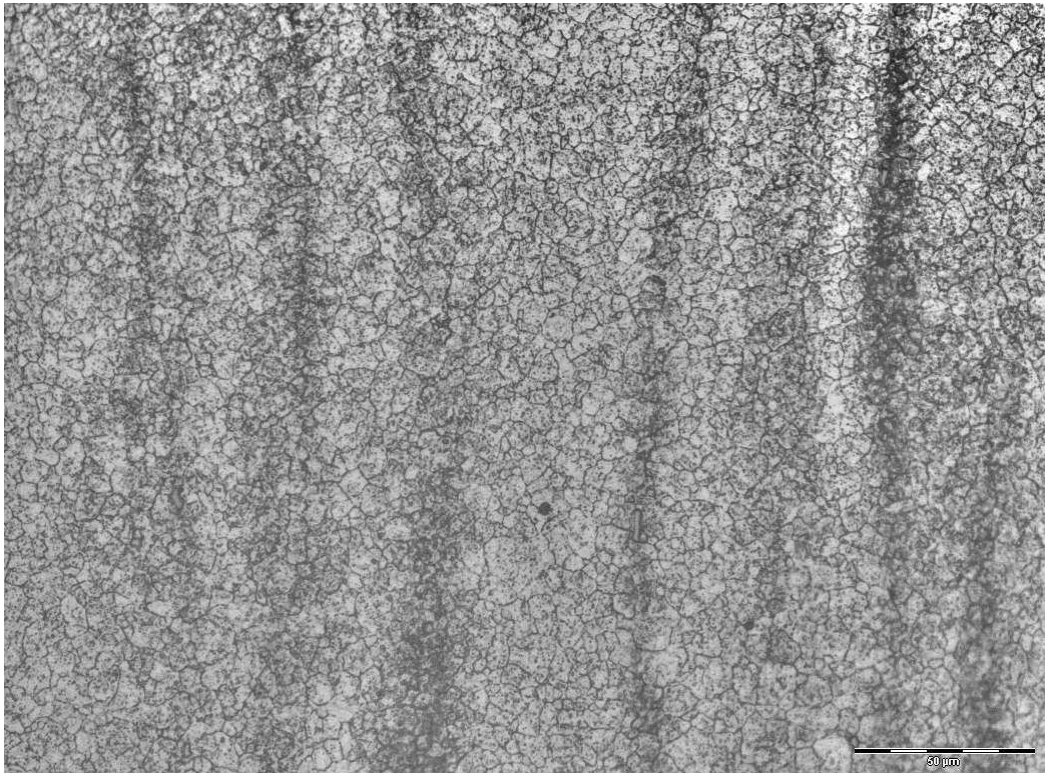


Figura 5.9: Grão austenítico da amostra I.

Para uma melhor análise dos resultados, um estudo estatístico DOE [31,32] foi realizado. Primeiramente, foi estudado o efeito da composição química na resistência a corrosão sob tensão.

Assim, os dados foram agrupados da seguinte forma: combinações de teores de Ti de aproximadamente 0,02 e 0,04% e teores de V de aproximadamente 0 e 0,04%. Todos os dados considerados nessa análise foram retirados de amostras com mesmo processamento (ciclo de tratamento térmico de dupla têmpera e revenimento). A Tabela 5.4 mostra os dados utilizados para a análise estatística conforme agrupamento mencionado acima.

Tabela 5.4: Dados utilizados para análise estatística da influência da composição química na resistência a corrosão sob tensão

Ti (% em peso)	V (% em peso)	K_{ISSC} (MPa.mm^{-1/2})
0,02	0	31,8
0,04	0	32,6
0,02	0,04	35
0,04	0,04	30,6
0,02	0	32,5
0,04	0	29,4
0,02	0,04	34,9
0,04	0,04	35,1
0,02	0	-
0,04	0	32,9
0,02	0,04	34,5
0,04	0,04	39,2
0,02	0	31,8
0,04	0	30,4
0,02	0,04	34,2
0,04	0,04	32

A análise estatística mostra-nos que o teor de V influi positivamente no valor de K_{ISSC}, ou seja, o acréscimo de V aumenta a resistência a corrosão sob tensão do aço (conforme Figura 5.10). No entanto, o teor de Ti (nos teores estudados nesse trabalho) não influi nos valores de K_{ISSC}, ou seja, não afeta a resistência a corrosão sob tensão do material. O gráfico da Figura 5.11 apresenta esse resultado de forma gráfica através dos efeitos

padronizados das variáveis na resposta (K_{ISSC}). As análises foram realizadas com 95% de confiança ($\alpha = 0,05$). Nesse gráfico, os pontos pretos indicam variáveis cujo efeito no K_{ISSC} é irrelevante, assim como os pontos vermelhos indicam variáveis que influem efetivamente na resposta (K_{ISSC}).

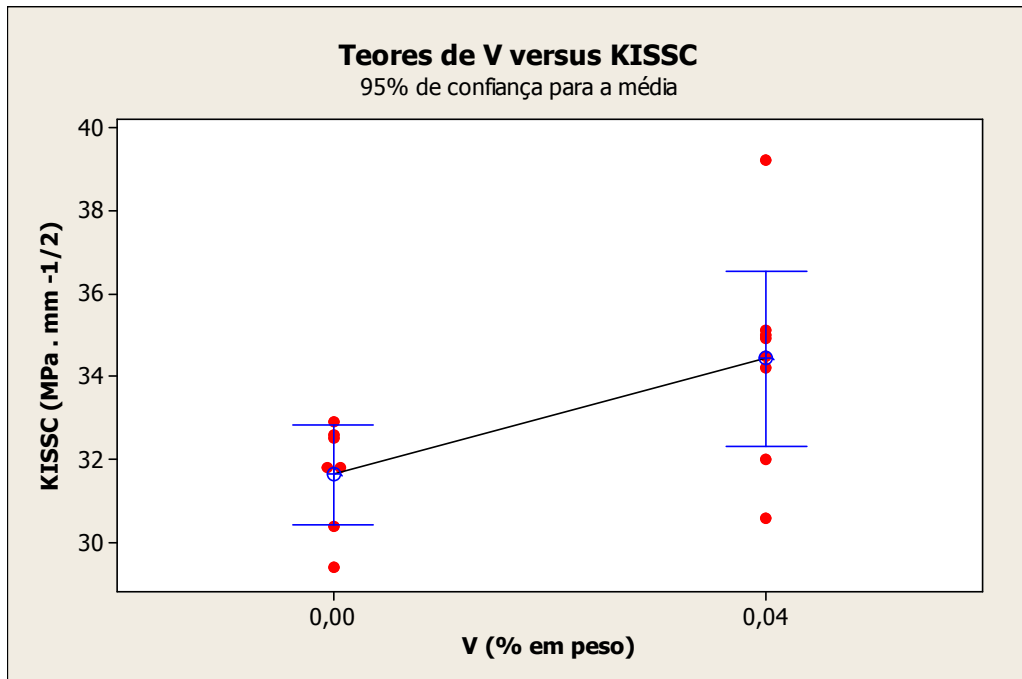


Figura 5.10: Influência do teor de V no K_{ISSC} para mesma rota de tratamento térmico.

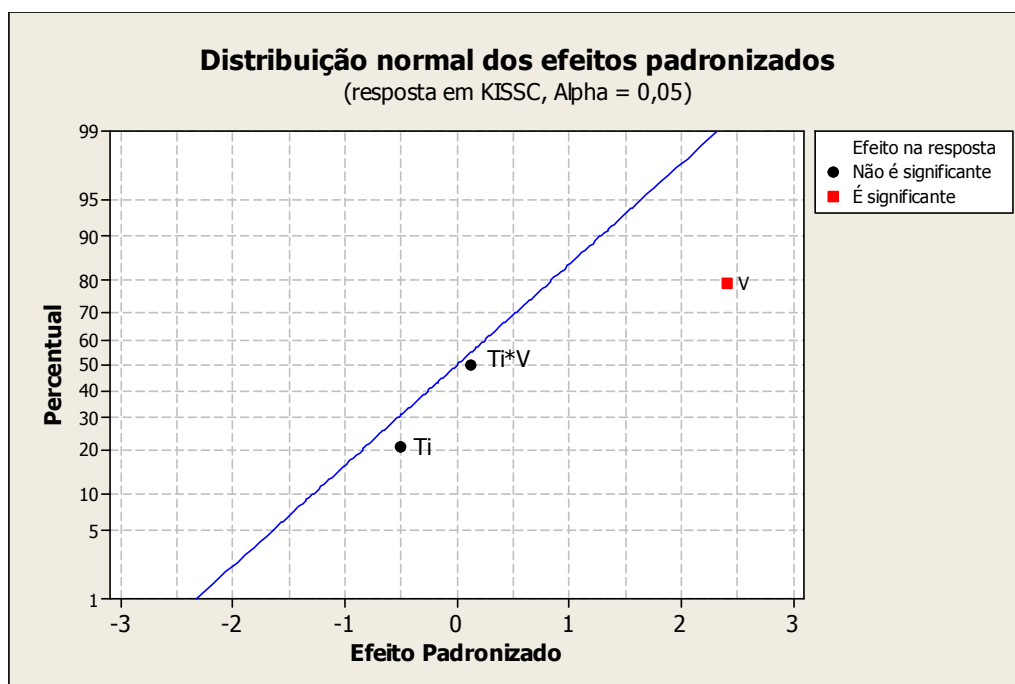


Figura 5.11: Efeitos das variáveis (teores de Ti e V) na resposta (K_{ISSC}).

A partir dessa análise, foi feito outro estudo estatístico (ANOVA) para avaliação do efeito do tratamento térmico, considerando-se apenas as amostras de aço contendo V. O resultado indica um efeito positivo em relação aos ciclos térmicos, ou seja, quanto maior a quantidade de revenimentos/tempo de revenimento, maior o K_{ISSC} , conforme Figura 5.12.

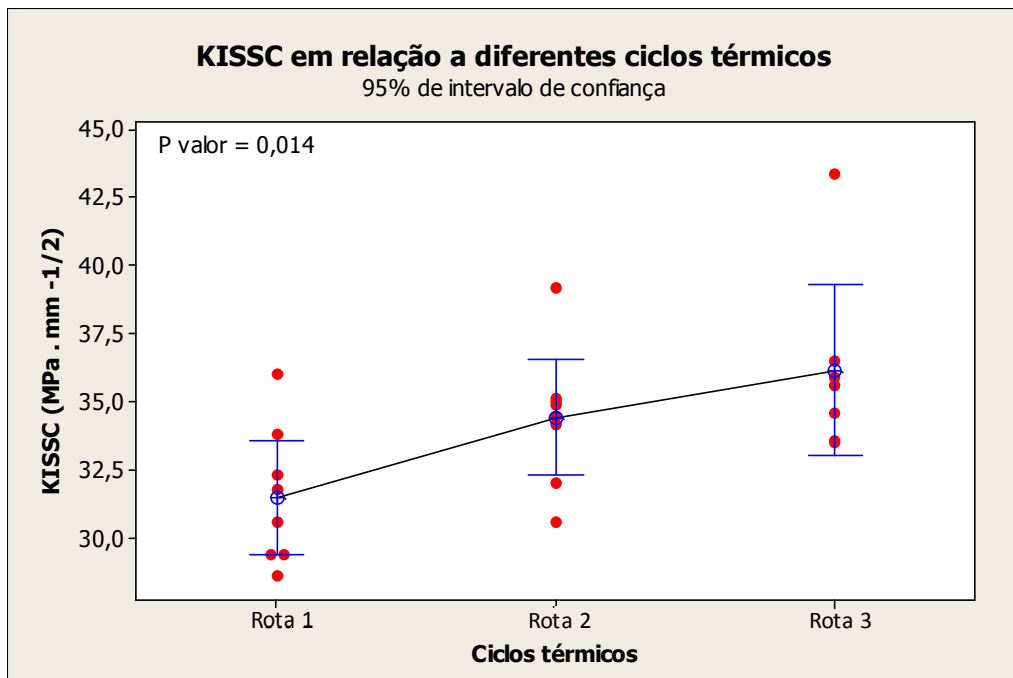


Figura 5.12: Efeito dos ciclos térmicos no valor de K_{ISSC} .

Da mesma forma, foram analisadas as influências das propriedades mecânicas e tamanho de grão austenítico na resistência a corrosão. Essa análise também foi feita somente nas amostras contendo adição de V. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.13 a 5.15.

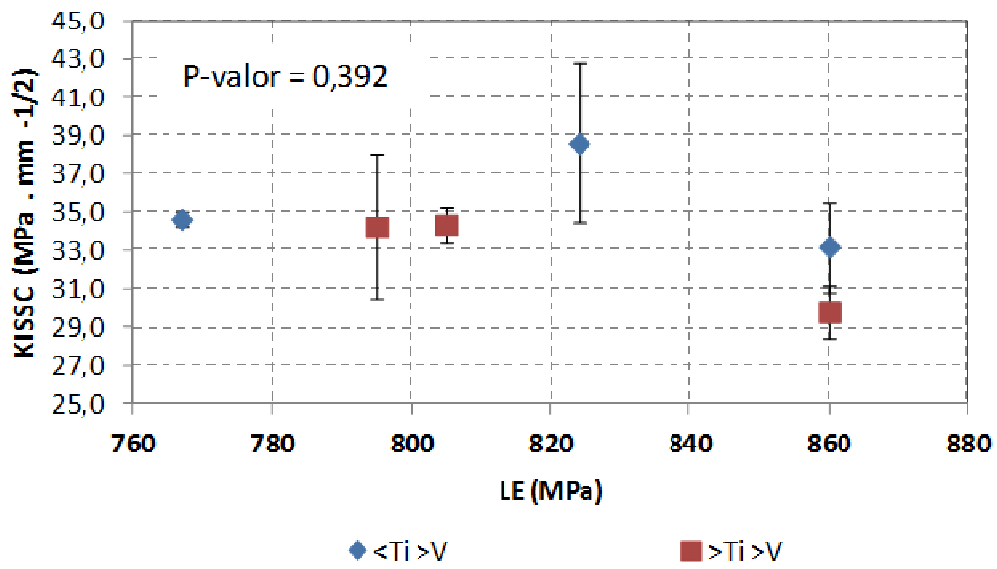


Figura 5.13: Efeito do LE no valor de K_{ISSC} .

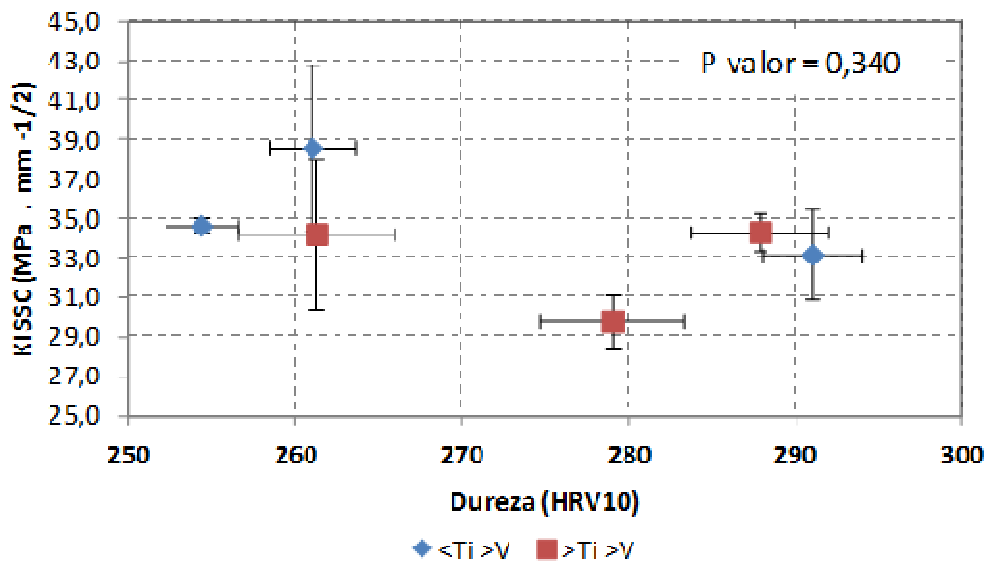


Figura 5.14: Efeito da dureza no valor de K_{ISSC} .

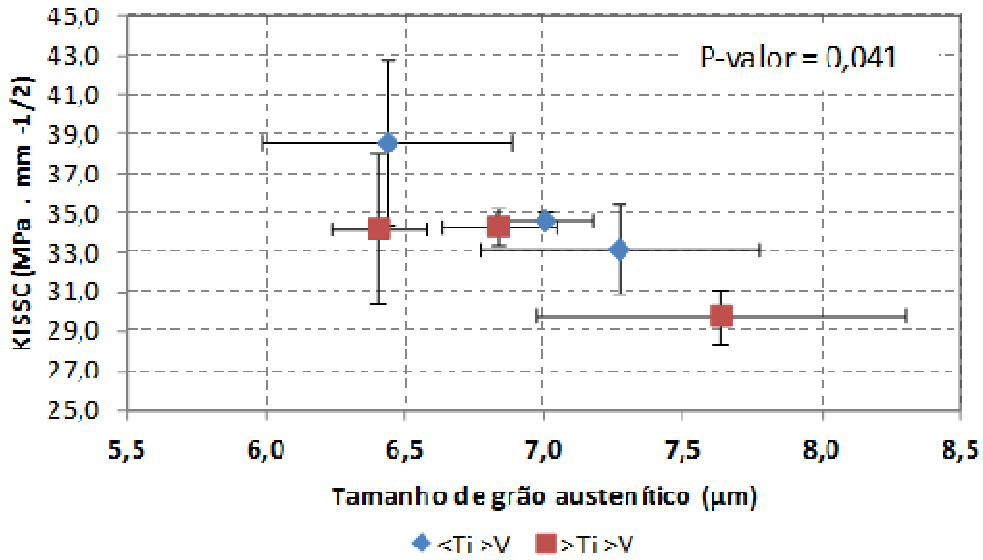


Figura 5.15: Efeito do tamanho de grão austenítico médio no valor de K_{ISSC} .

Conforme apresentado nas Figuras 5.13 a 5.15 e no resumo dos resultados da Tabela 5.5, podemos concluir que não há efeitos aparentes das propriedades mecânicas (P-valor $>0,05$ indica que não há correlação entre a variável e a resposta), somente do tamanho de grão austenítico, sendo quanto maior o grão, menor a resistência a corrosão.

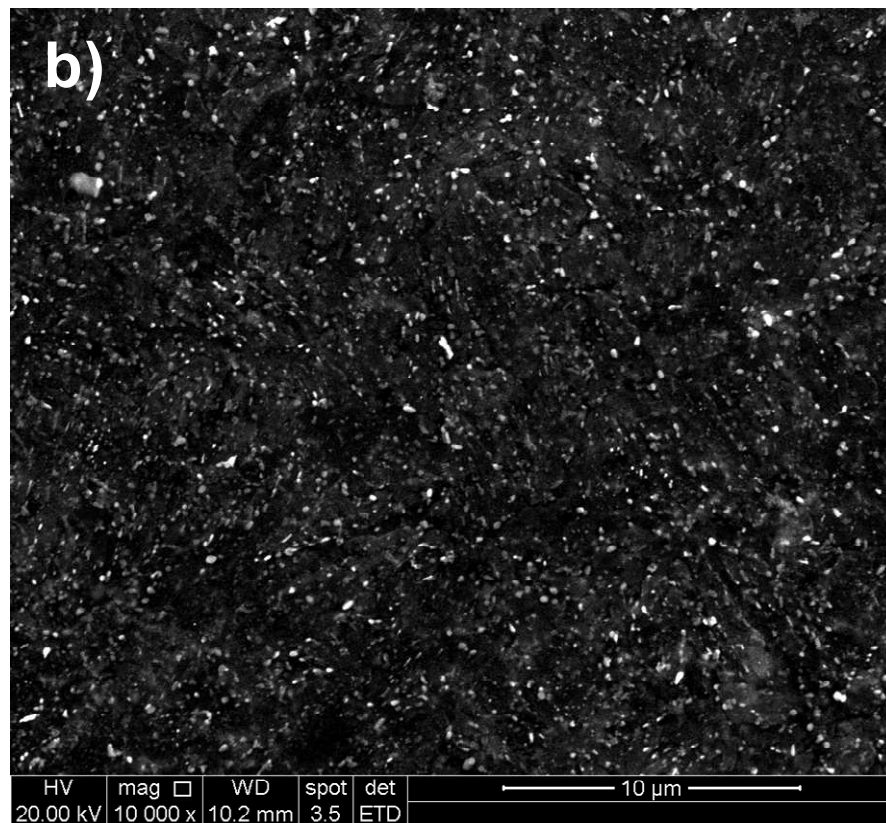
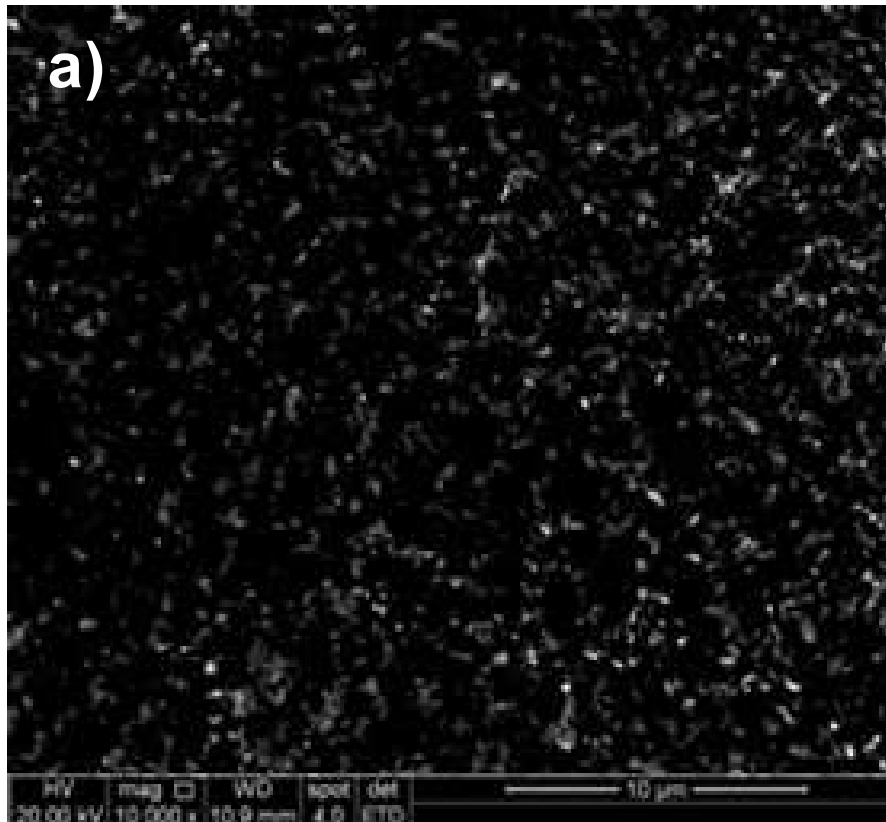
Tabela 5.5: Correlação entre propriedades mecânicas e tamanho de grão com a resistência a corrosão

Variável	P-valor	Efeito no KISSC
Limite de Escoamento	0,392	Não há correlação
Limite de Resistência a tração	0,230	Não há correlação
Alongamento Percentual	0,873	Não há correlação
Dureza	0,340	Não há correlação
Tamanho de grão austenítico médio	0,041	Há correlação

Apesar de o tamanho de grão austenítico médio apresentar efeito na resistência à corrosão, conforme esperado [26], as variações no tamanho de grão apresentadas são muito pequenas, provavelmente devido a presença de B nas ligas estudadas. Assim, quando comparamos os tamanhos de grão das amostras de mesmo aço submetidas a diferentes tratamentos térmicos, não se consegue distinguir diferença entre os tamanhos de grão observados, ou seja, os tamanhos de grão das amostras deste estudo estão dentro de uma variação normal do material, não sendo essa uma característica afetada pelo processamento.

Na segunda etapa deste estudo, tenta-se compreender as causas do aumento da resistência à corrosão devido à adição de V e devido ao efeito do tratamento térmico.

Conforme observado nas Figuras 5.16 e 5.17, os precipitados presentes nos aços coalescem com o aumento do tempo e da quantidade de revenimentos. Nas Figuras 5.18 a 5.26 estão indicados os precipitados que foram encontrados nos diversos tipos de aço. Os picos de Al e Cu são derivados do suporte das amostras e do reticulado de cobre, e o pico de C é devido ao recobrimento com filme de C utilizado para extração das réplicas.



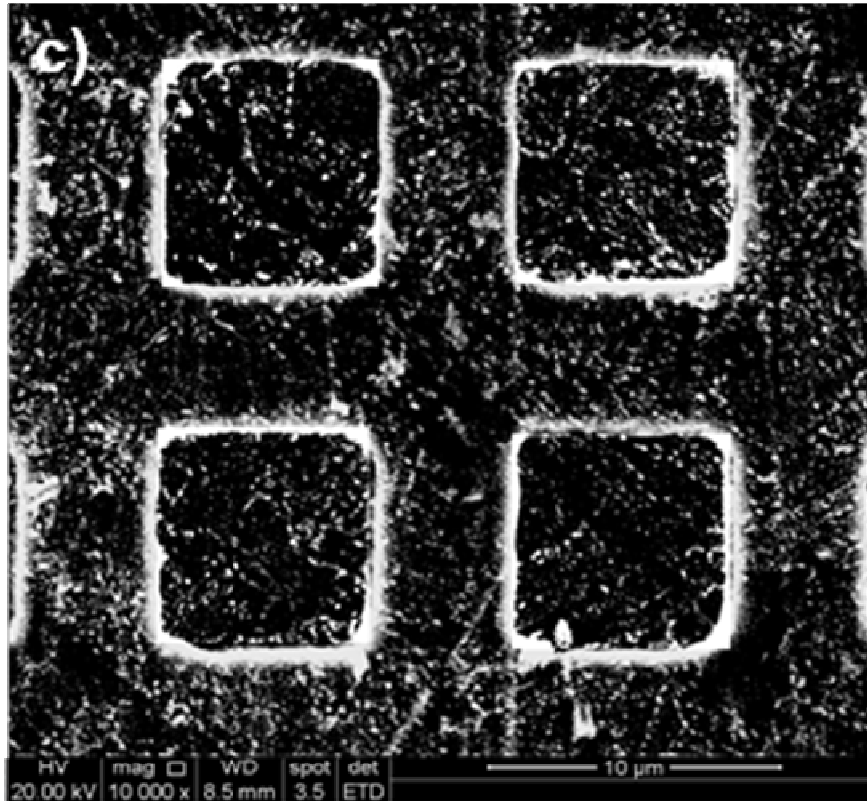
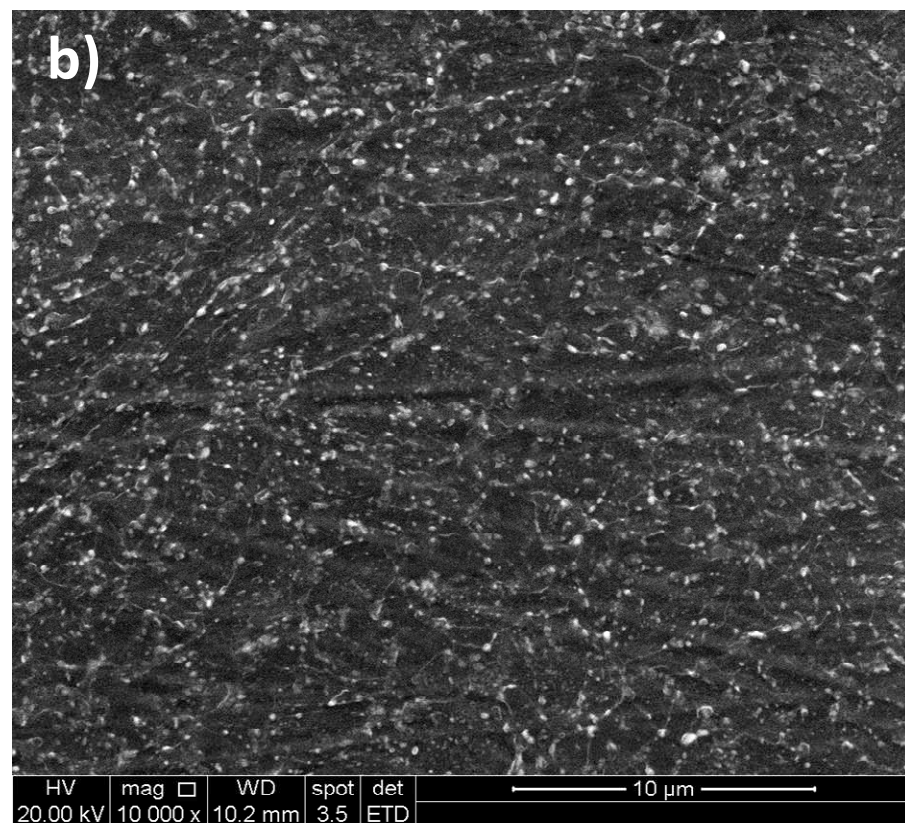
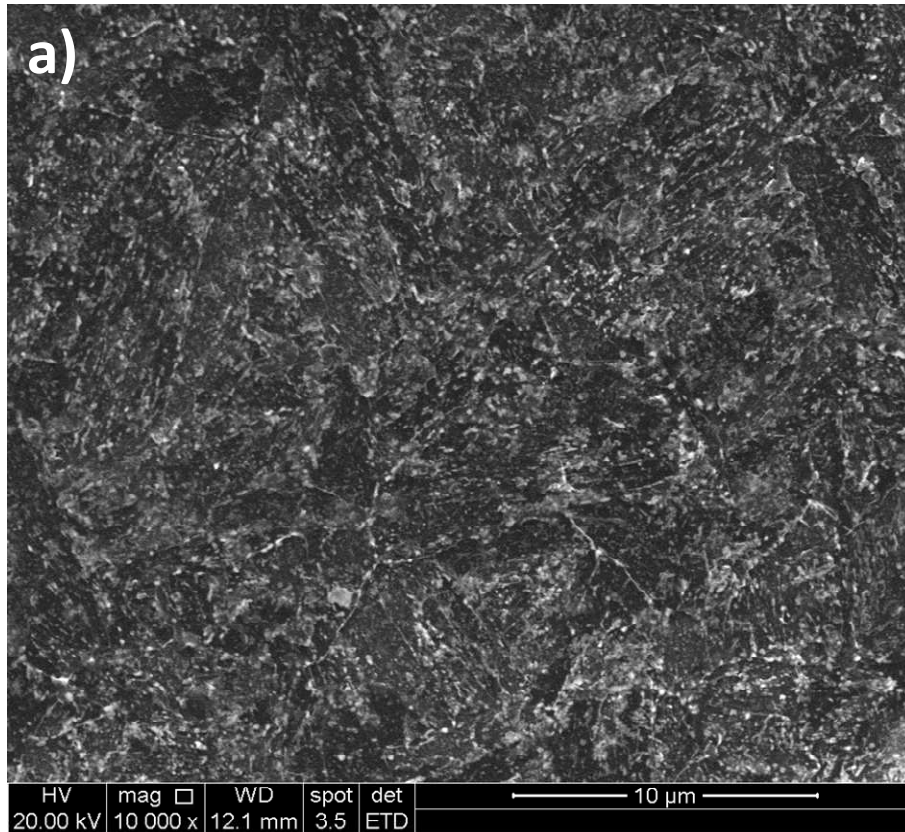


Figura 5.16: Aspecto geral dos precipitados do aço 1 após a) Rota 1: amostra A, b) Rota 2: amostra B e c) Rota 3: amostra C.



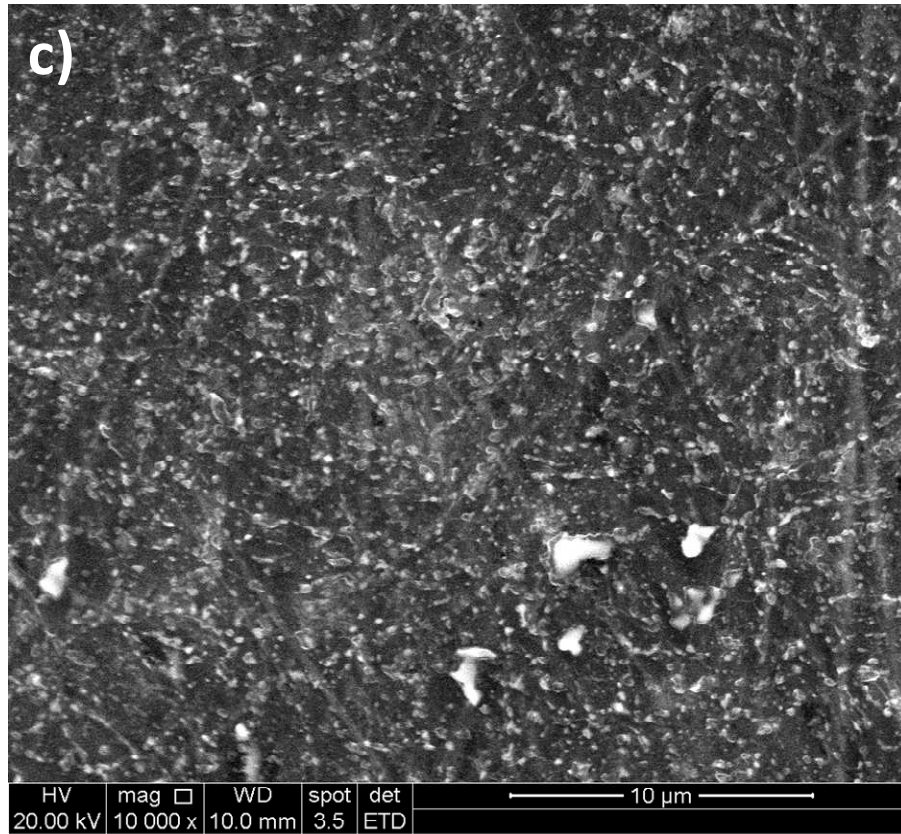


Figura 5.17: Aspecto geral dos precipitados do aço 4 após a) Rota 1: amostra G, b) Rota 2: amostra H e c) Rota 3: amostra I.

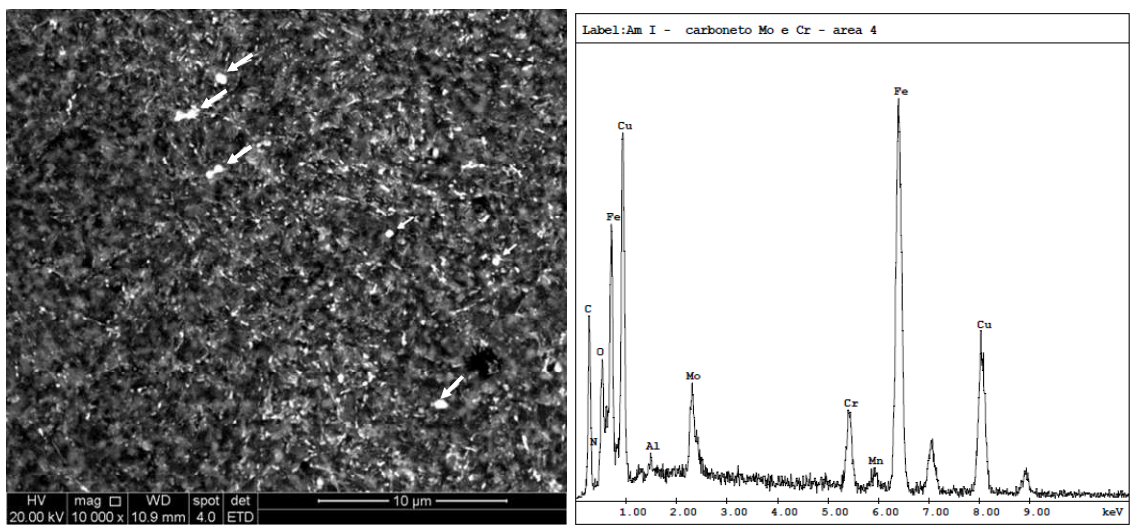


Figura 5.18: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra A.

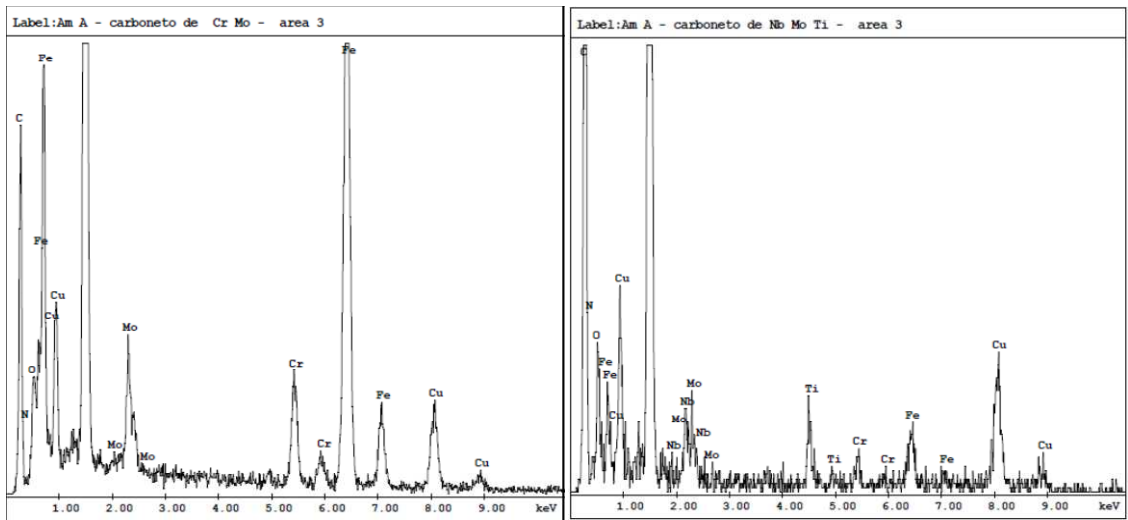
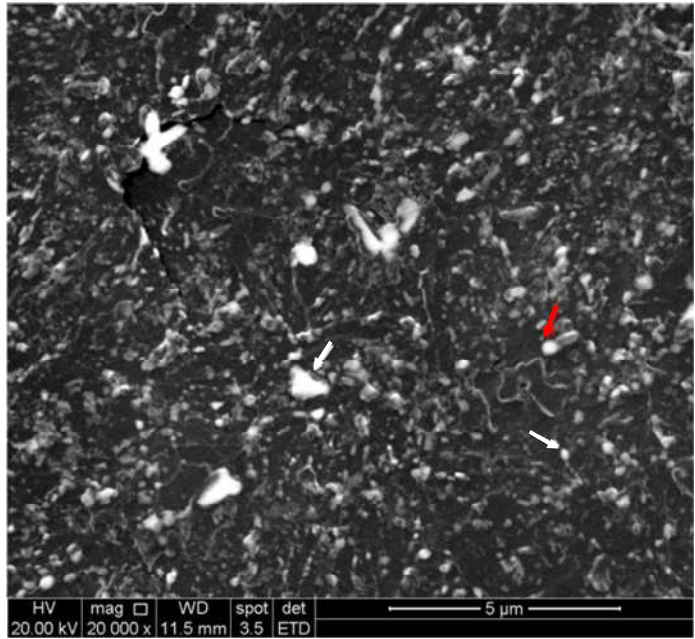


Figura 5.19: Precipitados de FeCrMo (setas brancas, EDS da esquerda) e TiNb (setas vermelhas, EDS da direita) encontrados na amostra B.

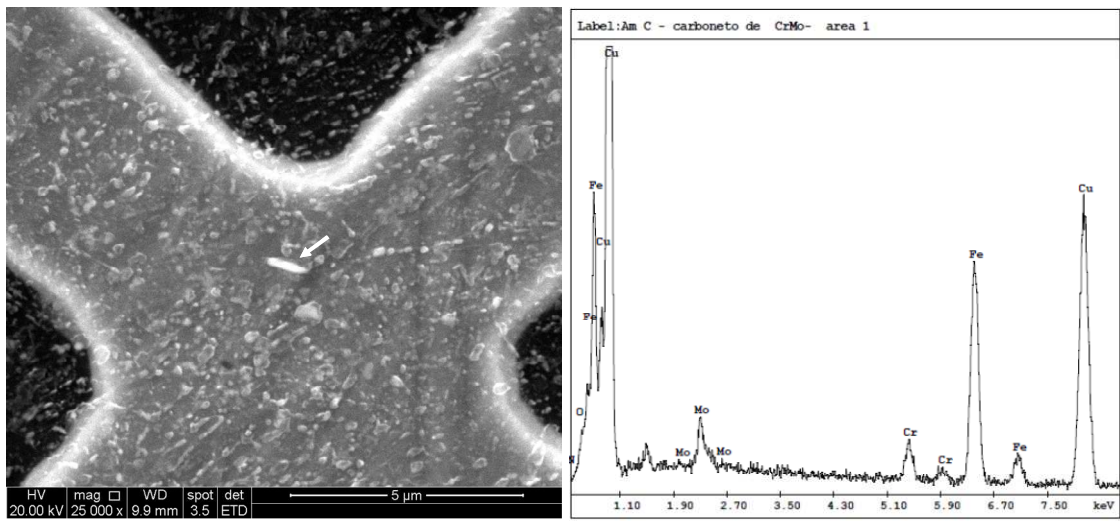


Figura 5.20: Precipitado de FeCrMo encontrado na amostra C.

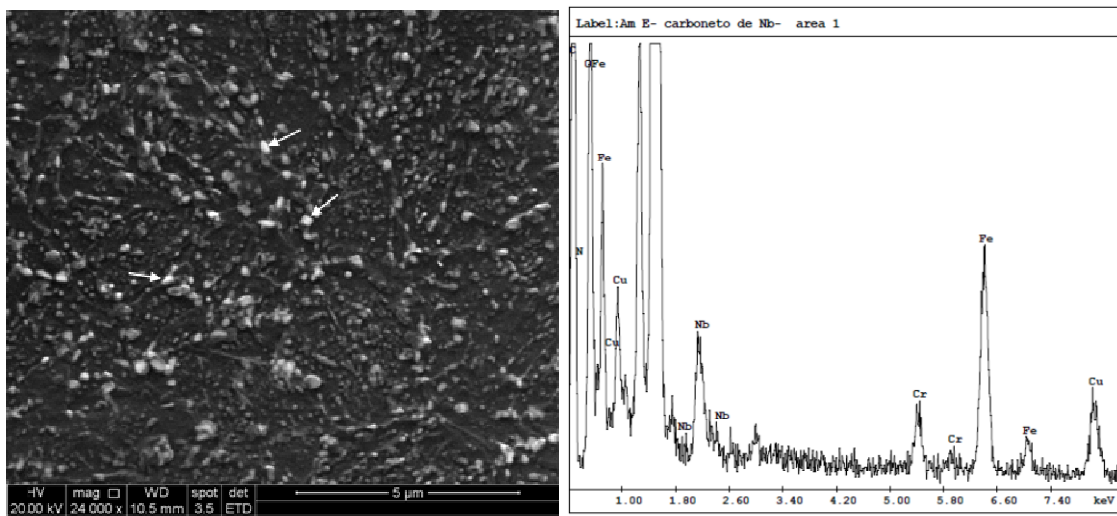


Figura 5.21: Precipitados contendo Nb encontrados na amostra D.

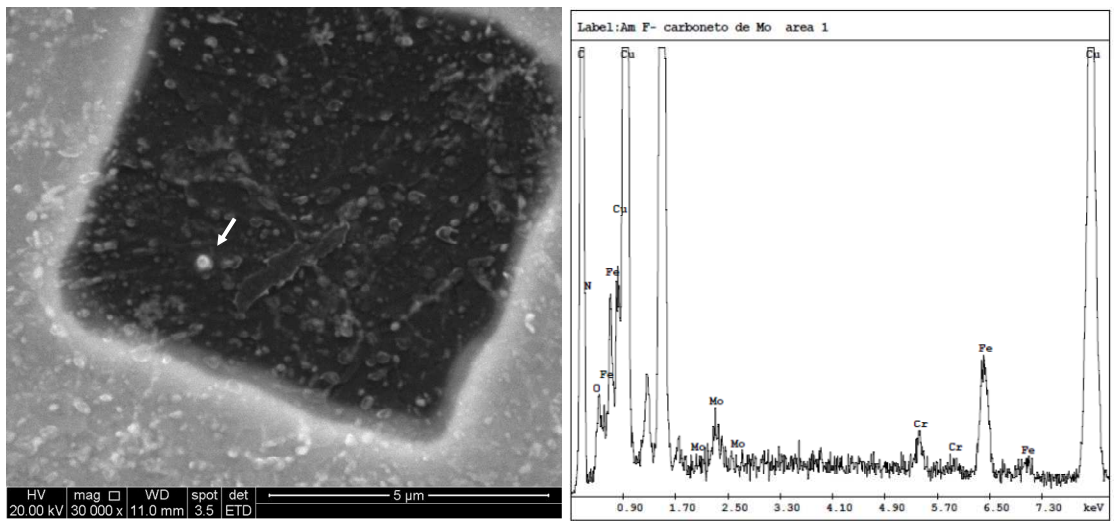


Figura 5.22: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra E.

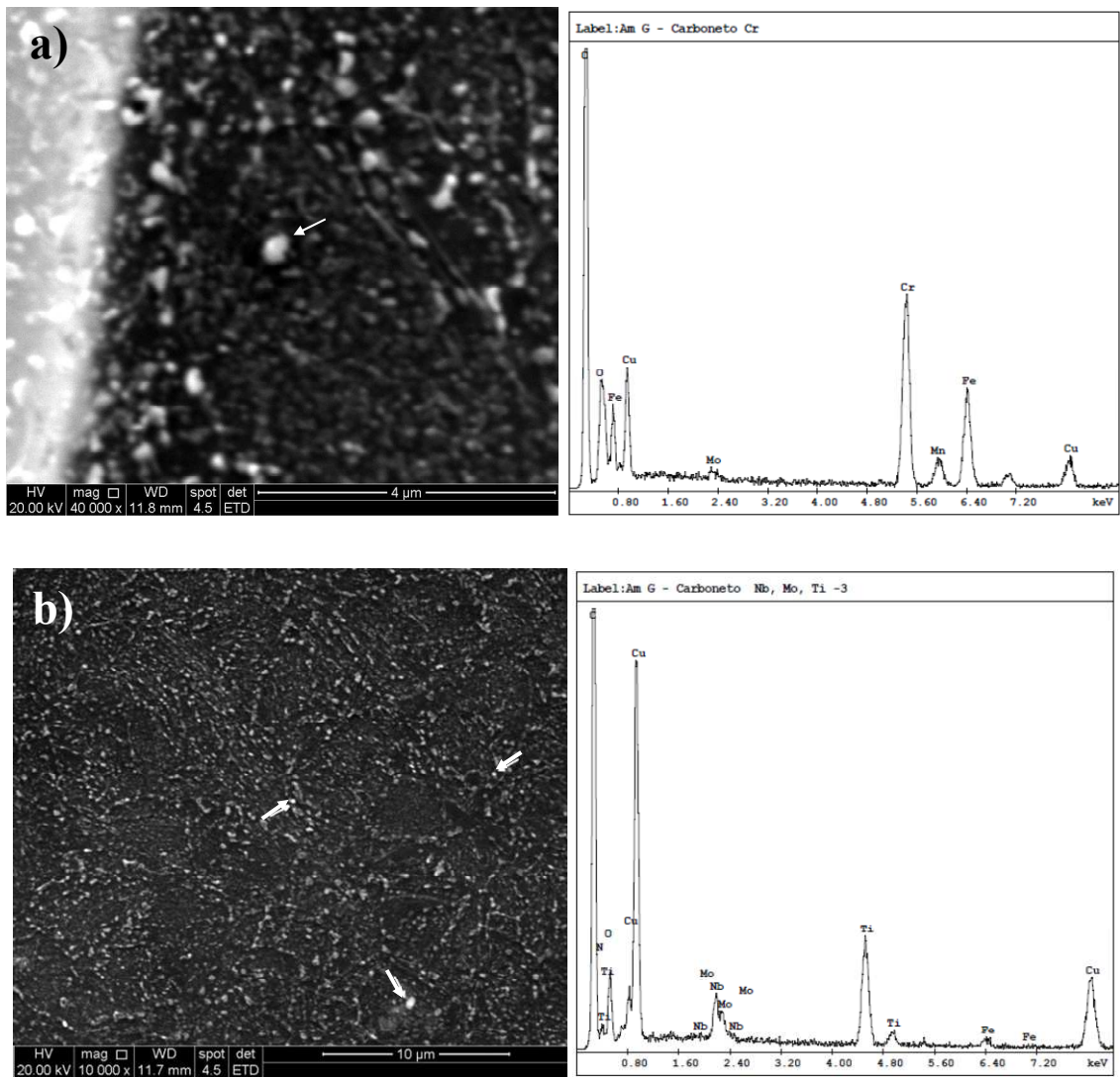


Figura 5.23: Precipitados de FeCrMo (micrografia e EDS em a) e de TiNb (micrografia e EDS em b) encontrados na amostra F.

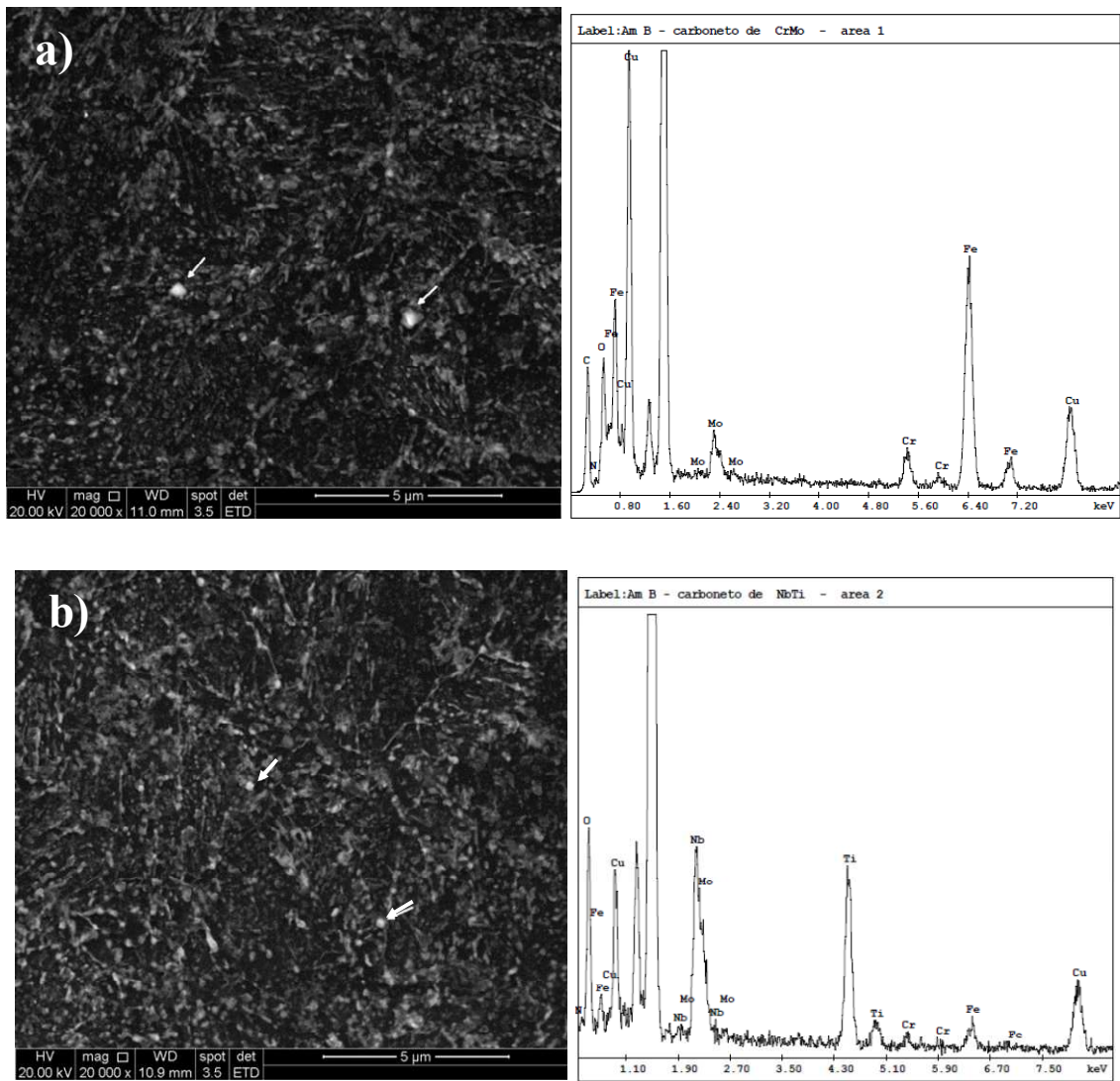


Figura 5.24: Precipitado de FeCrMo (micrografia e EDS em a) e de TiNb (micrografia e EDS em b) encontrados na amostra G.

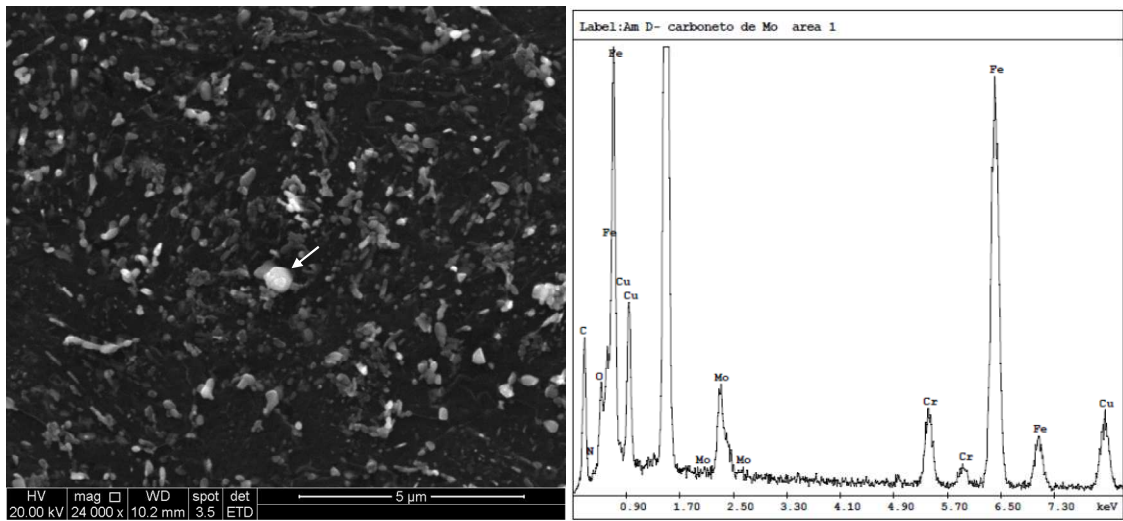


Figura 5.25: Precipitado de FeCrMo encontrado na amostra H.

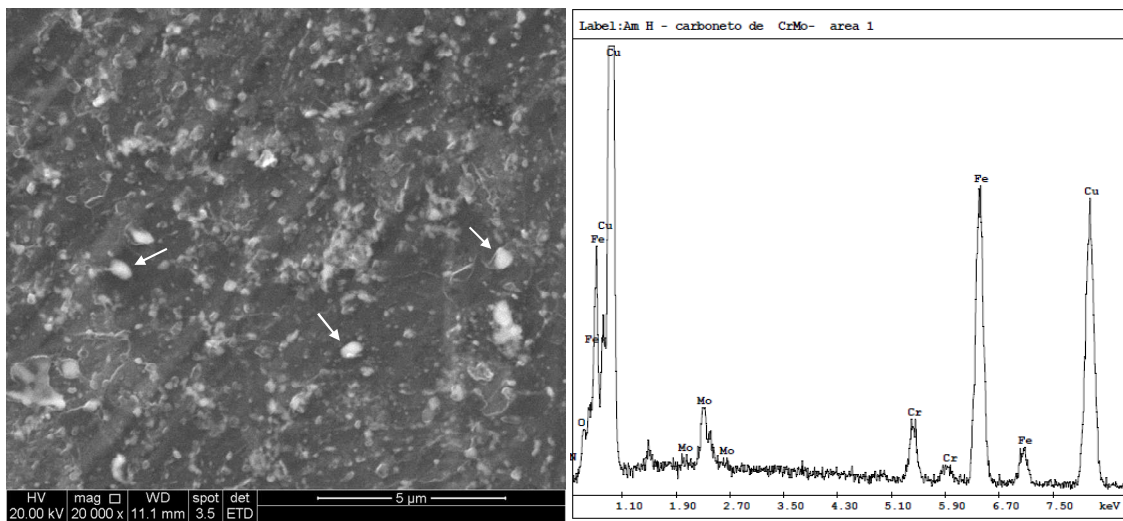


Figura 5.26: Precipitados de FeCrMo encontrados na amostra I.

A Figura 5.27 mostra a fração de fase (em massa) versus temperatura para um aço contendo Ti e B. O carbonitreto de TiNb (curva 5, em azul claro), cuja composição química é demonstrada na Figura 5.28, precipita-se a uma temperatura superior ao nitreto de B (curva 2), absorvendo grande parte do N e, conseqüentemente, deixando mais boro em solução na austenita.

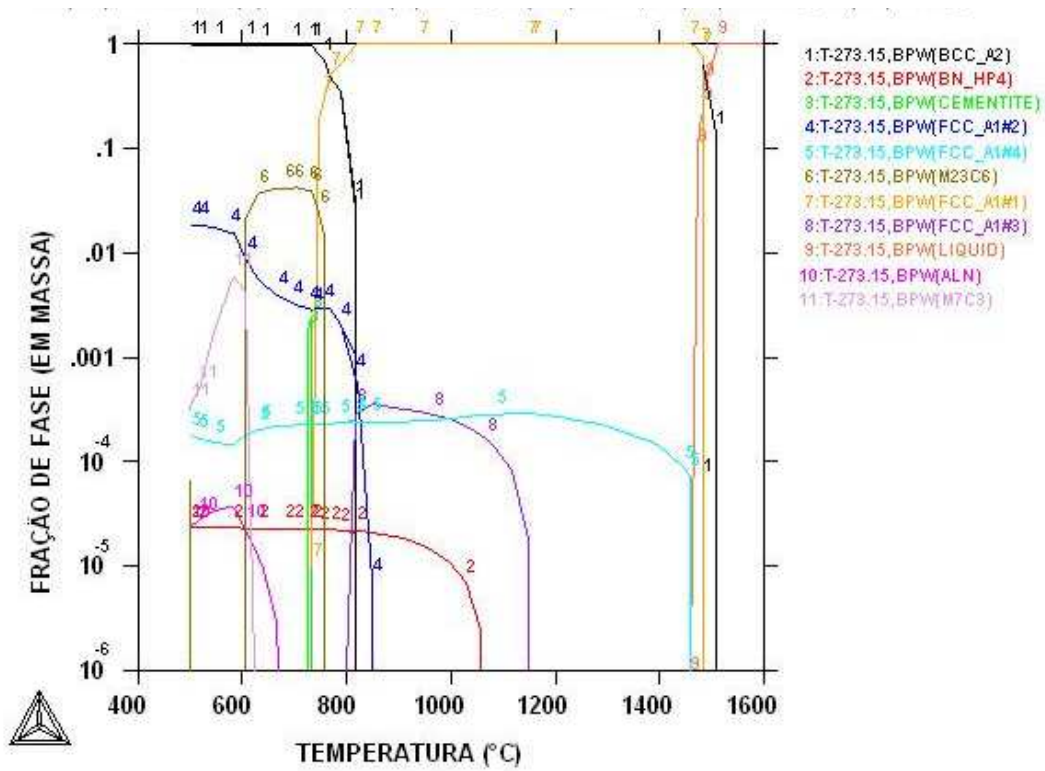


Figura 5.27: Diagrama de fases de aço contendo Ti e B contendo as curvas de precipitação de nitreto de B - BN (curva 2, em vermelho) e nitretos/carbonitretos de Ti - Ti(C)N (curva 5, em azul claro).

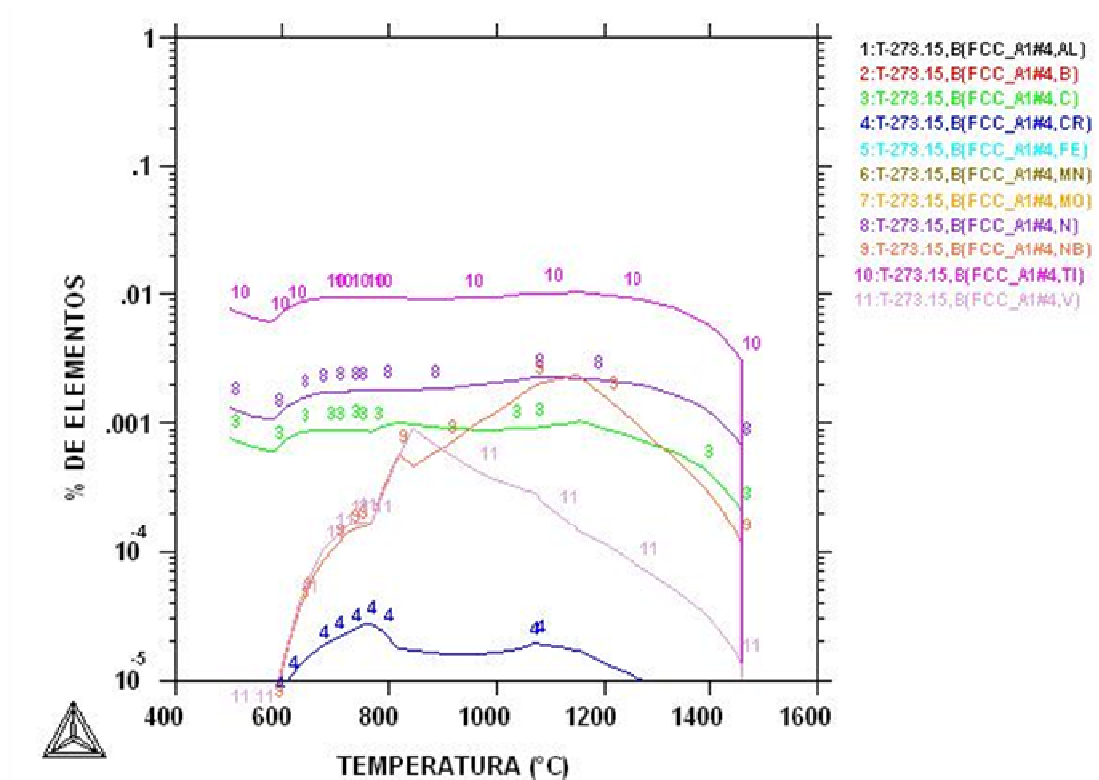
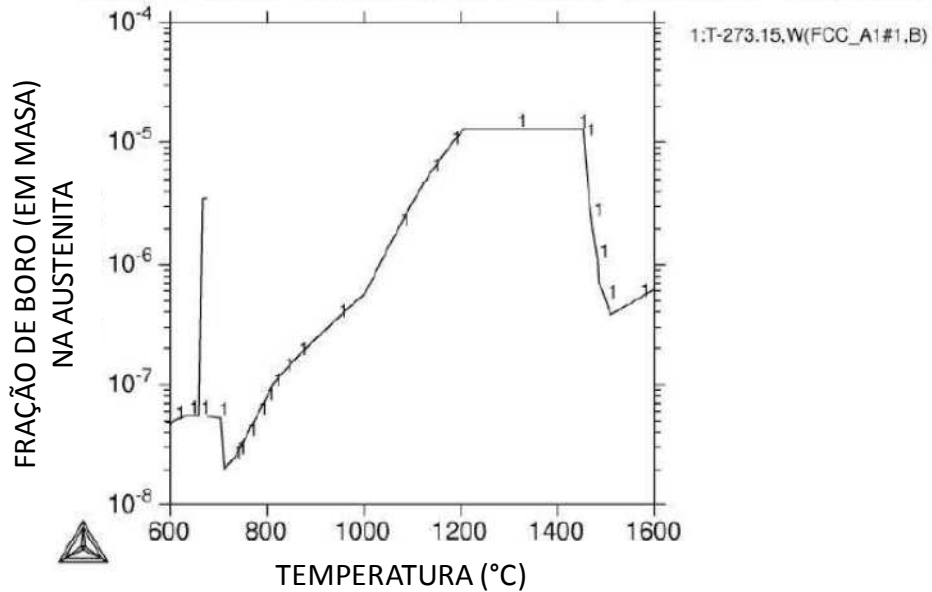


Figura 5.28: Composição química do precipitado de Ti contendo Ti (curva 5, em azul), N (curva 8, em roxo), Nb (curva 9, em laranja) e C (curva 3, em verde). O V (curva 11, em lilás) aparece dependendo da temperatura de formação e o Cr aparece em teores muito baixos, sendo irrelevante.

A Figura 5.29 nos mostra a alteração na quantidade de B em solução na austenita para as diferentes quantidades de Ti (Figura a: menos Ti e Figura b: mais Ti). Observa-se que para o aço com maior teor de Ti a quantidade de B em solução é maior que a do aço contendo menor teor de Ti na faixa de temperatura de 800 a 1500°C, na qual a austenita é a fase predominante.

a) DATABASE:TCFE5
 $P=1.01325E5$, $N=1$, $W(C)=2.85E-3$, $W(AL)=3E-4$, $W(NB)=2.5E-4$, $W(V)=4E-4$,
 $W(TI)=1E-4$, $W(B)=1.3E-5$, $W(N)=6E-5$, $W(MN)=4E-3$, $W(CR)=1E-2$, $W(MO)=8.2E-3$;



b) DATABASE:TCFE5
 $P=1.01325E5$, $N=1$, $W(C)=2.85E-3$, $W(AL)=1E-4$, $W(NB)=2.5E-4$, $W(V)=4E-4$,
 $W(TI)=3E-4$, $W(B)=1.5E-5$, $W(N)=6E-5$, $W(MN)=4E-3$, $W(CR)=1E-2$, $W(MO)=8.2E-3$;

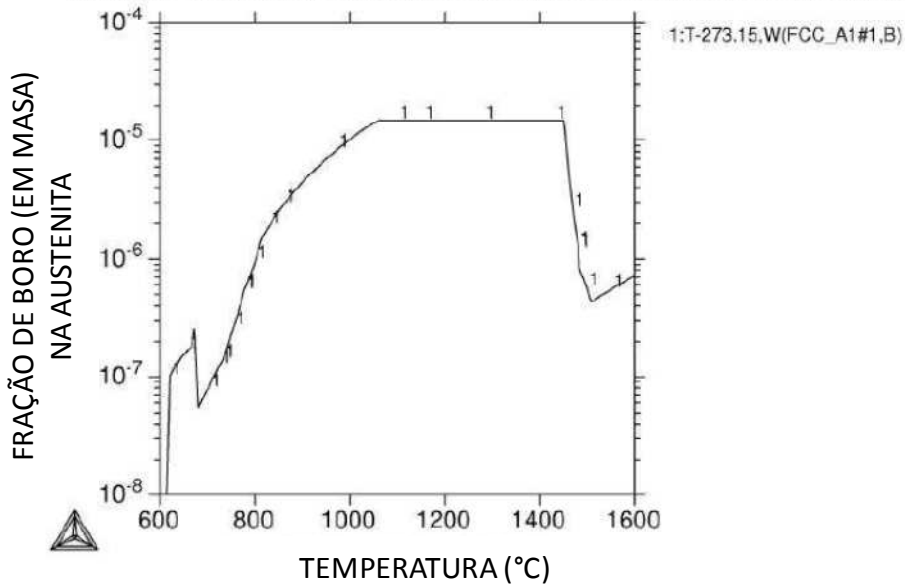


Figura 5.29: Quantidade de B solúvel na austenita para aço contendo Ti. a) – aço com menor teor de Ti e; b) – aço com maior teor de Ti.

Conforme observado Figura 5.30, a composição química dos carbonetos de NbTiMo (curva 8, em roxo, da Figura 5.27) encontradas nas réplicas equivale-se a descrita pelo Thermocalc® para os carbonetos de NbTiMo (Figura 5.30). Portanto podemos inferir que os precipitados encontrados via MEV tratam-se desses precipitados descritos pelo Thermocalc®, sendo que a presença do V não foi detectada devido ao seu baixo teor presente no precipitado ou devido à temperatura de formação do mesmo, inibindo a presença do V (quanto maior a temperatura de formação, menor o teor de V).

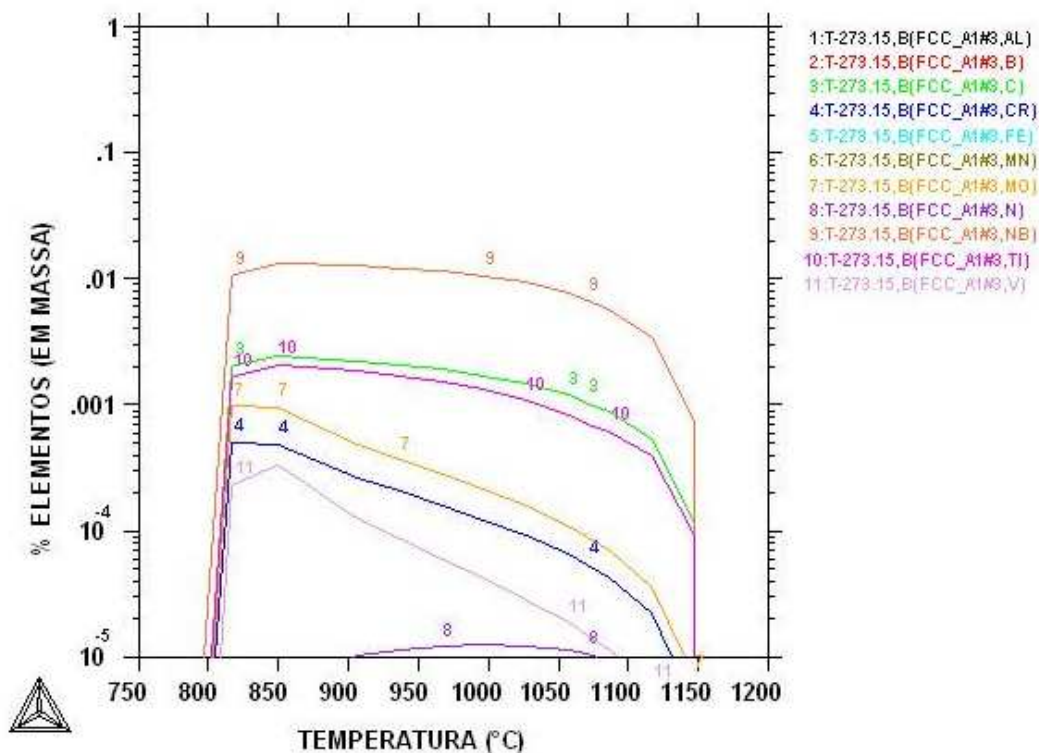


Figura 5.30: Composição química de precipitado de NbTiMo contendo Nb (curva 8, em roxo), C (curva 3, em verde), Ti (curva 10, em roxo) e Mo (curva 7, em amarelo). Cr (curva 4, em azul) e V (curva 11, em lilás) podem aparecer em menores quantidades dependendo da temperatura de formação do precipitado.

Em relação aos precipitados de FeCrMo, podemos inferir que os mesmos são precipitados do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , conforme Figuras 5.31 (curva 6, em marrom, da

Figura 5.27) e 5.32 (curva 11, em lilás, da Figura 5.27). Como as temperaturas nas quais os materiais foram revenidos estão no campo de formação do $M_{23}C_6$, provavelmente os carbonetos encontrados são desse tipo, pois sua cinética é favorecida em relação ao M_7C_3 , uma vez que os revenimentos foram realizados na faixa de temperatura na qual o carboneto do tipo $M_{23}C_6$ é estável, o que não ocorre com o M_7C_3 para a mesma faixa de temperatura.

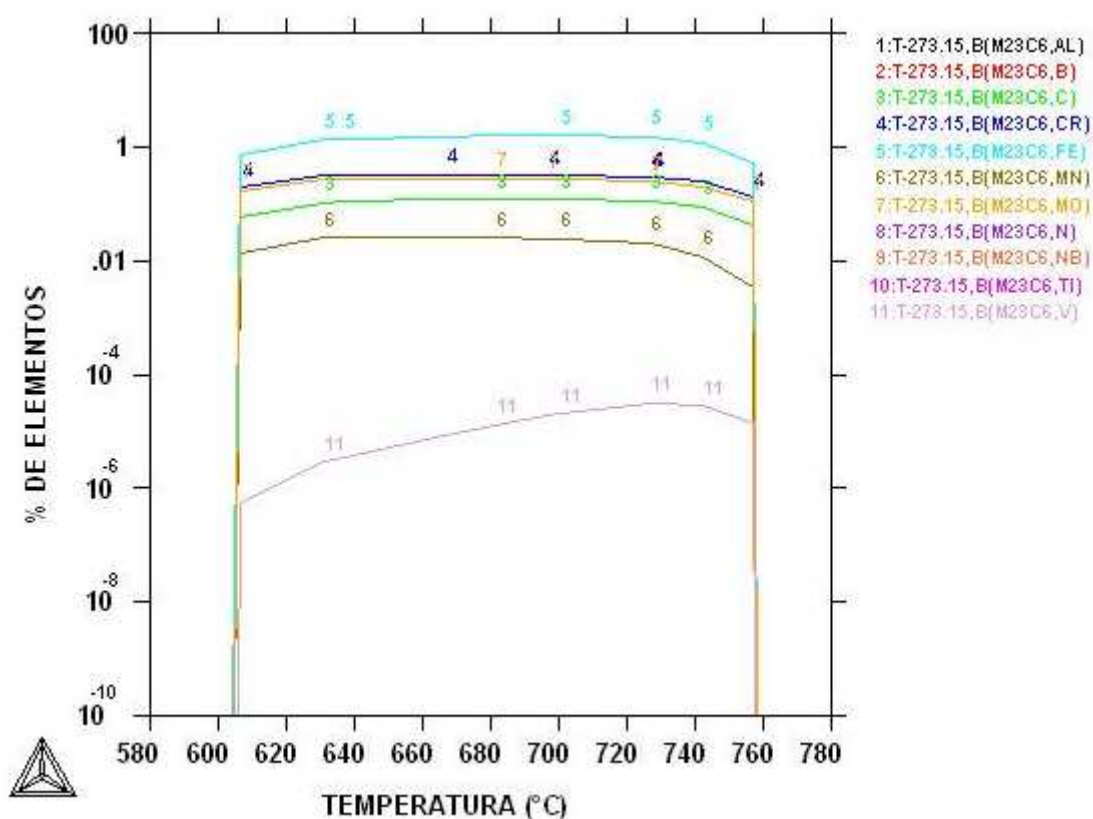


Figura 5.31: Composição química de precipitado de $M_{23}C_6$ contendo Fe (curva 6, em marrom), Cr (curva 4, em azul escuro), Mo (curva 7, em laranja), C (curva 3, em verde) e Mn (curva 6, em marrom). Traços de V (curva 11, em lilás) podem ser encontrados em teores muito baixos.

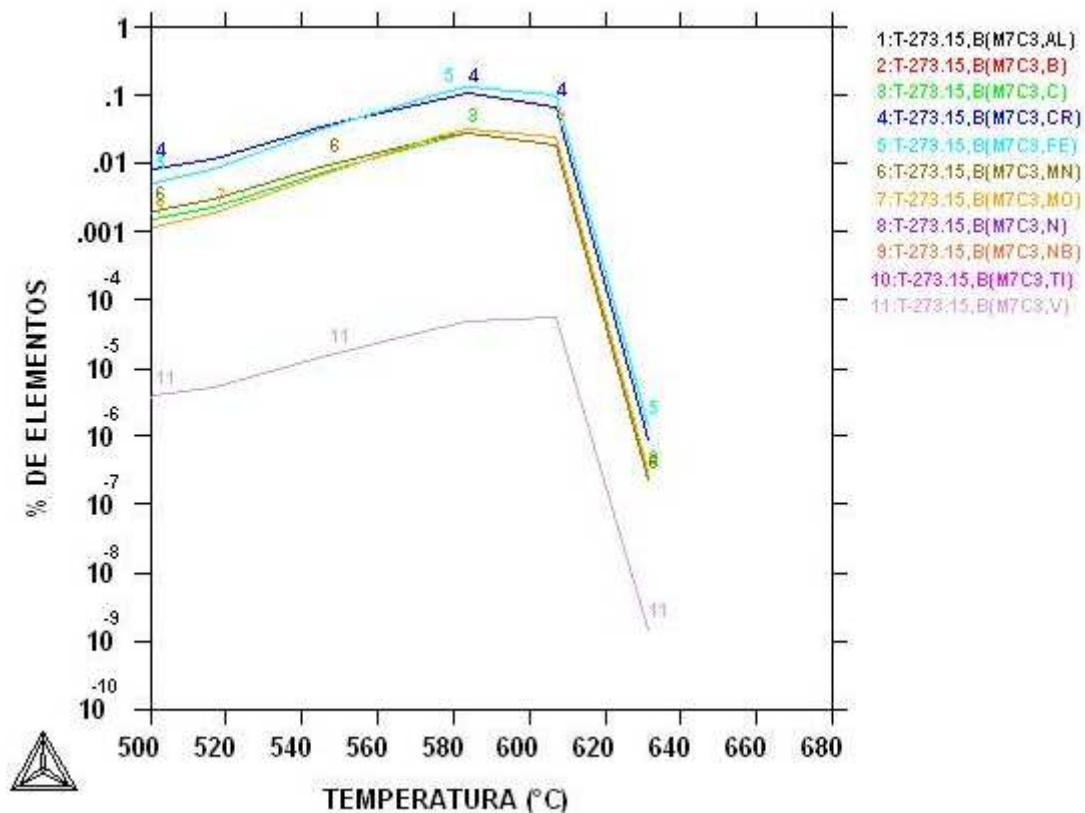


Figura 5.32: Composição química de precipitado de M_7C_3 contendo Fe (curva 11, em cinza), Cr (curva 4, em azul escuro), Mo (curva 7, em laranja), C (curva 3, em verde) e Mn (curva 6, em marrom). Traços de V (curva 11, em lilás) podem ser encontrados em teores muito baixos.

Apesar de não ter visualizado precipitados de V, não se pode descartar a sua presença, uma vez que os mesmos podem ser muito pequenos para visualização via MEV, ou simplesmente podem ter sido dissolvidos pelo ataque químico durante a preparação das réplicas.

Segundo Yamasaki et al. [17], o aumento da resistência a corrosão devido à adição de V ocorre associado à formação de finos precipitados de V (principalmente do tipo VC), que aumentam o aprisionamento de hidrogênio em locais que não provocam fissuração, diminuindo a fragilização do material por H, já que a presença destes precipitados

aumenta a quantidade de hidrogênio que pode ser absorvida pelo aço sem causar sua fragilização (maior Hc) [17-21].

Devido à adição de V, a temperatura na qual o aço é revenido para obtenção das propriedades de grau C110 é maior se comparada a aço similar sem adição de V. Tal acréscimo na temperatura pode levar a uma maior aniquilação de deslocações.

Da mesma forma, o coalescimento de precipitados de Cr e Mo induz um aumento da interface incoerente entre precipitados e matriz, o que leva a um aumento do hidrogênio aprisionado nessa interface. O aprisionamento do H nessa interface incoerente de precipitados intragranulares evita a concentração de H em locais passíveis de fratura (locais com tensão residual trativa), como contornos de grão austeníticos ou nas interfaces coerentes de finos precipitados de Ti [14], onde a fratura por hidrogênio tende a ocorrer. Assim, esse aprisionamento de hidrogênio provocado pelos precipitados de CrMo coalescidos podem acarretar numa maior resistência a fragilização por hidrogênio e, conseqüentemente, em uma maior resistência a corrosão sob tensão em meio contendo H₂S.

6. CONCLUSÕES

A resistência a corrosão de aços ao B com adições de Ti e Nb foi avaliada em função da composição química, tratamento térmico e características físicas e microestruturais.

Observou-se que a adição de V leva a um aumento da resistência a corrosão sob tensão do material. Esse aumento de resistência pode ser ocasionado devido a presença de finos precipitados de V, apesar de não ter sido possível a sua observação via MEV, que auxiliam na resistência a fragilização por hidrogênio.

Outro fator de relevância para a resistência a corrosão observado foi o tratamento térmico. Foi constatado que quanto mais o material for revenido, maior é a sua resistência à corrosão. Esse comportamento foi atribuído ao coalescimento dos precipitados de CrMo, conforme observado via MEV, que induzem a um aprisionamento de hidrogênio pela interface incoerente desses precipitados, evitando que o mesmo se concentre em locais que levem a fragilização do material, como contornos de grãos austenítico, aumentando enfim a resistência a corrosão sob tensão na presença de uma fonte de hidrogênio (no caso H₂S).

Devido às conclusões desse trabalho, abre-se uma nova possibilidade de utilização de aço ao boro com adição de V utilizando como rota de tratamento térmico um único ciclo de têmpera e revenimento, com maiores tempo e temperatura para promover o coalescimento dos precipitados, permitindo otimizar o tratamento térmico para uma melhor performance em corrosão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como prosseguimento aos estudos realizados nesse trabalho, sugere-se:

- Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em aços contendo V para verificação da presença de finos precipitados de V;
- Realização de ensaios de permeação de hidrogênio para determinação de H_c relacionando o hidrogênio aprisionado com a resistência a corrosão sob tensão;
- Realização de tratamento térmico de ciclo único de têmpera e revenimento, variando-se somente tempo e temperatura de revenimento objetivando a microestrutura identificada como favorável a resistência a corrosão para confirmar ou não a possibilidade de produção desse aço;
- Estudar variações nos parâmetros de austenitização e têmpera e verificar os efeitos na microestrutura e na resistência a corrosão sob tensão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. LOUCACHENKO, P. BOURGES, K. E. ORIE, C. CHAUVY, L. COUDRESEUSE, P. TOUSSAINT *Recent experience on sour service resistant steels behaviour*, NACE Corrosion Conference & Expo, 2009
- [2] HUDGINS, C. M., *The Effect of Temperature on Aqueous Sulfide Stress Cracking Behaviour of an N-80 Steel*. NACE Canadian Western Regional Conference, 1981
- [3] *Boron in Steels: Part Two*, Key to Metals, 2007
- [4] CARVALHO, F.L., SANTOS, D.B., FIGUEIREDO, A.L., *Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços para aplicação sour service* [dissertação de mestrado], Belo Horizonte, UFMG, 2007
- [5] HALL, E. O., *Yield Point Phenomena in Metals Alloys*. Plenum Press, p.157-161, 1970
- [6] PEREZ, T.E., *Corrosion in the Oil and Gas Industry: An Increasing Challenge for Materials*, JOM. 2013; Volume 65, No 8
- [7] BECK, W., BOCKRIS, J.O.M., MCBREEN, J., NANIS, L., *Proceedings of Royal Society of London*. A 290 (1421), 220 (1966)
- [8] GANGLOFF, R. P., *Hydrogen assisted cracking of high strength alloys*, Department of Materials Science and Engineering School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, 2001, pp. 3-5
- [9] BEACHEM, C.D., *A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement)*. Metallurgical Transactions, 1972; Vol. 3: 437–451
- [10] KOMAZAKI, S., WATANABE, S., MISAWA, T., *Influence of Phosphorus and Boron on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of High Strength Low Alloy Steel*, ISIJ International, Vol. 43 ,2003, No. 11, pp. 1851–1857
- [11] TOTTEN, G.E., XIE, L., FUNATANI, K., *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Marcel Dekker, Inc., 2004, pp: 130-132

- [12] LLEWELLYN, D.T., HUDD, R.C., *Steels: Metallurgy and Applications*, BH, 2000, pp: 268-270
- [13] GONZÁLEZ, J.C., TURCONI, G.L., KISSNER, G., *Sulfide Stress cracking susceptibility of High Strength Steels used in the oil and gas industry: the effect of environmental and microstructural factors*, Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2012
- [14] TARUI, T., KUBOTA, M., *Approaches for Fundamental Principles 1: Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement and Improvement Techniques of Delayed Fracture*, Nippon Steel Tech. Rep., 2012
- [15] MITCHELL, P. S., *The Use of Vanadium*, VANITEC Publications, 2001
- [16] YOKOTA, T., SHIRAGA, T., *Evaluation of Hydrogen Content Trapped by Vanadium Precipitates in a Steel*, ISIJ International, Vol. 43, 2003, No. 4, pp. 534–538
- [17] YAMASAKI, S., KUBOTA, M., TARUI, T., *Evaluation Method for Delayed Fracture Susceptibility of Steels and Development of High Tensile Strength Steels with High Delayed Fracture Resistance*, Nippon Steel Tech. Rep., 1999
- [18] ASAHI, H., HIRAKAMI, D., YAMASAKI, S., *Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel*, ISIJ International, Vol. 43, 2003, No. 4, pp. 527–533
- [19] LI, Y., MILBOURN, D., *Use of Vanadium in Long Steel Products*, Vanitec Ltd. Winterton House, Westerham, Inglaterra
- [20] YAMASAKI, S., BHADESHIA, H.K.D.H., *M₄C₃ precipitation in Fe–C–Mo–V steels and relationship to hydrogen trapping*, Proceedings of The Royal Society A. 2006; Vol. 462: 2315–2330
- [21] YOKOTA, T., SHIRAGA, T., *Evaluation of Hydrogen Content Trapped by Vanadium Precipitates in a Steel*, ISIJ International. 2003; Vol. 43, No. 4: 534–538
- [22] SUMITOMO METALS INDUSTRIES, Osaka-Japão, Takahiro Kushida. *Low alloy steel for oil country tubular goods and method of making*. US 6267828. 7 dez. 1999; 31 jul. 2001

- [23] NACE MR0175/ISO 15156, *Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production*, 2003
- [24] ULJANIN, H.A., *Struktura i korrozija metallov i splavov*. ATLAS, Moscou, 1989
- [25] GOJIČ, M., BALENOVIČ, M., KOSEC, L., VEHOVAR, L., *The Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of Low Alloy Cr-Mo Steel Tubing*, Kovine. zilitine. tehnologije, 1993
- [26] MOTODA, K., *Effect of prior austenite grain size on sulfide stress corrosion cracking susceptibility of Cr-Mo-Steels*, Transactions ISIJ, vol.23, 1983
- [27] NAKAMURA, M., FURUBAYASHI, E., *Effect of grain size on crack propagation of high strength steel in gaseous hydrogen atmosphere*, Materials Science and Technology, vol.6, p.604-610, July 1990
- [28] *Specification for casing and tubing*, API SPECIFICATION 5CT, American Petroleum Institute, 2005
- [29] ASTM International Designation A370 – 11, *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*, 2011
- [30] NACE Standard Test Method TM0177-2005, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, 2005
- [31] BOX, G.E. P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., (1978). *Statistics for experimenters*, New York: John Willey, 1993
- [32] COLEMAN, D.E.; MONTEGOMERY, D.C., *A systematic approach to planning for a designed industrial experiment*, Technometrics, v.35, n.1, 1993