

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MINAS

Dissertação de Mestrado

**“Influência do tamanho de grão austenítico  
na resistência à corrosão sob tensão de aços  
para aplicação sour service”**

Autor: Felipe Leal Carvalho

Orientador: Prof. Dagoberto Brandão dos Santos

Co-Orientador: Eng<sup>o</sup> Alfredo Lúcio de L. Figueiredo

Fevereiro de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Felipe Leal Carvalho

**“Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços para aplicação sour service”**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dagoberto Brandão dos Santos

Co-Orientador: Eng<sup>o</sup> Alfredo Lúcio de L. Figueiredo

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

*À Deus pela imensa misericórdia, minha esposa pela compreensão e apoio, meus pais,  
irmão e amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

O autor agradece à V&M do Brasil pela oportunidade que lhe foi dada para o desenvolvimento do presente trabalho, e a todos que direta ou indiretamente possibilitaram sua conclusão, em especial às seguintes pessoas:

1. Aos Eng<sup>os</sup>. Carlos Ivan Matoso, e Antônio Carlos Mendes de Oliveira, pela oportunidade e confiança depositada;
2. Aos Eng<sup>os</sup>. Alfredo L. L. Figueiredo, e Dr. Júlio Márcio S. e Silveira, pelas sugestões e discussões técnicas;
3. Ao Professor Dagoberto Brandão Santos, pela orientação e contribuição no presente texto;
4. Aos estudantes Thiago Campos e Roger Lemos, pela dedicação e apoio para que o presente trabalho se tornasse realidade.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Aspectos gerais sobre corrosão.....</b>	<b>5</b>
3.1.1. FORMAS DE CORROSÃO.....	6
3.1.2. MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO.....	9
3.1.3. MEIOS CORROSIVOS .....	9
<b>3.2 Fragilização pelo hidrogênio .....</b>	<b>11</b>
<b>3.3 Corrosão sob tensão.....</b>	<b>16</b>
3.3.1. VISÃO GERAL.....	16
<b>3.4 Influência dos parâmetros metalúrgicos na corrosão sob tensão.....</b>	<b>20</b>
3.4.1. MICROESTRUTURA .....	20
3.4.2. TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO .....	22
3.4.3. LIMPIDEZ .....	23
3.4.4. ELEMENTOS DE LIGA/RESIDUAIS .....	25
<b>3.5 Influência de parâmetros externos na corrosão sob tensão.....</b>	<b>30</b>
3.5.1. pH.....	30
3.5.2. TEMPERATURA.....	32
3.5.3. QUANTIDADE DE H <sub>2</sub> S.....	32
<b>3.6 Métodos de avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão .....</b>	<b>33</b>
3.6.1. SOLUÇÃO DOS TESTES .....	35
3.6.2. MÉTODO A .....	35
3.6.3. MÉTODO B .....	39
3.6.4. MÉTODO C .....	40
3.6.5. MÉTODO D .....	41
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Cálculo das temperaturas de transformação e de solubilização de carbonetos da liga.....</b>	<b>46</b>

<b>4.2</b>	<b>Estudo da influência da temperatura e tempo de normalização no tamanho de grão austenítico.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3</b>	<b>Estudo da influência do número de austenitizações no tamanho de grão austenítico.....</b>	<b>50</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação da influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão .....</b>	<b>52</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>CÁLCULO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E DE SOLUBILIZAÇÃO DE CARBONETOS DAS LIGAS.....</b>	<b>56</b>
5.1.1.	AÇO A.....	56
5.1.2.	AÇO B.....	58
5.1.3.	CÁLCULOS DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO PELA EQUAÇÃO DE ANDREWS.....	60
<b>5.2</b>	<b>ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TEMPO DE NORMALIZAÇÃO NO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO .....</b>	<b>61</b>
5.2.1.	AÇO A.....	61
5.2.2.	AÇO B.....	64
<b>5.3</b>	<b>Estudo da influência do número de austenitizações no tamanho de grão austenítico.....</b>	<b>70</b>
5.3.1.	AÇO A.....	71
5.3.2.	AÇO B.....	77
<b>5.4</b>	<b>Avaliação da influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão .....</b>	<b>83</b>
5.4.1.	ENSAIO DE TRAÇÃO E DUREZA.....	84
5.4.2.	ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO.....	95
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Influência da relação pH e pressão parcial de H <sub>2</sub> S na severidade corrosiva do meio no mecanismo de corrosão sob tensão. ....	2
Figura 3.1: a) Exemplo de metalografia de uma corrosão transgranular. b) Exemplo de metalografia de uma corrosão intergranular. c) Exemplo de uma peça que sofreu fratura transgranular. d) Exemplo de uma peça que sofreu fratura intergranular. ....	8
Figura 3.2: Esquema ilustrando o aumento da pressão interna provocada pela segregação de hidrogênio molecular em defeitos pré-existentes. ....	13
Figura 3.3: Esquema ilustrando o aumento da distância entre os átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em uma deslocação reduzindo a força de ligação entre os átomos de ferro. ....	15
Figura 3.4: Ensaio de tração sub-zero comprovando a existência de uma interação Hidrogênio – deslocação em função do aparecimento do patamar de escoamento com a diminuição da temperatura. ....	16
Figura 3.5: Esquema da combinação de eventos necessários para ocorrência de CST. ....	18
Figura 3.6: Esquema da variação do tamanho da trinca com o tempo em um processo de CST sob um determinado nível de tensão e concentração do meio corrosivo. ....	19
Figura 3.7: Esquema dos tipos de carbonetos encontrados por Ueda et alii variando a composição dos aços para obtenção de um limite de escoamento de 862 a 965 MPa. ....	21
Figura 3.8: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão Método A da norma NACE TM0177-96 com pH <sub>2</sub> S de 0,01MPa e pH de 3,5. ....	22
Figura 3.9: Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão. ....	23
Figura 3.10: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão Método A da norma NACE para três corridas diferentes com diferentes níveis e formas de inclusões. ....	25
Figura 3.11: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de fósforo presente no aço. ....	27
Figura 3.12: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de molibdênio presente no aço. ....	28
Figura 3.13: Influência da porcentagem de vanádio na formação dos carbonetos calculada através da utilização do programa termodinâmico ThermoCalc. ....	30
Figura 3.14: Influência do pH na estabilidade do tipo de composto de enxofre. ....	31
Figura 3.15: Influência da concentração de H <sub>2</sub> S na resistência a CST em meio aquoso. ....	33
Figura 3.16: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método A de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H <sub>2</sub> S segundo a NACE TM0177/96. ....	36
Figura 3.17: Esquema da célula de teste à CST de corpos de prova cilíndricos conforme método A da NACE TM0177/96. ....	37
Figura 3.18: Esquema da célula de teste à CST de corpos de prova cilíndricos conforme método A da NACE TM0177/96 com inserção de carga segundo o método dos anéis. ....	39
Figura 3.19: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método B de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H <sub>2</sub> S segundo a NACE TM0177/96. ....	40
Figura 3.20: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método B de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H <sub>2</sub> S segundo a NACE TM0177/96. ....	41
Figura 3.21: (a) Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método D (b) Cunha utilizada, para avaliação da susceptibilidade a CST segundo a norma NACE TM0177/96. ....	43
Figura 4.1: Corpo de prova utilizado para a medição da variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo de austenitização. Dimensões 70 x 13 x 13 mm. ....	49
Figura 4.2: Esquema do levantamento da curva de aquecimento para as temperaturas de austenitização, onde A corresponde ao coletor de dados chamado Datapaq, B ao termopar e C a amostra. ....	49
Figura 4.3: Ciclos de aquecimentos realizados para refino da estrutura. ....	51
Figura 4.4: Corpo de prova utilizado para o tratamento na obtenção de amostras com variados tamanhos de grão de acordo com as propriedades definidas na tabela 4.3. Dimensões 150x13x13 mm. ....	52

Figura 4.5: Região da retirada do corpo de prova para ensaio de dureza escala HRC. ....	53
Figura 4.6: Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração conforme NACE TM0177-96.....	54
Figura 4.7: Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão sob tensão conforme NACE TM0177-96.....	54
Figura 4.8: Foto de uma célula de teste de corrosão sob tensão conforme NACE TM0177-96 método A.....	55
Figura 5.1: Resultados do teste de normalidade para quatro condições de aquecimento para o aço A.....	61
Figura 5.2: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo durante processo de austenitização para o aço A. .....	62
Figura 5.3: Fotomicrografia do aço A dos tamanhos de grãos encontrados para: (a) temperatura de austenitização de 840°C e 5 minutos de encharque; (b) temperatura de austenitização de 900°C e 5 minutos de encharque; (c) temperatura de austenitização de 1000°C e 30 minutos de encharque.....	64
Figura 5.4: Resultados do teste de normalidade para duas condições de aquecimento para o aço B.....	65
Figura 5.5: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo durante processo de austenitização para o aço B. .....	66
Figura 5.6: Fotomicrografias do aço B dos tamanhos de grãos encontrados para: (a) temperatura de austenitização de 870°C e 30 minutos de encharque; (b) temperatura de austenitização de 900°C e 30 minutos de encharque; (c) temperatura de austenitização de 960°C e 30 minutos de encharque; (d) temperatura de austenitização de 1000°C e 5 minutos de encharque.....	69
Figura 5.7: Fotomicrografias do aço B mostrando o crescimento anormal de grão para certas regiões da amostra para uma temperatura de austenitização de 1000°C e um tempo de encharque de 5 minutos e 30 minutos: (a) região da contagem do tamanho de grão – 5minutos de encharque; (b) região de crescimento anormal de grão – 5minutos de encharque; (c) região de crescimento anormal de grão – 30minutos de encharque. ....	70
Figura 5.8: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento para o aço A, variando o número de austenitizações sucessivas.....	71
Figura 5.9: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico médio com o número de austenitizações sucessivas a 900°C e 5 min de encharque para o aço A.....	72
Figura 5.10: Fotomicrografias do aço A mostrando o refino da estrutura em função do aumento do número de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações. ....	75
Figura 5.11: Resultados da análise de porcentagem de martensita utilizando EBSD para o aço A: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações. .....	76
Figura 5.12: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento para o aço B, variando o número de austenitizações sucessivas.....	77
Figura 5.13: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico médio com o número de austenitizações sucessivas a 900°C e 5 minutos de encharque para o aço B.....	78
Figura 5.14: Fotomicrografias mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com o número de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço B: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações...80	80
Figura 5.15: Fotomicrografias mostrando crescimento anormal de grão com quatro austenitizações sucessivas a 900°C e 5 minutos de encharque.....	81
Figura 5.16: Resultados da análise de porcentagem de martensita utilizando EBSD para o aço B: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações. .....	82
Figura 5.17: Resultados de limite de escoamento das amostras tratadas do aço A segundo as condições de 1 a 8 da tabela 5.12. As amostras tratadas a uma temperatura de	



revenimento igual a I são representadas pelos símbolos cheios, enquanto que as amostras tratadas a II são representadas pelos símbolos vazios.....	85
Figura 5.18: Resultado de limite de escoamento e resistência à tração das amostras tratadas segundo as condições de 9 e 10 da tabela 5.10 para o aço B.....	85
Figura 5.19: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento I segundo ASTM A370 do aço A.....	91
Figura 5.20: Histograma dos resultados de limite de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento I segundo ASTM A370 do aço A.....	91
Figura 5.21: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas temperatura de revenimento II segundo ASTM A370 do aço A.....	92
Figura 5.22: Histograma dos resultados de limite de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento II segundo ASTM A370 do aço A.....	92
Figura 5.23: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração segundo ASTM A370 do aço B. ....	93
Figura 5.24: Histograma dos resultados de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração segundo ASTM A370 do aço B. ....	93
Tabela 5.19: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para temperatura de revenimento I do aço A. ....	96
Figura 5.25: Resultados de tamanho de grão austenítico das amostras em função do número de austenitizações sucessivas submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 do aço A. ....	99
Figura 5.26: Resultados de tamanho de grão austenítico das amostras em função do número de austenitizações sucessivas submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 do aço B. ....	99
Figura 5.27: 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 do aço A.....	100
Figura 5.28: 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 do aço A para uma faixa estreita de tamanho de grão austenítico. ....	100
Figura 5.29: 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 para o aço B. ....	101
Figura 5.30: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento I, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para o aço A. ....	102
Figura 5.31: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento II, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para o aço A. ....	102
Figura 5.32: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento I, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para uma faixa reduzida de tamanho de grão austenítico (de 5,0 a 8,5 $\mu$ m) para o aço A. ....	103
Figura 5.33: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento II, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para uma faixa reduzida de tamanho de grão austenítico (de 5,0 a 8,5 $\mu$ m) para o aço A. ....	103
Figura 5.34: Resultados da análise de regressão linear realizada no MINITAB para as amostras tratadas do aço B, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão.....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exemplo de composição da solução A utilizada no método A de avaliação de CST na presença de H <sub>2</sub> S. ....	38
Tabela 3.2: Exemplo de composição da solução B utilizada no método A de avaliação de CST na presença de H <sub>2</sub> S. ....	38
Tabela 4.1: Composição química objetivada para os aços a serem estudados. ....	45
Tabela 4.2: Dimensão dos tubos a serem laminados para retirada de amostras. ....	45
Tabela 4.3: Propriedade objetivada para os aços estudados. ....	46
Tabela 4.4: Condições de tratamento para avaliação da influência da temperatura e tempo de encharque no tamanho de grão austenítico utilizadas para os aços A e B. ....	48
Tabela 4.5: Características principais do termopar utilizado para levantamento da curva de aquecimento das amostras. ....	49
Tabela 4.6: Composição do reativo utilizado para revelar o tamanho de grão austenítico. ....	50
Tabela 4.7: Procedimento realizado para a elaboração do reativo. ....	50
Tabela 5.1: Resultados das temperaturas de transformação de fase e de solubilização dos carbonetos calculadas através do Thermocalc para o aço A. T <sub>0</sub> = 1467°C (Condição inicial de equilíbrio: FCC). ....	57
Tabela 5.2: Resultados da distribuição em massa do nitrogênio presente no aço. ....	58
Tabela 5.3: Resultados das temperaturas de transformação de fase e de solubilização dos carbonetos calculadas através do Thermocalc para o aço B. T <sub>0</sub> = 1470°C (Condição inicial de equilíbrio: FCC). ....	59
Tabela 5.5: Resultados das temperaturas de transformação de fase calculadas através da Equação de Andrews (condição fora do equilíbrio termodinâmico - AC) para os aços A e B. ....	60
Tabela 5.5: Resultados dos testes de hipótese para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as diferentes condições de temperatura de austenitização do aço A para 5 minutos de encharque. ....	63
Tabela 5.6: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento do aço B. ....	65
Tabela 5.7: Resultados dos testes de hipótese para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de temperatura e tempo de para 5 minutos de encharque do aço B. ....	67
Tabela 5.8: Resultados dos testes de hipóteses para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço A. ....	73
Tabela 5.9: Resumo dos resultados da variação do tamanho de grão em função do número de austenitizações sucessivas para o aço A. Condição de aquecimento: 900°C e 5 minutos de encharque. ....	73
Tabela 5.10: Resumo dos resultados da variação do tamanho de grão em função do número de austenitizações sucessivas para o aço B. Condição de aquecimento: 900°C e 5 minutos de encharque. ....	79
Tabela 5.11: Resultados dos testes de hipóteses para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço B. ....	79
Tabela 5.12: Condições de tratamento realizadas para avaliação da influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão. Onde T <sub>2</sub> =T <sub>1</sub> -10°C, T <sub>3</sub> =T <sub>2</sub> e a=b+30 min. ....	84
Tabela 5.13: Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente para as amostras tratadas a temperatura de revenimento I e II conforme norma ASTM A370 para o aço A. ....	86
Tabela 5.14: Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente conforme norma ASTM A370 para o aço B. ....	87
Tabela 5.15: Resultados de dureza medidas nas amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão para o aço A, tratadas com temperaturas de revenimento I e II. Escala HRC. ....	88
Tabela 5.16: Resultados de dureza das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão para o aço B. ....	89

Tabela 5.17: Média geral e desvio padrão de dureza das amostras tratadas com temperaturas de revenimento I, II e III para os aços A e B. ....	89
Tabela 5.18: Cálculo dos valores médios, desvio padrão, máximos e mínimos dos resultados do ensaio de tração à temperatura ambiente conforme ASTM A370, dos aços A e B. ....	90
Tabela 5.20: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para temperatura de revenimento II do aço A. ....	97
Tabela 5.21: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para o aço B. ....	98

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

CST – Corrosão sob tensão

FH – Fragilização pelo hidrogênio

NACE – National Association of Corrosion Engineers

LE – Limite de Escoamento

MPa – Mega Pascal

$P_{H_2S}$  – Pressão parcial de  $H_2S$

LIE – Limite Inferior de Especificação

LSE – Limite Superior de Especificação

$H_2S$  – Ácido sulfídrico

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão (CST) de aços com aplicação “sour service” em meios aquosos contendo elevadas concentrações de H<sub>2</sub>S. Foram utilizados dois aços contendo teores de carbono igual a 0,24 e 0,34% com adições de cromo, molibdênio, nióbio, vanádio e titânio, cujo material é utilizado para a produção do aço temperado e revenido utilizado para a fabricação da coluna de exploração de petróleo. Foi variada a condição de tratamento das amostras para a obtenção de diferentes valores de tamanho de grão austenítico. Após a obtenção das amostras com variados tamanhos de grão austenítico, as mesmas foram submetidas a ensaios de corrosão sob tensão segundo a norma NACE TM0177/96. Os testes realizados foram o UT (“Uniaxial tensile test”) conhecido como método A. As amostras foram caracterizadas com a utilização de metalografia quantitativa, ensaio de tração, dureza, e EBSD.

Com relação aos resultados encontrados, os mesmos confirmaram a tendência mostrada por poucos trabalhos existentes na literatura sobre o tema envolvido, de que à medida que se aumenta o tamanho de grão austenítico, reduz-se a resistência à corrosão sob tensão para o sistema analisado. Além de comprovar a tendência existente na literatura, o presente trabalho mostrou o comportamento da influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para uma faixa menor e mais restrita de tamanho de grão (5 a 8 $\mu$ m).

Outro resultado interessante mostrado pelo presente estudo foi à influência da resistência mecânica no comportamento da influencia do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão, mostrando que à medida que se aumentam os níveis de resistência mecânica do aço, a influência do tamanho de grão na corrosão sob tensão aumenta.

## **ABSTRACT**

In this work, was studied the influence of prior austenite grain size on the susceptibility of some steels on sulfide stress corrosion cracking in sour environments with high H<sub>2</sub>S content. The base of the work will be two steels with a range of carbon equal a 0,24 and 0,34% containing chromium, molybdenum, vanadium, niobium and titanium. It was varied the heat treatment conditions to obtain different prior austenite grain sizes. After the treatment, the samples was submitted a test to verify their resistance to sulfide stress corrosion cracking. It was used the method A of NACE TM0177/96. The samples was characterized by optical microscopy, tensile tests, hardness test and EBSD.

Regarding to the results found, they confirmed the tendency shown in literature that shows the increase of sulfide stress corrosion cracking resistance with decreasing the austenite grain size. Further on, the results show the behavior of this influence of austenite grain size on sulfide stress corrosion cracking resistance for a finer austenite grain size (5 to 8 $\mu$ m).

Another result is in case of higher strength steels the influence of grain refinement was stronger.

## 1 INTRODUÇÃO

Dentro do cenário mundial do mercado de óleo e gás, existe uma crescente tendência do aumento de preço de derivados do petróleo. O aumento de preço vem se tornando uma força motriz para o aquecimento das atividades de exploração e produção de derivados de petróleo. A necessidade de um aumento ainda maior de produção vem fazendo com que as companhias de petróleo busquem a exploração de reservas, que no passado não ofereciam um retorno, devido a suas condições adversas de exploração.

Dentre os principais problemas encontrados hoje, um é a presença de contaminantes nas reservas como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Dentre os contaminantes existentes, o gás sulfídrico se destaca por seus efeitos extremamente nocivos às tubulações, principalmente no revestimento dos poços. A presença deste ácido no óleo ou gás pode se apresentar de duas maneiras. Uma é de forma natural, a outra através da redução dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pela bactéria “Desulfovibrio Desulfuricans” que está presente nas águas marinhas e pode ser introduzida nos poços.

A concentração do gás sulfídrico no óleo ou no gás, associada ao nível de pH do ambiente, é determinante para a ação corrosiva do mesmo. Considerando a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , sua medida é feita através de sua pressão parcial ( $P_{\text{H}_2\text{S}}$ ) ou ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  na solução aquosa. Variando a combinação da  $P_{\text{H}_2\text{S}}$ , com o pH do ambiente consegue-se identificar a severidade corrosiva do ambiente. A norma NACE MR0175 / ISO 1515-6, nos mostra como essa combinação afeta a severidade corrosiva do meio, podendo ser classificada em 4 categorias: severidade nula, severidade intermediária, região de transição entre severidade intermediária e elevada severidade e elevada severidade. O diagrama que nos mostra esta relação se encontra na figura 1.1.

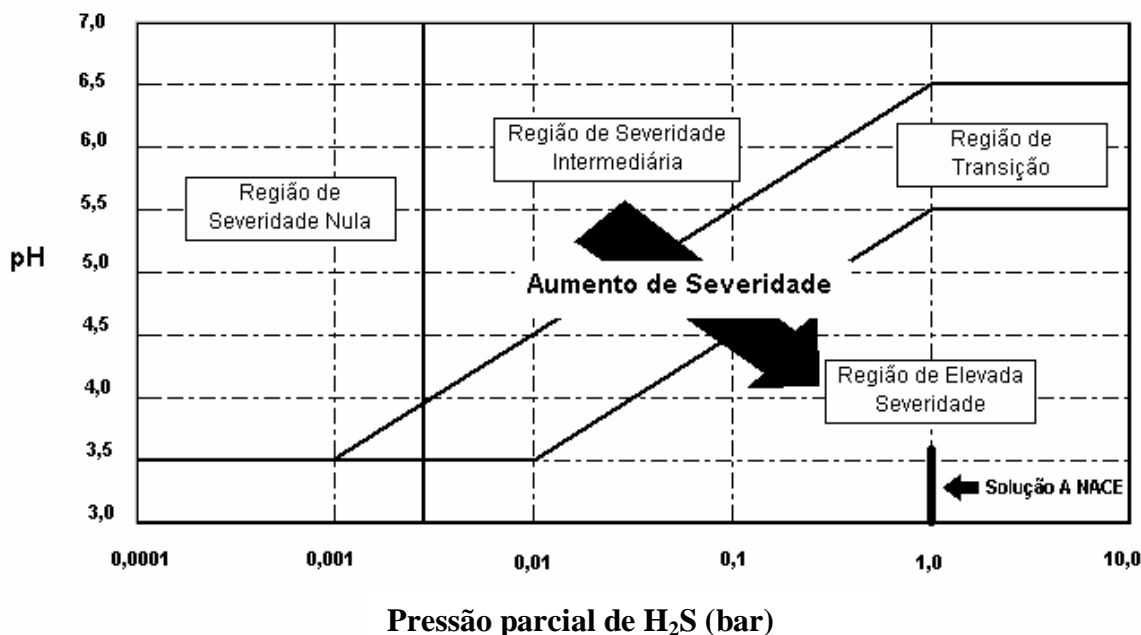


Figura 1.1: Influência da relação pH e pressão parcial de H<sub>2</sub>S na severidade corrosiva do meio no mecanismo de corrosão sob tensão.

Os danos provocados pela presença do óleo ou gás ácido podem ser manifestados de duas formas: corrosão sob tensão em meio aquoso contendo H<sub>2</sub>S (CST) e o trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH – conhecido como “HIC test”).

O foco desse estudo será a corrosão sob tensão em meio aquoso contendo H<sub>2</sub>S (CST), que é o dano decorrente da presença do ambiente ácido associado a solicitações mecânicas, o que ocorre em uma coluna de exploração de petróleo.

Um outro problema que tem feito com que as instituições de pesquisa no ramo de óleo e gás foquem o desenvolvimento de novos materiais com maior resistência à corrosão sob tensão em meio aquoso na presença de H<sub>2</sub>S é que os poços de exploração são cada vez mais profundos, sofrendo, as colunas de produção e revestimento dos poços, maiores solicitações. Atualmente a profundidade chega a 6.000 m. Por isso, existe a necessidade do desenvolvimento de materiais com elevada resistência mecânica, associada a uma elevada resistência à corrosão sob tensão. Serão estudados, então, a resistência à corrosão de dois desses materiais cujo limite de escoamento (LE) se situa na faixa de 689 MPa (100 ksi) a 896 MPa (130 ksi). Os limites de escoamento e resistência à tração



do aço A foram baseados na norma NACE TM0177 para o grau C110 (condição 1) e para o grau C125 (condição 2) e. Já para o aço B, foram baseados nos graus C90 e T95 da norma ISO11960 (API5CT).

A grande dificuldade encontrada no desenvolvimento desses materiais é que quanto maior a dureza dos mesmos, maior é a susceptibilidade a sofrerem corrosão sob tensão. Isto faz com que o processamento desses materiais se torne bastante oneroso, sendo necessária a constante busca de alternativas/soluções para a minimização dos custos de produção.

## **2 OBJETIVO**

Estudar o efeito do tamanho de grão austenítico na susceptibilidade à corrosão sob tensão de dois aços baixa liga temperados e revenidos para uma faixa de limites de escoamento variando de 689 MPa (100 ksi) a 896 MPa (130 ksi).

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE CORROSÃO**

O processo de corrosão pode ser definido, de forma geral, como um processo de deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente no qual o material está exposto, aliado ou não a esforços mecânicos.

Essa deterioração do material através de sua interação físico-química com o ambiente no qual o mesmo está exposto, pode levar a alterações prejudiciais indesejáveis no material, gerando inúmeros problemas que podem levar à necessidade de reparos, redução de vida útil, ou até mesmo à sua inutilização. Essas alterações indesejáveis podem ser várias, como por exemplo, um desgaste, uma alteração química ou o aparecimento de trincas.

Além dos efeitos diretos citados acima, existem outros que são considerados como indiretos e que não deixam de ser importantes, causando muitas vezes, danos ainda maiores que os efeitos diretos. Dentro deste contexto de efeitos indiretos provenientes de processos de corrosão, podemos citar os danos causados ao meio ambiente. Um exemplo é o vazamento de um oleoduto provocado pela corrosão do mesmo, ou o rompimento de uma coluna de casing durante a exploração do petróleo, que podem causar danos ao meio ambiente de dimensões catastróficas e até mesmo irreversíveis. Um outro efeito indireto, mas de uma seriedade enorme, estão ligados às questões de segurança, que podemos utilizar o exemplo citado acima, acrescentando apenas uma ignição. A explosão gerada pode levar a lesões sérias ou até mesmo à morte de pessoas.

Vale a pena salientar que mesmo o processo de corrosão estando presente no nosso dia-a-dia de maneira tão intensa, muitas vezes os projetistas e pesquisadores não dão a devida atenção a este fenômeno, principalmente no desenvolvimento de novos produtos/processos. Como exemplo, podemos citar as estruturas metálicas aplicadas em meios de transporte, as estruturas metálicas enterradas ou submersas como em minerodutos, oleodutos, gasodutos. Deste modo é possível perceber que realmente o

processo de corrosão está presente de uma maneira muito intensa em praticamente todas as aplicações de tubos sem costura na indústria petrolífera sendo necessária uma atenção muito especial no desenvolvimento de projetos voltados para o setor, como novos produtos e projetos de exploração de novos campos. Um outro detalhe é que à medida que os anos passam, a profundidade necessária para a exploração de poços de petróleo tem aumentado. Com esse aumento o ambiente no qual o processo ocorre vem se tornando cada vez mais severo no que diz respeito à sua ação corrosiva.

Um ponto importante que deve ser sempre destacado considerando processos de corrosão, é que o mesmo é um processo espontâneo. Como indício forte de sua espontaneidade, temos o fato da maioria dos metais encontrados na natureza estão na forma de compostos, sendo o mais comum na forma de óxidos, sendo necessário processos especiais para a obtenção do metal. Deste modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que se encontram. Um exemplo é o ferro que ao ficar exposto ao ar úmido, o mesmo “enferruja”, isto é, cria uma camada de óxido em sua superfície. O que impede que toda a peça se oxide é a cinética, isto é, o tempo necessário para que o oxigênio difunda na peça para ir aprofundando a camada de óxido formada.

Um fato curioso com relação ao processo de corrosão é que muitas vezes nos focamos apenas nos problemas gerados pelo mesmo e nos esquecemos que existe um lado positivo do processo de corrosão em alguns casos. Como exemplo, pode-se citar a camada protetora de óxido formado nos aços inoxidáveis e a anodização do alumínio e suas ligas, que consiste na formação de uma película protetora de  $Al_2O_3$ . Mas ao compararmos sua ação maléfica com sua ação benéfica, a proporção nos revela um número muito maior em sua ação maléfica do que nos benefícios gerados pelo processo de corrosão.

### 3.1.1. FORMAS DE CORROSÃO

O processo de corrosão pode acontecer sob diferentes formas e o conhecimento das mesmas é de extrema importância para o estudo dos mecanismos dos processos

corrosivos para que se possa cada vez mais conseguir inibir seus efeitos maléficos com uma maior eficiência.

Classicamente, os processos de corrosão podem ser classificados segundo cinco grupos básicos: morfologia, mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque.

Dentre esses, a classificação segundo a morfologia da corrosão nos permite obter uma base bastante eficaz para o entendimento dos mecanismos e para a aplicação de inibidores que minimizem os efeitos da corrosão ou até mesmo os eliminem.

A classificação da corrosão segundo sua morfologia, compreende doze tipos diferentes, que se encontram na literatura clássica sobre corrosão. Essa classificação é feita segundo a divisão: corrosão uniforme; corrosão por placas; corrosão alveolar; corrosão por pite; corrosão filiforme; corrosão por esfoliação; corrosão gráfitica; dezincificação; empolamento pelo hidrogênio; corrosão em torno do cordão de solda; corrosão intragranular e corrosão transgranular.

Em alguns casos, as corrosões por placas, alveolar e pite, não são diferenciadas, sendo consideradas variações de uma única categoria que normalmente é chamada de corrosão por pite. O mais importante é a determinação das variáveis da corrosão, como a profundidade da trinca e a extensão da corrosão (número de cavidades por unidade de área).

As duas últimas formas de corrosão citadas acima (intergranular e transgranular) são de maior importância para o presente estudo, visto que são as formas de corrosão associadas à corrosão sob tensão. Abaixo segue um resumo dessas duas formas de corrosão.

#### 3.1.1.1. CORROSÃO INTERGRANULAR

Este tipo de corrosão não se processa na superfície do material, mas em sua rede cristalina. A corrosão ocorre entre os grãos de sua estrutura cristalina, e associado a um

esforço mecânico, pode ocorrer à fratura do material. Quando associamos a corrosão a esforços mecânicos, temos o que chamamos de corrosão sob tensão fraturante.

### 3.1.1.2.CORROSÃO TRANSGRANULAR

A corrosão transgranular é um outro tipo de corrosão sob tensão fraturante, só que ao invés da corrosão ocorrer entre os grãos da estrutura cristalina, ela se processa nos grãos da estrutura cristalina, e como na corrosão intergranular, quando o material é submetido a uma tensão, pode ocorrer a fratura do mesmo.

Na figura 3.1 temos a metalografia que nos exemplifica estes dois últimos tipos de corrosão.

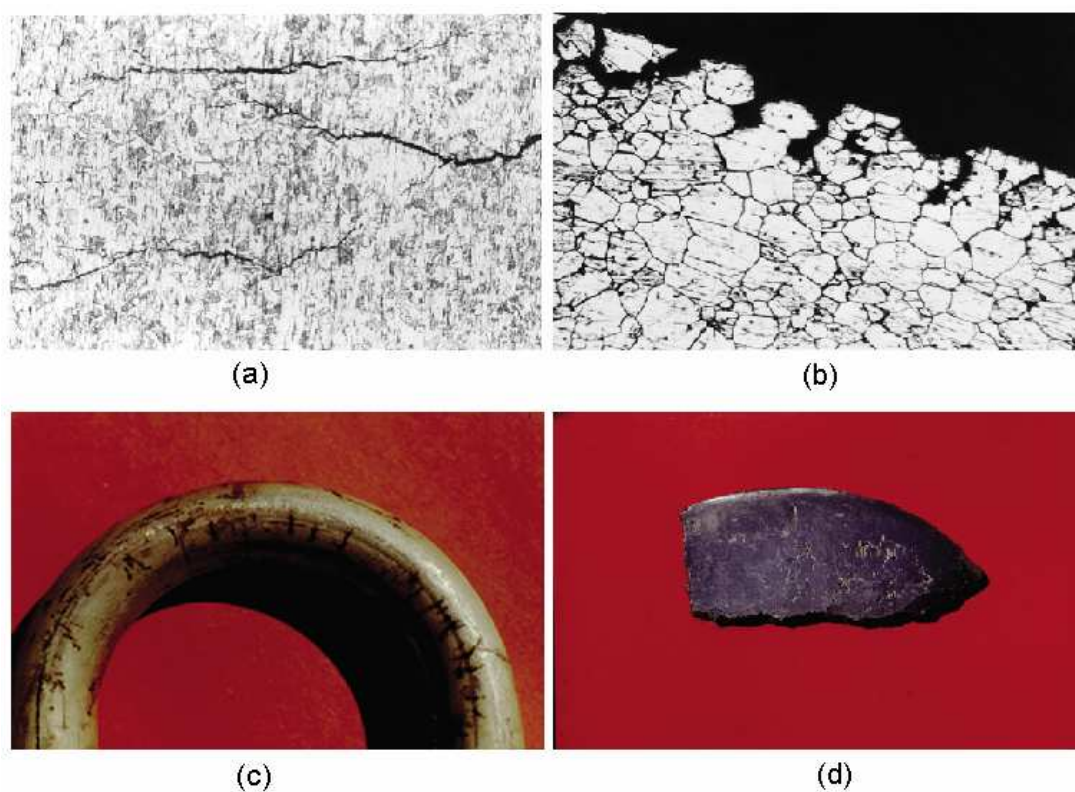


Figura 3.1: a) Exemplo de metalografia de uma corrosão transgranular. b) Exemplo de metalografia de uma corrosão intergranular. c) Exemplo de uma peça que sofreu fratura transgranular. d) Exemplo de uma peça que sofreu fratura intergranular.

### 3.1.2. MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO

Conforme discutido anteriormente, é necessário o conhecimento prático e teórico para a prevenção de um processo corrosivo. Dentro desta linha, após a identificação da forma com que a corrosão ocorre e a extensão de sua ocorrência, é necessário a determinação do mecanismo da corrosão para um controle mais eficaz do processo corrosivo.

De acordo com o meio corrosivo e o material submetido a este meio corrosivo, podem ser apresentados diferentes mecanismos para o processo corrosivo como os mecanismos eletroquímicos e os mecanismos químicos.

A diferença básica entre um mecanismo e outro é que no mecanismo eletroquímico temos reações químicas entre o eletrodo e o eletrólito que envolve a transferência de elétrons. Já nos mecanismos químicos, ocorre apenas a interação química entre o material metálico e o meio corrosivo, não existindo a transferência de elétrons.

Existe ainda uma terceira possibilidade de mecanismos de corrosão chamada na literatura de mecanismo físico. Essa classificação é normalmente dada quando ocorre a interação entre um metal no estado sólido e outro metal no estado líquido levando a uma deterioração do metal sólido pela interação entre os dois. Essa deterioração pode acontecer por vários motivos, como a formação de compostos químicos ou ligas e penetração intergranular do metal líquido no metal sólido, entre outros. Um exemplo onde esse tipo de mecanismo está presente é na interação do mercúrio sobre o ouro.

### 3.1.3. MEIOS CORROSIVOS

Os meios no quais os materiais estão inseridos durante seu trabalho é de extrema importância na determinação da susceptibilidade deste material à corrosão. O triângulo que determina a tendência/extensão de um processo corrosivo é formado pelo material, pelo ambiente e pelo modo com que o material está sendo utilizado em sua operação (existência ou não de solicitações mecânicas). Deste triângulo, o meio corrosivo exerce um papel importante na tendência/extensão de um processo corrosivo.

Os meios corrosivos podem ser divididos basicamente em atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos. No caso da corrosão sob tensão, o meio corrosivo de interesse é a atmosfera contendo água natural (salgada) e produtos químicos como  $H_2S$  e ácidos, que estão presentes no ambiente de exploração de petróleo.

### 3.1.3.1. ATMOSFERA

Em decorrência do elevado custo gerado pelas perdas por corrosão atmosférica, a prevenção das mesmas tem se tornado um grande foco de pesquisadores dentro do campo de corrosão a nível mundial. Principalmente no setor de exploração e condução de petróleo e seus derivados, pelo fato de cada vez mais o ambiente ou atmosfera nos quais se dão os processos têm se tornado cada vez mais nocivos à resistência à corrosão dos materiais.

A ação corrosiva da atmosfera depende basicamente de suas características próprias, sendo os principais pontos: sua umidade relativa, a presença de substâncias poluentes (como gases e particulados), a temperatura e o tempo de exposição do material a este ambiente.

#### 3.1.3.1.1. UMIDADE RELATIVA

A umidade relativa possui uma grande influência na ação corrosiva da atmosfera. Essa umidade é uma medida percentual da pressão parcial de vapor d'água no ar e a pressão de vapor d'água saturado. Um exemplo claro do efeito da umidade relativa do ar sobre a ação corrosiva da atmosfera é a variação da taxa de corrosão do ferro com o aumento da umidade relativa do ar. Com umidades acima de 60% a taxa de corrosão cresce de seis vezes quando atinge um valor de aproximadamente 70% e esse valor pode ter um crescimento de aproximadamente 12 vezes quando comparado à umidade relativa do ar de 100%.



### 3.1.3.1.2. GASES

A presença de gases, além dos constituintes da atmosfera ( $O_2$ ,  $N_2$ ), como dióxido de carbono ( $CO_2$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e amônia ( $NH_3$ ) em determinadas situações (o triângulo atmosfera, material e forma de trabalho deve ser analisado em conjunto e não de forma isolada) estimula o desenvolvimento de alguns mecanismos de corrosão através de sua interação com material.

## 3.2 FRAGILIZAÇÃO PELO 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.

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  $H_2S$  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.

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.

Pode-se perceber assim uma grande influencia do  $H_2S$  nos processo de exploração de petróleo onde o elemento se encontra presente levando a uma tendência de absorção de  $H^0$ .

Essa incorporação do hidrogênio nos metais ocorre basicamente sob duas formas. Uma delas é através da formação de hidretos, acontecendo, por exemplo, com titânio e o zircônio. A segunda forma, de maior interesse nos processos de CST, é a presença deste hidrogênio formando uma solução sólida com o metal. A solubilidade do hidrogênio na estrutura cristalina do metal irá depender da temperatura. A variação da concentração do hidrogênio no metal com a temperatura depende da forma como o hidrogênio se encontra no metal.

Para os casos onde ocorre a formação de hidretos, elementos da coluna Va da tabela periódica como Ti, Zr e Hf, o limite de solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Já para os casos onde o hidrogênio entra na estrutura cristalina do metal formando uma solução sólida, metais da coluna IVa da tabela periódica dentre os quais se encontra o Fe, ocorre o aumento do limite de solubilidade com o aumento da temperatura.

Após a absorção dos átomos de hidrogênio, os mesmos irão se difundir para regiões na estrutura cristalina que chamamos de sítios, onde os mesmos se acomodam. No caso dos aços carbono de estrutura CCC, os mesmos irão se situar nos sítios tetraédricos. Depois que o nível de saturação desse elemento nos metais é atingido, isto é, a quantidade de hidrogênio presente no metal é igual ao limite de solubilidade do mesmo, os átomos tendem a se difundirem para interfaces da microestrutura, como entre partículas de segunda fase e a matriz, contornos de grão, e redes de discordâncias e para regiões de concentração de tensão. Quando isso ocorre, começam a aparecer mecanismos de fragilização pela presença do hidrogênio nessas regiões. Com relação a esse mecanismo de fragilização gerado pela presença do hidrogênio, são várias as teorias utilizadas para

explicar esses fenômenos, apesar de nenhuma delas conseguir, por si só, uma explicação detalhada e eficaz dos mesmos. Normalmente o que acontece é a combinação dessas teorias para explicar a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. Elas podem ser resumidas em quatro principais e foram discutidas por Hall E (1970).

A primeira delas é a teoria conhecida como a Teoria da Pressão Interna. Ela foi elaborada por Zapffe e Sims (1941) e propõe que a formação de moléculas de hidrogênio nas cavidades pré-existentes no interior do material, que resulta em um aumento da tensão interna. Esse aumento da tensão interna, associada às tensões aplicadas, facilitaria a nucleação e propagação de uma trinca, isto é, é necessária uma tensão externa menor para a nucleação e propagação de uma trinca. A figura 3.2 ilustra o efeito desta segregação do hidrogênio em um defeito pré-existente.

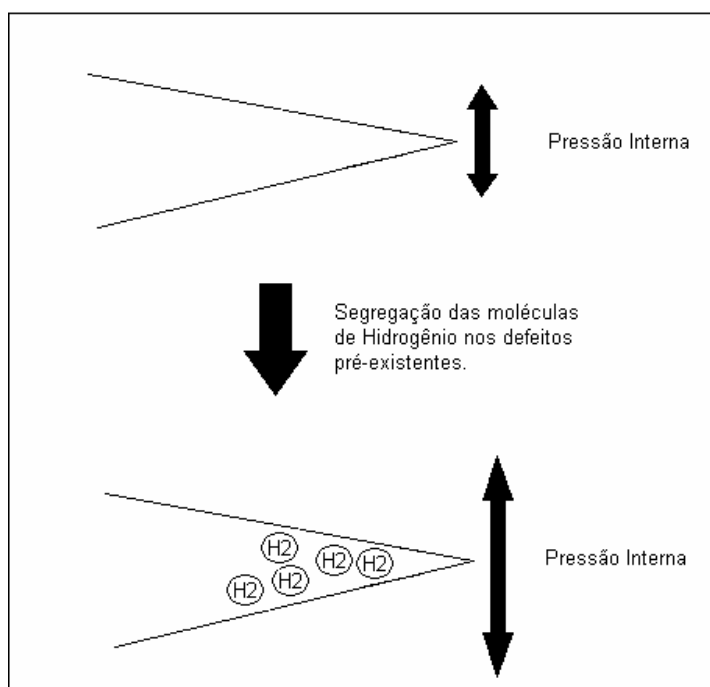


Figura 3.2: Esquema ilustrando o aumento da pressão interna provocada pela segregação de hidrogênio molecular em defeitos pré-existentes.

Outra teoria é a proposta por Petch e Stables (1952), que propõe que a fragilidade está essencialmente ligada à redução de energia superficial causada pela adsorção de hidrogênio gasoso nas faces de uma micro-trinca pré-existente. O hidrogênio é atraído

pela concentração de tensão na extremidade da trinca e por um processo de difusão se concentra na mesma gerando uma redução de energia superficial. Essa redução de energia superficial acarreta em uma diminuição na tensão de ruptura do material. Essa teoria é conhecida como a Teoria de Redução da Energia Superficial. Abaixo segue a Fórmula de Griffiths que correlaciona a tensão necessária para a propagação de uma trinca com a energia superficial ( $\gamma$ ), onde pode ser verificado que a redução da energia superficial leva a uma redução da tensão necessária para a propagação de uma trinca.

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2 * E * \gamma}{\pi * C}}, \text{ onde } E \text{ é o módulo de elasticidade e } C \text{ é o comprimento da trinca.}$$

Na teoria conhecida como Teoria da Decoesão, elaborada por Troiano (1960), os átomos de hidrogênio, por difusão, se concentrariam nas extremidades de defeitos onde existe uma maior concentração de tensão nesta região. Após a difusão e concentração nas extremidades dos defeitos, os átomos de hidrogênio cederiam seus elétrons da rede e esses elétrons ocuparam a camada 3d, camada incompleta, provocando um aumento na distância interatômica entre os átomos de ferro. Esse aumento da distância interatômica dos átomos de ferro diminuiria a força de coesão dos átomos aumentando a fragilidade na região, provocando a fratura do material.

Por último, tem-se a Teoria da Interação Hidrogênio-Discordâncias. Essa interação leva a um enfraquecimento do reticulado pela expansão provocada pela concentração de hidrogênio, aumentando a fragilidade dos metais e permitindo que ocorram fraturas com deformações macroscópicas muito menores do que o esperado.

Essa última teoria faz parte de uma teoria mais ampla conhecida como Teoria do Estado Triaxial de Tensão. Essa teoria assume que o hidrogênio tende a se difundir para regiões onde exista um estado triaxial de tensões, como na ponta de uma trinca, regiões de concentração de tensões residuais e na região inferior das deslocamentos em aresta. Com a concentração do hidrogênio, ocorre um aumento da distância interatômica nesta região ocasionando um enfraquecimento do reticulado e favorecendo a propagação da trinca.

A figura 3.3 ilustra o aumento do reticulado, diminuindo as forças de interação dos átomos de ferro nesta região pela segregação de hidrogênio em uma deslocação.

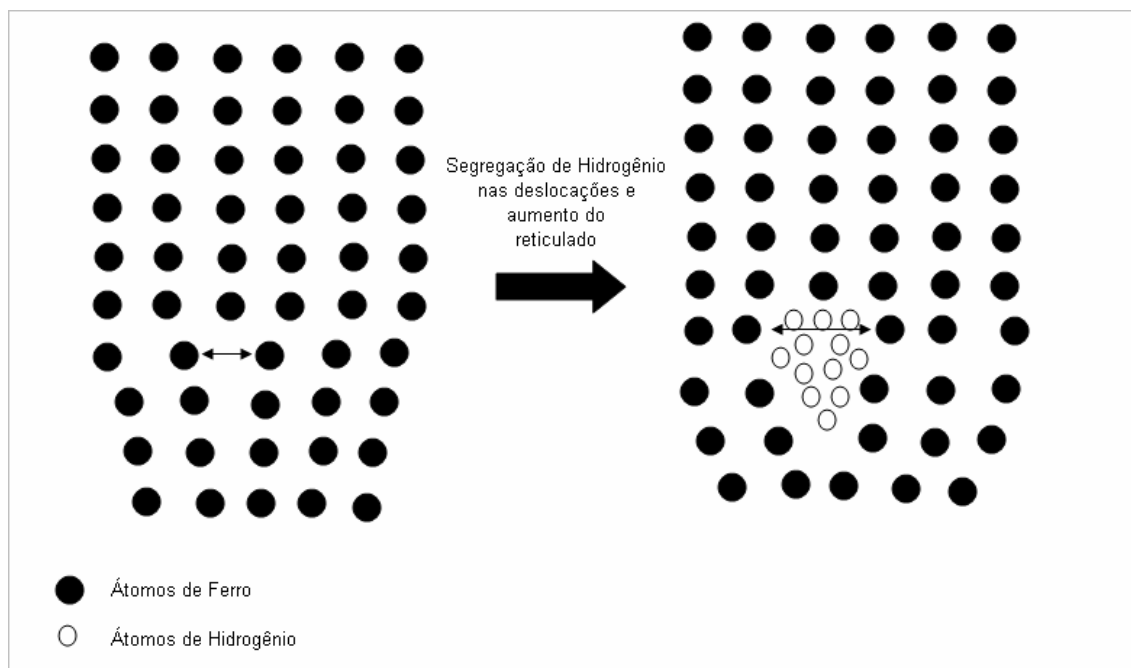


Figura 3.3: Esquema ilustrando o aumento da distância entre os átomos de ferro pela segregação de átomos de hidrogênio em uma deslocação reduzindo a força de ligação entre os átomos de ferro.

Vários métodos foram utilizados para a comprovação da interação do hidrogênio com o metal levando à sua fragilização, como a utilização do ensaio de tração a temperaturas subzero realizada por Rogers em 1956. Esta experiência mostra a existência de um patamar de escoamento abaixo da temperatura ambiente, onde ocorre a diminuição do coeficiente de difusão do hidrogênio a ponto do mesmo começar a impedir o movimento das deslocações, o que não acontece à temperatura ambiente em função de seu elevado coeficiente de difusão à temperatura ambiente. Este ensaio comprovou a concentração dos átomos de hidrogênio nas deslocações. Na figura 3.4 abaixo se encontra o resultado encontrado pelo Rogers.

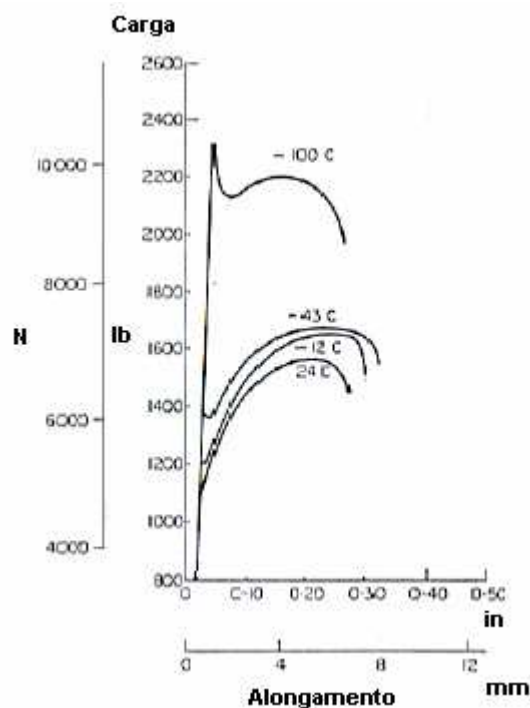


Figura 3.4: Ensaio de tração sub-zero comprovando a existência de uma interação Hidrogênio – deslocação em função do aparecimento do patamar de escoamento com a diminuição da temperatura.

### 3.3 CORROSÃO SOB TENSÃO

#### 3.3.1. VISÃO GERAL

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.

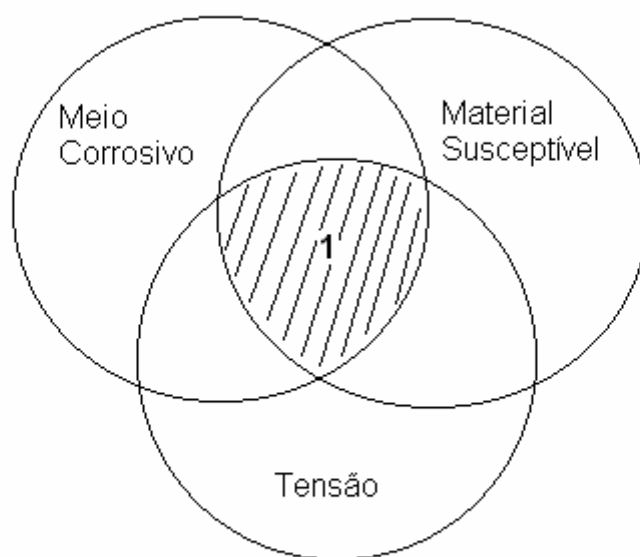
Existem basicamente duas classes de corrosão associadas a uma solicitação mecânica. A primeira delas ocorre quando a solicitação mecânica é de natureza dinâmica como, por exemplo, o caso da corrosão sob fadiga, onde existe a resistência à fadiga do material, isto é, a resistência do material a não sofrer 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.

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.

Um 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 freqüentemente 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.

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 3.5 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.



1 - Corrosão sob Tensão

Figura 3.5: Esquema da combinação de eventos necessários para ocorrência de CST.

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.

A origem da tensão pode ser externa ou tensões residuais como, por exemplo, tensões térmicas. Como exemplo podemos citar as tensões originadas em um processo de têmpera, ou tensões originadas em um processo de conformação à frio, como processo de desempenho à frio, ou tensões externas durante o regime de trabalho do material, como o peso de uma coluna de prospecção de petróleo ou pressurização de equipamentos.



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. Na figura 3.6, temos uma representação esquemática da variação do tamanho da trinca com o tempo para uma determinada tensão.

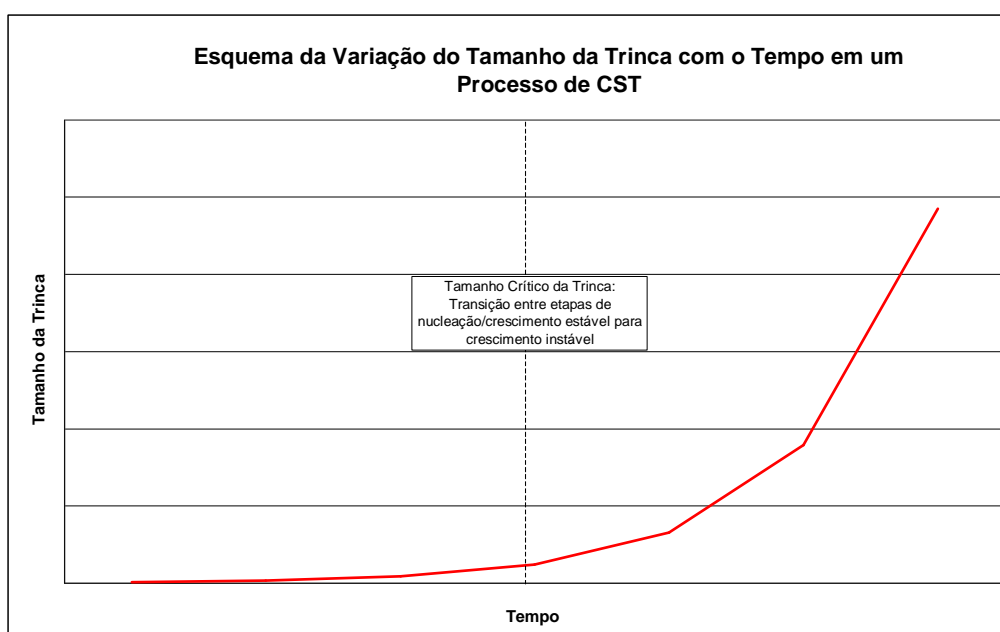


Figura 3.6: Esquema da variação do tamanho da trinca com o tempo em um processo de CST sob um determinado nível de tensão e concentração do meio corrosivo.

É possível visualizar no gráfico da figura 3.6, um tamanho crítico de trinca que separa as duas etapas discutidas anteriormente, onde, à esquerda do mesmo, encontra-se a região de nucleação e crescimento estável da trinca e, à direita, o crescimento instável.

Vários mecanismos têm sido propostos para o processo de corrosão sob tensão como fragilização pelo hidrogênio, clivagem induzida por filme, mecanismo de dissolução, mecanismo de mobilidade atômica superficial, entre outros.

No caso do processo de prospecção de petróleo, o mecanismo mais importante é o da fragilização pelo hidrogênio pela presença de  $H_2S$  nos poços de exploração. O caso da fragilização pelo hidrogênio, discutida anteriormente, está normalmente associada a materiais com elevada resistência mecânica e os mecanismos mais comuns são os da Decoção, e da Tensão Triaxial. Na teoria da Decoção, como visto anteriormente, os átomos de hidrogênio dissolvidos diminuem a força de coesão entre os átomos do metal através da separação dos mesmos. Já na teoria de Tensão Triaxial como, por exemplo, na interação entre deslocação x hidrogênio, os átomos de hidrogênio tendem a se difundirem para essas regiões onde existe um estado triaxial de tensão. A concentração do hidrogênio nesses lugares provoca uma distorção localizada na rede cristalina do metal, reduzindo a força de interação entre os átomos do metal provocando a nucleação de uma trinca e sua propagação em tensões menores que o limite de resistência do metal.

### **3.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS METALÚRGICOS NA CORROSÃO SOB TENSÃO**

#### **3.4.1. MICROESTRUTURA**

O efeito da microestrutura final do material na susceptibilidade de um aço a sofrer fragilização pela presença do hidrogênio, e conseqüentemente sofrer CST, foi investigado durante muitos anos por alguns pesquisadores. Taira et alii observaram que materiais temperados e revenidos, que apresentam uma estrutura composta de martensita revenida, aumentam a resistência à CST em relação a aços laminados. Esse efeito foi atribuído à obtenção de uma estrutura mais homogênea, eliminando as bandas de perlita, que eram regiões fortemente nucleadoras de trincas pela sua morfologia. Kobayashi et alii (1988) também apresentaram resultados similares quando comparados materiais temperados e revenidos a outros materiais e associaram também à uniformidade microestrutural resultante do processo de têmpera e revenimento.

Pesquisas mais recentes vêm buscando verificar a influência da morfologia do carboneto formado durante o processo de têmpera e revenimento na resistência à CST. Ueda et alii (2005) iniciaram estudos sobre a influência do tipo de carboneto na

resistência à corrosão de um aço HSLA com limite de escoamento entre 862MPa (125ksi) a 965MPa (140ksi). Eles produziram aços que possuíam três morfologias diferentes de carbonetos:  $M_{23}C_6$ ,  $M_3C$  e MC. Também mostraram em seu trabalho que os carbonetos tipo  $M_{23}C_6$  localizam-se preferencialmente nos contornos de grão da austenita prévia possuindo uma forma lenticular, enquanto os carbonetos  $M_3C$  e MC possuem uma forma esferoidizada e se localizam de forma mais dispersa ao longo dos grãos da austenita prévia, sendo que o MC foi o carboneto que se apresentava de forma mais fina e dispersa.

Os resultados mostraram que a presença do carboneto  $M_{23}C_6$  gera uma redução na resistência à CST dos aços estudados em função de serem carbonetos mais grosseiros e possuírem uma forma lenticular. Possuem desta forma, um maior potencial de nucleação de trincas quando comparados com os carbonetos de tipo MC e  $M_3C$ . Em contrapartida, os carbonetos tipo MC e  $M_3C$  favorecem a resistência à CST por se apresentarem de forma fina e dispersa ao longo da estrutura. A figura 3.7 esquematiza a formação dos carbonetos nos aços estudados por Ueda et alii. Seguem na figura 3.8 os resultados do teste método A da NACE TM0177-96 realizado com uma pressão de  $H_2S$  de 0,01MPa e pH de 3,5.

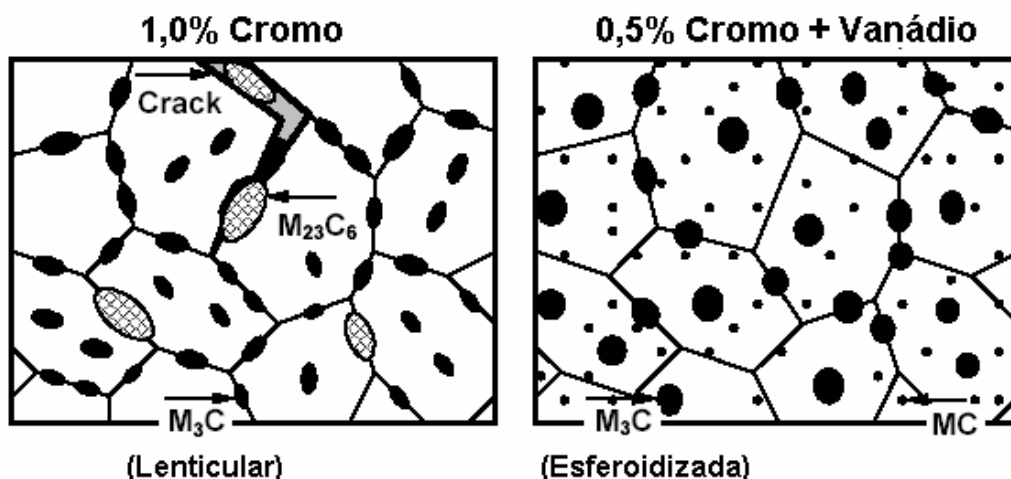


Figura 3.7: Esquema dos tipos de carbonetos encontrados por Ueda et alii variando a composição dos aços para obtenção de um limite de escoamento de 862 a 965 MPa.

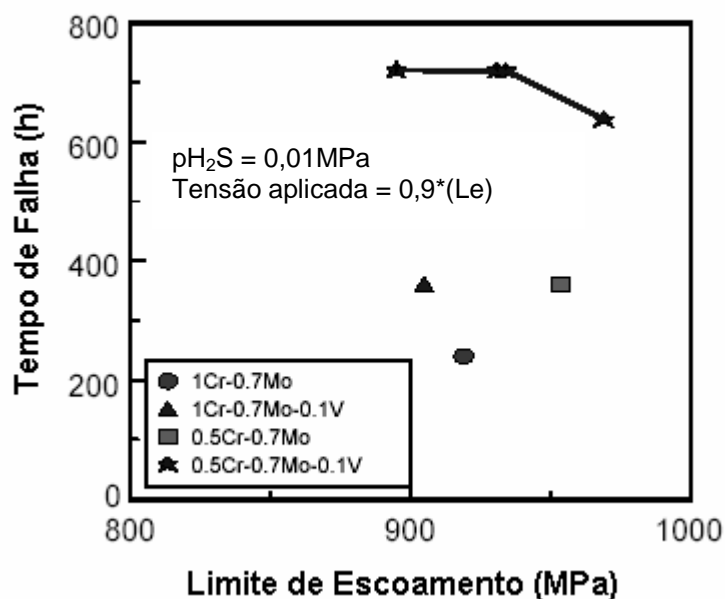


Figura 3.8: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão Método A da norma NACE TM0177-96 com  $\text{pH}_2\text{S}$  de 0,01MPa e pH de 3,5.

### 3.4.2. TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO

A influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão foi pouco estudada por pesquisadores até o momento.

Motoda et alii (1983), 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 K. Motoda se encontram na figura 3.9.

Pode-se observar nesta figura que para tensões aplicadas abaixo de  $\sim 450\text{MPa}$ , 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).

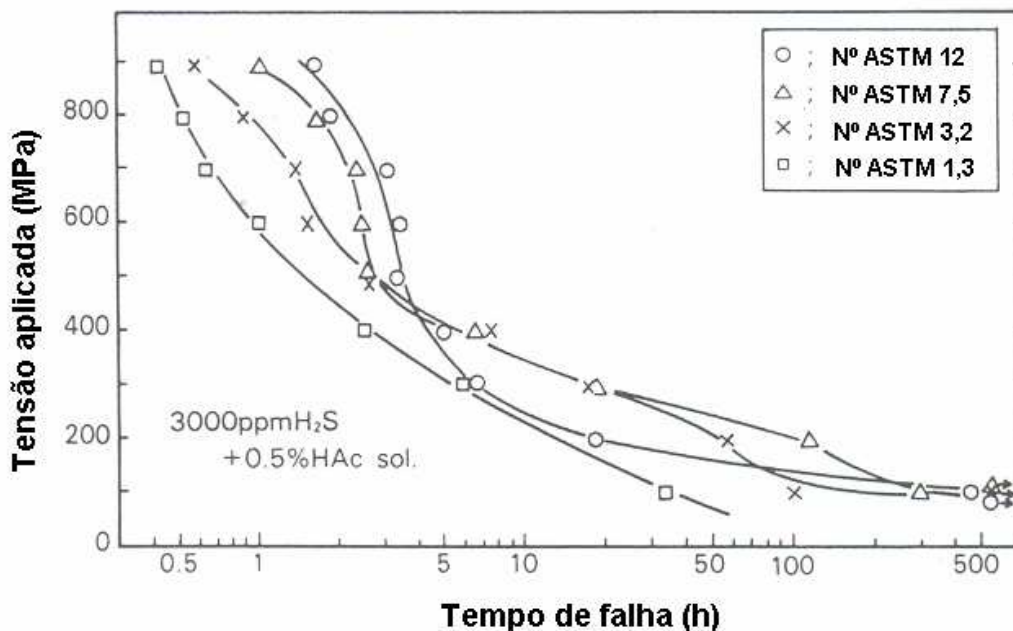


Figura 3.9: Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão.

Nakamura et alii (1990) 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 $\mu$ m.

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

### 3.4.3. LIMPIDEZ

A presença de inclusões não metálicas nos aços reduz a resistência à CST dos mesmos. Isso ocorre em função dessas inclusões funcionarem como sítios de aprisionamento de átomos de hidrogênio.

É conhecido que a quantidade, o tamanho e a forma das inclusões exercem grande influência no processo de nucleação e propagação das trincas, exercendo assim grande influência na resistência à CST. Inclusões mais alongadas e pouco espaçadas são extremamente danosas no que diz respeito à resistência a CST.

As inclusões de sulfeto de manganês se encontram no grupo das mais danosas e possuem basicamente três tipos de morfologia. A morfologia tipo I são inclusões de formas globulares e se encontram dispersas na matriz do aço. O tipo II são inclusões finas e confinadas a regiões interdendríticas e o tipo III são inclusões de formas angulares que normalmente se encontram dispersas na matriz do aço de forma aleatória. Essas morfologias são controladas pela composição do aço, de forma particular pelo grau de desoxidação do mesmo. As inclusões do tipo II são as mais danosas no que diz respeito à redução da resistência à CST dos aços, pois são facilmente alongadas durante o processo de laminação, se tornando sítios preferenciais para a nucleação de trincas através da segregação de átomos de hidrogênio em sua extremidade.

Uma das medidas utilizadas em larga escala para controle da quantidade e forma de inclusões de sulfeto de manganês é a redução da quantidade de enxofre nos aços e a adição de cálcio ou terras raras para a globulização das inclusões. O valor máximo de enxofre aceitável para a garantia de certo desempenho, no que se diz respeito à resistência à CST de um aço, vai depender do nível de resistência do mesmo e das especificações com relação a esta propriedade.

Tumuluru (1985) estudou o efeito dessa influência da quantidade e forma das inclusões na CST em meio aquoso contendo  $H_2S$ . Ele comparou três corridas diferentes do aço AISI 4137-H, sendo uma com níveis maiores de inclusões e sem utilização da prática de desoxidação do aço (corrida A), a segunda sendo uma corrida com baixos níveis de inclusões (corrida B) e a terceira com níveis normais de inclusão, mas desoxidados com alumínio e cálcio (corrida C). Os resultados encontrados estão representados na figura 3.10.

Pode-se perceber que para uma determinada carga aplicada, a corrida B (com baixos níveis de inclusões) foi a que apresentou o melhor resultado, sendo seguida da corrida C onde o aço sofreu um tratamento de desoxidação com Al/Ca provocando a esferoidização das inclusões. A corrida que apresentou pior resultado foi a A com níveis maiores de inclusões de forma angulares.

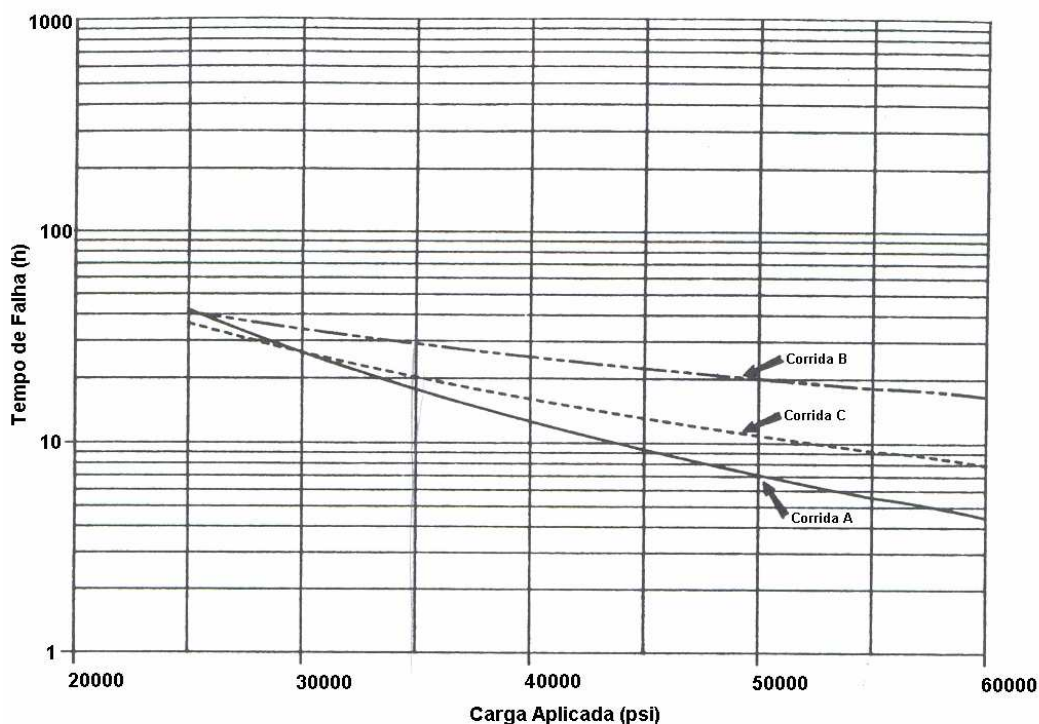


Figura 3.10: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão Método A da norma NACE para três corridas diferentes com diferentes níveis e formas de inclusões.

#### 3.4.4. ELEMENTOS DE LIGA/RESIDUAIS

A necessidade do desenvolvimento de materiais com elevado nível de propriedades mecânicas e com elevada resistência à CST, torna necessário o entendimento do efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão e nas propriedades mecânicas dos aços. A partir desse conhecimento torna-se possível a obtenção de um equilíbrio entre propriedades mecânicas e resistência à CST.

Segue abaixo a análise da influência de alguns elementos.

##### 3.4.4.1.FÓSFORO

O fósforo (P) segrega nos contornos de grão austenítico prévio durante o processo de revenimento, causando a de fragilização pelo revenimento. Dentre os elementos que

aumentam a fragilização do aço através desta segregação no contorno de grão da austenita anterior, o fósforo é um dos elementos que possui um maior potencial de fragilização.

São encontrados na literatura basicamente três mecanismos que descrevem a influência do fósforo na corrosão sob tensão pela presença do hidrogênio. Na primeira teoria, o P impede a recombinação do hidrogênio atômico em hidrogênio molecular. O enriquecimento da concentração do P nos contornos de grão da austenita anterior leva à concentração de hidrogênio atômico nos mesmos, causando a uma maior tendência à formação de trincas intergranulares pela Teoria da Decoção.

De acordo com a segunda teoria, o P é um dos elementos residuais que gera um grande aumento de dureza por solução sólida. Sua segregação nos contornos de grão da austenita anterior, através do mecanismo de endurecimento por solução sólida, aumenta de forma significativa a dureza nesta região quando comparada à matriz do aço. Essa região com níveis de dureza mais elevados promove uma menor resistência à propagação de trincas aumentando a fragilização na região.

Já na terceira teoria, o fósforo segregado nos contornos de grão da austenita anterior atua como forte agente de decoção ao longo do contorno de grão através do aumento do espaçamento interatômico da mesma forma que o hidrogênio, reduzindo a resistência à propagação de trinca no aço. A primeira e a terceira teoria são as mais aceitas pelos pesquisadores.

Craig D. B. (1982) estudou essa influência da % P na resistência a CST de aços Cr-Mo processados por têmpera e revenimento. Os resultados encontrados por ele comprovaram a influência do fósforo na CST na presença de hidrogênio, reduzindo a resistência à CST através do aumento da quantidade de fósforo. Na figura 3.11 encontra-se o resultado de um aço Cr-Mo baseado no 4130 submetido a um teste de CST, carregado de hidrogênio através de uma solução com 2N de  $H_2SO_4$  contendo 1000ppm de  $CS_2$ . Pode-se ver que quanto maior a quantidade de P no aço, menor o tempo para que ocorra a falha do corpo de prova. Os corpos de prova fraturados foram



avaliados por fractografia. Ocorreu um aumento da fratura tipo intergranular de 60% para 65% quando se aumentou a %P de 5ppm para 14ppm, sendo o restante da fratura do tipo transgranular.

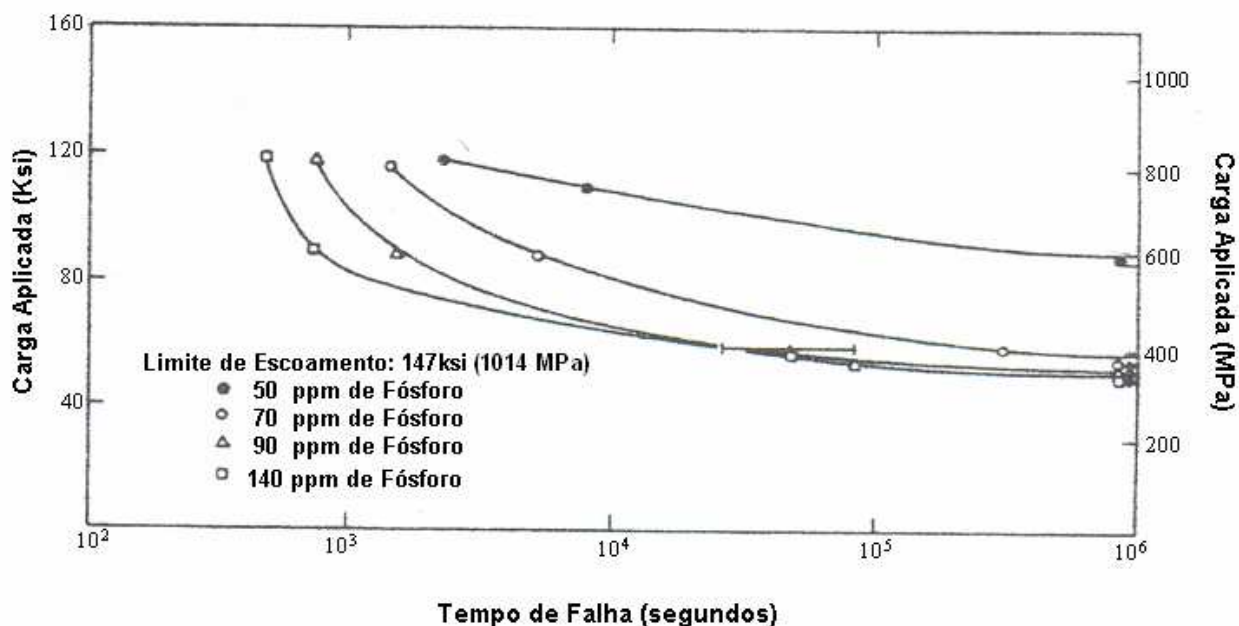


Figura 3.11: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de fósforo presente no aço.

#### 3.4.4.2.MOLIBDÊNIO, CROMO

O molibdênio causa um efeito interessante na resistência à CST de aços de baixa liga alta resistência. Grobner et alii (1975) mostraram que o molibdênio até níveis de 0,9% possui um efeito benéfico e acima desses valores, começa a reduzir a resistência a CST à medida que sua quantidade é aumentada. Ele realizou um teste de dobramento de três pontos, submetendo este corpo de prova a uma atmosfera corrosiva na presença de  $H_2S$ . Através deste ensaio ele determinou a tensão crítica ( $S_C$ ) para que ocorra a fratura do material submetido a esse meio variando a quantidade de molibdênio presente no aço. Os resultados encontrados por ele estão na figura 3.12. Como é possível observar, até uma quantidade de molibdênio de aproximadamente 0,9%, o valor de  $S_C$  aumenta (aumenta a resistência a CST do aço). A partir deste ponto, o aumento da quantidade de molibdênio presente no aço reduz o valor de  $S_C$  (reduz a resistência a CST do aço).

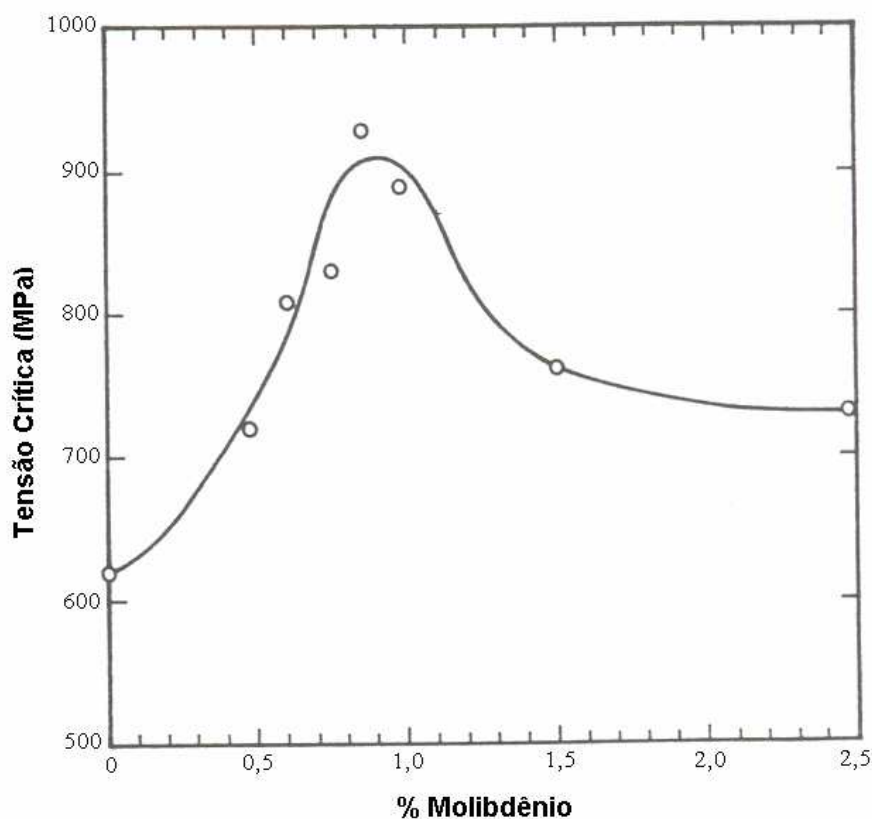


Figura 3.12: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de molibdênio presente no aço.

Segundo Grobner et alii (1975), o principal efeito da adição de molibdênio no aço é o aumento da temperatura de revenimento que se faz necessária para a obtenção da propriedade objetivada (comparando com o mesmo aço base sem a presença do molibdênio). Esse aumento da temperatura de revenimento leva a uma maior aniquilação das deslocções, diminuindo os sítios de aprisionamento e concentração de hidrogênio, melhorando a resistência a CST. Outro efeito importante desta elevada temperatura de revenimento é a redução de tensões residuais que possam estar presentes no material em função de operações anteriores no qual o material foi submetido.

Um outro efeito do molibdênio é o aumento de temperabilidade dos aços em função do aumento de sua quantidade. Esse aumento da temperabilidade nos aços leva à formação de uma estrutura formada por aproximadamente 100% de martensita melhorando a CST

dos aços. Esse efeito da formação de uma estrutura martensítica homogênea na resistência a CST dos aços é descrito por Kobayashi et alii e Tumuluru.

Já para quantidades elevadas de molibdênio, se começa a observar um efeito contrário na resistência a CST, isto é, inicia a redução na mesma medida em que aumentamos sua quantidade. Este fato está ligado à forma dos carbonetos, os quais se tornam carbonetos mais grosseiros e possuem uma forma lenticular. Como visto na seção 3.4.1, estes tipos de carbonetos reduzem a resistência a CST destes aços.

O cromo possui o mesmo efeito do molibdênio, aumentando a temperatura de revenimento para a obtenção de um determinado nível de resistência substituindo os carbonetos de ferro por carbonetos de cromo, pois o mesmo possui uma maior afinidade pelo carbono que o ferro. Esse aumento de temperatura leva a um aumento da resistência à CST pelas mesmas razões explicadas para o molibdênio acima.

#### 3.4.4.3. VANÁDIO, TUNGSTÊNIO

Estudos recentes vêm mostrando a influência do tipo de carboneto formado na resistência à CST de aços de alta resistência baixa liga, conforme estudo de Ueda et alii. Os estudos vêm mostrando que a adição de elementos microligantes como o vanádio e o tungstênio elevam a resistência à CST dos aços pela alteração da morfologia dos carbonetos.

Ueda et alii (2005) estudaram a substituição de parte da quantidade de cromo e molibdênio presente no aço por vanádio. A presença do vanádio aumenta a quantidade de carbonetos tipo MC presente no aço conforme figura 3.13. Como analisado na seção 3.4.1, a substituição dos carbonetos tipo  $M_{23}C_6$  por carbonetos tipo  $M_3C$  e MC leva a um aumento da resistência à CST por serem carbonetos com uma morfologia mais esférica e pelo fato de precipitarem de uma maneira mais homogênea ao longo da matriz.

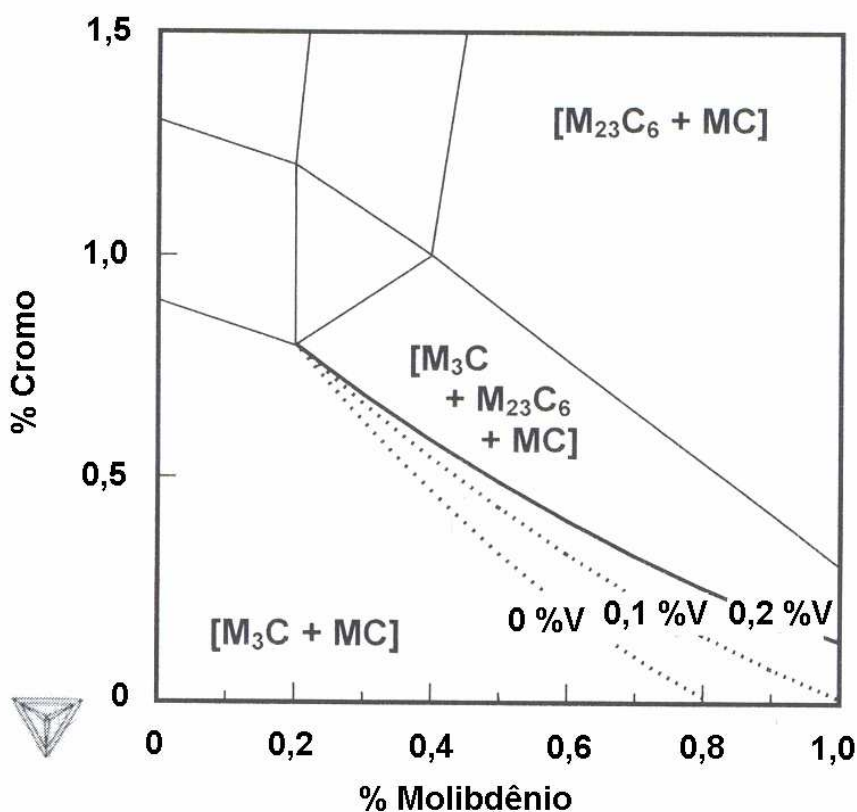


Figura 3.13: Influência da porcentagem de vanádio na formação dos carbonetos calculada através da utilização do programa termodinâmico ThermoCalc.

### 3.5 INFLUENCIA DE PARÂMETROS EXTERNOS NA CORROSÃO SOB TENSÃO

#### 3.5.1. pH

Ikeda et alii (1979) e Kovaka et alii (1975) mostraram que a taxa de absorção de hidrogênio nos aços susceptíveis à CST na presença de  $H_2S$  (conseqüentemente, a probabilidade dos aços falharem por CST) aumenta com a redução do pH das soluções.

Leyer et alii (2005) também mostraram esse efeito quando apresentaram um gráfico da severidade do meio em função do pH da solução e da pressão parcial de  $H_2S$  (figura 1.1). Pode-se notar que para uma determinada pressão parcial de  $H_2S$ , a severidade do meio em um determinado aço susceptível a CST aumenta com a diminuição do pH. Isso ocorre, pois com a diminuição do valor do pH do meio, ocorre um aumento da

concentração de íons  $H^+$ , aumentando a formação de átomos de hidrogênio  $H^0$  disponíveis para serem absorvidos pelo aço.

Outra influência do pH da solução é na forma na qual o  $H_2S$  se encontra presente na solução, como mostra a figura 3.14. À medida que se aumenta o pH, as formas mais estáveis do composto de enxofre passam de  $H_2S$  para  $HS^-$  e  $S^{2-}$ .

Ao compararmos esta figura com a figura 1.1, podemos perceber que em um nível de pH acima de aproximadamente 6,5, o  $H_2S$  não é mais estável, impedindo que ocorra o fenômeno de CST, pois é necessário a presença do  $H_2S$  para que ocorra o atraso da redução dos íons  $H^+$  formando a molécula  $H_2$ , permitindo que a mesma seja transformada em  $H^0$  podendo assim ser absorvido pelo metal.

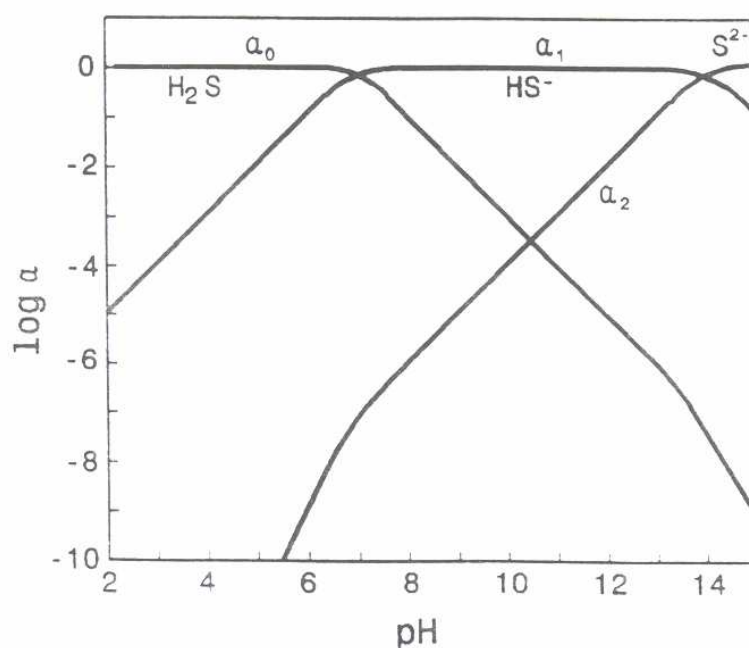


Figura 3.14: Influência do pH na estabilidade do tipo de composto de enxofre.

Por outro lado, é importante destacar que para soluções de mesmo pH, porém de ácidos diferentes, aquelas de ácidos com menor constante de dissociação são mais agressivas. A explicação é que, embora a concentração inicial de íons de hidrogênio seja a mesma, os ácidos com menores constantes de dissociação possuem uma maior quantidade de íons de hidrogênio não dissociados. Assim, à medida em que os íons hidrogênio são

consumidos da solução, novos íons se dissociam mantendo sempre alta a concentração desta espécie e conseqüentemente baixo o pH da solução. Por outro lado, as soluções com ácidos de elevada constante de dissociação, praticamente todo o hidrogênio se encontra na forma dissociada, sendo assim, à medida em que o hidrogênio dissociado na solução é absorvido pelo aço, o pH da solução aumenta reduzindo a severidade do meio.

### 3.5.2. TEMPERATURA

Segundo Kowaka et alii (1975), a temperatura do meio no qual o aço está em contato altera a severidade do mesmo para gerar uma fragilização por CST. Estes autores estudaram o efeito da temperatura na faixa de 5°C a 80°C. Segundo os autores, as soluções contendo H<sub>2</sub>S possuíam uma maior severidade no processo de CST na faixa de 15°C a 35°C, com um pico máximo em temperaturas próximas a 25°C.

A razão para que à medida que se aumenta a temperatura, a severidade do meio diminui, está ligada a uma redução da concentração de H<sub>2</sub>S na solução pela diminuição de sua solubilidade, pelo fato de se tratar da dissolução de um gás em meio aquoso.

Em se tratando de temperaturas inferiores, o problema está ligado a uma diminuição da taxa de absorção do hidrogênio do aço pela diminuição do coeficiente de difusão do mesmo com a diminuição da temperatura.

### 3.5.3. QUANTIDADE DE H<sub>2</sub>S

Vários pesquisadores estudaram a influência da quantidade de H<sub>2</sub>S (pressão parcial de H<sub>2</sub>S) na resistência a CST dos aços. Os resultados encontrados pelos mesmos são de certa forma um consenso, mostrando a redução da resistência à CST com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S.

Hudgins et alii (1981) estudaram esse efeito. Eles mostraram que o aumento da quantidade de H<sub>2</sub>S leva a uma diminuição do tempo para a fratura dos corpos de prova para um determinado nível de dureza. O resultado se encontra na figura 3.15.

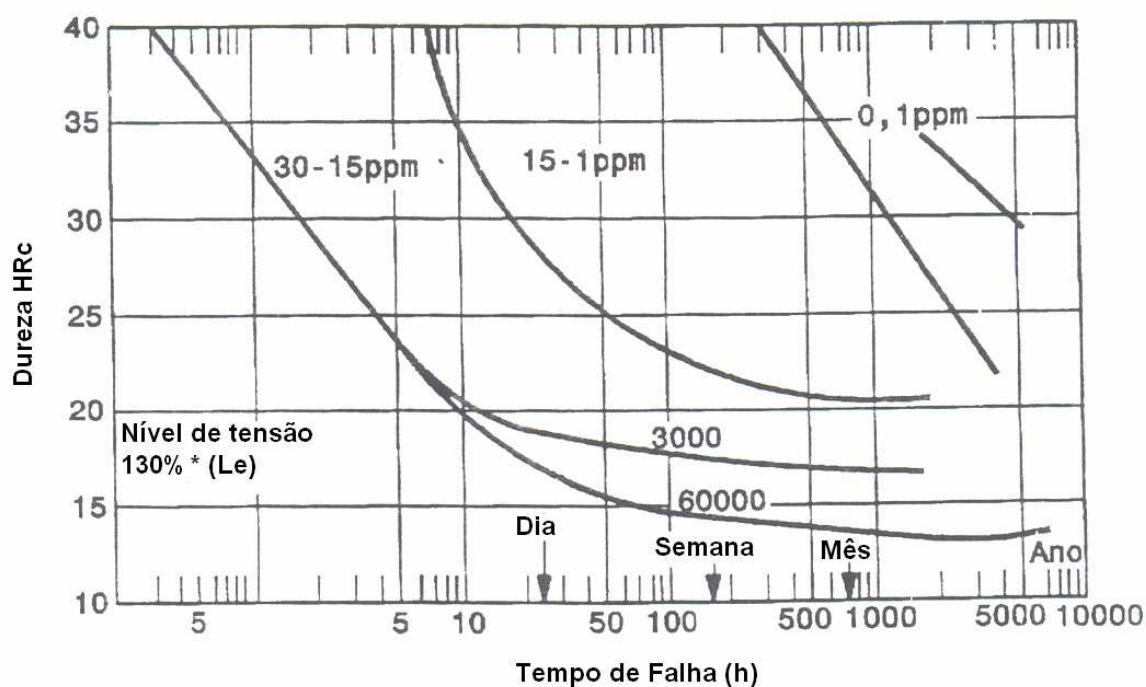


Figura 3.15: Influência da concentração de H<sub>2</sub>S na resistência a CST em meio aquoso.

Leyer et alii (2005) também mostraram este efeito quando apresentaram o gráfico da severidade do meio em função do pH da solução e da pressão parcial de H<sub>2</sub>S (figura 1.1). Podemos notar que para um determinado pH pressão, a severidade do meio em um determinado aço susceptível a CST aumenta com o aumento da parcial de H<sub>2</sub>S.

Isto ocorre porque quanto maior a quantidade de H<sub>2</sub>S dissolvido, maior será o retardo da reação  $H^0 + H^0 \rightarrow H_2$ , aumentando assim o tempo em que os átomos de H<sup>0</sup> ficam adsorvidos, e assim, a chance do mesmo ser absorvido pelo aço.

### 3.6 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO

Os métodos de avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão de metais em soluções aquosas contendo H<sub>2</sub>S são padronizados pela norma da NACE TM0177-96. Esta norma foi criada para garantir a conformidade dos testes realizados para avaliação da resistência à corrosão sob tensão. São quatro os métodos de avaliação descritos por

esta norma: método A (tensile test), método B (bent beam test), método C (C-Ring test) e método D (DCB test).

Abaixo seguem alguns aspectos que devem ser considerados na seleção do método a ser utilizado, seleção e preparação dos corpos de prova e orientações a serem seguidas:

- 1) Anisotropia que pode estar presente nos materiais podem afetar os resultados da corrosão sob tensão em função da direção em que o corpo de prova é retirado e devem ser considerados caso existam.
- 2) Diferentes testes podem não fornecer o mesmo ranking de resistência a corrosão sob tensão dentro de um certo grupo de materiais.
- 3) Descontinuidades no material como soldas e segregações podem afetar os resultados.
- 4) A temperatura do teste afeta o resultado da resistência a corrosão sob tensão, sendo que temperaturas acima de 24°C aumentam a resistência a corrosão sob tensão dos materiais, enquanto que temperaturas inferiores a 24°C reduzem a resistência à CST dos aços.
- 5) Os resultados dos testes podem apresentar uma variabilidade, sendo necessário o ensaio em duplicata para que se obtenha um valor representativo do lote caracterizando o nível de resistência à CST do mesmo.
- 6) Alguns tipos de ensaios requerem maior tempo de teste para a determinação do nível de resistência a CST do material.
- 7) Os gases e solventes utilizados durante a realização dos ensaios deverão ter um mínimo de pureza de 99,5%.
- 8) Gás inerte deve ser utilizado para a remoção do oxigênio, sendo os mais apropriados os gases de nitrogênio, argônio ou outro gás não reativo, de elevada pureza.
- 9) Ensaio de tração de acordo com a norma da ASTM A 370 deve ser utilizado para a determinação das propriedades mecânicas dos materiais. Duas ou mais amostras devem ser retiradas e considerado o valor médio das mesmas como representativo do material.
- 10) Dureza deve ser medida nos corpos de prova a serem utilizados para o ensaio de CST antes ou depois do ensaio, mas essa medida não pode ser



efetuada na seção do corpo de prova que será submetida ao esforço e ao ambiente corrosivo.

### 3.6.1. SOLUÇÃO DOS TESTES

Existem dois tipos de solução no qual o material será submetido durante o ensaio de CST.

A primeira delas é a solução A. Essa solução consiste em uma solução acidificada saturada de H<sub>2</sub>S. O pH desta solução antes do contato com o corpo de prova deve estar na faixa de 2,6 a 2,8, sendo que durante o teste, o pH pode crescer mas nunca exceder o valor de 4,0. Essa solução pode ser utilizada nos métodos A, C e D.

A segunda solução é a solução B. Essa solução consiste em uma solução acidificada com uma solução compensadora e saturada com H<sub>2</sub>S. O pH dessa solução antes do contato com o corpo de prova deve estar na faixa de 3,4 a 2,6, sendo que durante o teste, o pH pode crescer mas nunca exceder o valor de 4,0. Essa solução pode ser utilizada nos métodos A, C e D. Essa solução com elevado pH pode ser utilizada quando a especificação dos testes requerem uma solução com elevado pH como por exemplo no teste de aços inoxidáveis martensíticos para inclusões na norma NACE MR0175 que necessita uma solução com pH igual ou superior a 3,5.

Todos os reagentes adicionados à solução devem possuir uma variação máxima de  $\pm 1\%$  de seu valor especificado para o teste específico e a temperatura da solução deve ser mantida na faixa de  $24 \pm 3^\circ\text{C}$ , a não ser que testes em elevadas temperaturas sejam requeridos.

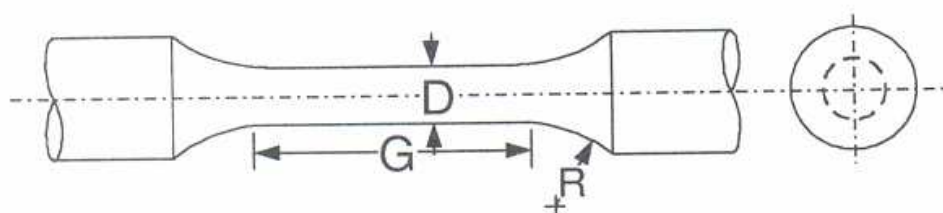
### 3.6.2. MÉTODO A

Através deste método tem-se a evolução da resistência a CST na presença de H<sub>2</sub>S dos aços através da aplicação de uma carga uniaxial de tração. Essa carga é aplicada através da utilização de anéis que, ao serem defletidos, geram tensões trativas nos corpos-de-prova. Para determinação das deflexões adequadas para cada nível de tensão a ser

realizado o teste, empregam-se curvas de calibração “carga vs deflexão” específica para cada anel.

A susceptibilidade a CST dos aços nesse teste é determinada pelo tempo de falha em um determinado nível de tensão para certa solução saturada em H<sub>2</sub>S.

O corpo de prova utilizado para o teste é similar ao utilizado para ensaio de tração. Na figura 3.16 tem-se o desenho deste corpo de prova com suas dimensões. Quando o material base for insuficiente para a retirada do corpo de prova padrão, um corpo de prova reduzido pode ser retirado. Segue também um esquema da célula de teste utilizada neste método na figura 3.17.



Dimensão	Corpo de Prova Padrão	Corpo de Prova Reduzido
D	6.35 ±0.13 mm (0.250 ±0.005 in.)	3.81 ±0.05 mm (0.150 ±0.002 in.)
G	25.4 mm (1.00 in.)	25.4 mm (1.00 in.)
R (min.)	15 mm (0.60 in.)	15 mm (0.60 in.)

Figura 3.16: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método A de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H<sub>2</sub>S segundo a NACE TM0177/96.

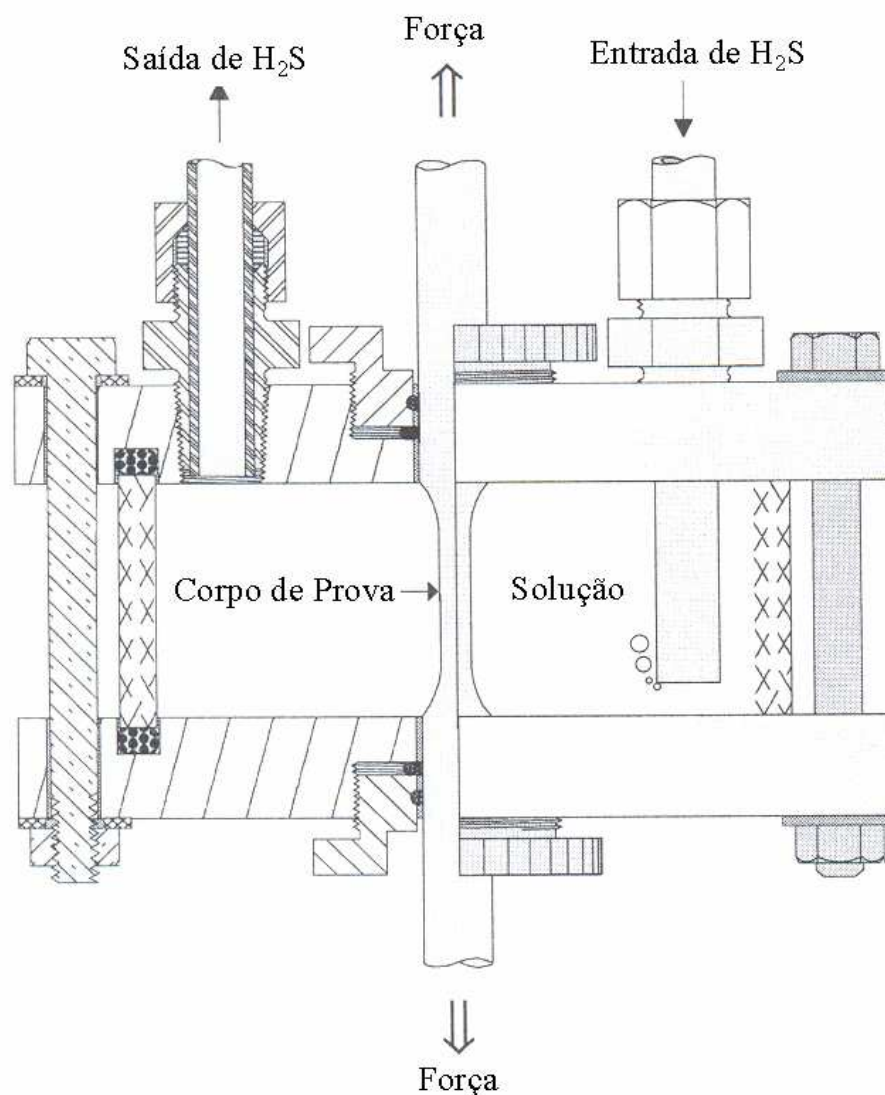


Figura 3.17: Esquema da célula de teste à CST de corpos de prova cilíndricos conforme método A da NACE TM0177/96.

Estes corpos de prova devem ser usinados ou retificados cuidadosamente para prevenir sobreaquecimento e trabalho a frio durante sua fabricação. Durante a usinagem, os últimos dois passes não podem remover uma camada de material maior que 0,05 mm. Sua superfície final deve possuir uma rugosidade inferior a 0,81  $\mu\text{m}$ . Esse nível de rugosidade é obtido por processo de polimento mecânico ou polimento eletrolítico.

Após o término do processo de usinagem e polimento, os corpos de prova devem ser limpos com a utilização de solvente e lavados com acetona. Após o processo de

limpeza, os corpos de prova devem ser protegidos para evitar contaminação da superfície.

A solução A para este ensaio é composta por 5% (em peso) de NaCl, 0,5% (em peso) de ácido acético dissolvidos em água destilada ou deionizada<sup>(16)</sup>. Na tabela 3.1 segue um exemplo de uma composição de uma solução A.

Tabela 3.1: Exemplo de composição da solução A utilizada no método A de avaliação de CST na presença de H<sub>2</sub>S.

NaCl (g)	Ácido Acético (g)	Água (g)
50	5	945

Já a solução B é composta de 5% (em peso) de NaCl, 0,4% (em peso) de acetato de sódio, e 0,23% (em peso) de ácido acético dissolvidos em água destilada ou deionizada. Na tabela 3.2 segue um exemplo de uma composição de uma solução B.

Tabela 3.2: Exemplo de composição da solução B utilizada no método A de avaliação de CST na presença de H<sub>2</sub>S.

NaCl (g)	Acetato de Sódio (g)	Ácido Acético (g)	Água (g)
50	4	2,3	943,7

Na figura 3.18 pode-se ver um esquema da célula de teste para a avaliação da CST segundo o método A. Para a aplicação da carga será utilizado o método dos anéis.



Figura 3.18: Esquema da célula de teste à CST de corpos de prova cilíndricos conforme método A da NACE TM0177/96 com inserção de carga segundo o método dos anéis.

### 3.6.3. MÉTODO B

Através deste método tem-se a evolução da resistência a CST na presença de  $H_2S$  dos aços submetendo os mesmo a uma tensão de tração. A susceptibilidade a CST dos aços neste teste é determinada pelo tempo de falha em um determinado nível de concentração de tensão de tração em uma determinada solução saturada em  $H_2S$ . Essa concentração de tração é obtida pela flexão do corpo de prova. Dependendo do nível de deflexão criada, obtemos um nível de concentração de tensões na superfície externa à flexão do corpo de prova. A relação entre a deflexão e o nível de tensão na superfície externa é dado pela equação abaixo:

$$D = \frac{SL^2}{6Et}$$

Onde D é a deflexão, S é a tensão, L é o comprimento do corpo de prova, E é o módulo de elasticidade do material e t é a espessura do corpo de prova.

Uma característica deste ensaio é o uso de um corpo de prova bastante compacto, possibilitando o teste em áreas específicas e materiais de pequenas espessuras. As dimensões deste corpo de prova encontram-se na figura 3.19.

A solução utilizada para este ensaio não possui NaCl, sendo composta por 5% (em peso) de ácido acético.

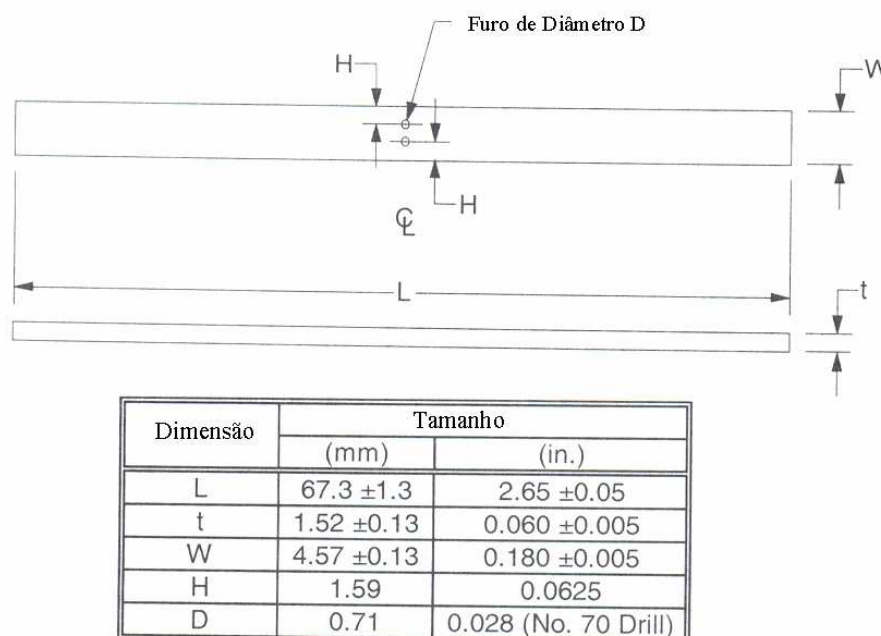


Figura 3.19: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método B de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H<sub>2</sub>S segundo a NACE TM0177/96.

#### 3.6.4. MÉTODO C

O método C mede a evolução da resistência a CST na presença de H<sub>2</sub>S dos aços submetidos a um carregamento circunferencial (tensão circunferente). É aplicado de forma particular para avaliar a resistência a CST transversal de tubos e barras.

A susceptibilidade a CST dos aços nesse teste é determinada pelo tempo de aparecimento de trincas quando defletidas, atingindo um nível de tensão particular em sua superfície externa, estando imerso em uma determinada solução saturada em H<sub>2</sub>S. A relação entre a deflexão inserida no material e a tensão externa requerida no material é dada pela equação abaixo:

$$D = \frac{\pi d(d-t)S}{4tE}$$

Onde D é a deflexão, S é a tensão, d é o diâmetro externo inicial da amostra, E é o módulo de elasticidade do material e t é a espessura do corpo de prova.

A figura 3.20 ilustra um corpo de prova utilizado neste método de ensaio.

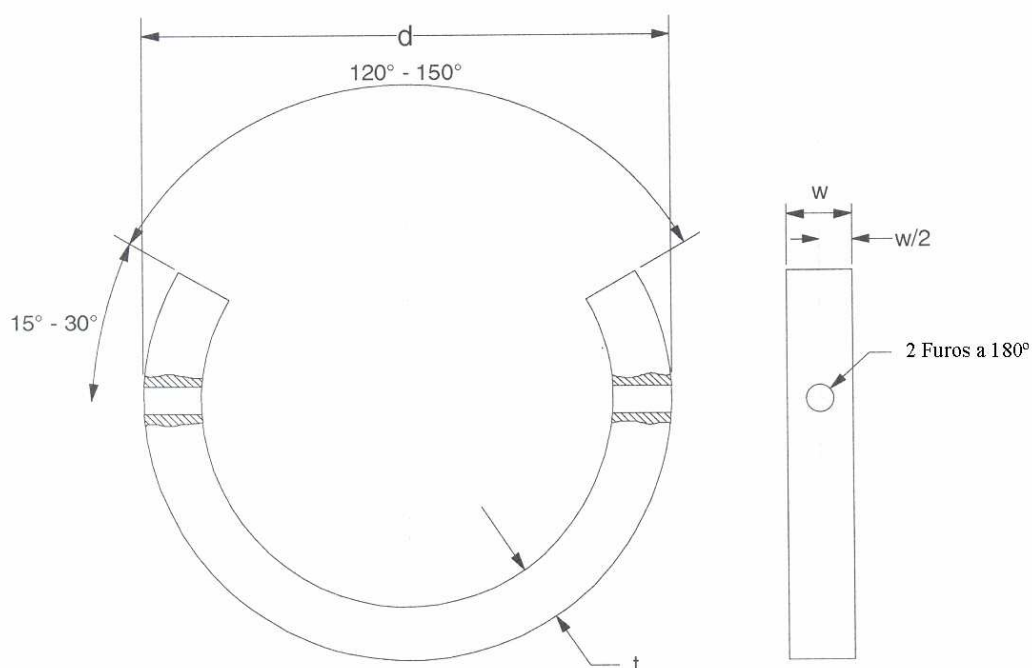


Figura 3.20: Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método B de avaliação da susceptibilidade a CST de aços na presença de H<sub>2</sub>S segundo a NACE TM0177/96.

No teste são utilizadas tanto a solução A como a solução B nas mesmas composições utilizadas para o método A conforme exemplos citados nas tabelas 3.1 e 3.2.

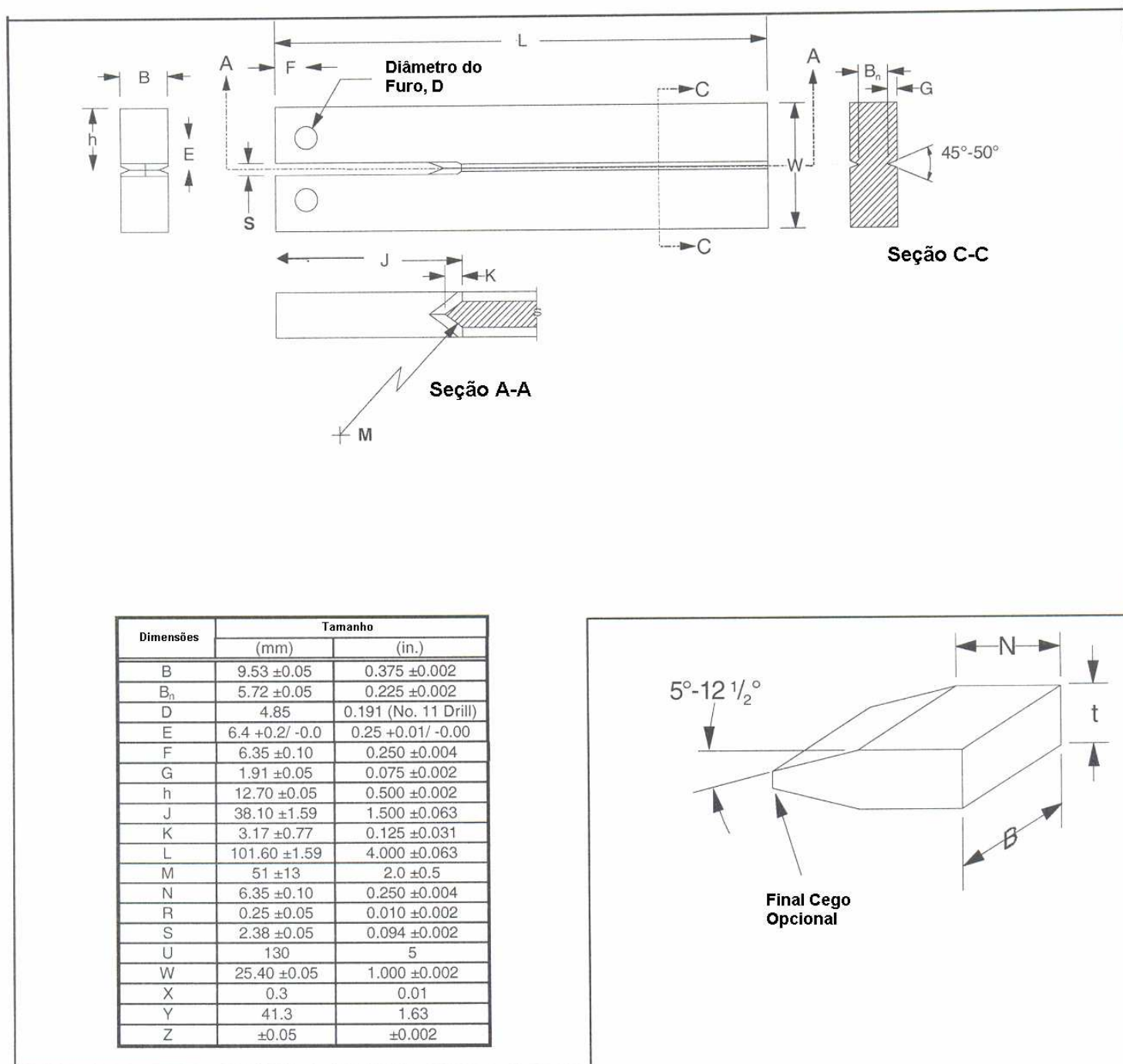
### 3.6.5. MÉTODO D

Este método avalia a resistência a propagação de trincas de materiais susceptíveis a CST na presença de H<sub>2</sub>S. O resultado é expresso em termos da intensidade de tensão crítica, K<sub>ISSC</sub>. O teste independe da inicialização da trinca, pois a mesma já existe no corpo de

prova. Uma característica interessante para este teste é o tempo de execução bastante curto, quando comparado a outros (métodos A, B e C). Ele é também conhecido como DCB teste.

O corpo de prova utilizado possui um entalhe em uma de suas extremidades. As dimensões dos mesmos se encontram na figura 3.21.





(a) Forma do Corpo de Prova

(b) Cunha Duplamente Cônica

Figura 3.21: (a) Geometria e dimensões do corpo de prova utilizado no Método D (b) Cunha utilizada, para avaliação da susceptibilidade a CST segundo a norma NACE TM0177/96.

Esses corpos de prova devem ser usinados ou retificados cuidadosamente para prevenir sobreaquecimento e trabalho a frio durante seu preparo. Durante a usinagem, os últimos dois passes não pode remover uma camada de material maior que 0,05 mm.

A tensão é inserida através da inserção da cunha na pré-trinca usinada.

Após o término do processo de usinagem, os corpos de prova devem ser limpos com a utilização de solvente e lavados com acetona.

Nesse teste são utilizadas tanto a solução A como a solução B nas mesmas composições utilizadas para o ensaio do método A, conforme exemplos citados nas tabelas 3.1 e 3.2.

A célula de teste consiste em uma câmara que possa acomodar o corpo de prova e o volume da solução. Uma precaução a ser tomada é que o volume da célula de teste não deve superar 10 L.

## 4 METODOLOGIA

Foram utilizados dois diferentes aços para aplicação “sour service”. A composição objetivada de cada um encontra-se na tabela 4.1. Esses aços foram produzidos na aciaria da VMB.

Tabela 4.1: Composição química objetivada para os aços a serem estudados.

Aço	%C	%Cr	%Mn	%Mo	%Si	%Nb	%Ti	%V	%Al	%N	%W
A	0,34	0,94	0,44	0,78	0,30	0,025	0,014	0,05	0,030	0,006	-
B	0,24	0,94	0,86	0,40	0,27	-	-	-	0,025	0,005	-

O material foi laminado em um laminador de tubo sem costura da Gerência de Laminação Automática da VMB e amostras foram retiradas no estado laminado e tratadas em laboratório sob diferentes condições de tempo, temperatura e seqüência de aquecimentos com o intuito de se obter variados tamanhos de grão austenítico. Os tubos foram laminados nas dimensões apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dimensão dos tubos a serem laminados para retirada de amostras.

Aço	Diâmetro (mm)	Parede (mm)	Comprimento (m)
A	244,5	13,84	10 a 12
B	177,8	12,65	12 a 14

Todas as amostras foram usinadas na oficina de preparação de amostras do laboratório da laminação contínua (PCQ). Após usinadas, as amostras foram tratadas em uma determinada condição, objetivando diferentes tamanhos de grão através de subseqüentes aquecimentos acima de  $A_{C3}$  seguindo-se a têmpera em óleo para o aço A e em água para o aço B.

O aço A foi temperado em óleo, pois em função de sua elevada temperabilidade ( $DI = 153\text{mm}$ ) e pequena dimensão do corpo de prova utilizado, o mesmo estava apresentando trincas após a têmpera, quando realizada em água. A redução da severidade do meio de têmpera com a utilização de óleo eliminou as trincas mantendo a obtenção de uma estrutura contendo aproximadamente 100% de martensita. Já o aço B, que possui uma

temperabilidade menor (DI = 100mm), foi temperado em água sem apresentar trincas após o resfriamento.

Em seguida, as amostras foram revenidas para dois diferentes níveis de propriedades para o aço A e um nível de propriedade para o aço B com o intuito de verificar se o nível de sollicitação influencia o comportamento dos aços com relação a sua variação na resistência à CST de acordo com o tamanho de grão austenítico. Na tabela 4.2, temos as propriedades objetivadas para cada aço.

Os limites de escoamento e resistência à tração do aço A foram baseados na norma NACE TM0177 para o grau C110 (condição 1) e para o grau C125 (condição 2) e. Já para o aço B, foram baseados nos graus C90 e T95 da norma ISO11960 (API5CT).

As temperaturas de revenimento utilizadas para cada condição foram para o aço A:  $T_1$ ,  $T_2 = T_1 - 10^\circ\text{C}$  e para o aço B:  $T_3 = T_1 - 10^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.3: Propriedade objetivada para os aços estudados.

Aço	Condição 1 – Limite de Escoamento		Condição 2 – Limite de Escoamento	
	ksi	MPa	Ksi	MPa
A	120	827	130	896
B	100	689	-	-

Depois de finalizados os tratamentos, as amostras foram usinadas em um torno CNC para as dimensões dos corpos de provas dos ensaios a serem realizados. As amostras foram submetidas ao ensaio de tração segundo ASTM A370 e ensaio de corrosão conforme NACE TM 0177-96 Método A utilizando a solução A (pH ~ 2,7).

#### 4.1 CÁLCULO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E DE SOLUBILIZAÇÃO DE CARBONETOS DA LIGA

Para definir a seqüência ideal para a obtenção de diferentes tamanhos de grãos austeníticos, é necessário o cálculo das temperaturas de transformação como  $A_1$ ,  $A_3$  e temperaturas de solubilização dos carbonetos.

O cálculo destas temperaturas foi realizado utilizando o programa “ThermoCalc” em um trabalho conjunto com o Professor Roberto Ribeiro de Avillez, Ph.D. do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Considerando que o ThermoCalc realiza os cálculos sob condições de equilíbrio, foram também calculadas as temperaturas  $A_{C1}$  e  $A_{C3}$ , que correspondem respectivamente às temperaturas de início e final de transformação austenítica durante o aquecimento do aço em condições fora do equilíbrio, se aproximando mais da realidade da escala industrial. Foram utilizadas para esta etapa as equações de Andrews (1965) conforme abaixo:

$$A_{C1} = 723 - 10,7 * (\% \text{Mn}) - 16,9 * (\% \text{Ni}) + 29,1 * (\% \text{Si}) + 16,9 * (\% \text{Cr}) + 290 * (\% \text{As}) + 6,38 * (\% \text{W}) \quad (1)$$

$$A_{C3} = 910 - 203 * (\sqrt{\% \text{C}}) - 15,2 * (\% \text{Ni}) + 44,7 * (\% \text{Si}) + 104 * (\% \text{V}) + 35,1 * (\% \text{Mo}) + 13,1 * (\% \text{W}) \quad (2)$$

## **4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TEMPO DE NORMALIZAÇÃO NO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO**

Com base nos resultados encontrados para as temperaturas de transformação e solubilização dos carbonetos dos dois aços, foi verificada a influência da temperatura e tempo de austenitização no tamanho de grão austenítico.

Para tal estudo, foram realizados os aquecimentos de corpos de prova em seis temperaturas e dois tempos de encharque diferentes. Na tabela 4.4 seguem as temperaturas e os tempos de encharque nas quais as amostras foram aquecidas.

Para o aço B, pode-se notar que foi realizado o aquecimento em apenas cinco temperaturas distintas. Essa alteração foi realizada em função dos resultados obtidos

para o aço A, no qual a temperatura de aquecimento de 840°C era muito próxima à temperatura teórica de transformação austenítica ( $A_{C3}$ ), ocorrendo uma austenitização parcial nesta temperatura. Como as temperaturas teóricas de transformação ( $A_{C3}$ ) para ambos os aços foi praticamente a mesma, era esperado o mesmo comportamento para o aço B (austenitização parcial) para o aquecimento a 840 °C, sendo assim eliminado o aquecimento nesta temperatura para o aço B.

Na figura 4.1 segue a foto do corpo de prova usado nos tratamentos, o qual tem dimensões de 70 mm de comprimento, 13 mm de altura e 13 mm de espessura.

Tabela 4.4: Condições de tratamento para avaliação da influência da temperatura e tempo de encharque no tamanho de grão austenítico utilizadas para os aços A e B.

Aço	Condição de Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo de encharque (min)
A	1	840	5
	2	840	30
	3	870	5
	4	870	30
	5	900	5
	6	900	30
	7	930	5
	8	930	30
	9	960	5
	10	960	30
	11	1000	5
	12	1000	30
B	1	870	5
	2	870	30
	3	900	5
	4	900	30
	5	930	5
	6	930	30
	7	960	5
	8	960	30
	9	1000	5
	10	1000	30



Figura 4.1: Corpo de prova utilizado para a medição da variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo de austenitização. Dimensões 70 x 13 x 13 mm.

Para determinação do tempo de forno no qual foram realizados os tratamentos, foi medida a taxa de aquecimento para todas as temperaturas. A medição da curva de aquecimento foi feita através de um coletor de dados chamado Datapaq, conectado à amostra a ser aquecida através de um termopar tipo K de 1,5 mm de diâmetro, cujas características se encontram na tabela 4.5. Segue na figura 4.2 um esquema do sistema de medição utilizado.

Tabela 4.5: Características principais do termopar utilizado para levantamento da curva de aquecimento das amostras.

Material da bainha	Tipo	Ø Termopar (mm)	Faixa de Temperatura (°C)	Erro Leitura (°C)
INCONELL 600	K	1,5	0 a 1260	± 2,2

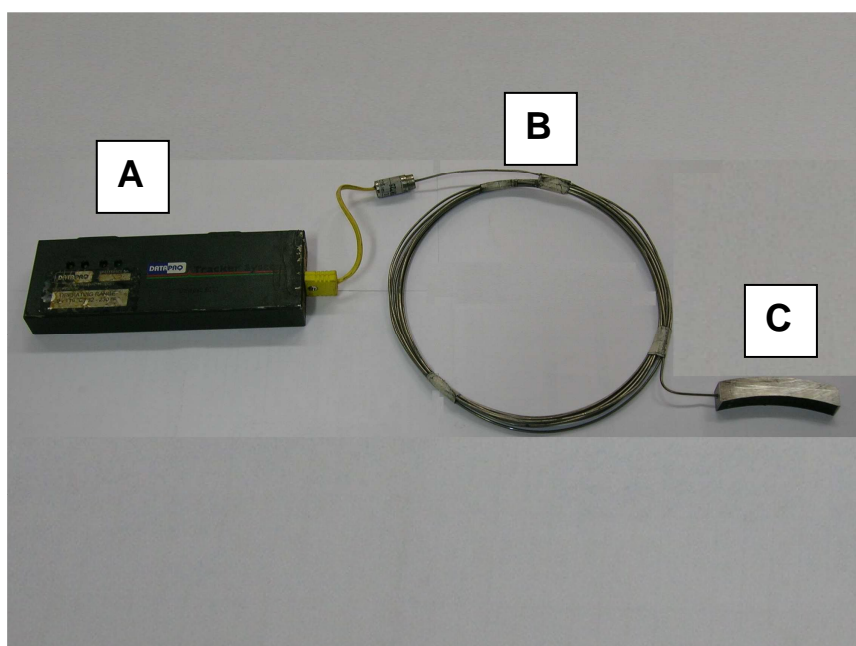


Figura 4.2: Esquema do levantamento da curva de aquecimento para as temperaturas de austenitização, onde A corresponde ao coletor de dados chamado Datapaq, B ao termopar e C a amostra.

Após cada aquecimento, o material foi submetido a um resfriamento brusco para a formação de martensita, para que fosse possível, através de um reativo especial, obter a revelação do tamanho de grão austenítico prévio. A composição do reativo e o procedimento utilizado para elaboração do mesmo se encontram nas tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6: Composição do reativo utilizado para revelar o tamanho de grão austenítico.

Reagente	Quantidade
Água destilada	100 mL
Ácido pícrico	2,0 g
Sabão teepol	3,0 mL

Tabela 4.7: Procedimento realizado para a elaboração do reativo.

Passo	Ação
1	Dissolver ácido pícrico em água destilada
2	Após a dissolução, acrescentar o sabão tipo teepol
3	Homogeneizar a solução

Para a medição do tamanho de grão austenítico foi utilizado o “software” Image Pro-Plus e o cálculo do mesmo realizado segundo procedimentos descritos na ASTM E 112-96.

### 4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE AUSTENITIZAÇÕES NO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO

Nesta etapa foi avaliada a influência do número de austenitizações no tamanho de grão austenítico. A temperatura do tratamento foi definida de acordo com os resultados obtidos no estudo da influência da temperatura e tempo no tamanho de grão austenítico, juntamente com os resultados das temperaturas de solubilização dos carbonetos, bem como a determinação das temperaturas  $A_1$ ,  $A_3$ ,  $A_{C1}$  e  $A_{C3}$ .



Os corpos de prova utilizados foram os mesmos descritos na figura 4.1.

Na figura 4.3 segue um esquema dos tratamentos realizados.

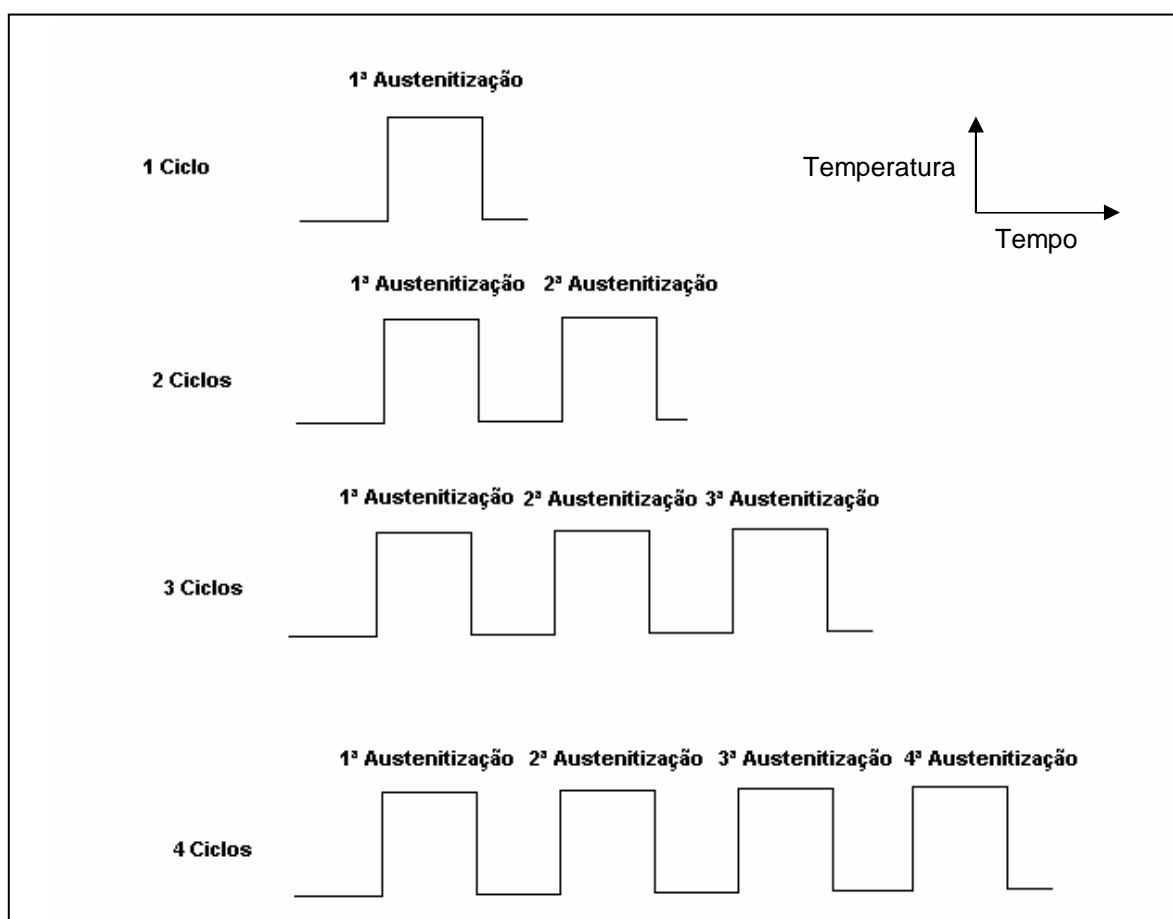


Figura 4.3: Ciclos de aquecimentos realizados para refino da estrutura.

A temperatura e tempo de encharque utilizados para avaliação da influência do número de aquecimentos acima de  $A_{C3}$  foi de  $900^{\circ}\text{C}$  e 5 min de encharque para os dois aços. Essa temperatura foi determinada em função dos resultados apresentados no item 5.2.

Os procedimentos utilizados para revelar e medir o tamanho de grão austenítico foram os mesmos utilizados no item 4.3.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO NA CORROSÃO SOB TENSÃO

Com a caracterização do comportamento do material durante a etapa de austenitização, isto é, definidas a variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura, o tempo e o número de austenitizações, bem como suas temperaturas de transformação e de solubilização de carbonetos, foram determinadas as condições de tratamento para a obtenção de tamanhos de grãos austeníticos diferentes para os dois aços.

Após a obtenção destes tamanhos de grãos austeníticos diferentes, foi efetuado o revenimento nas amostras para a obtenção de um limite de escoamento próximo ao estabelecido na tabela 4.3.

As amostras utilizadas nesta etapa possuíam uma dimensão de 150 mm de comprimento, 13 mm de espessura e 13 mm de largura. Na figura 4.4 encontra-se uma foto ilustrando uma destas amostras.



Figura 4.4: Corpo de prova utilizado para o tratamento na obtenção de amostras com variados tamanhos de grão de acordo com as propriedades definidas na tabela 4.3.  
Dimensões 150x13x13 mm.

Essas amostras foram divididas em lotes de cinco peças. Dentro dessas cinco amostras presentes em cada lote, duas amostras foram destinadas a ensaio de tração conforme ASTM A370 e três delas para ensaio de corrosão Método A da NACE, segundo norma TM0177-96. Para o teste foi utilizada a solução A da NACE.

Foram retiradas, no estado temperado, amostras de dimensão 13x13x5 mm (dos corpos de prova destinados ao ensaio de corrosão sob tensão) para a medida do tamanho de

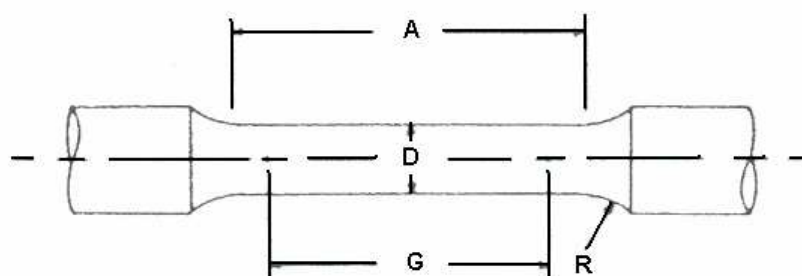
grão permitindo a associação do resultado de resistência à corrosão sob tensão com o tamanho de grão austenítico.

Foram também realizadas medidas de dureza nas amostras destinadas ao teste de tração retirando a parte de fixação da amostra no torno durante usinagem do corpo de prova conforme figura 4.5. A escala de dureza utilizada para a medida foi a HRC.



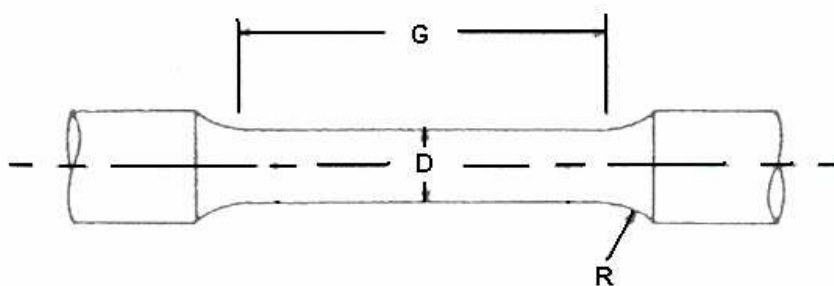
Figura 4.5: Região da retirada do corpo de prova para ensaio de dureza escala HRC.

As amostras de tração utilizadas foram cilíndricas e usinadas para as dimensões descritas na figura 4.6 de acordo com ASTM A370. Os corpos de prova destinados ao ensaio de corrosão sob tensão também foram cilíndricos de dimensões presentes na figura 4.7 de acordo com NACE TM0177-96. Segue na figura 4.8 a foto de uma célula de teste.



A (mm)	D (mm)	G (mm)	R (mm)
45	8,75	35	6

Figura 4.6: Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração conforme NACE TM0177-96.



D (mm)	G (mm)	R (mm)
6,35±0,13	25,4	15,0

Figura 4.7: Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão sob tensão conforme NACE TM0177-96.

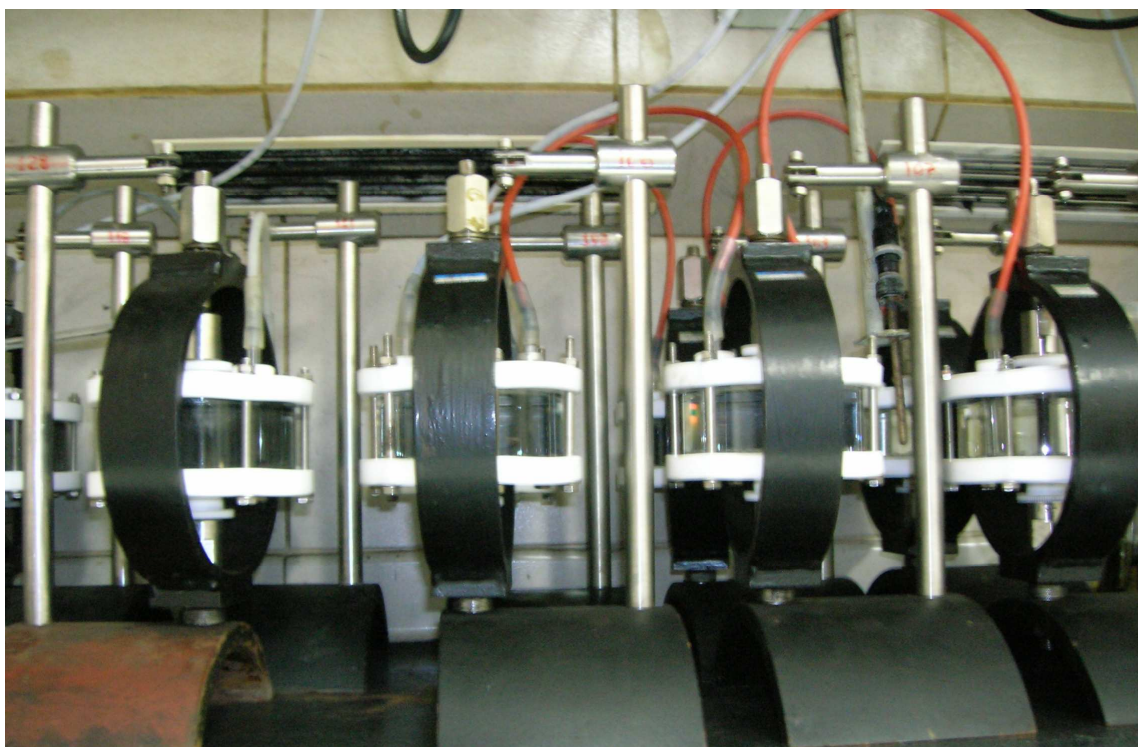


Figura 4.8: Foto de uma célula de teste de corrosão sob tensão conforme NACE TM0177-96 método A.

Como resultado do teste de corrosão foi obtido o tempo de falha para cada condição e analisados através de métodos estatísticos para que conclusões pudessem ser obtidas com um nível de confiança pré-estabelecido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos estudos realizados para os dois aços com relação ao efeito do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão. Serão apresentados também resultados do comportamento do tamanho de grão destes aços com relação ao processo de austenitização.

### 5.1 CÁLCULO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO E DE SOLUBILIZAÇÃO DE CARBONETOS DAS LIGAS

O primeiro estudo realizado foi o cálculo das temperaturas de transformação e de solubilização de carbonetos para que pudessem ser determinadas as temperaturas de tratamento para os aços e para que desse subsídio necessário à análise do comportamento do tamanho de grão austenítico com o processo de austenitização.

#### 5.1.1. AÇO A

Na tabela 5.1 seguem os resultados encontrados para as temperaturas de transformação e de solubilização dos carbonetos calculados através do programa Thermocalc.

O início de formação de ferrita, partindo de um material líquido a 1467°C ocorre a 798°C, que corresponde à temperatura chamada de  $A_3$ . Continuando o resfriamento deste aço até atingir 725°C tem-se a coexistência de duas fases (austenita e ferrita). Ao atingir 725°C tem-se a formação de uma pequena quantidade de cementita coexistindo até 724°C três fases (austenita, cementita e ferrita). Ao atingir 724°C, o restante da austenita se transforma em cementita, ocorrendo a coexistência de cementita e ferrita.

Tabela 5.1: Resultados das temperaturas de transformação de fase e de solubilização dos carbonetos calculadas através do Thermocalc para o aço A.  $T_0 = 1467^\circ\text{C}$  (Condição inicial de equilíbrio: FCC).

Fase	Descrição	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Coexistência
Nitreto de titânio	(Ti,Nb,V)-(N,C)	1461	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+Líquido
Austenita	FCC (solidus)	1448	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)
Carbeto de nióbio	(Nb,Ti)(C,N)	1177	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)
BCC	Ferrita ( $A_3$ )	798	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC
$M_2C$ _HCP	Carboneto de Mo e Fe (Mo,Fe) $_2$ (C)	789	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+ $M_2C$
MC_KSI	Carboneto de Fe e Mo (Fe,Mo)(C)	786	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)- BCC+ $M_2C$ +MC_KSI
$M_2C$ _HCP	(Mo,Fe) $_2$ (C)	785	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+MC_KSI
$M_{23}C_6$	Carboneto de Fe, Cr e Mo (Fe,Cr,Mo) $_{23}$ (C) $_6$	762	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+ MC_KSI+ $M_{23}C_6$
MC_KSI	Carboneto (Fe,Mo)(C)	735	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+ $M_{23}C_6$
CEM	Cementita	725	FCC+(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM
FCC	Austenita ( $A_1$ )	724	(Ti,Nb,V)(N,C)+(Nb,Ti)(C,N)+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM

Com relação às temperaturas de solubilização de carbonetos, pode-se verificar que o nitreto de titânio/vanádio se forma durante o processo de solidificação, ainda no estado líquido a uma temperatura de  $1461^\circ\text{C}$ . Já o carboneto/nitreto de nióbio/titânio, possui uma temperatura de solubilização de  $1177^\circ\text{C}$ . Os outros carbonetos presentes no aço como o  $(\text{Mo,Fe})_2(\text{C})$ ,  $(\text{Fe,Mo})(\text{C})$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mo})_{23}(\text{C})_6$  e cementita, possuem temperaturas de solubilização mais baixas que vão de  $725^\circ\text{C}$  a  $789^\circ\text{C}$ .

Comparando os resultados encontrados na tabela 5.1 com a composição química do aço A apresentado na tabela 4.1, era de se esperar a formação de nitreto de alumínio para este aço o que não é confirmado. Ocorre que a quantidade de nitrogênio presente no aço é completamente consumida para a formação do nitreto de titânio/vanádio –  $(\text{Ti,Nb,V})-(\text{N,C})$  – e carbonitretos de nióbio/titânio –  $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$  – que se formam a temperaturas superiores à temperatura usual de formação do nitreto de alumínio. Quando a temperatura de formação do nitreto de alumínio é atingida ( $\sim 1050^\circ\text{C}$ ), não

existe nitrogênio dissolvido no aço para formar o nitreto, permanecendo o alumínio em solução sólida no aço.

Esse comportamento é comprovado quando verificamos os resultados fornecidos pelo Thermocalc com relação à distribuição em massa do nitrogênio conforme tabela 5.2 para 1 mol do aço (corresponde a uma massa de 55,34gramas).

Tabela 5.2: Resultados da distribuição em massa do nitrogênio presente no aço.

Massa $N_{TOTAL}$ (g):	$3,32 \cdot 10^{-3}$
Massa $N_{(Ti,Nb,V)-(N,C)}$ (g):	$1,17 \cdot 10^{-4}$
Massa $N_{(Nb,Ti)(C,N)}$ (g):	$3,20 \cdot 10^{-3}$

### 5.1.2. AÇO B

O mesmo cálculo das temperaturas de transformação e solubilização de carbonetos foi realizado utilizando o Thermocalc para o aço B e os resultados se encontram na tabela 5.3.

Para este aço, partindo de um material líquido a 1470°C, a formação de ferrita inicia a 803°C ( $A_3$ ). Continuando o resfriamento até atingir uma temperatura de 722°C tem-se a coexistência de duas fases (austenita e ferrita). Nesta temperatura forma-se uma pequena quantidade de perlita até 719°C, coexistindo a austenita, ferrita e perlita.

Atingindo 719°C, o restante da austenita se transforma em cementita, ocorrendo a coexistência de cementita e ferrita.



Tabela 5.3: Resultados das temperaturas de transformação de fase e de solubilização dos carbonetos calculadas através do Thermocalc para o aço B.  $T_0 = 1470^\circ\text{C}$  (Condição inicial de equilíbrio: FCC).

Fase	Descrição	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Coexistência
Austenita	FCC (solidus)	1446	FCC
Nitreto de alumínio	AlN	1072	FCC+AlN
BCC	Ferrita ( $A_3$ )	803	FCC+AlN+BCC
$M_{23}C_6$	Carboneto de Fe, Cr e Mo (Fe, Cr, Mo) $_{23}C_6$	754	FCC+AlN+BCC+ $M_{23}C_6$
CEM	Cementita	722	FCC+AlN+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM
FCC	Austenita ( $A_1$ )	719	AlN+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM+BCC
$M_7C_3$	Carboneto de Fe, Cr e Mn (Fe, Cr, Mn) $_7C_3$	631	AlN+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM+BCC+ $M_7C_3$
MC	Carboneto de Molibdênio MoC	557	AlN+BCC+ $M_{23}C_6$ +CEM+BCC+ $M_7C_3$ +MoC

Com relação às temperaturas de solubilização de carbonetos, pode-se verificar que o nitreto de alumínio forma-se a uma temperatura de  $1072^\circ\text{C}$ . Os outros carbonetos presentes no aço como o  $(\text{Fe, Cr, Mo})_{23}(\text{C})_6$ , cementita,  $(\text{Fe, Cr, Mn})_7\text{C}_3$  e MoC, possuem temperaturas de solubilização mais baixas que vão de  $557^\circ\text{C}$  a  $754^\circ\text{C}$ . Para este aço não existe a formação de carbonetos no estado líquido, como a formação do nitreto de titânio/vanádio no aço A.

Levando em consideração os resultados encontrados para os dois aços, concluímos que a mínima temperatura de austenitização para o aço A em condições de equilíbrio deve ser de  $798^\circ\text{C}$ , que corresponde à temperatura de transformação austenítica completa ( $A_3$ ), enquanto que para o aço B deve ser de  $803^\circ\text{C}$ .

Um outro ponto interessante a ser observado, é o tipo de carboneto presente nos aços. No aço A, microligado ao Nióbio, Titânio e Vanádio, ocorre à formação dos carbonetos tipo MC (nióbio e vanádio) e  $M_{23}C_6$  (ferro, cromo e molibdênio), enquanto que para o aço B, ocorre a formação de  $M_{23}C_6$  (ferro, cromo e molibdênio),  $M_7C_3$  (ferro, cromo e manganês) e uma pequena quantidade de MC (molibdênio).

Esses resultados levam a uma tendência de menor resistência à corrosão sob tensão do aço B (em comparação com o aço A) em função da menor concentração de carbonetos do tipo MC (mais finos e dispersos na matriz) conforme resultados apresentados por UEDA (2005) onde o tempo de falha comparando um aço com uma estrutura composta por  $M_{23}C_6$  a de um aço com uma estrutura livre deste tipo de carboneto reduzia de ~700horas para ~400horas (figura 3.8).

### 5.1.3. CÁLCULOS DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO PELA EQUAÇÃO DE ANDREWS

Considerando que as transformações durante um processo de aquecimento não ocorrem no estado de equilíbrio, isto é, em função da cinética, as temperaturas onde as transformações se iniciam e terminam normalmente são um pouco superiores às encontradas segundo o Thermocalc, torna-se necessário o cálculo das temperaturas de transformação fora do estado de equilíbrio.

Para isso, utilizaram-se também as equações de Andrew cujos resultados encontram-se na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultados das temperaturas de transformação de fase calculadas através da Equação de Andrews (condição fora do equilíbrio termodinâmico - AC) para os aços A e B.

Aço	A <sub>1</sub>	A <sub>C1</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>C3</sub>
A	724	742	798	834
B	719	737	803	835

Como pode ser observado, as temperaturas de transformação fora do equilíbrio são superiores às calculadas, considerando que as transformações ocorram no estado de equilíbrio. Sendo assim, as temperaturas mínimas de aquecimento para o processo de austenitização a serem consideradas devem ser as A<sub>C3</sub> da tabela 5.4.

## 5.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TEMPO DE NORMALIZAÇÃO NO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO

### 5.2.1. AÇO A

Com os dados de tamanhos de grão austeníticos obtidos pelo aquecimento nas temperaturas de austenitização descritas na tabela 4.4, o primeiro passo foi verificar da normalidade dos dados obtidos para que pudessem ser realizadas análises estatísticas apropriadas. Segue o resultado de quatro das condições de aquecimento na figura 5.1.

Como é possível perceber, os dados seguem uma distribuição normal possibilitando a utilização de técnicas estatísticas paramétricas para análise como teste de hipóteses, intervalos de confiança, histograma, entre outros.

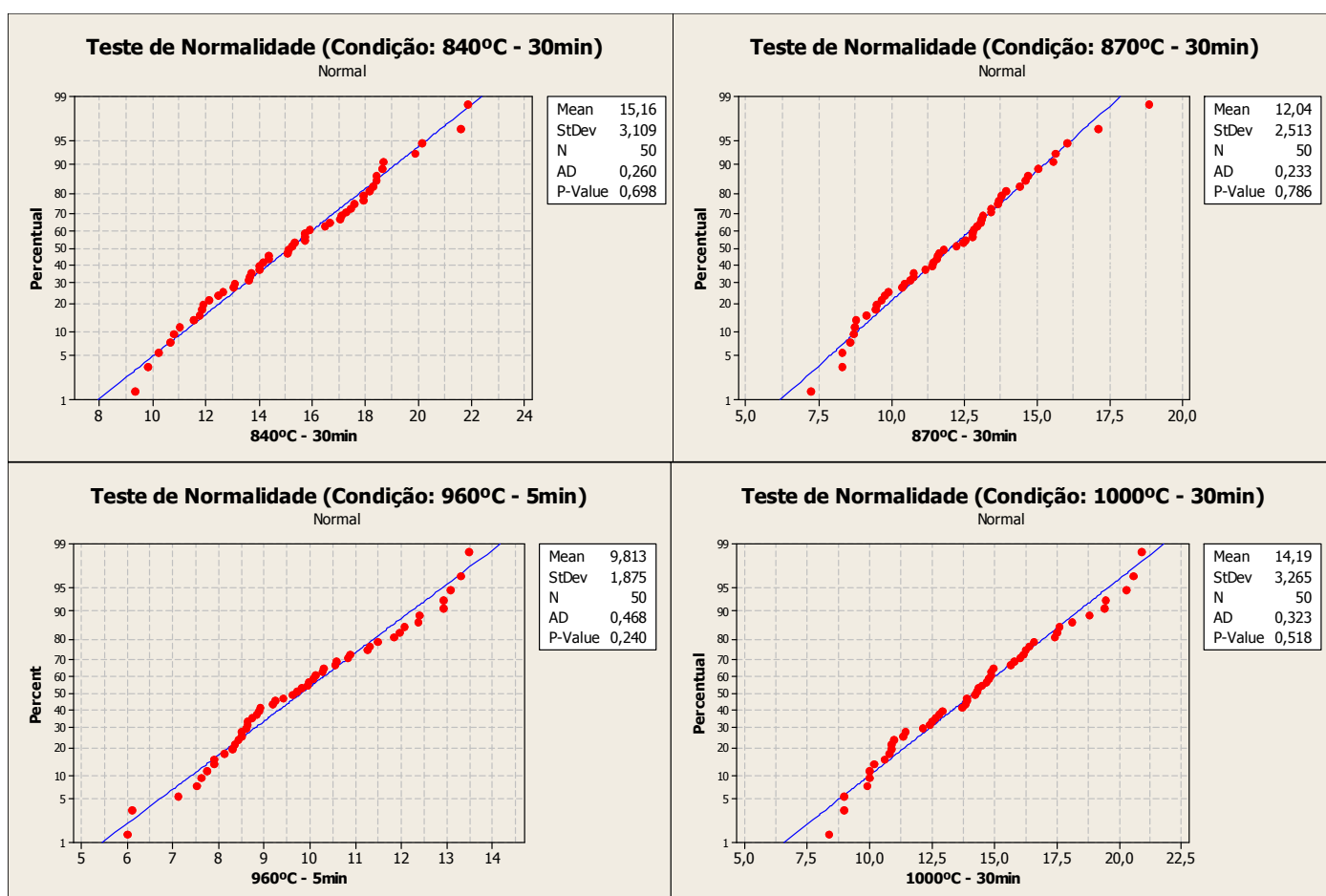


Figura 5.1: Resultados do teste de normalidade para quatro condições de aquecimento para o aço A.

Os resultados encontrados da variação do tamanho de grão austenítico com a variação da temperatura de austenitização e tempo de encharque estão apresentadas no gráfico da figura 5.2.

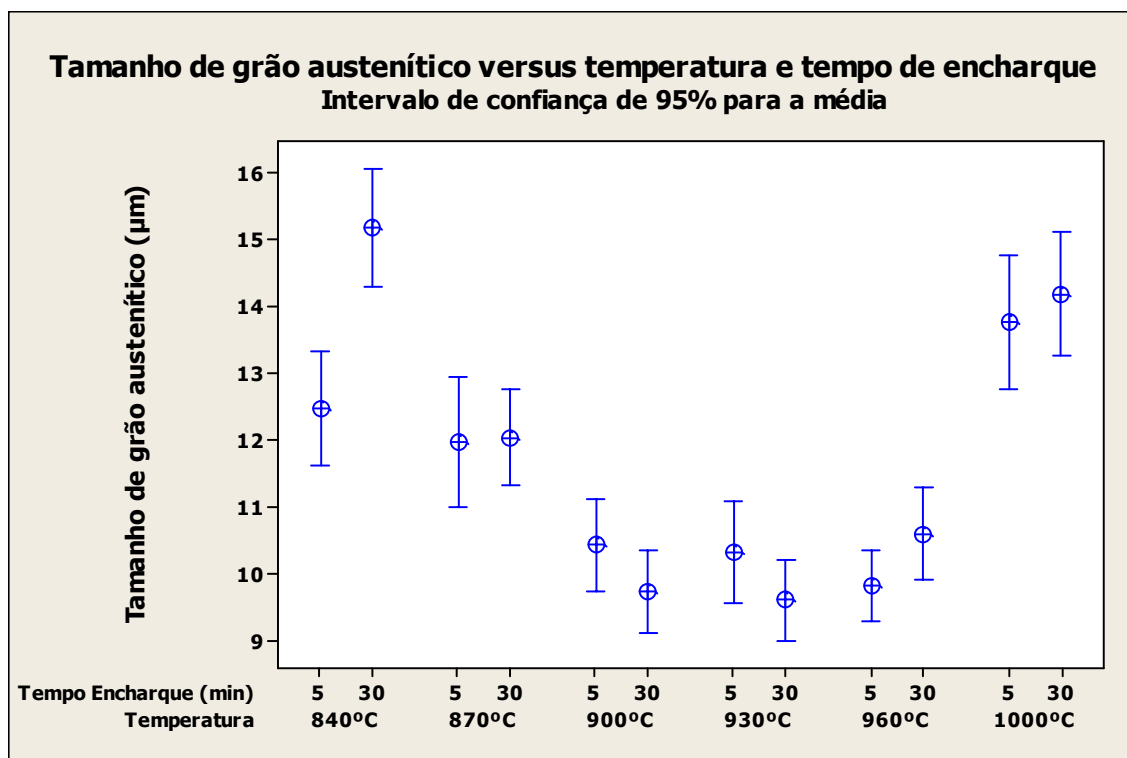


Figura 5.2: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo durante processo de austenitização para o aço A.

Como se pode observar, para temperaturas de austenitização entre 900°C e 960°C não existem diferenças significativas entre as médias encontradas, pois os intervalos de confiança se coincidem. Já para a faixa de temperaturas entre 840 e 870°C, as amostras apresentaram um tamanho de grão superior aos demais.

Este comportamento ocorre também com as amostras submetidas a 1000°C. Essas conclusões foram confirmadas através da realização de testes de hipóteses comparando as médias das amostras. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultados dos testes de hipótese para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as diferentes condições de temperatura de austenitização do aço A para 5 minutos de encharque.

Teste	Diferença Estimada ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo de Confiança (95%)	P valor	Resultado
840°C = 870°C	0,49	(-0,78; 1,77)	0,44	Igual
840°C = 900°C	2,04	(0,96; 3,12)	0	Diferente
840°C = 930°C	2,15	(1,02; 3,27)	0	Diferente
840°C = 960°C	2,66	(1,67; 3,65)	0	Diferente
840°C = 1000°C	1,29	(-2,59; 0,01)	0,05	Igual
870°C = 900°C	1,55	(0,37; 2,73)	0	Diferente
870°C = 930°C	1,65	(0,43; 2,87)	0	Diferente
870°C = 960°C	2,16	(1,07; 3,26)	0	Diferente
870°C = 1000°C	1,78	(-3,17; -0,40)	0	Diferente
900°C = 930°C	0,10	(-0,91; 1,12)	0,84	Igual
900°C = 960°C	0,61	(-0,25; 1,48)	0,16	Igual
900°C = 1000°C	3,33	(-4,54; -2,13)	0	Diferente
930°C = 960°C	0,51	(-0,40; 1,43)	0,27	Igual
930°C = 1000°C	-3,44	(-4,68; -2,19)	0	Diferente
960°C = 1000°C	-3,95	(-2,82; -5,08)	0	Diferente

Quando se compara as amostras tratadas a 840°C e 900°C os resultados do teste de hipótese, mostram que com 95% de confiança, a diferença das médias das amostras retiradas das populações analisadas está entre 0,96 e 3,12mm, não contendo o valor zero, o que permite concluir que as médias são diferentes. O mesmo raciocínio que foi realizado para as outras condições de aquecimento nos confirma as conclusões realizadas na coluna “Resultado” da tabela 5.5.

Para o caso de baixas temperaturas, ocorreu uma austenitização parcial, visto que a temperatura de tratamento é muito próxima à temperatura de austenitização ( $A_{C3}$ ) deste aço. O que leva a essa conclusão são os resultados encontrados para cálculo de  $A_{C3}$  e as fotomicrografias que se encontra na figura 5.3 onde se podem observar alguns grãos alongados, característica de material laminado além de uma maior heterogeneidade na estrutura (representada por um maior intervalo de confiança na tabela 5.4) quando se compara com temperaturas maiores ou iguais a 900°C.

Já para o caso da temperatura de tratamento de 1000°C, o que ocorre é o início de crescimento de grãos, o que é comprovado na fotomicrografia encontrada na figura 5.3 caracterizada pela presença de grãos maiores. Isso também pode ser observado quando se comparam as médias e os intervalos de confiança no gráfico, sendo os maiores valores encontrados na figura 5.3.

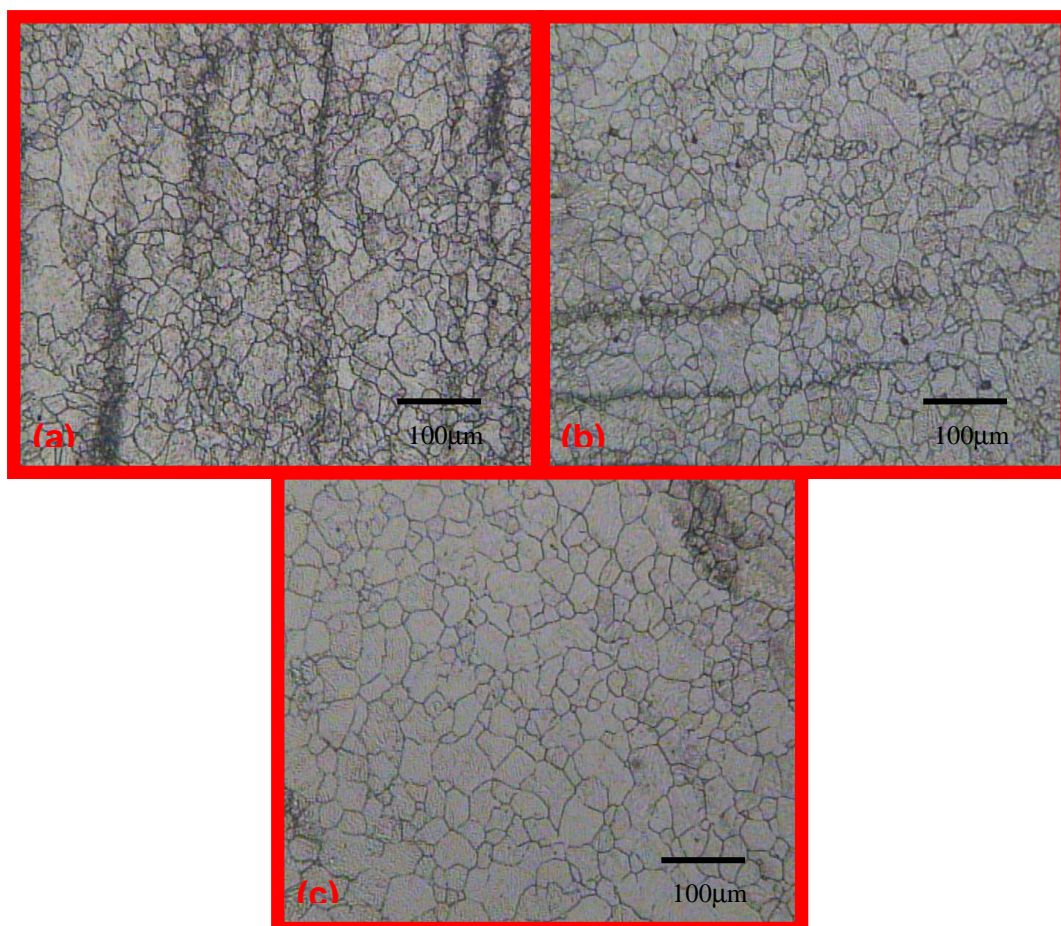


Figura 5.3: Fotomicrografia do aço A dos tamanhos de grãos encontrados para: (a) temperatura de austenitização de 840°C e 5 minutos de encharque; (b) temperatura de austenitização de 900°C e 5 minutos de encharque; (c) temperatura de austenitização de 1000°C e 30 minutos de encharque.

### 5.2.2. AÇO B

Da mesma forma como procedido para o aço A, o primeiro passo foi a comprovação da normalidade dos dados obtidos. Após verificação da normalidade dos dados como encontrado na figura 5.4 e tabela 5.6 foi verificado o comportamento do tamanho de grão austenítico em função da temperatura e tempo de encharque durante o processo de

austenitização. Os resultados foram avaliados através de um gráfico de intervalos de confiança para a média que se encontra na figura 5.3.

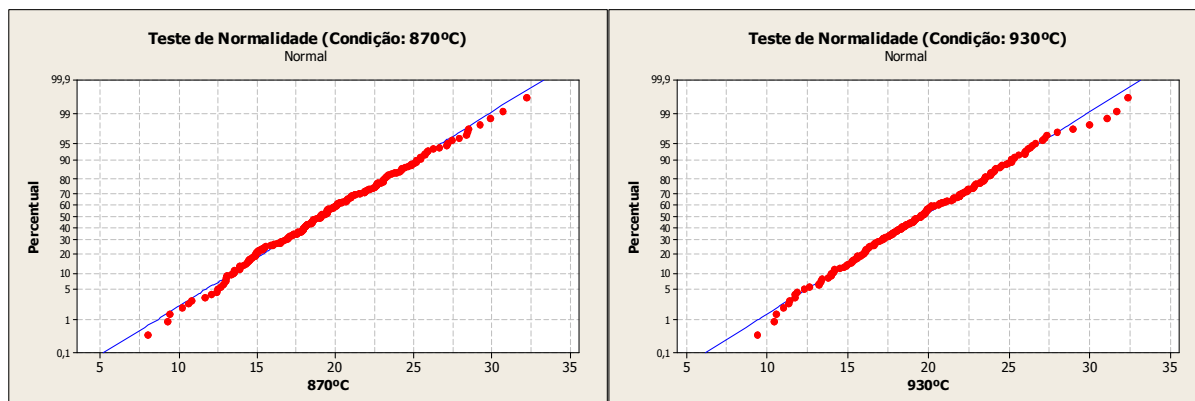


Figura 5.4: Resultados do teste de normalidade para duas condições de aquecimento para o aço B.

Tabela 5.6: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento do aço B.

<b>Condição (°C-min)</b>	<b>Resultado</b>
870 – 5	Normal
870 – 30	Normal
900 – 5	Normal
900 – 30	Normal
930 – 5	Normal
930 – 30	Normal
960 – 5	Normal
960 – 30	Normal
1000 – 5	Normal
1000 – 30	Normal

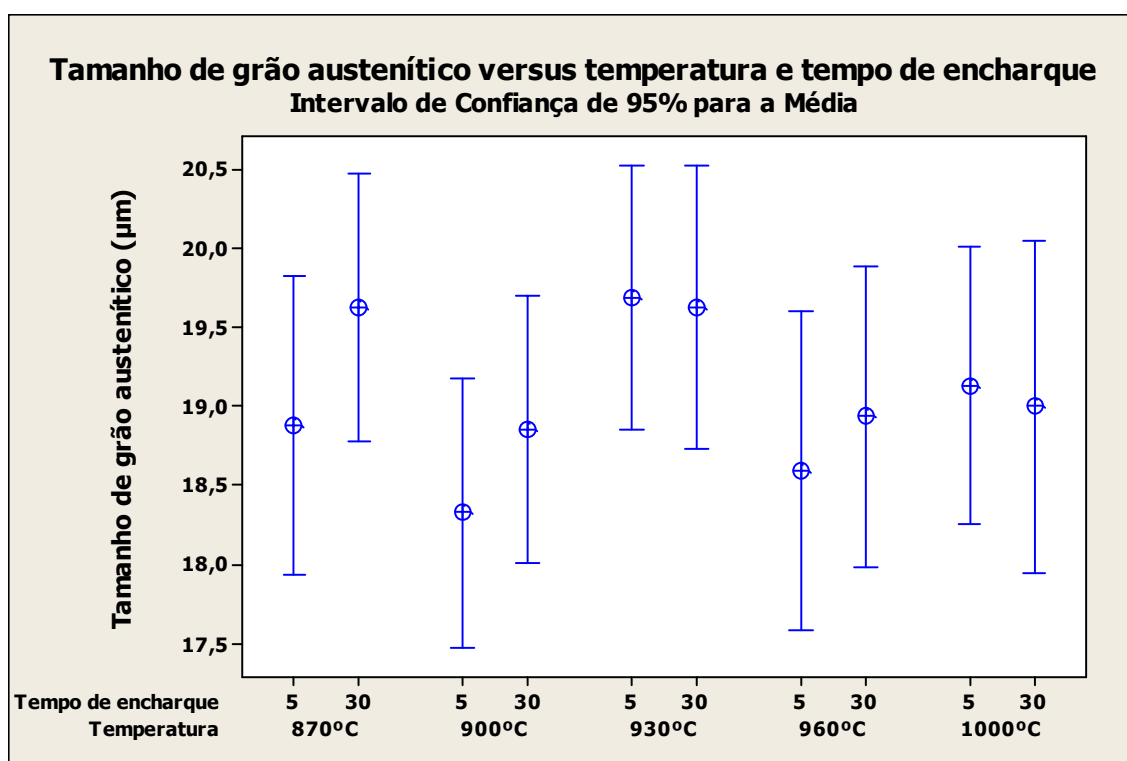


Figura 5.5: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com a temperatura e tempo durante processo de austenitização para o aço B.

Como pode-se verificar na figura 5.5, não se verifica diferenças estatísticas significativas entre os resultados das médias das amostras encontradas (existe a coincidência dos intervalos de confiança).

Essa conclusão foi confirmada através da realização de testes de hipóteses comparando as médias das amostras. Os resultados encontrados seguem na tabela 5.7.



Tabela 5.7: Resultados dos testes de hipótese para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de temperatura e tempo de para 5 minutos de encharque do aço B.

Teste	Diferença Estimada ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo de Confiança (95%)	P valor	Resultado
870°C = 900°C	0,55	(-0,72; 1,82)	0,392	Igual
870°C = 930°C	-0,81	(-2,07; 0,44)	0,203	Igual
870°C = 960°C	0,28	(-1,09; 1,66)	0,686	Igual
870°C = 1000°C	-0,26	(-1,50; 1,03)	0,695	Igual
900°C = 930°C	-1,37	(-2,55; 0,17)	0,087	Igual
900°C = 960°C	-0,27	(-1,59; 1,05)	0,686	Igual
900°C = 1000°C	-0,81	(-2,03; 0,41)	0,193	Igual
930°C = 960°C	1,10	(-0,21; 2,40)	0,098	Igual
930°C = 1000°C	0,56	(-0,65; 1,76)	0,362	Igual
960°C = 1000°C	-0,54	(-1,86; 0,79)	0,425	Igual

Comparando-se as amostras tratadas, por exemplo, a 870°C e 930°C, os resultados do teste de hipótese mostram que com 95% de confiança, a diferença das médias das amostras retiradas das populações analisadas está entre  $-2,07$  e  $0,44\mu\text{m}$ , contendo o valor zero, o que nos permite concluir que as médias são iguais. O mesmo raciocínio foi realizado para as outras condições de aquecimento, e os resultados foram apresentados na coluna “Resultado” da tabela 5.7.

A figura 5.6 ilustra as fotomicrografias encontradas nas regiões da contagem do tamanho de grão austenítico.

Uma análise metalográfica mais detalhada da amostra mostrou que em algumas regiões da amostra a 1000°C (Fig. 5.6), ocorreu um crescimento anormal de grão bastante acentuado, com a presença de grãos até 20 vezes maior que o valor da média encontrada. Esses resultados podem ser vistos na figura 5.7. Os resultados de tamanho de grão austenítico médio presentes no gráfico da figura 5.5 foram obtidos em uma região onde não foi observado crescimento anormal de grão.

Esse crescimento anormal está associado ao processo de coalescimento/dissolução das finas partículas de nitreto de alumínio, que em temperaturas próximas a 1000°C para este aço (%Al = 0,025) iniciam um processo de coalescimento, gerando o crescimento destas partículas, o que faz com a distribuição das mesmas se torne bastante isolada, não sendo mais capaz de impedir de forma efetiva o crescimento do grão austenítico.

Resultados similares foram mostrados por KRAUSS (1990) onde um aço com um teor de carbono entre 0,2 e 0,3%, com porcentagens de Al igual a 0,02% e %N igual a 0,01% apresentava uma temperatura de início de crescimento anormal de grão próxima a 980°C.

Para o aço A não foi observado o processo de crescimento anormal de grão pelo fato de além do alumínio, serem utilizados em sua composição pequenas quantidades de nióbio vanádio e titânio, que formam finas partículas de carbonitretos nos contornos de grãos austeníticos, cujas temperaturas de coalescimento/solubilização são maiores as do nitreto de alumínio.

Essa maior temperatura de solubilização foi comprovada pelos resultados apresentados no item 5.1. Esses resultados também são apresentados por KRAUSS (1990).

Comparando-se os resultados obtidos para ambos os aços, conclui-se que a temperatura de austenitização deve ser maior que 870°C e menor ou igual a 1.000 °C, pois para temperaturas inferiores têm-se o risco de ocorrer uma austenitização parcial e para temperaturas superiores um crescimento de grão (homogêneo para o aço A e anormal para o aço B).

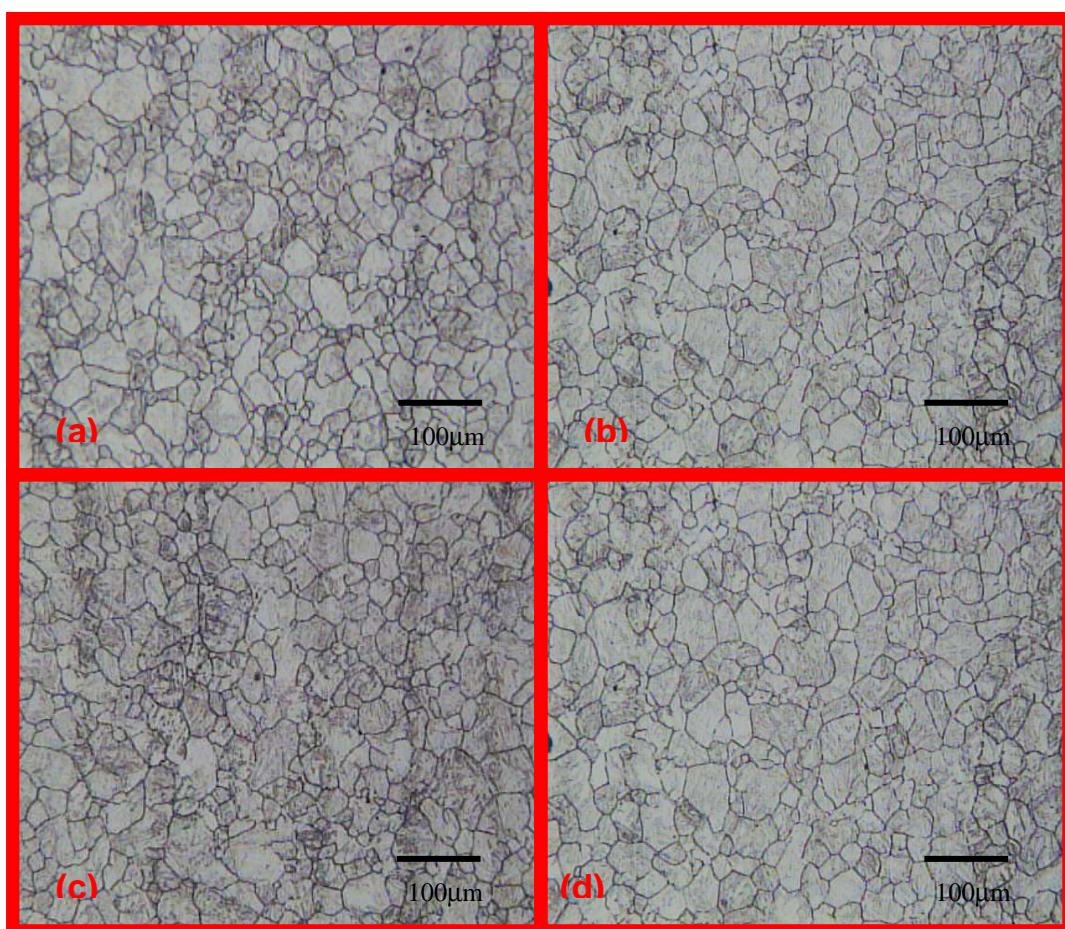


Figura 5.6: Fotomicrografias do aço B dos tamanhos de grãos encontrados para: (a) temperatura de austenitização de 870°C e 30 minutos de encharque; (b) temperatura de austenitização de 900°C e 30 minutos de encharque; (c) temperatura de austenitização de 960°C e 30 minutos de encharque; (d) temperatura de austenitização de 1000°C e 5 minutos de encharque.

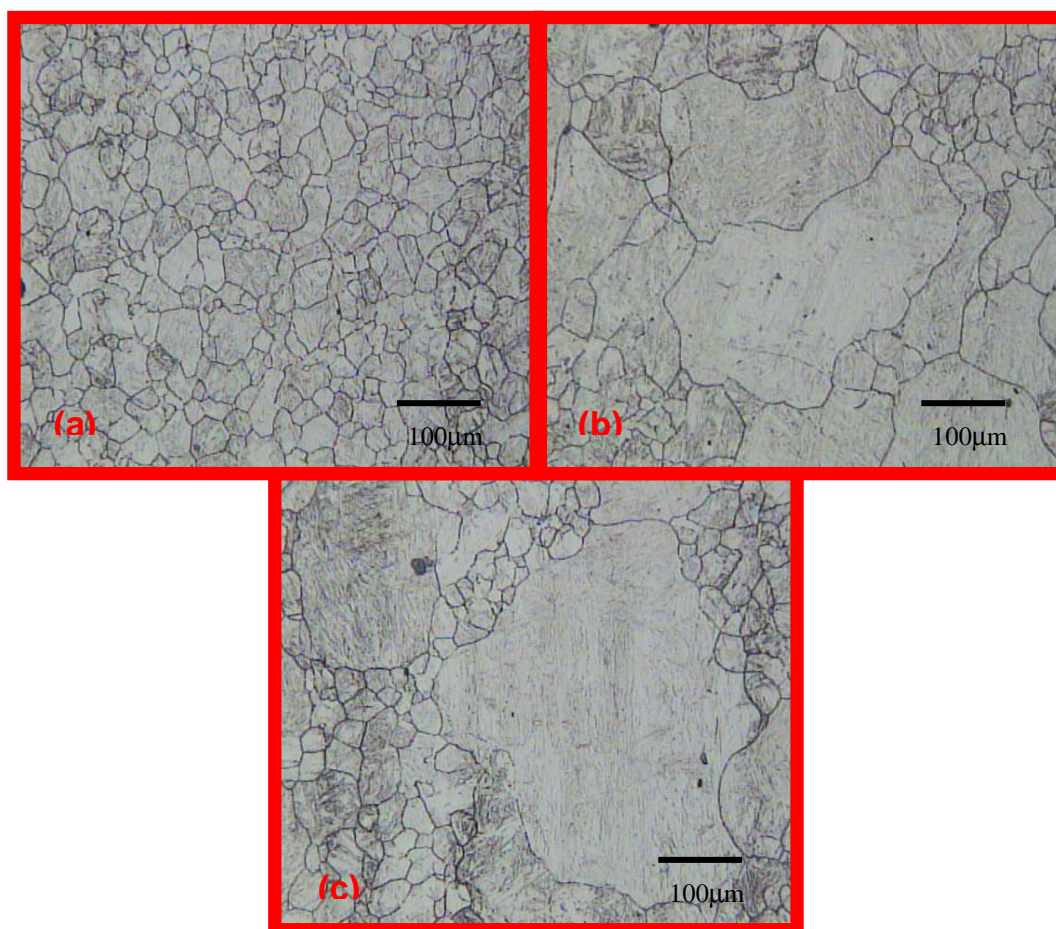


Figura 5.7: Fotomicrografias do aço B mostrando o crescimento anormal de grão para certas regiões da amostra para uma temperatura de austenitização de 1000°C e um tempo de encharque de 5 minutos e 30 minutos: (a) região da contagem do tamanho de grão – 5 minutos de encharque; (b) região de crescimento anormal de grão – 5 minutos de encharque; (c) região de crescimento anormal de grão – 30 minutos de encharque.

### 5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE AUSTENITIZAÇÕES NO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO

A partir dos resultados encontrados para a influência da temperatura e tempo de austenitização no tamanho de grão austenítico, definiu-se a temperatura de austenitização como de 900°C e o tempo de encharque de 5 min para ambos os aços.

Essa temperatura foi determinada pelo fato de a 900°C (para ambos os aços), elimina-se o risco de uma austenitização parcial (risco existente a 840°C e 870°C) e risco de crescimento de grão (anormal para o aço B e homogêneo para o A) o que aconteceu em uma temperatura de 1000°C. Outro fato é que esta temperatura de 900°C se aproxima das temperaturas usuais de austenitização utilizadas em escala industrial.

### 5.3.1. AÇO A

A análise dos dados iniciou-se verificando a normalidade dos mesmos. Os resultados desta análise se encontram na figura 5.8.

A influência do número de austenitizações no tamanho de grão austenítico encontra-se na figura 5.9.

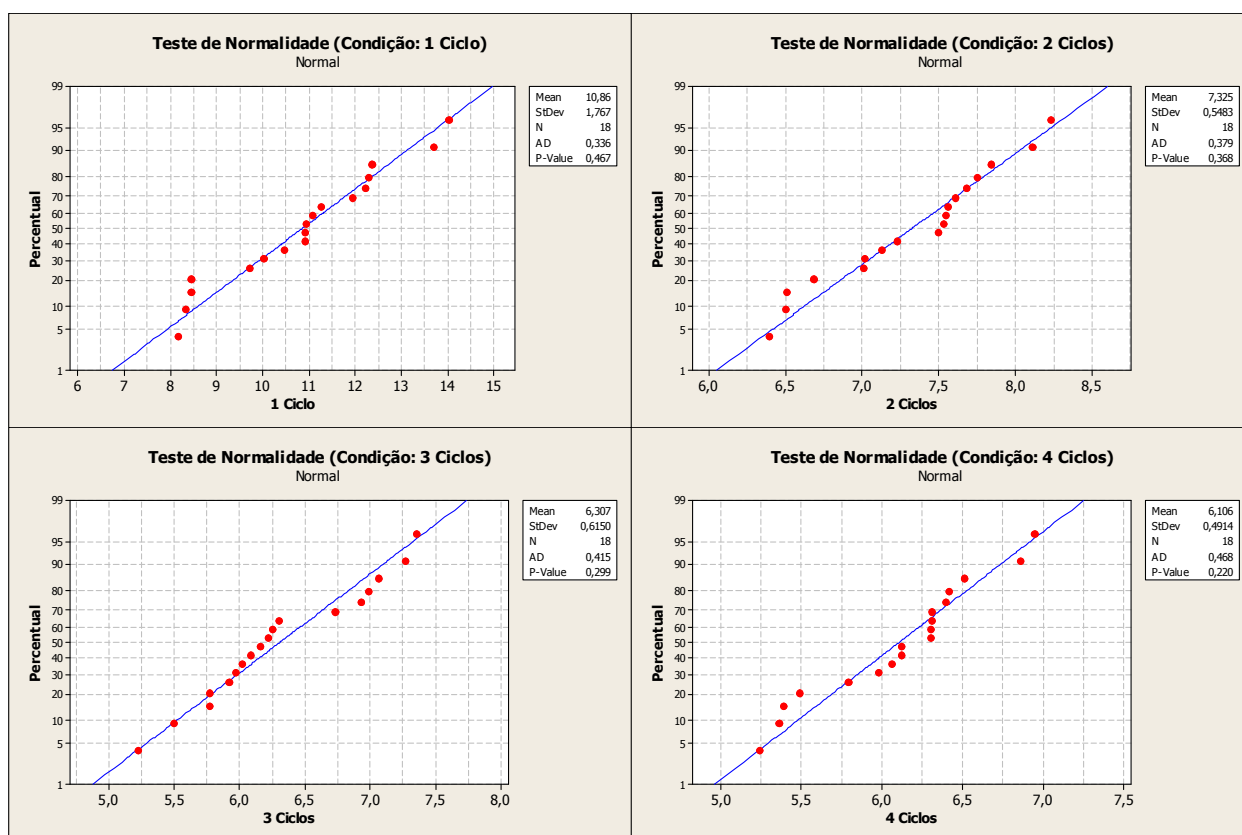


Figura 5.8: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento para o aço A, variando o número de austenitizações sucessivas.



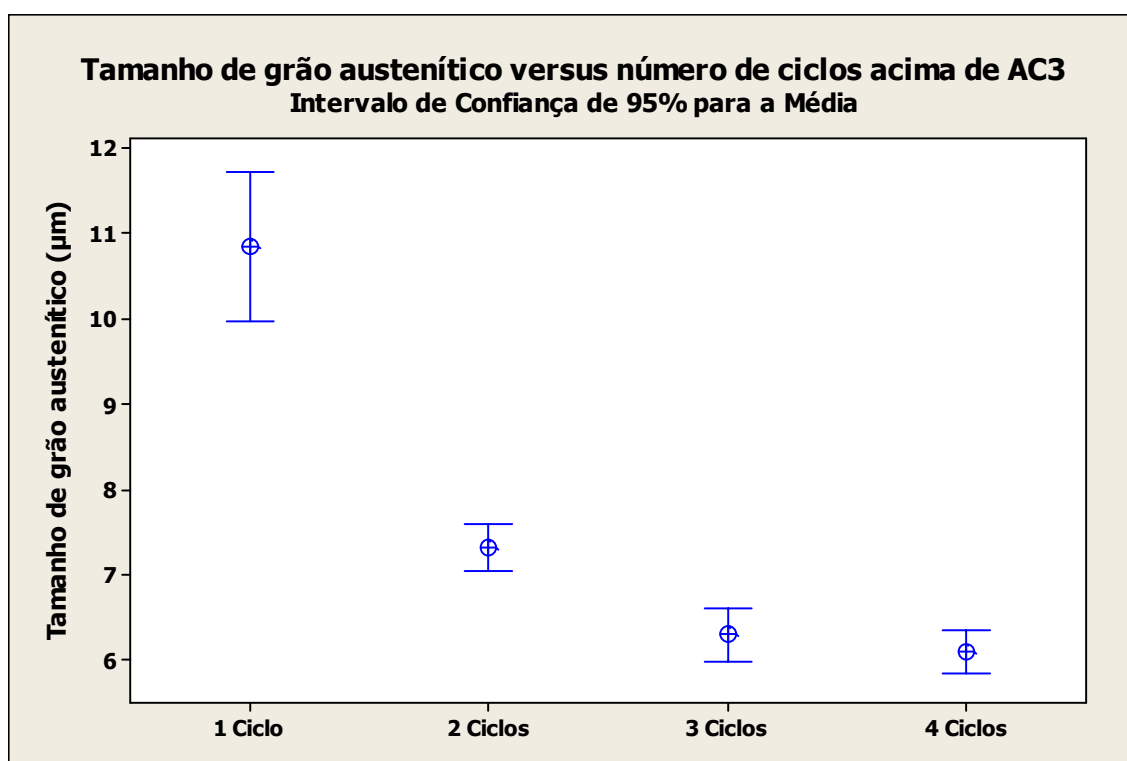


Figura 5.9: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico médio com o número de austenitizações sucessivas a 900°C e 5 min de encharque para o aço A.

Através da figura 5.9 fica claro que as amostras submetidas a apenas uma austenitização apresentam um tamanho médio de grão austenítico superior às amostras submetidas a dois, três e quatro austenitizações.

Mas quando se compara as amostras submetidas a três e quatro austenitizações, conclui-se que as amostras são estatisticamente semelhantes no que diz respeito ao tamanho médio de grãos austeníticos. Para comprovar as conclusões acima, foi realizado o teste de hipóteses para as médias, cujos resultados se encontram na tabela 5.8.

Na tabela 5.9, encontram-se os valores de média e desvio padrão para cada condição de tratamento.

Tabela 5.8: Resultados dos testes de hipóteses para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço A.

Teste	Diferença Estimada ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo de Confiança (95%)	P valor	Resultado
1 Ciclo = 2 Ciclos	3,53	(2,62; 4,44)	0	Diferentes
1 Ciclo = 3 Ciclos	4,55	(3,63; 5,47)	0	Diferentes
1 Ciclo = 4 Ciclos	4,75	(3,85; 5,66)	0	Diferentes
2 Ciclos = 3 Ciclos	1,02	(0,62; 1,41)	0	Diferentes
2 Ciclos = 4 Ciclos	1,22	(0,87; 1,57)	0	Diferentes
3 Ciclos = 4 Ciclos	0,20	(-0,18; 0,58)	0,286	Iguais

Tabela 5.9: Resumo dos resultados da variação do tamanho de grão em função do número de austenitizações sucessivas para o aço A. Condição de aquecimento: 900°C e 5 minutos de encharque.

Condição Tratamento	Mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Média ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
1 Ciclo	8,1	10,8	14,0	1,8
2 Ciclos	6,4	7,3	8,2	0,5
3 Ciclos	5,2	6,3	7,4	0,6
4 Ciclos	5,2	6,1	7,0	0,5

Através dos resultados apresentados na tabela 5.8 verifica-se que, com 95% de confiança, as amostras com uma e duas austenitizações possuem tamanhos médios de grãos austeníticos superiores (diferentes) que as amostras tratadas com três e/ou quatro austenitizações, ocorrendo um refino de estrutura à medida que se aumenta o número de austenitizações.

Esse refino de grão diminui quando se compara a passagem de uma para duas austenitizações com a passagem de duas para três austenitizações como pode ser observado com os valores da diferença estimada para a média na tabela 5.9. Quando se passa de uma para duas austenitizações, ocorre uma redução média de 3,53 $\mu\text{m}$  no tamanho médio de grão austenítico, enquanto que ao se comparar as amostras tratadas com duas e três austenitizações, ocorre uma redução de 1,02 $\mu\text{m}$  (um terço do refino conseguido saindo de uma para duas austenitizações).

O processo que gera este refino é a nucleação de novos grãos nos contornos de grão austenítico anteriores. O crescimento destes novos grãos é bloqueado pela presença de pequenos carbonetos/carbonitretos de nióbio, vanádio e titânio, os quais são precipitados que não se dissolvem durante o processo de austenitização a 900°C. Os outros precipitados presentes no aço a base de Cr e Mo, possuem temperaturas de solubilização inferiores a 900°C, não sendo responsáveis pelo processo de refino de grão, conforme pode ser comprovado pelos resultados apresentados na tabela 5.1.

Já quando se compara as amostras submetidas a três e quatro austenitizações, estatisticamente não existe uma diferença significativa entre o tamanho médio de grão das amostras. Isto é, ocorre uma saturação do processo de refino de grão através da nucleação de novos grãos nos contornos de grão austenítico anterior.

Na figura 5.10 seguem as fotomicrografias ilustrando o comportamento do tamanho de grão austenítico com o número de austenitizações.



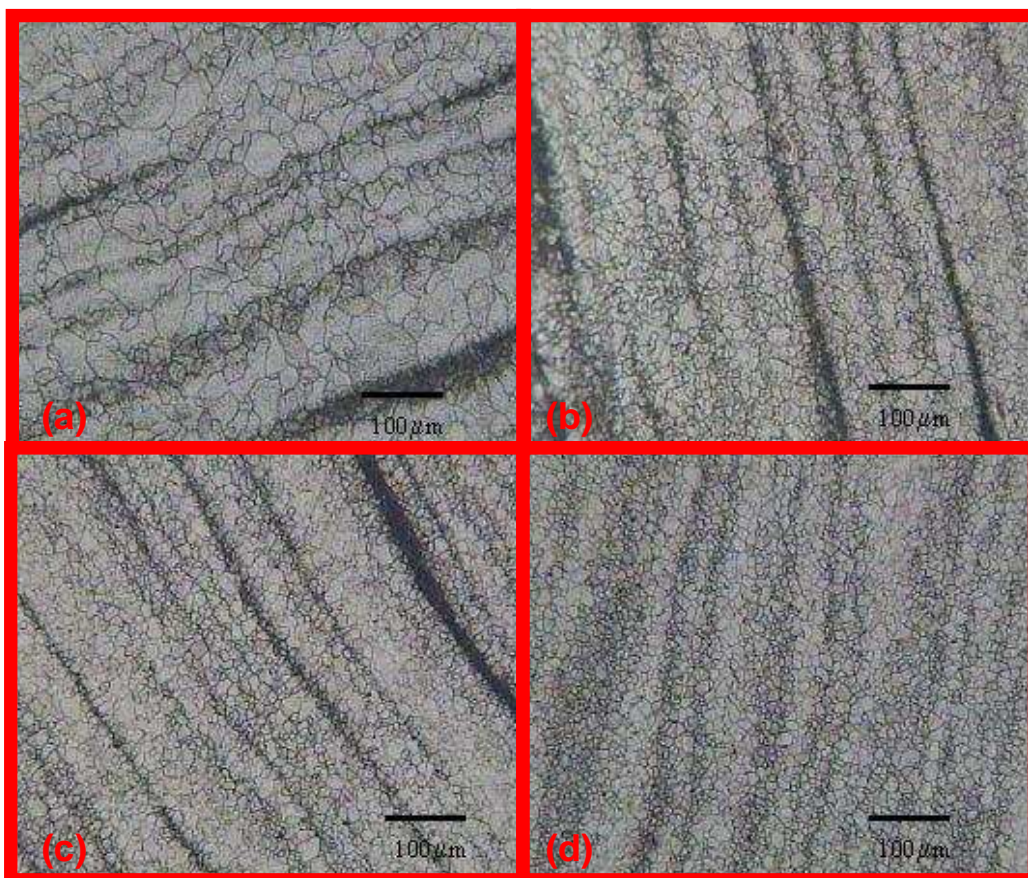


Figura 5.10: Fotomicrografias do aço A mostrando o refino da estrutura em função do aumento do número de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações.

Também foram realizados ensaios utilizando a técnica EBSD para o cálculo da % de martensita atingida após último processo de austenitização seguido de resfriamento brusco. Os resultados seguem na figura 5.11.

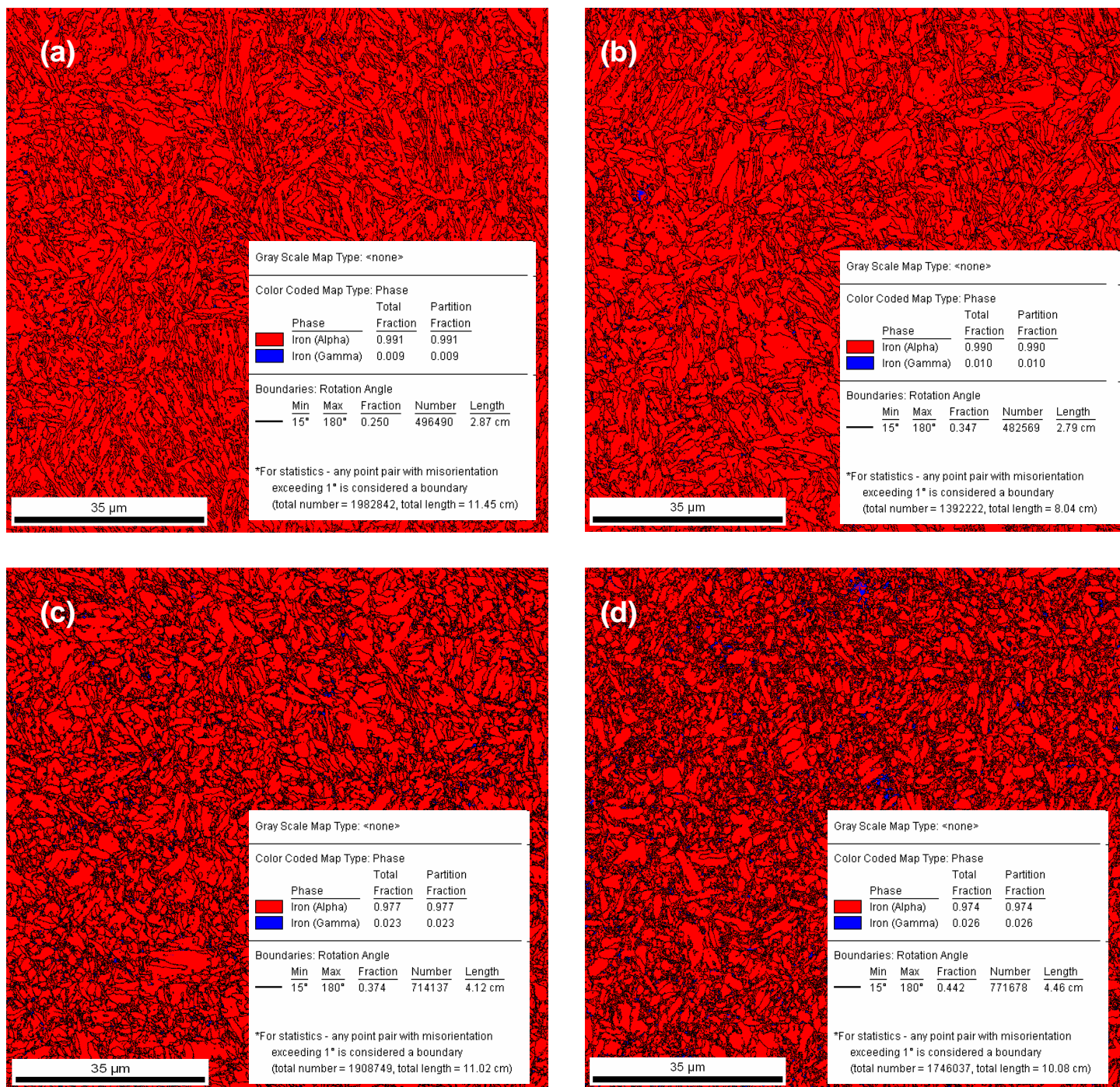


Figura 5.11: Resultados da análise de porcentagem de martensita utilizando EBSD para o aço A: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações.

A figura 5.11 mostra que à medida que aumentamos o número de austenitizações, aumenta a quantidade de austenita retida que parte de um nível de 0,9% (uma austenitização) até um nível de 2,6% (quatro austenitizações). Experimentos devem ser

realizados para avaliar a influência dos parâmetros de tratamentos/composição química na formação de austenita retida.

### 5.3.2. AÇO B

Após verificar a normalidade dos dados (A Fig. 5.12 mostra que os dados possuem uma distribuição aproximadamente normal), foi verificado o comportamento do tamanho de grão austenítico em função do número de austenitizações sucessivas. Os resultados encontram-se na figura 5.13.

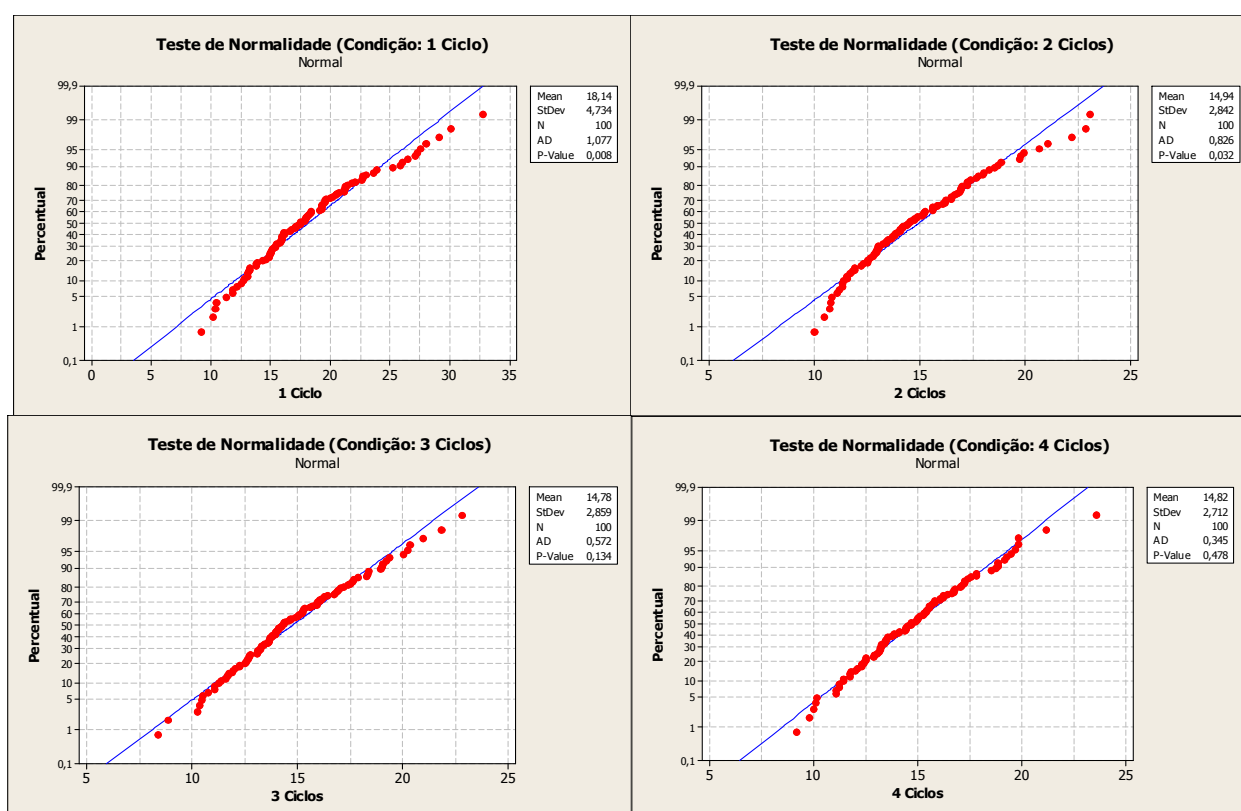


Figura 5.12: Resultados do teste de normalidade para as condições de aquecimento para o aço B, variando o número de austenitizações sucessivas.

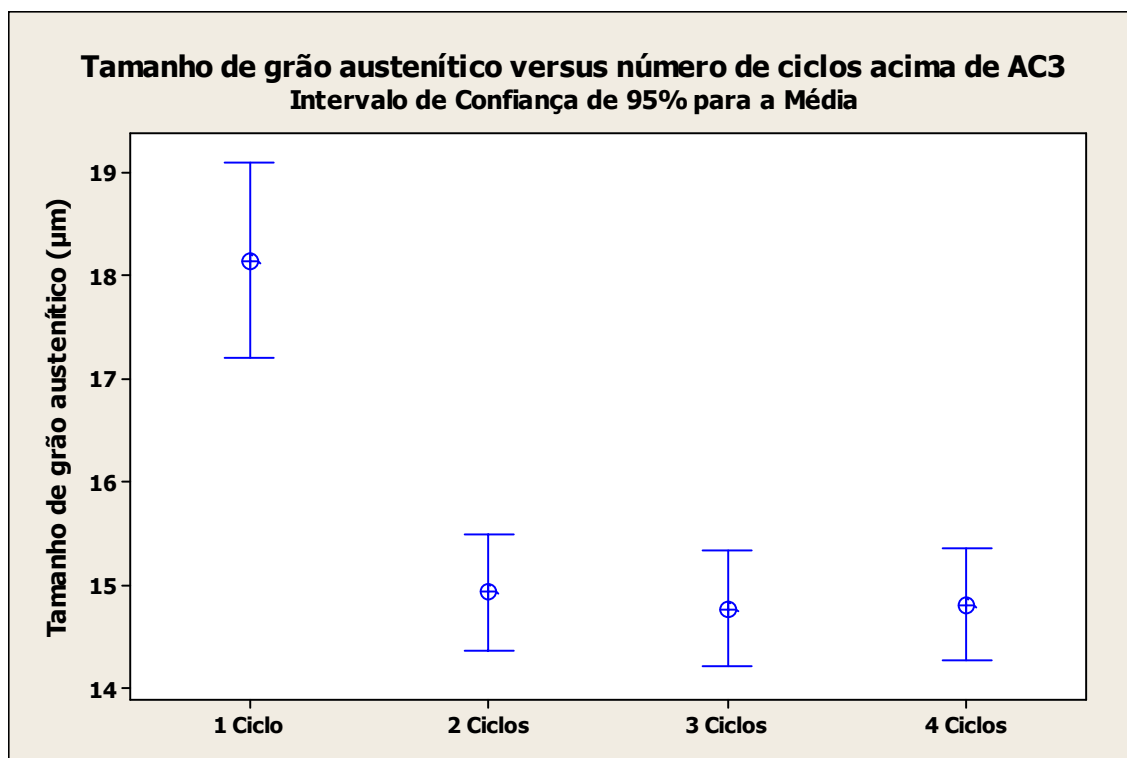


Figura 5.13: Resultados dos intervalos de confiança mostrando a variação do tamanho de grão austenítico médio com o número de austenitizações sucessivas a 900°C e 5 minutos de encharque para o aço B.

Com os resultados mostrados figura 5.13 verifica-se que o comportamento do aço B é diferente ao do aço A (considerando a mesma temperatura e tempo de encharque do aquecimento).

Analisando a figura 5.13, verifica-se que existe uma redução do tamanho médio de grão austenítico quando passa de uma austenitização para duas austenitizações sucessivas. Aumentando ainda mais o número de austenitizações, passando para três ou quatro, verifica-se que existe uma saturação do refino de grão não ocorrendo mais a redução do tamanho de grão austenítico médio.

Para comprovar as conclusões acima, foi realizado o teste de hipóteses para as médias, cujos resultados se encontram na tabela 5.11.

Na tabela 5.10, encontram-se os valores de média, máximo, mínimo e desvio padrão para cada condição de tratamento.



Tabela 5.10: Resumo dos resultados da variação do tamanho de grão em função do número de austenitizações sucessivas para o aço B. Condição de aquecimento: 900°C e 5 minutos de encharque.

Condição Tratamento	Mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Média ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
1 Ciclo	9,2	18,1	32,8	4,7
2 Ciclos	10,0	14,9	23,1	2,8
3 Ciclos	8,4	14,8	22,8	2,8
4 Ciclos	9,2	14,8	23,6	2,7

Tabela 5.11: Resultados dos testes de hipóteses para comparação de tamanho médio de grãos austeníticos entre as condições diferentes de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço B.

Teste	Diferença Estimada ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo de Confiança (95%)	P valor	Resultado
1 Ciclo = 2 Ciclos	3,20	(2,11; 4,29)	0	Diferentes
1 Ciclo = 3 Ciclos	3,36	(2,26; 4,45)	0	Diferentes
1 Ciclo = 4 Ciclos	3,32	(2,24; 4,39)	0	Diferentes
2 Ciclos = 3 Ciclos	0,16	(-0,64; 0,95)	0,70	Iguais
2 Ciclos = 4 Ciclos	0,12	(-0,66; 0,89)	0,77	Iguais
3 Ciclos = 4 Ciclos	-0,04	(-0,82; 0,73)	0,92	Iguais

Com os resultados mostrados na tabela 5.11, as conclusões realizadas baseado nos resultados da figura 5.13 são confirmadas.

O processo que gera este refino é a nucleação de novos grãos nos contornos de grão austenítico anterior. O crescimento destes novos grãos é bloqueado pela presença de pequenos nitretos de alumínio.

Na figura 5.14 seguem as fotomicrografias ilustrando o comportamento do tamanho de grão austenítico com o número de austenitizações sucessivas.

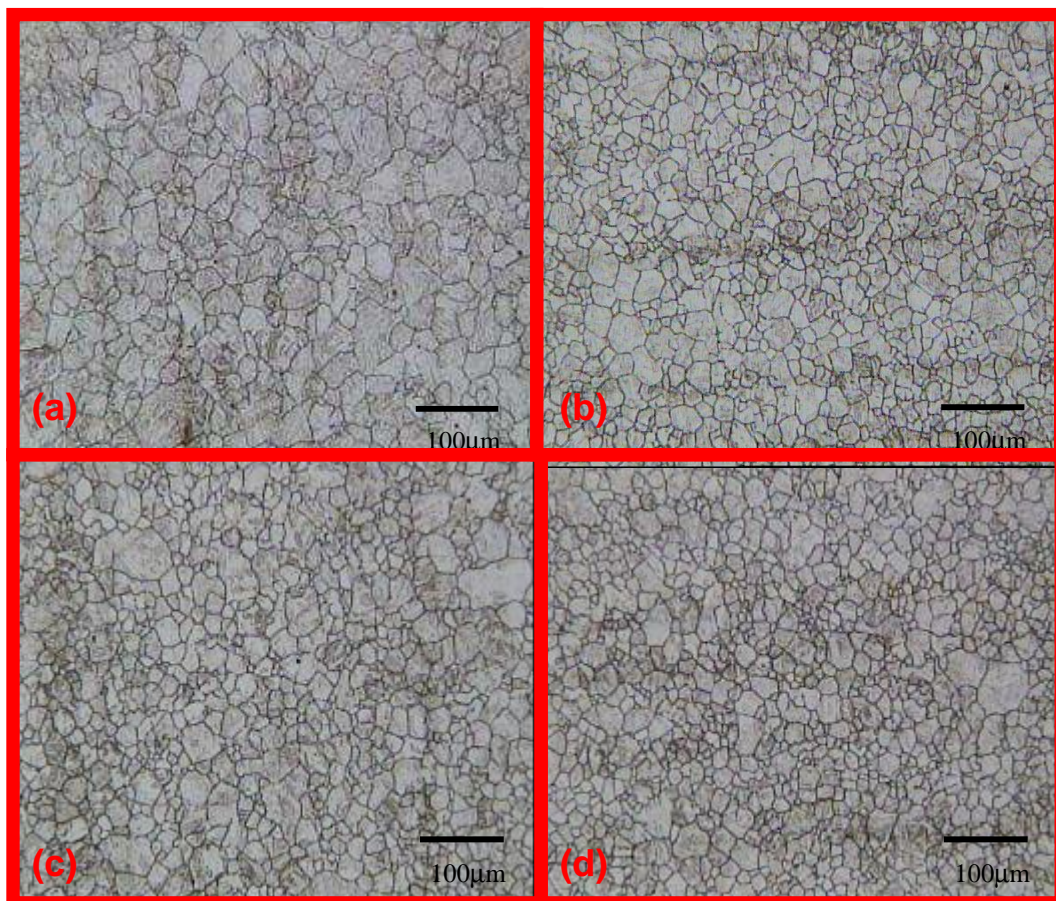


Figura 5.14: Fotomicrografias mostrando a variação do tamanho de grão austenítico com o número de austenitizações sucessivas a 900°C com 5 minutos de encharque para o aço B: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações.

Um ponto interessante foi a observação da presença de crescimento anormal de grãos em uma análise mais detalhada quando submetemos as amostras do aço B a quatro ciclos de aquecimento sucessivos. Esses resultados são mostrados em duas fotomicrografias na figura 5.15.

Este crescimento anormal está associado ao processo de coalescimento dos nitretos de alumínio, visto que a temperatura de aquecimento deste material foi de 900°C, temperatura inferior à temperatura de solubilização dos nitretos de alumínio ( $T_S = \sim 1070^\circ\text{C}$ ). Em função de sucessivos processos de aquecimento, inicia-se um processo de coalescimentos das partículas de nitreto de alumínio (as partículas menores se tornam

uma única partícula maior) causando um crescimento anormal localizado do grãos austeníticos.

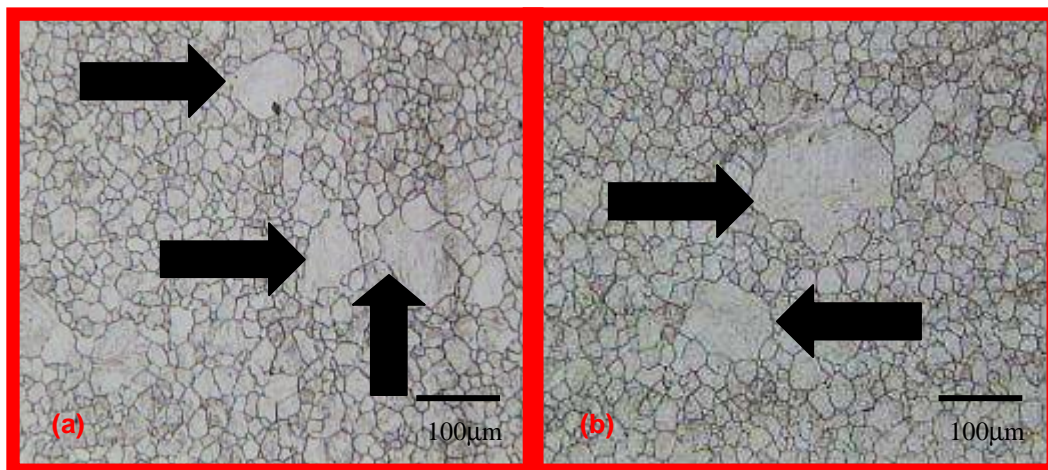


Figura 5.15: Fotomicrografias mostrando crescimento anormal de grão com quatro austenitizações sucessivas a 900°C e 5 minutos de encharque.

Da mesma forma que para o aço A, foram realizados ensaios utilizando a técnica EBSD para o cálculo da % de martensita atingida após último processo de austenitização seguido de resfriamento brusco. Os resultados seguem na figura 5.16.



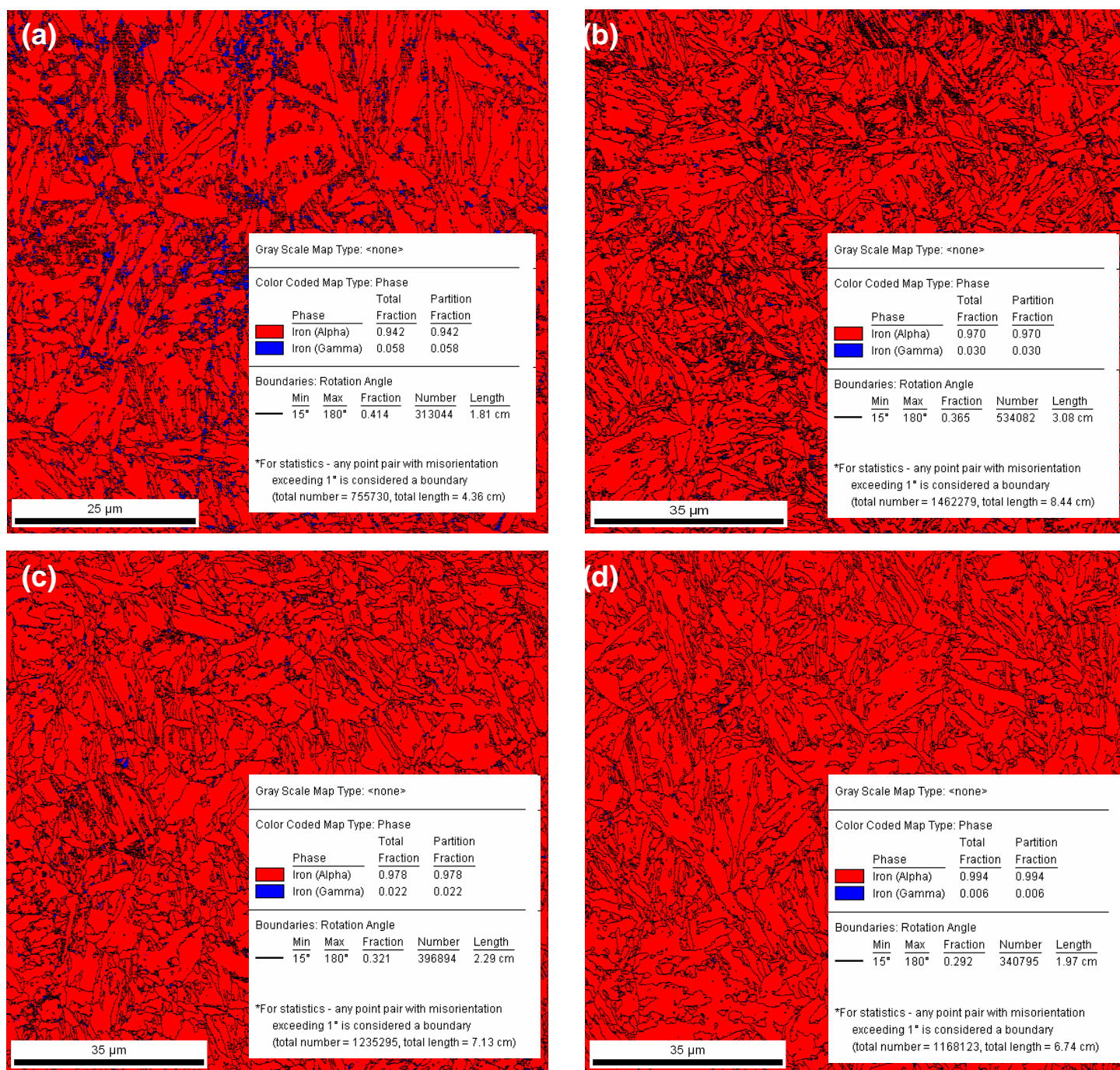


Figura 5.16: Resultados da análise de porcentagem de martensita utilizando EBSD para o aço B: (a) 1 austenitização; (b) 2 austenitizações (c) 3 austenitizações e (d) 4 austenitizações.

A figura 5.16 mostra que à medida que aumentamos o número de austenitizações, diminui a quantidade de austenita residual que parte de um nível de 5,8% (uma austenitização) até um nível de 0,6% (quatro austenitizações), comportamento oposto ao do aço A. Da mesma forma que para o aço A, experimentos devem ser realizados para



avaliar a influência dos parâmetros de tratamentos/composição química na formação de austenita retida.

Comparando o comportamento do tamanho de grão austenítico de ambos os aços (A e B) à medida que se aumenta o número de austenitizações sucessivas, vê-se que em ambos os casos ocorrem um refino da estrutura com o aumento do número de austenitizações. A grande diferença é que para o aço B, a saturação do processo de refino (redução do tamanho de grão austenítico com o aumento do número de austenitizações sucessivas) ocorre de forma mais prematura (na passagem de 2 para 3 austenitizações sucessivas) comparando com o aço A (na passagem de 3 para 4 austenitizações sucessivas).

Isto ocorre em função do tipo/quantidade das finas partículas de carboneto/nitreto formados, onde para o aço A, ocorre a formação de uma maior quantidade e mais dispersas de partículas de nitretos/carbonitretos possuindo uma maior eficiência no processo de refino.

#### **5.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO NA CORROSÃO SOB TENSÃO**

Determinadas as influências das variáveis de tratamento no tamanho de grão austenítico, foram definidas algumas condições de tratamento com o intuito de se obter variados tamanhos de grão austenítico.

Essas amostras foram submetidas ao teste de corrosão sob tensão com o intuito de se avaliar a influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão. Além do teste de corrosão foram realizados os testes de dureza, tração para caracterizar as propriedades mecânicas das amostras.

Na tabela 5.12 seguem as condições de tratamento realizadas.

Tabela 5.12: Condições de tratamento realizadas para avaliação da influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão. Onde  $T_2=T_1-10^\circ\text{C}$ ,  $T_3=T_2$  e  $a=b+30$  min.

Aço	Condição	Temperatura Austenitização ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo encharque (min)	Quantidade Austenitizações	Temperatura Revenimento ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo encharque (min)
A	1	900	5	1	I	a
	2	900	5	2	I	a
	3	900	5	3	I	a
	4	900	5	4	I	a
	5	900	5	1	II	a
	6	900	5	2	II	a
	7	900	5	3	II	a
	8	900	5	4	II	a
B	9	900	5	1	III	b
	10	900	5	2	III	b

#### 5.4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO E DUREZA

Nas figuras 5.17 e 5.18 seguem os resultados médios de limite de escoamento e resistência à tração das amostras tratadas com temperaturas de revenimento I, II e III, respectivamente.

Nas tabelas 5.13 e 5.14, seguem os resultados de todas as amostras. Nas tabelas 5.15, 5.16 e 5.17, seguem os resultados de dureza medidos em dois pontos por amostras para os aços A e B.

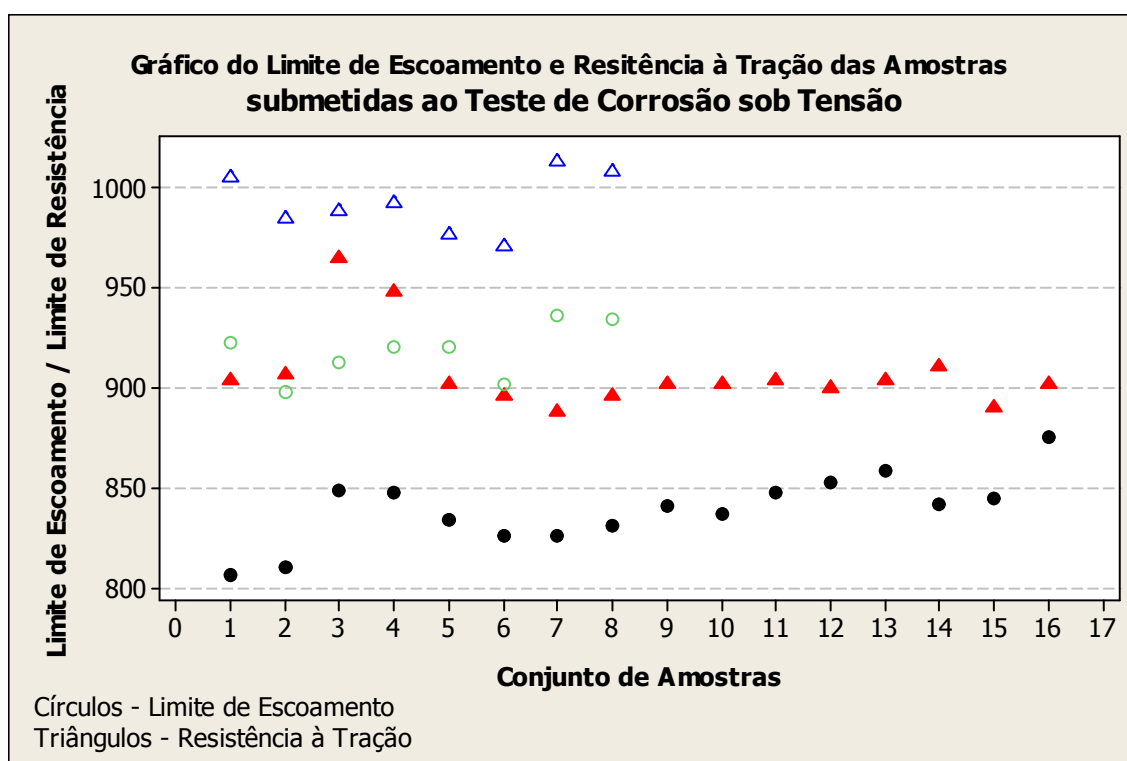


Figura 5.17: Resultados de limite de escoamento das amostras tratadas do aço A segundo as condições de 1 a 8 da tabela 5.12. As amostras tratadas a uma temperatura de revenimento igual a I são representadas pelos símbolos cheios, enquanto que as amostras tratadas a II são representadas pelos símbolos vazios.

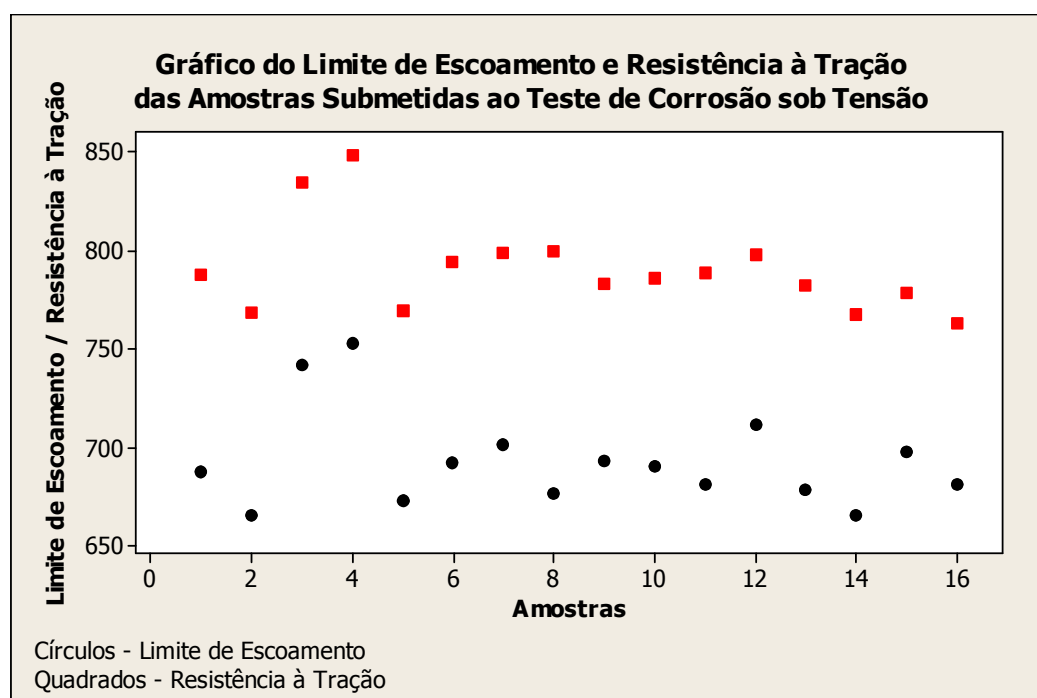


Figura 5.18: Resultado de limite de escoamento e resistência à tração das amostras tratadas segundo as condições de 9 e 10 da tabela 5.10 para o aço B.

Tabela 5.13: Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente para as amostras tratadas a temperatura de revenimento I e II conforme norma ASTM A370 para o aço A.

Nº Ciclos	Temp. Revenimento (°C)	Lote	Área	Alongamento	Limite de Escoamento		Resistência à Tração					
					MPa	ksi	MPa	ksi				
1	I	A	62,2	20	812	118	906	131				
			62,9	18	812	118	910	132				
		B	62,9	20	801	116	902	131				
			63,1	19	809	117	905	131				
		C	59,4	21	826	120	884	128				
			59,4	23	848	123	944	137				
		D	59,4	24	849	123	946	137				
			59,4	22	849	123	953	138				
		2	I	A	61,9	22	833	121	901	131		
					62,2	19	824	120	894	130		
				B	62,4	20	835	121	904	131		
					62,2	18	829	120	898	130		
C	62,2			20	836	121	899	131				
	62,2			22	828	120	895	130				
D	62,2			23	817	119	878	127				
	62,2			22	835	121	897	130				
3	I			A	62,2	31	830	120	894	130		
					62,1	29	833	121	898	130		
				B	62,8	23	853	124	910	132		
					62,6	23	841	122	907	132		
		C	60,8	25	856	124	909	132				
			60,8	24	852	124	891	129				
		D	60,8	24	840	122	900	131				
			60,8	23	854	124	910	132				
		4	I	A	62,2	21	865	126	908	132		
					62,5	21	840	122	904	131		
				B	62,2	23	852	124	901	131		
					62,2	22	845	123	918	133		
C	61,5			25	847	123	896	130				
	61,5			24	870	126	902	131				
D	61,5			24	844	123	884	128				
	62,2			26	881	128	903	131				
1	II			A	63,6	23	932	135	1009	146		
					63,6	21	914	133	1001	145		
				B	60,1	20	892	129	983	143		
					60,8	20	905	131	986	143		
		2	II	A	60,8	20	908	132	988	143		
					60,1	21	918	133	988	143		
				B	60,8	23	927	135	1016	147		
					60,8	21	914	133	970	141		
				3	II	A	60,8	21	929	135	982	143
							60,8	22	912	132	971	141
						B	60,8	23	912	132	966	140
							60,8	22	892	129	976	142
4	II					A	60,1	23	931	135	1002	145
							60,1	23	941	137	1025	149
						B	60,8	23	929	135	985	143
							60,8	23	941	137	1031	150

Tabela 5.14: Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente conforme norma ASTM A370 para o aço B.

Nº Ciclos	Lote	Área	Along	Limite de Escoamento		Resistência à Tração		
				MPa	Ksi	MPa	Ksi	
1	A	60,8	19	688	100	788	114	
		62,2	19	666	97	769	112	
	B	59,4	18	742	108	835	121	
		60,8	16	753	109	849	123	
	C	59,4	20,0	673	98	770	112	
		58,1	20,0	692	100	795	115	
	D	60,8	17,0	702	102	799	116	
		60,8	19,0	677	98	800	116	
	2	A	61,5	18	693	101	784	114
			62,2	19	691	100	786	114
B		62,2	19	681	99	789	114	
		60,8	19	712	103	798	116	
C		60,8	18,0	679	99	783	114	
		60,8	19,0	666	97	768	111	
D		62,2	19,0	698	101	779	113	
		62,9	20,0	681	99	763	111	

Tabela 5.15: Resultados de dureza medidas nas amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão para o aço A, tratadas com temperaturas de revenimento I e II. Escala HRC.

Nº Ciclos	Temp. Revenimento (°C)	Lote	Dureza (HRC)			
			Ponto 1	Ponto 2	Média	Desvio Padrão
1	I	A	25	25	25,0	0,0
			24	25	24,5	0,7
		B	25	26	25,5	0,7
			23	25	24,0	1,4
2		A	25	26	25,5	0,7
			25	26	25,5	0,7
		B	23	23	23,0	0,0
			26	26	26,0	0,0
3	A	25	25	25,0	0,0	
		26	26	26,0	0,0	
	B	25	25	25,0	0,0	
		25	26	25,5	0,7	
4	A	26	26	26,0	0,0	
		25	26	25,5	0,7	
	B	24	25	24,5	0,7	
		25	25	25,0	0,0	
1	II	A	25	26	26,0	1,0
			26	27	26,7	0,6
		B	26	27	26,7	0,6
			26	27	26,3	0,6
2		A	26	28	27,0	1,0
			27	29	28,3	1,2
		B	27	28	27,3	0,6
			27	27	27,0	0,0
3	A	27	28	27,3	0,6	
		27	26	26,3	0,6	
	B	27	27	26,7	0,6	
		28	29	28,7	0,6	
4	A	28	28	27,7	0,6	
		28	27	27,7	0,6	
	B	29	29	29,0	0,0	
		29	29	29,0	0,0	

Tabela 5.16: Resultados de dureza das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão para o aço B.

Nº Ciclos	Lote	Dureza (HRC)				
		Ponto 1	Ponto 2	Média	Desvio Padrão	
1	A	22	22	22,0	0,0	
		20	21	20,5	0,7	
	B	24	24	24,0	0,0	
		24	25	24,5	0,7	
	C	21	20	20,5	0,7	
		21	21	21,0	0,0	
	D	21	20	20,5	0,7	
		20	20	20,0	0,0	
	2	A	20	20	20,0	0,0
			20	20	20,0	0,0
B		20	21	20,5	0,7	
		20	20	20,0	0,0	
C		23	22	22,5	0,7	
		21	21	21,0	0,0	
D		21	21	21,0	0,0	
		20	20	20,0	0,0	

Tabela 5.17: Média geral e desvio padrão de dureza das amostras tratadas com temperaturas de revenimento I, II e III para os aços A e B.

Aço	Temp. Revenimento (°C)	Dureza (HRC)	
		Média Geral	Desvio Padrão Geral
A	I	25,1	0,9
	II	27,4	1,1
B	III	21,1	1,4

Na tabela 5.18 encontram-se os resultados dos cálculos de estatística básica como média e desvio padrão dos limites de escoamento encontrados para cada condição de tratamento (temperaturas de revenimento I, II e III).

Nas figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23 temos um histograma destes resultados encontrados para ambos os aços.

Tabela 5.18: Cálculo dos valores médios, desvio padrão, máximos e mínimos dos resultados do ensaio de tração à temperatura ambiente conforme ASTM A370, dos aços A e B.

<b>Aço</b>	<b>Temp. de Revenimento (°C)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>
A	I	Média: 838,9	Média: 904,7
		Desv.Padrão: 17,3	Desv.Padrão: 16,35
		Mínimo: 801	Mínimo: 878
		Máximo: 881	Máximo: 953
	II	Média: 918,5	Média: 992,4
		Desv.Padrão: 15,2	Desv.Padrão: 19,7
		Mínimo: 892	Mínimo: 966
		Máximo: 941	Máximo: 1031
B	III	Média: 693,4	Média: 790,9
		Desv.Padrão: 24,6	Desv.Padrão: 23,2
		Mínimo: 666	Mínimo: 763
		Máximo: 753	Máximo: 849



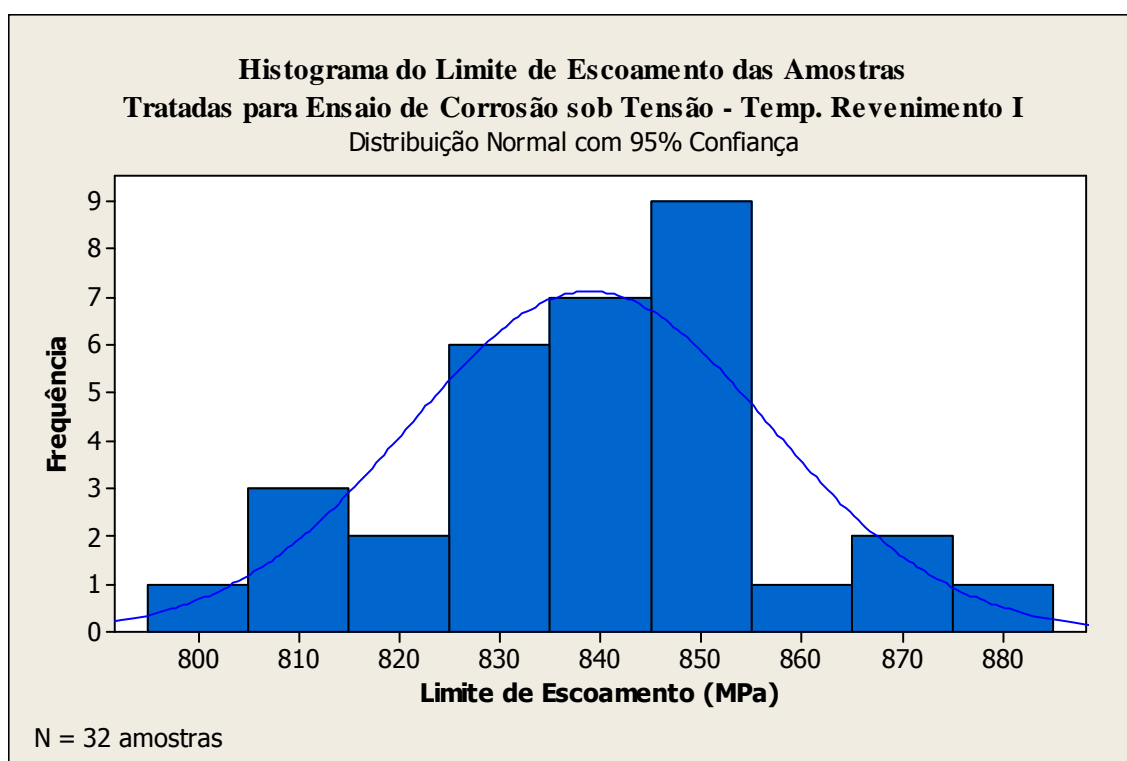


Figura 5.19: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento I segundo ASTM A370 do aço A.

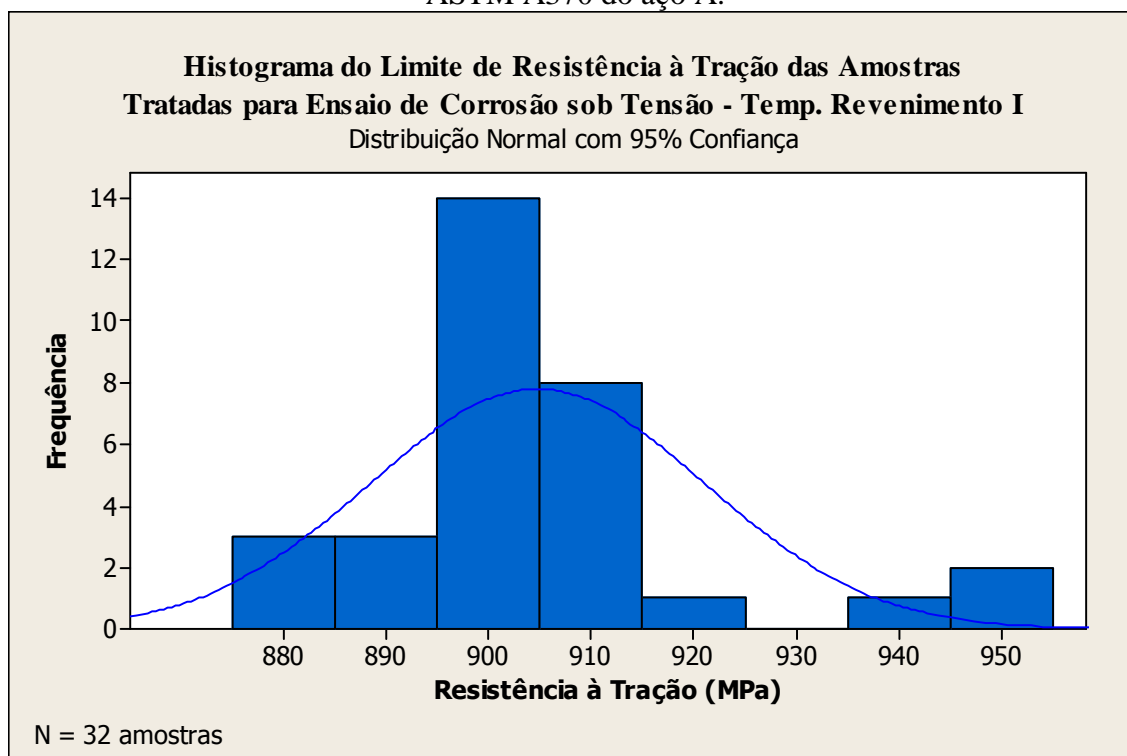


Figura 5.20: Histograma dos resultados de limite de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento I segundo ASTM A370 do aço A.

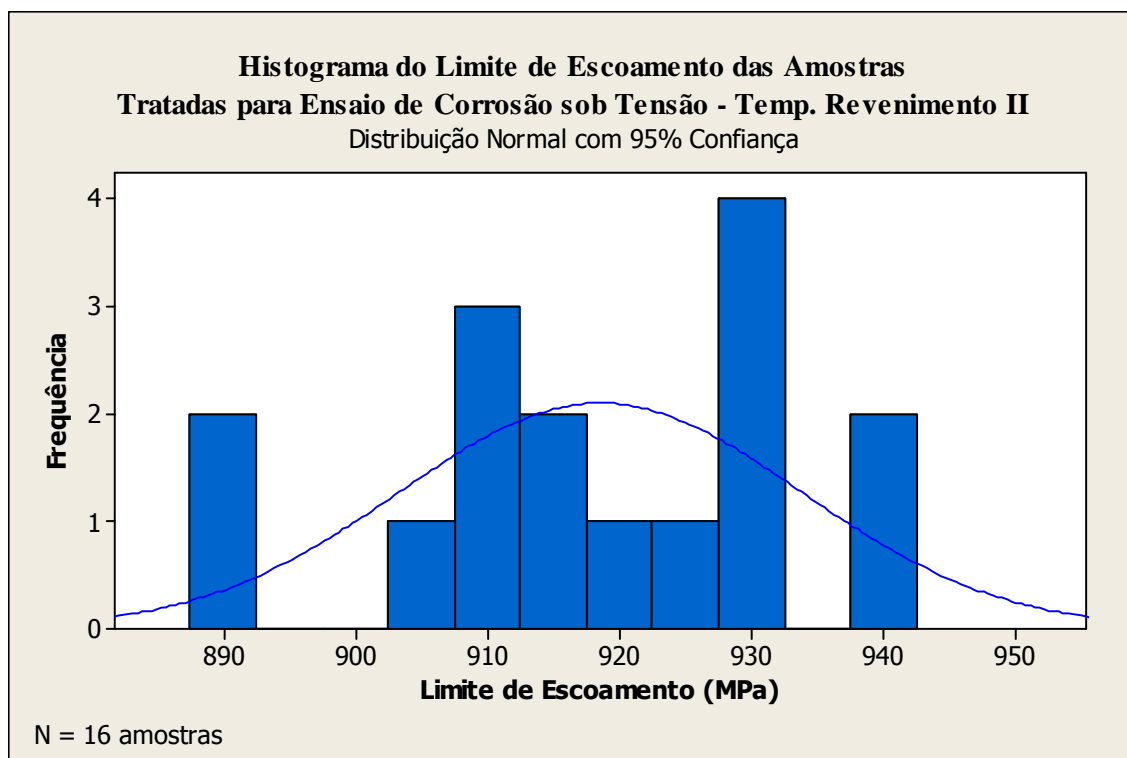


Figura 5.21: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas temperatura de revenimento II segundo ASTM A370 do aço A.

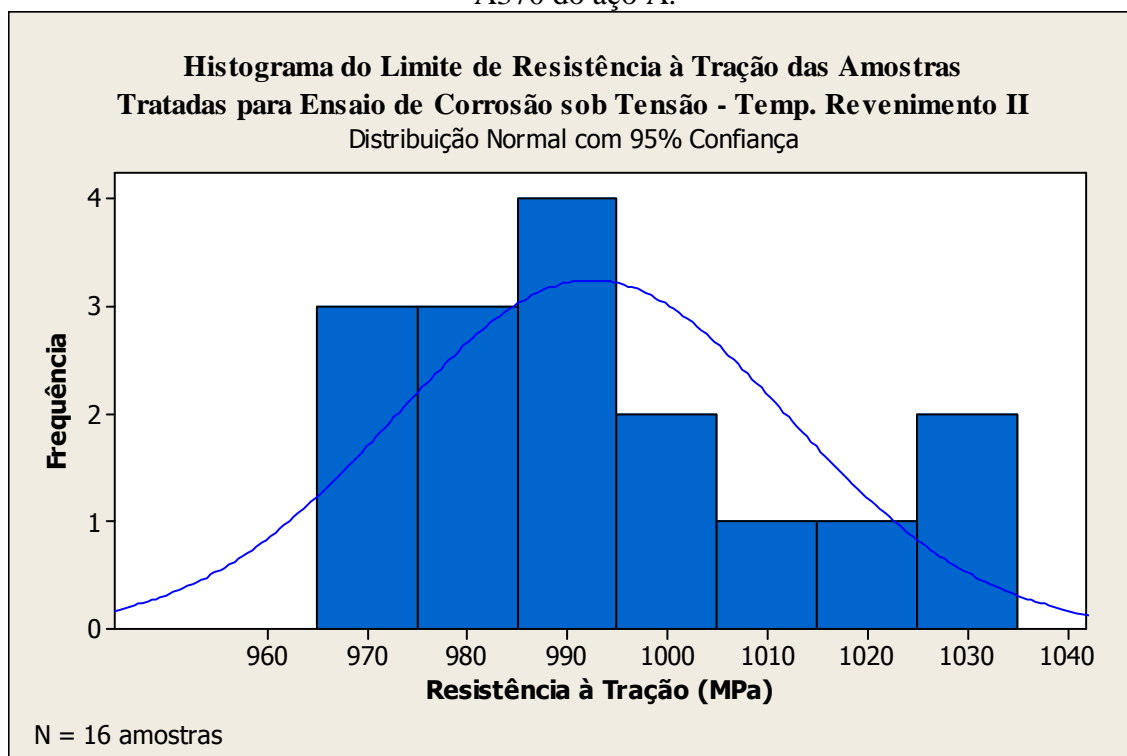


Figura 5.22: Histograma dos resultados de limite de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração tratadas a uma temperatura de revenimento II segundo ASTM A370 do aço A.

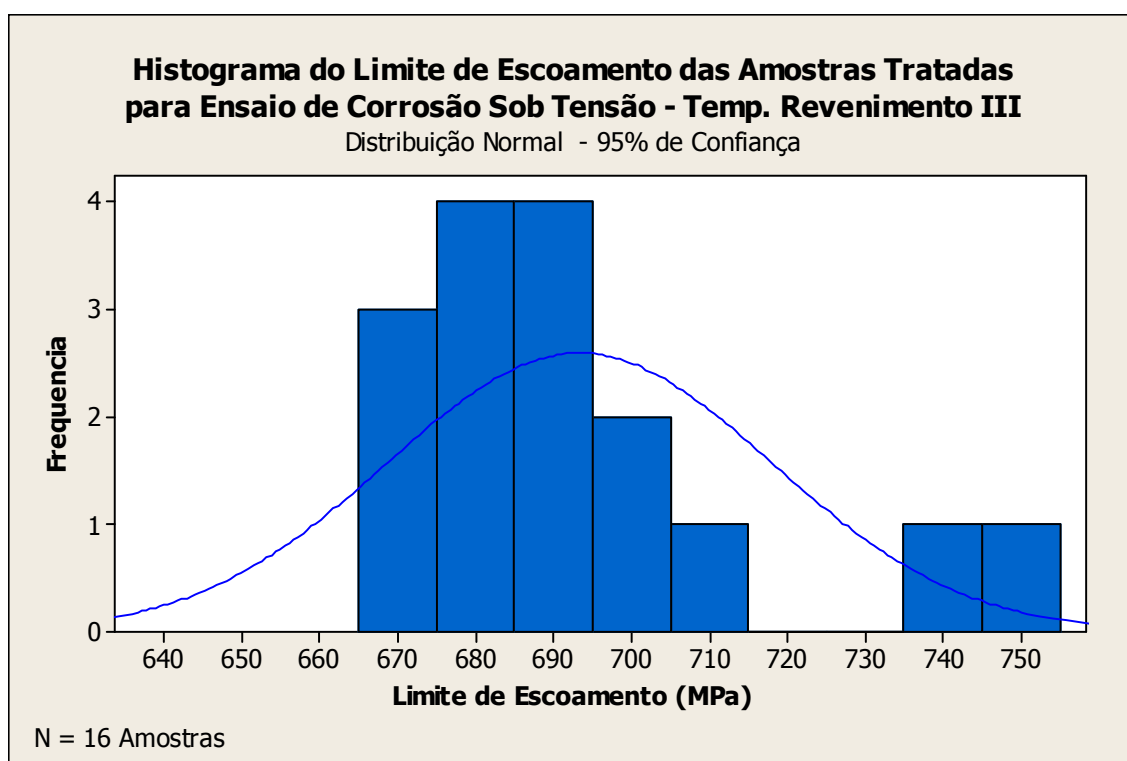


Figura 5.23: Histograma dos resultados de limite de escoamento das amostras submetidas ao ensaio de tração segundo ASTM A370 do aço B.

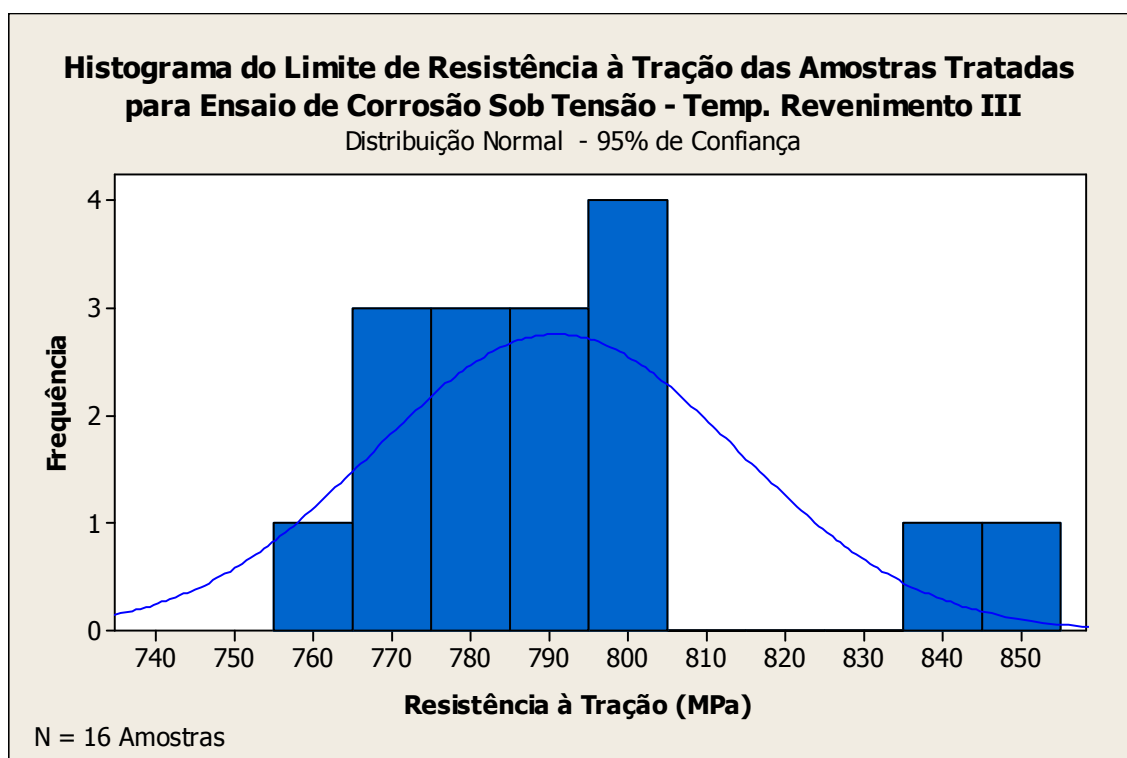


Figura 5.24: Histograma dos resultados de resistência à tração das amostras submetidas ao ensaio de tração segundo ASTM A370 do aço B.

Com os resultados apresentados na tabela 5.18, pode-se observar que os valores de limite de escoamento médios de cada tratamento (temperaturas de revenimento I e II para o aço A e temperatura de revenimento III para o aço B) ficaram próximos aos valores objetivados.

Para a temperatura de revenimento I (aço A), o valor esperado para o limite de escoamento era de 827MPa, enquanto que o valor médio encontrado foi de 838MPa. Já para a temperatura de revenimento II (aço A), o valor esperado de limite de escoamento era de 896MPa, sendo que a média encontrada foi de 918MPa.

Já para o aço B (temperatura de revenimento III) o valor de limite de escoamento médio planejado era de 689MPa, sendo a média das amostras atingiram um valor de 693MPa.

Em termos de homogeneidade dos resultados do ensaio de tração e dureza, os quais foram verificados através do cálculo de desvio padrão, comprova-se através da tabela 5.6 que os resultados foram bastante homogêneos, apresentando um valor de desvio padrão de 17,3MPa (temperatura de revenimento I do aço A), 15,2MPa (temperatura de revenimento II do aço A) e 24,6MPa (temperatura de revenimento III do aço B) para o limite de escoamento. Para a dureza, os valores encontrados de desvio padrão, comprovaram essa homogeneidade, sendo 0,9HRc (temperatura de revenimento I do aço A), 1,1HRc (temperatura de revenimento II do aço A) e 1,4HRc (temperatura de revenimento III do aço B).

Através dos histogramas das figuras 5.19 a 5.24, pode-se observar que os valores encontrados seguem uma distribuição normal e que 68% dos dados para o aço A e 62,5% para o aço B (tanto para os valores de limite de escoamento como resistência à tração) encontram-se em uma faixa de  $\pm 10$ MPa do centro da curva, comprovando a boa homogeneidade calculada através do desvio padrão para o limite de escoamento.

Essa homogeneidade nos permite fazer uma análise dos resultados de resistência à corrosão sob tensão das amostras sem levar em consideração a influência do nível de resistência mecânica das amostras, avaliando exclusivamente a influência do tamanho

de grão austenítico, visto que vários pesquisadores comprovaram que a resistência mecânica possui forte influência sobre a resistência à corrosão sob tensão dos aços (ASAHI – 1988 e GROBNER – 1975).

Foi realizada uma regressão linear múltipla do tempo de falha (resultados do teste de corrosão sob tensão apresentados no item 5.4.2) em função do tamanho de grão austenítico e limite de escoamento das amostras. Os resultados encontrados (para todas as condições de tratamento) apresentaram um p-valor igual ou superior a 0,97 para o limite de escoamento indicando que o mesmo não possuía uma influência significativa na resistência à corrosão das amostras analisadas (de forma separada para cada condição de tratamento). Esse resultado comprova que a homogeneidade obtida nos permite analisar de forma isolada a influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão sem preocupar com o limite de resistências das amostras.

#### 5.4.2. ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO

Nas tabelas de 5.19 a 5.21 e nas figuras de 5.25 até 5.29 tem-se os resultados dos dois aços de análise metalográfica quantitativa (medição do tamanho de grão) e do ensaio de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para todas as amostras testadas.

As amostras, com 1510 horas de teste, não romperam.

Tabela 5.19: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para temperatura de revenimento I do aço A.

Número de Austenitizações	Lote	Tamanho de Grão Austenítico ( $\mu\text{m}$ )	Tempo de falha (h)	
1	A	11,28	847	
		11,09	463	
		10,48	287	
	B	10,94	1127	
		10,02	791	
		10,92	791	
	A	13,71	1510	
		12,23	642	
		12,38	698	
		14,04	810	
		B	10,92	738
			12,31	306
2	A	7,68	1126	
		8,23	1510	
		7,75	790	
	B	8,11	790	
		7,84	1006	
		7,55	654	
	A	7,50	1510	
		7,56	1510	
		7,53	1510	
		B	6,40	1505
			7,61	1510
	3	A	7,13	1510
6,73			867	
6,93			651	
B		6,99	1179	
		7,27	*	
		7,35	787	
A		7,06	1507	
		6,30	1510	
		5,77	1510	
		6,02	1510	
		B	5,77	1510
			6,16	1510
4	A	5,23	1510	
		6,31	786	
		6,4	786	
	B	6,95	1122	
		6,86	954	
		6,51	650	
	A	5,49	1026	
		6,12	866	
		6,30	642	
		B	5,98	1510
			5,24	1510

		6,06	890
		6,31	858

Tabela 5.20: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para temperatura de revenimento II do aço A.

Número de Austenitizações	Lote	Tamanho de Grão Austenítico ( $\mu\text{m}$ )	Tempo de falha (h)
1	A	8,18	575
		8,34	679
		11,94	143
	B	9,73	311
		8,46	1150
		8,47	199
2	A	7,01	647
		6,51	1510
		7,23	647
	B	6,50	647
		6,69	671
		5,97	1510
3	A	6,25	569
		5,50	689
		6,22	1510
	B	5,92	665
		6,09	641
		5,36	809
4	A	5,39	809
		6,30	1510
		6,12	1510
	B	5,79	1510
		6,42	1510

Tabela 5.21: Resultados de tamanho de grão austenítico e tempo de falha das amostras submetidas ao teste de corrosão sob tensão método A da NACE TM0177-96 para o aço B.

Número de Austenitizações	Lote	Tamanho de Grão Austenítico ( $\mu\text{m}$ )	Tempo de falha (h)	
1	A	17,19	304	
		18,07	112	
	B	17,24	304	
		17,72	24	
		17,97	280	
		21,37	336	
	C	20,96	280	
		20,38	448	
		20,98	328	
	D	20,95	280	
		20,93	24	
	2	A	19,92	280
			16,32	24
			15,52	352
B		15,23	448	
		16,72	304	
		15,83	280	
		15,31	616	
A		16,37	472	
		16,78	616	
		16,08	472	
B		16,08	472	
		16,39	336	
		16,47	472	



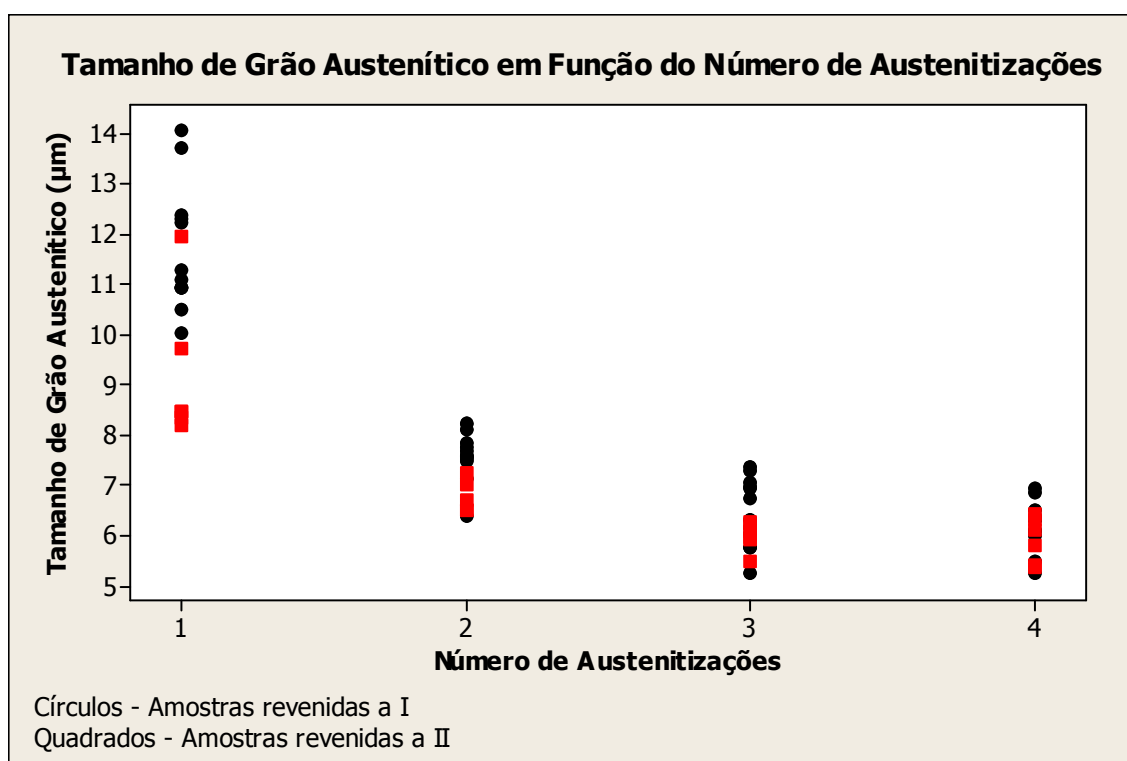


Figura 5.25: Resultados de tamanho de grão austenítico das amostras em função do número de austenitizações sucessivas submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 do aço A.

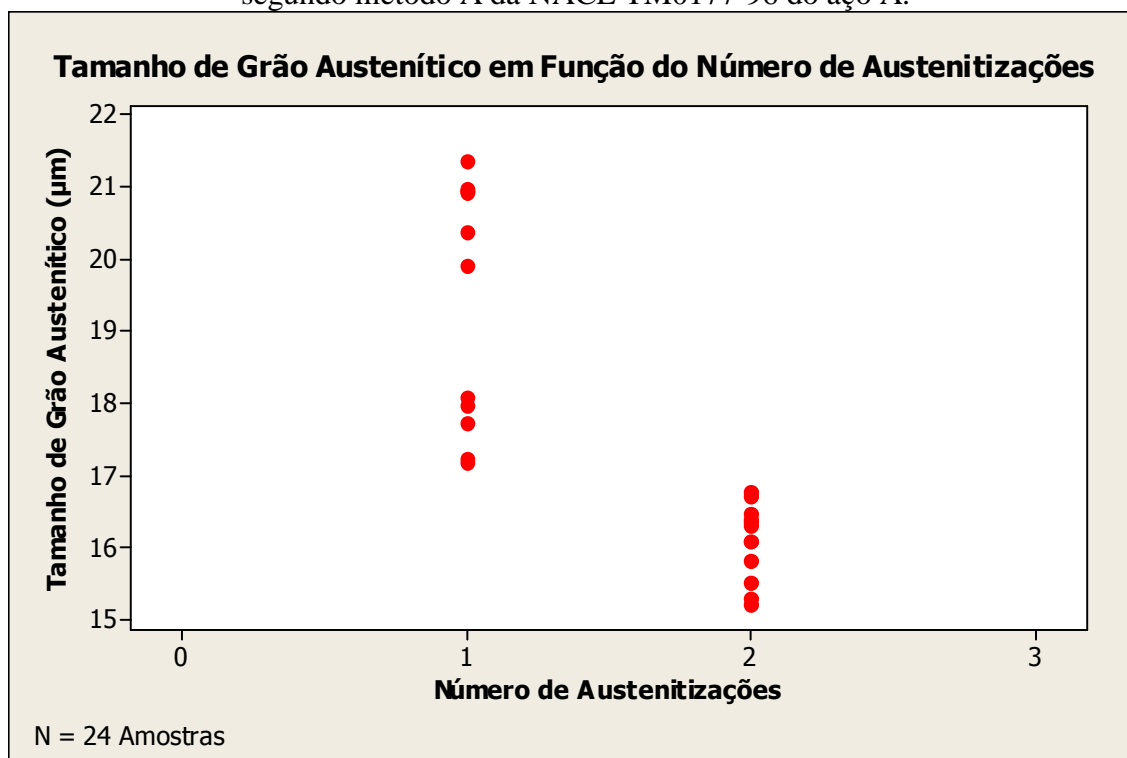


Figura 5.26: Resultados de tamanho de grão austenítico das amostras em função do número de austenitizações sucessivas submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 do aço B.

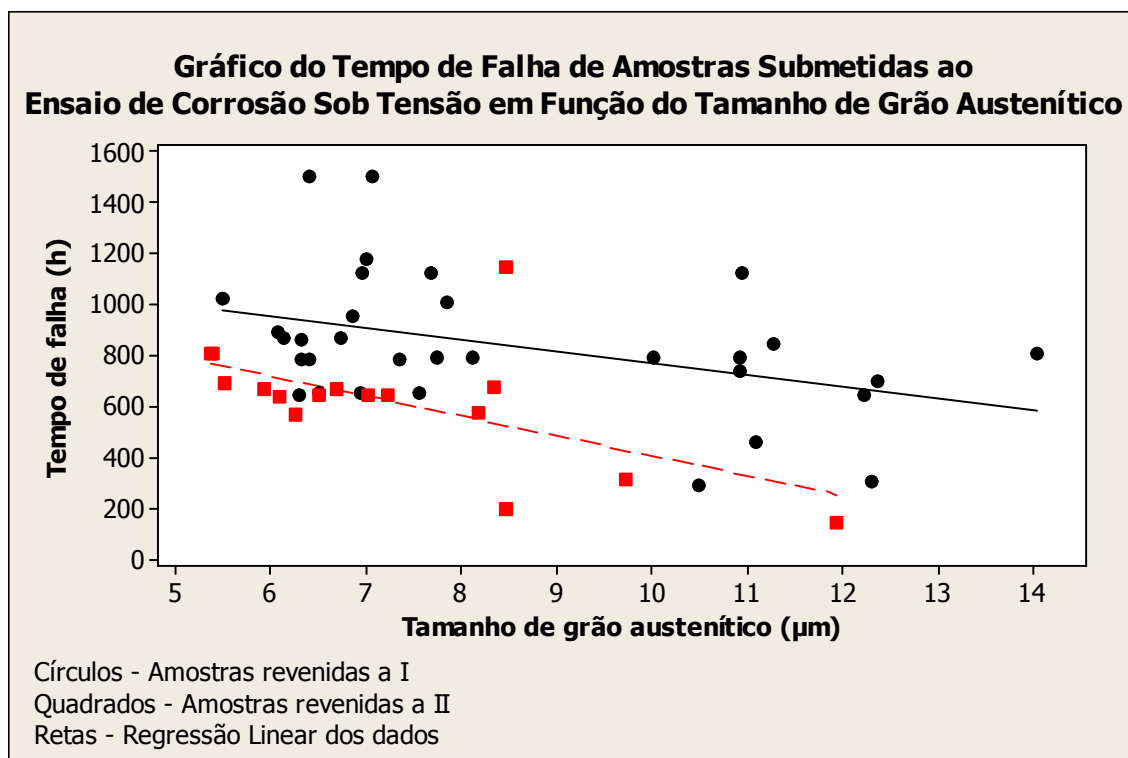


Figura 5.27: Resultados do tempo de falha das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 em função do tamanho de grão austenítico do aço A.

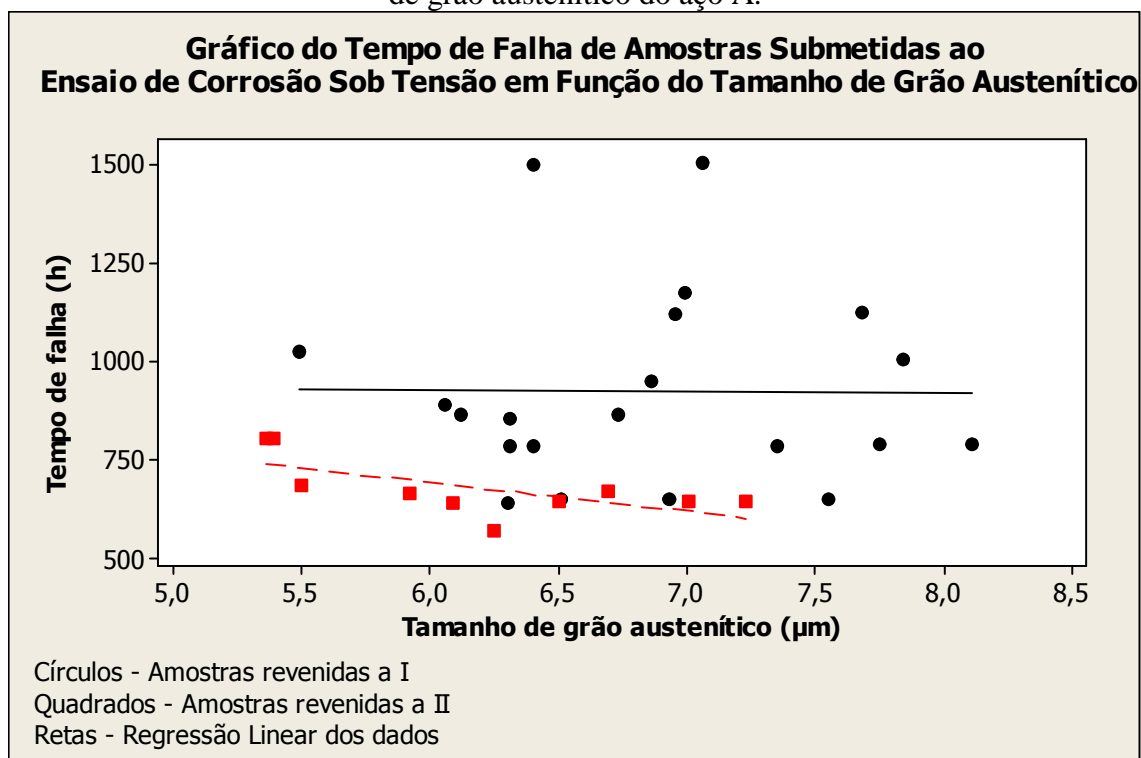


Figura 5.28: Resultados do tempo de falha das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 em função do tamanho de grão austenítico do aço A para uma faixa estreita de tamanho de grão austenítico.

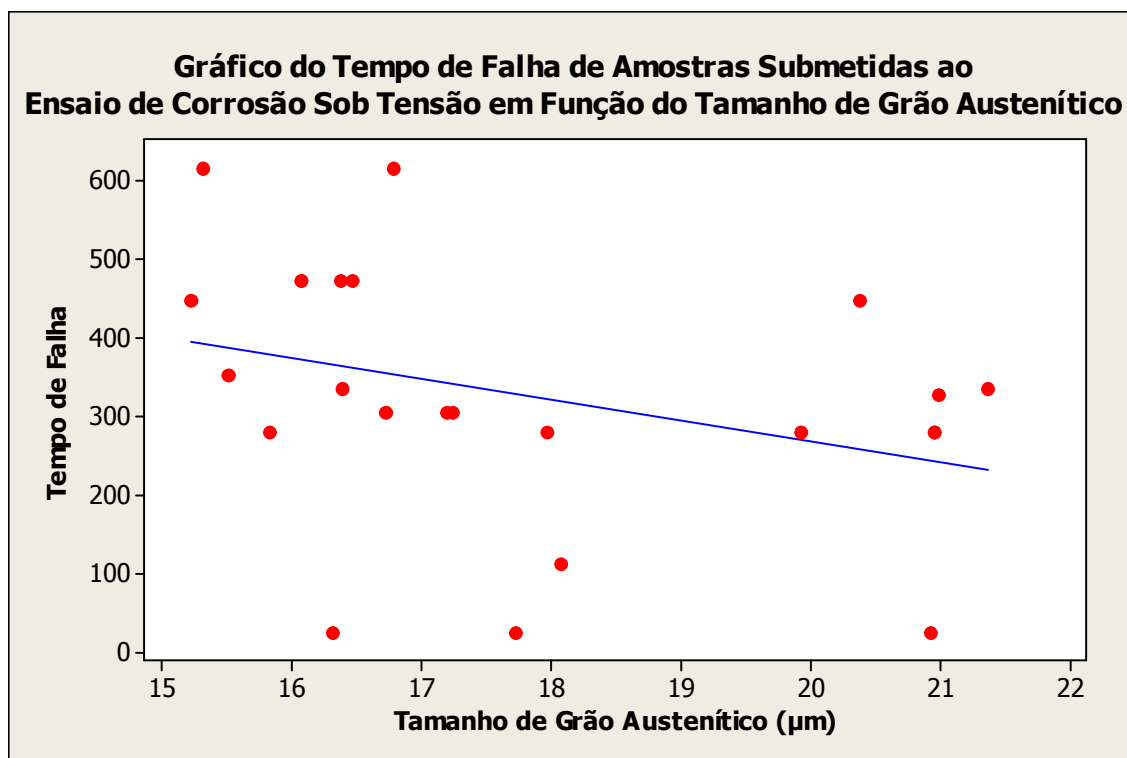


Figura 5.29: Resultados do tempo de falha das amostras submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão segundo método A da NACE TM0177-96 em função do tamanho de grão austenítico para o aço B.

Nas figuras de 5.30 a 5.34 seguem os resultados da análise de regressão linear realizada no MINITAB para os resultados da influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão para ambos os aços.

Para as duas primeiras figuras, têm-se todos os resultados para cada condição de temperatura de revenimento do aço A, enquanto que nas figuras 5.32 e 5.33 têm-se uma faixa mais estreita de tamanho de grão austenítico. Já na figura 5.34, encontram-se os resultados para o aço B.

---

### Análise de Regressão: Tempo de falha (h) versus Tamanho de Grão (µm)- Temperatura de revenimento I

A equação da regressão é:

$$\text{Tempo de falha(h)} = 1233 - 46,3 * \text{Tamanho de Grão}(\mu\text{m})$$

Variável	Coef SE	Coef	T	P-valor
Constante	1233,2	165,2	7,47	0,000
Tamanho de Grão(µm)	-46,32	18,83	-2,46	0,020

S = 252,188    R-Sq = 16,8%    R-Sq(adj) = 14,0%

---

Figura 5.30: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento I, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para o aço A.

---

### Análise de Regressão: Tempo de falha (h) versus Tamanho de Grão (µm)- Temperatura de revenimento II

A equação da regressão é:

$$\text{Tempo de falha(h)} = 1187 - 78,1 * \text{tamanho de grão}(\mu\text{m})$$

Variável	Coef SE	Coef	T	P-valor
Constante	1187,2	220,0	5,40	0,000
Tamanho de grão(µm)	-78,12	29,26	-2,67	0,018

S = 203,210    R-Sq = 33,7%    R-Sq(adj) = 29,0%

---

Figura 5.31: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento II, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para o aço A.

---

### Análise de Regressão: Tempo de falha (h) versus Tamanho de Grão (μm)- Temperatura de revenimento I

A equação da regressão é:

$$\text{Tempo de falha(h)} = 959 - 4,8 * \text{Tamanho de Grão}(\mu\text{m})$$

Variável	Coef	SE	Coef	T	P-valor
Constante	958,9	577,2	1,66	1,66	0,113
Tamanho de Grão(μm)	-4,84	83,95	-0,06	-0,06	0,955

S = 256,202    R-Sq = 0,0%    R-Sq(adj) = 0,0%

---

Figura 5.32: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento I, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para uma faixa reduzida de tamanho de grão austenítico (de 5,0 a 8,5μm) para o aço A.

---

### Análise de Regressão: Tempo de falha (h) versus Tamanho de Grão (μm)- Temperatura de revenimento II

A equação da regressão é:

$$\text{Tempo de falha(h)} = 1131 - 73,0 * \text{Tamanho de grão}(\mu\text{m})$$

Variável	Coef	SE	Coef	T	P-valor
Constante	1131,4	189,3	5,98	5,98	0,000
Tamnho de grao(μm)	-72,98	30,40	-2,40	-2,40	0,043

S = 60,7438    R-Sq = 41,9%    R-Sq(adj) = 34,6%

---

Figura 5.33: Resultados da análise de regressão realizada no MINITAB para as amostras revenidas à temperatura de revenimento II, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão para uma faixa reduzida de tamanho de grão austenítico (de 5,0 a 8,5μm) para o aço A.

---

### Regression Analysis: Tempo de Falha(h) versus Tamanho de Grão Austenítico(μm) – Temp. de revenimento III

A equação da regressão é:

$$\text{Tempo de Falha(h)} = 803 - 26,7 * \text{Tamanho de Grão}(\mu\text{m})$$

Variável	Coef	SE Coef	T	P-valor
Constante	803,0	277,6	2,89	0,008
Tamanho de Grão(μm)	-26,73	15,51	-1,72	0,099

S = 156,995    R-Sq = 11,9%    R-Sq(adj) = 7,9%

---

Figura 5.34: Resultados da análise de regressão linear realizada no MINITAB para as amostras tratadas do aço B, avaliando a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão.

Conforme pode ser observado na figura 5.25, para o aço A, foram obtidos 04 blocos de tamanhos de grão austeníticos que variam entre 5,24 a 13,71μm. Já para o aço B, existem apenas dois blocos de tamanhos de grãos austeníticos (variando entre 15,23 e 21,37μm) e superiores aos encontrados para o aço A (figura 5.26).

Esses resultados comprovam o comportamento dos aços conforme resultados obtidos no item 5.3. Os valores de tamanho de grão foram medidos para que pudessem ser associados o comportamento à corrosão sob tensão de cada amostra com os valores de tamanho de grão das mesmas.

Essas amostras ao serem submetidas ao ensaio de corrosão sob tensão geraram os resultados apresentados nas tabelas 5.19, 5.20 e 5.21 e figuras 5.27, 5.28 e 5.29.

De acordo com as figuras 5.27 e 5.29, pode-se notar uma tendência do aumento do tempo de falha com a redução do tamanho de grão austenítico para ambos os aços, isto é, o aumento da resistência à corrosão sob tensão com a redução do tamanho de grão austenítico, que vão de acordo com os dados apresentados na literatura por Nakamura et alii (1990) e Motoda et alii (1983).

Pode-se observar também que, para o aço A, no caso onde a temperatura de revenimento foi inferior (temperatura de revenimento II), gerando um nível de propriedade mecânica superior, tem-se uma maior influência do tamanho de grão no

tempo de falha, isto é, na resistência à corrosão sob tensão, verificado com a maior inclinação da reta de regressão linear dos dados além de um menor nível dos tempos de falha, confirmando os dados existentes na literatura com relação à influência da resistência mecânica dos materiais no comportamento da resistência à corrosão sob tensão (Asahi et alii – 1988, Grobner et alii – 1975 e Tumuluru et alii – 1985).

Já quando analisamos a região inferior de tamanhos de grão austenítico (referentes a duas, três e quatro austenitizações), figura 5.28, pode-se notar que para a temperatura de revenimento superior (menor resistência mecânica), existe uma tendência de não ocorrer variações significativas da resistência à corrosão sob tensão (tempo de falha) com a variação do tamanho de grão austenítico, isto é, nota-se que a reta da regressão linear é praticamente constante. Não foram encontradas na literatura referências mostrando este comportamento para esta faixa estreita de tamanho de grão austenítico (5,0 a 8,5 $\mu$ m)

Já para a temperatura de revenimento igual a II (maior resistência mecânica), pode ser observado na mesma figura que se mantêm a tendência do aumento da resistência à corrosão sob tensão com a redução do tamanho de grão austenítico.

Para confirmar estes resultados, foram realizadas análises de regressão linear para os dados obtidos com as duas condições de tratamento do aço A (temperaturas de revenimento I e II) e para a condição de tratamento do aço B (temperatura de revenimento III). Resultados mostrados nas figuras de 5.30 a 5.34.

Nas figuras 5.30, 5.31 e 5.34, pode-se verificar que o P-valor, que indica se a variável possui ou não influência significativa sobre a variável resposta, é bastante pequeno, tanto para o tamanho de grão austenítico como para a constante. Este resultado indica que o tamanho de grão austenítico possui uma influência significativa nos resultados de resistência à corrosão sob tensão segundo o método A da NACE TM0177-96 (tanto para o aço A como para o aço B).

Outra observação importante é com relação ao R-quadrado (R-Sq) que diz respeito à variabilidade dos dados. Pode-se observar que o valor do mesmo é baixo (16,8% - Aço

A Temp.Revenimento I, 33,7% - Aço A Temp.Revenimento II e 11,9% - Aço B Temp.Revenimento III).

Ao associarmos o valor de P-valor e R-quadrado, concluímos que a variável analisada (tamanho de grão austenítico) possui uma influência significativa na variável resposta (tempo de falha), só que os dados apresentam uma variabilidade elevada que pode estar associada a um erro de medição (preparo da amostra, solução) ou à presença de uma outra variável que não foi levada em consideração na análise (quantidade de deslocamentos, por exemplo).

Uma variável que pode ter gerado esta dispersão, é a % austenita residual. Taira et alii, mostrou que uma descontinuidade/heterogeneidade na estrutura, afetava a resistência à corrosão sob tensão dos aços analisados por ele. Sendo que conforme apresentado nas figuras 5.11 e 5.16, existe uma alteração da % austenita residual na medida em que alteramos os números de austenitizações sucessivas. Estudos mais detalhados necessitam ser realizados para verificar a influência desta austenita residual na corrosão sob tensão destes aços.

Uma outra observação a ser feita, quando comparamos a equação da reta encontrada nas figuras 5.30 e 5.31, é a inclinação das mesmas, que indica o quanto o tamanho de grão austenítico influencia na resistência à corrosão sob tensão.

Ao compararmos os resultados obtidos pelo aço B com os obtidos pelo aço A, vê-se que o aço B, apesar de um menor nível de resistência mecânica, possui uma menor resistência à corrosão sob tensão.

Esse menor nível de resistência à corrosão sob tensão do aço B pode ser explicado pelo tipo de carboneto formado conforme resultados apresentados no item 5.1.1 e 5.1.2. Resultados similares foram apresentados por UEDA (2005) onde o tempo de falha comparando um aço com uma estrutura composta por  $M_{23}C_6$  a de um aço com uma estrutura livre deste tipo de carboneto reduzia de ~700horas para ~400horas (figura 3.8).



Foram poucas as informações/trabalhos encontrados na literatura que buscam explicar a influência do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão. De forma geral os resultados encontrados no trabalho confirmaram os encontrados na literatura (quanto maior o tamanho de grão austenítico, menor a resistência à corrosão sob tensão), com exceção aos resultados encontrados para um nível inferior e mais restrito do tamanho de grão austenítico, onde a influência do mesmo depende do nível de resistência mecânica do material e não existem informações na literatura. Para níveis inferiores de resistência mecânica, os resultados mostraram uma tendência de não existir uma influência significativa do tamanho de grão austenítico na corrosão sob tensão, enquanto que para um nível superior de resistência mecânica, o mesmo possui uma influência significativa na resistência à corrosão sob tensão (conforme resultados apresentados nas figuras 5.28, 5.32 e 5.33).

## 6 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste estudo são:

1. O comportamento dos aços A e B com relação à influência da temperatura do processo de austenitização são diferentes, sendo que para o aço A, temperaturas acima de 960°C inicia um processo de crescimento homogêneo de grãos e temperaturas inferiores ou iguais a 870°C corre uma austenitização parcial. Para o aço B, temperaturas acima de 870°C e inferiores a 960°C podem ser usadas no processo de austenitização, sendo que temperaturas superiores a 960°C inicia-se um processo de crescimento anormal do grão.
2. Não foi encontrada nenhuma influência significativa do tempo de encharque (tempo de aquecimento) no tamanho de grão austenítico para a faixa estudada (5 a 30 minutos de encharque).
3. No aço A ocorre uma redução do tamanho de grão austenítico à medida que se aumenta o número de austenitizações sucessivas, ocorrendo uma saturação quando se ultrapassa três austenitizações sucessivas. Esse processo de refino de grão se dá pela nucleação de novos grãos nos contornos do grão austenítico anterior. O crescimento destes novos grãos é bloqueado pela presença de pequenos carbonetos/carbonitretos de nióbio/vanádio. No caso do aço B, a redução do tamanho de grão austenítico ocorre somente quando se compara as amostras que sofreram uma austenitização com as amostras que sofreram duas austenitizações sucessivas. Ao se aumentar a quantidade de austenitizações sucessivas superiores a duas, ocorre a saturação do processo de refino de grãos.
4. A redução do tamanho de grão austenítico, de uma maneira geral, resulta em um aumento da resistência à corrosão sob tensão em meio aquoso contendo H<sub>2</sub>S para os aços deste estudo. Os resultados analisados para uma faixa mais estreita de tamanho de grão austenítico para o aço A (5,0 a 8,5µm – sendo que a faixa total do estudo vai de 5,0 a 14µm) mostrou que o tamanho de grão austenítico passou a não exercer influência na resistência à corrosão sob tensão para este aço em um nível menor de resistência mecânica (temperatura de revenimento I), sendo que para o nível maior

de resistência mecânica (temperatura de revenimento II), a redução do tamanho de grão continua gerando um aumento na resistência à corrosão sob tensão.

5. A resistência mecânica interfere na influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão destes aços, aumentando a intensidade desta influência à medida em que se aumentam os níveis de resistência mecânica do aço, conforme resultados apresentados pelo aço A.
6. A presença do carboneto tipo MC, com uma redução da quantidade do carboneto tipo  $M_{23}C_6$ , leva a um aumento do nível de resistência à corrosão sob tensão, conforme resultados apresentados pelos aços analisados.

## 7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ANDREWS, K.W. *JISI*, v. 203, p.721-727, july. 1965.

ASAHI, H., SOGO, Y., UENO, M., HIGASHIYAMA, H. Effects of Mn, P and Mo on Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy. *Metallurgical Transactions*, v. 19A, p.2171-2177, sept. 1988.

CRAIG, B. D., The effect of phosphorous content on the hydrogen stress cracking of high strength 4130 steel. *Metallurgical Transaction*, v.13A, p.907-912, maio 1982.

GROBNER, P. J., SPONSELLER, D. L., CIAS, W. W. Development of Higher Strength H<sub>2</sub>S-Resistant Steels for Oil Field Applications. *Materials Performance*, Michigan, p.35-43, jun. 1975.

HALL, E. O., Yield Point Phenomena in Metals Alloys. *Plenum Press*, p.157-161, 1970.

HUDGINS, C. M., The Effect of Temperature on Aqueous Sulfide Stress Cracking Behaviour of an N-80 Steel. *NACE Canadian Western Regional Conference* , 1981.

IKEDA, A., TERASAKI, F., TAKEYAMA, M. The hydrogen Induced Cracking Susceptibilities of Various Kind of Comercial Rolled Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment , vol.19, p.103-117, 1979.

KOBAYASHI, K., MOTODA, K., KURISU, T., MASUDA,T., KAWADE,T., OKA,H. Development of High Strength C110 Grade Steel and 13%Cr Stainless Steel for OCTG in Corrosive Wells. *Kawasaki Steel Technical Report*, Tokyo, n.19, p.3-9, nov. 1988.

KOWAKA, M., TERASAKI, F., NAGATA, S. The test Method of Hydrogen Induced Cracking of Rolled Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment, *The Sumitomo Search*, vol.14, p.36, 1975.

KRAUSS, G. Steels: Heat Treatment and Processing Principals, *ASM International*, pp.497, 1990.

LEYER, J. et al. *SSC Resistence of a 125Ksi Steel Grade in Slightly Sour Enviroments*. In: CORROSION 2005, 2005, Houston. Papers... Houston: [s.n.], 2005. Paper N°.05088.

MOTODA, K., Effect of prior austenite grain size on sulfide stress corrosion cracking susceptibility of Cr-Mo-Steels, *Transactions ISIJ*, vol.23, 1983.

NACE STANDARD TM0177-96, Laboratory Testing of Metals for Resistence to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, 1996.

NACE STANDARD MR0175/ISO15156-1, Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production, 2001.

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.

PETCH, N.J., STABLES, P., Delayed Fracture of Metals Under Static Load, *Nature*, vol.169, p.842-843, 1952.

TROIANO, A.R., The Role of Hydrogen and Other Interstitials on the Mechanical Behavior of Metals, *Trans. AIME*, vol.52, p.54-80.

TUMULURU, M.D., The effects of steel cleanliness and inclusions on the sulfide stress corrosion cracking of AISI4137-H steel, *National Association of Corrosion Engineers*, vol.41, n7 p.406-414, Jul. 1985

UEDA, M. et al. *Development of 125Ksi Grade HSLA Steel OCTG for Mildly Sour Environments*. In: CORROSION 2005, 2005, Houston. Papers... Houston: [s.n.], 2005. Paper N°.05089.

ZAPFFE, C.A., SIMS, C.E., Hydrogen Embrittlement Internal Stresses and Defects in Steel, *Trans. AIME*, vol.145, p.225-261, 1941.

## **8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Sugere-se a realização de estudos ligados a variação do mecanismo de fratura com a variação do tamanho de grão austenítico.
2. Sugere-se também a avaliação de outras características microestruturais na resistência à corrosão de aços para aplicação “sour service” como o tipo e quantidade de carbonetos presentes no material.
3. Avaliar a influência dos parâmetros de tratamentos/composição química na formação de austenita retida.
4. Avaliação da influência da austenita residual na resistência à corrosão sob tensão para os níveis apresentados neste trabalho (de 0,9% a 5,8%).