

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

INFLUENCIA DO HIDROGÊNIO NAS
PROP. MEC. DE UM AÇO MICROL.
DE ALTA RESIT. TIPO API 5L X70

Guaratinguetá
1997



1110000352



***"Influência do Hidrogênio nas
Propriedades Mecânicas de
um Aço Microligado de Alta
Resistência Tipo API 5L X70 "***

ALEXANDRE ROSA LOPES

74



**"INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
MICROLIGADO DE ALTA RESISTÊNCIA TIPO API 5L X70"**

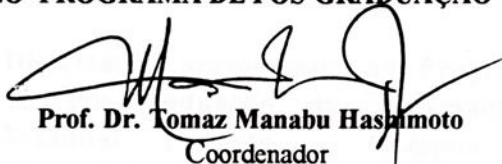
ALEXANDRE ROSA LOPES

**CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Unesp-Feg


Prof. Dr. HUGO RICARDO ZSCHOMMLER SANDIM
FAENQUIL

352

352

Outubro de 1997

**FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA**

ALEXANDRE ROSA LOPES

**INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE UM AÇO MICROLIGADO DE ALTA
RESISTÊNCIA TIPO API 5L X70**

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação da Universidade
Estadual Paulista - Campus de
Guaratinguetá, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Mecânica
(Área de Concentração: Materiais).**

Orientador: *Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto*

GUARATINGUETÁ

OUTUBRO DE 1997

T 669.14.018.2(043)
L 864e

DADOS CURRICULARES**ALEXANDRE ROSA LOPES**

NASCIMENTO 21/02/1969 - Santos / SP

FILIAÇÃO Aldo Rosa Lopes
Ana Maria Búrigo Lopes

1987/1992 Curso de Graduação
Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de
Taubaté



Aos meus pais e amigos Ana Maria e Aldo,

pela compreensão, paciência

e pelo apoio nas horas difíceis.

À minha irmã Patrícia e ao meu sobrinho Leonardo.



AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta e indireta de diversas pessoas. Gostaria de manifestar minha gratidão a todas elas, e de forma particular a:

Deus, e à Nossa Senhora de Aparecida.

Todos os colegas da Confab Tubos S/A, que me apoiaram, compreenderam e incentivaram para o desenvolvimento deste trabalho, dentre os quais, gostaria de mencionar Felix Galvão Cruz Simões, Benedito Carlos Cavaleiro, Gaspar Soares de Oliveira, Luiz Carlos Neves, Daniel Dias dos Santos, Raquel Lourdes S. Eugênio e Célio Augusto Capistrano, entre outros.

Ao Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto, pela participação e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério Oliveira Hein, pela colaboração na análise das fraturas e constante colaboração durante o trabalho.

Aos amigos mestres Kátia Celina Richetto, Edson Vander Pimentel e Maria Odila Hilário Cioffi.

Aos funcionários da FEG Célio José de Souza e Wilson Roberto Monteiro pela realização dos ensaios de tração lenta.

Ao Centro Tecnológico da Aeronáutica, especialmente Mário Lima de Alencastro Graça e Elizabeth Godoy Cezar Salgado, pela realização das fractografias.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VIII
Resumo	102
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Considerações gerais	01
1.2 Objetivo e justificativa	02
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 Aspectos gerais	06
2.2 Mecanismo	10
2.3 Fratura	12
2.3.1 Fratura dúctil	13
2.3.2 Coalescimento e crescimento de vazios	17
2.3.3 Crescimento dúctil da trinca	19
2.3.4 Clivagem	21
2.3.5 Fratura progressiva	25



2.3.6 O papel das inclusões não metálicas	30
2.3.7 Fractografia	34
2.3.8 Influência da composição química	37
2.3.9 Influência das propriedades mecânicas	43
2.3.10 Influência da dureza do material	44
2.3.11 Influência das condições ambientais	44
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	46
3.1 Material	48
3.2 Corpos de prova	50
3.3 Agente fragilizante - solução SOUR	52
3.4 Execução dos ensaios de tração lenta	54
3.5 Microscopia eletrônica de varredura	55
4 RESULTADOS E ANÁLISE	56
4.1 Ensaio de tração lenta	56
4.2 Microestrutura	59
4.3 Ensaio de dureza	61
4.4 Teste de HIC - "Hydrogen Induced Cracking"	63
4.5 Análise das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração	67



5 CONCLUSÕES	89
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
Abstract.....	103



LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SOUR = Ambiente normalmente composto de soluções aquosas de caráter ácido, na presença de H_2S .

HIC = Hydrogen Induced Cracking, ou, trincas induzidas pelo hidrogênio.

SSC = Sulphide Stress Cracking, ou, corrosão sob tensão em meio contendo sulfetos.

SOHIC = Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking, ou, trincas induzidas pelo hidrogênio orientadas na direção da tensão.

API = American Petroleum Institute, ou, instituto americano de petróleo.

σ_c = tensão de decoesão.

σ_e = tensão efetiva.

σ_m = tensão objetivo.

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ = principais tensões normais.

σ_{YS} = limite de escoamento.

C = parâmetro de ajuste. Corresponde a 1.6 para carregamento longitudinal e 0.6 para carregamento transversal à principal direção de laminação.

CTOD = Crack Tip Opening Displacement, ou, deslocamento correspondente à abertura na ponta da trinca.

K = fator intensidade de tensão.

τ_y = Tensão aplicada.



r = distância imediatamente à frente da ponta da trinca até o ponto de aplicação da carga.

K_{IC} = Fator intensidade de tensão crítico.

YS = Limite de escoamento mínimo especificado do material.

CVN = Nível de energia determinado em testes de tenacidade à fratura tipo Charpy v-notch, no teste realizado a 0 °C.

°C = graus Celsius

ERW = Electric Resistance Welding, ou, solda por resistência elétrica.

ZTA = Zona termicamente afetada pelo calor da solda.

NACE = National Association of Corrosion Engineers, ou, Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão.

TM = Test Method, ou, método de teste.

MR = Material Requirements, ou, requisitos do material.

Direção "z" = através da espessura.

IIW = International Institute of Welding, ou, instituto internacional de soldagem.

MPa = Megapascal, ou, N/mm^2 .

N = Newton - unidade de **força**.

mm = milímetro - unidade de comprimento.

Hv = Hardness Vickers, ou, dureza vickers.

Kg = Kilograma - unidade de **massa**.



CSR = Crack Sensitivity Ratio, ou, razão de sensibilidade da trinca.

CLR = Crack Length Ratio, ou, razão de comprimento da trinca.

CTR = Crack Thickness Ratio, ou, razão de espessura da trinca.

c = comprimento total da trinca, no teste de HIC.

t = espessura total da trinca, no teste de HIC.

L = largura do corpo-de-prova no teste de HIC.

e = espessura do corpo-de-prova no teste de HIC.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nucleação de um vazio, crescimento e coalescência em metais dúcteis.	14
Figura 2 - Variação do modo de fratura durante propagação da trinca em materiais dúcteis.	20
Figura 3 - Crescimento de uma trinca em materiais dúcteis.	22
Figura 4 - Fractografia feita em microscópio eletrônico de varredura, evidenciando rios de clivagem em uma liga A508 - classe 3.	25
Figura 5 - Macrografia da solda.	50
Figura 6 - Corpo-de-prova para ensaio de tração lenta.	51
Figura 7 - Corpos de prova de tração cilíndrico como preparado e após 96 horas de imersão no banho com H_2S .	52
Figura 8 - Acessórios utilizados para hidrogenação dos corpos de prova.	53
Figura 9 - Máquina de tração EMIC - utilizada nos ensaios de tração lenta.	54
Figura 10 - Microscopia ótica do metal de base 45° da solda - ataque nital 3%.	59
Figura 11 - Microscopia ótica do metal de base - 225° da solda - ataque nital 3%.	60

Figura 12 - Microscopia ótica do metal de solda - ataque nital 3%.	61
Figura 13 - Pontos de marcação de dureza Vickers - carga de 10 Kg - Metal de base.	62
Figura 14 - Pontos de marcação de dureza Vickers - carga de 10 Kg - Metal de solda.	63
Figura 15 - Amostra padrão - não submetida ao banho ácido - metal de base com maior concentração de inclusões - 225º da solda - aspecto geral da fratura.	67
Figura 15a - Região central da amostra onde há predominância de vazios.	68
Figura 15b - Superfície de fratura caracterizada por "dimples" associada à coalescência de vazios - sítios preferenciais para alojamento do hidrogênio.	68
Figura 16 - Amostra padrão - metal de solda - aspecto geral da fratura.	70
Figura 16a - Região central da amostra caracterizando fratura dúctil com inclusões globulares visíveis no interior de alguns "dimples".	70
Figura 16b - Borda do corpo-de-prova com fratura em ângulo, evidenciando ductilidade - notam-se alguns vazios provocados pelas inclusões.	71

- Figura 17 - Amostra padrão - não submetida ao banho ácido - metal de base com menor concentração de inclusões - 45° da solda - aspecto geral da fratura. 72
- Figura 17a - Superfície de fratura caracterizada por "dimples" profundos associada à coalescência de vazios. 73
- Figura 17b - Região central da amostra, onde há predominância de vazios associados às inclusões. 73
- Figura 18 - Amostra fragilizada - retirada a 45° da solda, teste realizado imediatamente após imersão - aspecto geral da fratura. 74
- Figura 18a - Região da borda do corpo-de-prova - apresenta "dimples" rasos, denotando menor deformação plástica dos grãos. 75
- Figura 18b - Região intermediária entre 2 trincas - restrição na ductilidade sugerida pela menor concentração de "dimples". Ocorrência de estiramento e quasi-clivagem. 75
- Figura 19 - Amostra fragilizada - retirada na região de maior concentração de inclusões - a 225° da solda - imediatamente após imersão no banho sulfídrico - aspecto geral da fratura. 76
- Figura 19a - Parte superior da amostra, longe das trincas. Modo de fratura misto com clara restrição na ductilidade com "dimples" rasos. 77
- Figura 19b - Intervalo entre duas trincas - predomina o modo de fratura

misto com presença de quasi-clivagem e "dimples" finos dispersos.

77

Figura 20 - Amostra fragilizada - região da solda imediatamente após imersão - aspecto geral da fratura.

79

Figura 20a - Região da borda do corpo-de-prova - evidenciando "dimples" finos, mostrando um modo de fratura dúctil, com alguma restrição na ductilidade mostrada pela pouca profundidade e aspecto plano dos "dimples".

79

Figura 20b - Região central da amostra, contendo uma trinca com dimensão aproximada de 240 μm .

80

Figura 20c - Região da ponta da trinca. Apesar do aspecto dúctil da fratura, estão presentes zonas de quasi-clivagem na parte inferior da fractografia.

80

Figura 21 - Amostra retirada a 45° da solda, testada 144h após a imersão no banho ácido, aspecto geral da fratura.

81

Figura 21a - Região da borda superior do corpo-de-prova, longe das trincas, mostrando uma fratura eminentemente dúctil e vazios.

82



- Figura 21b - Região representativa da parte inferior da amostra, anexa à uma trinca, mostrando um modo de fratura dúctil com "dimples" profundos e estiramento no canto inferior direito da foto. 82
- Figura 22 - Amostra retirada a 225° da solda, testada 144 horas após imersão no banho químico. Aspecto geral da fratura. 83
- Figura 22a - Região dúctil na borda inferior do corpo-de-prova, com "dimples" profundos e estiramento na parte superior esquerda da foto. 83
- Figura 22b - Região anexa à uma trinca, caracterizando um modo de fratura misto, com quasi-clivagem e traços de clivagem. 84
- Figura 23 - Amostra retirada no metal de solda, testada 144 horas após a imersão em banho químico. Aspecto geral da fratura, tipicamente dúctil. 85
- Figura 23a - Região eminentemente dúctil da borda do corpo-de-prova. 86
- Figura 23b - Região central do corpo-de-prova, com fratura dútil. Mostra a recuperação da ductilidade, quando o hidrogênio livre é liberado. 86



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Posição de retirada dos corpos de prova e condições.	46
Tabela 2 - Propriedades do material obtidas nos testes de tração transversal.	48
Tabela 3 - Composição química do metal de base e solda.	49
Tabela 4 - Resultados obtidos nos ensaios de tração lenta.	56
Tabela 5 - Resultados de dureza Vickers - carga de 10 kg - metal de base.	61
Tabela 6 - Resultados de dureza Vickers - carga de 10 kg - metal de solda.	62



Capítulo 1 - Introdução

1.1 Considerações Gerais

É sabido que qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície dos metais poderá ocasionar absorção pelos mesmos, por exemplo polarização catódica, operação de revestimento metálico (plating), ambientes corrosivos reativos etc. A difusão de hidrogênio na rede cristalina devido ao seu pequeno volume atômico, se dá não só à elevadas temperaturas, quando a movimentação eletrônica é elevada (maior energia livre), como também a temperaturas baixas, próximas à ambiente.¹

A capacidade de absorção do hidrogênio pode se dar através da formação de hidretos (titânio, zircônio, vanádio e paládio), a qual decresce com a elevação da temperatura, ou pela incorporação na rede cristalina. A quantidade de hidrogênio que é incorporada é bem menor que a que forma hidretos, mas cresce com a elevação da temperatura, devido a maior difusão dos átomos.¹

Os aços utilizados em tubulações expostas à ambientes SOUR podem falhar predominantemente de duas formas:

HIC (Hydrogen Induced Cracking) e SSC (Sulphide Stress Cracking).

O mecanismo operativo de ambos os tipos de falha é a fragilização por hidrogênio, embora as opiniões sejam conflitantes quanto à influência nociva do hidrogênio absorvido. Uma linha de pesquisa preconiza a teoria da pressurização

interna e a outra a da decoesão da malha cristalina pelo hidrogênio.² Hoje em dia, é admitida a ação simultânea desses dois processos para a fragilização pelo hidrogênio onde o HIC é observado em componentes não submetidos à qualquer tensão e em componentes sob tensão elástica e SSC é observado em materiais solicitados por tração. A ocorrência de ambos simultaneamente é conhecida por SOHIC, ou “Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking”, já que as trincas são orientadas na direção da tensão aplicada.

1.2 Objetivo e justificativa

A ocorrência de ambos o SSC e o HIC podem levar o componente a falhas catastróficas. Este fato levou um grande número de pesquisadores a estudar materiais resistentes a esses fenômenos, de tal forma a evitar, já na fase de projeto, a construção de componentes susceptíveis à este tipo de degradação.

Sabe-se que um dos fatores mais importantes para minimizar este problema, é a limpidez do aço utilizado. Elementos como fósforo e enxofre, principalmente o último, devem ser reduzidos à níveis mínimos. O fósforo deve ser reduzido, pelo menos, a patamares de 150 ppm e o enxofre 30 ppm, para diminuir a tendência a formação de sulfetos, os quais serviriam como nucleadores de trincas induzidas pelo acúmulo do hidrogênio nessas regiões, mais vulneráveis.



Um número pequeno de pesquisas, entretanto, tratando especificamente da degradação das propriedades mecânicas dos materiais expostos aos ambientes SOUR, foi publicado, independentemente do percentual de trincas originadas no teste de HIC ou o patamar de tensão na qual ocorreu a fratura para o SSC.

O objetivo principal desta investigação é analisar os efeitos da hidrogenação efetuada nos corpos-de-prova de aço API 5L X70 nas propriedades finais de tração. Este tipo de aço é utilizado na indústria petroquímica para fabricação de tubos soldados ou sem costura, produto este que pode ter uma diversidade enorme de aplicações práticas. A norma API (American Petroleum Institute), na verdade é uma norma para tubos, mas especifica as características químicas e mecânicas do aço a ser utilizado, classificando-o segundo o valor mínimo de limite de escoamento. Assim, os materiais utilizados podem ter diferentes “graus” de qualidade, segundo a aplicação final. O material contemplado por esta norma pode ter níveis de escoamento que variam de 173 a 552 MPa.

Foram investigadas, individualmente, cada uma das variáveis tecnológicas obtidas num ensaio de tração, como o limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e, adicionalmente, foram analisadas as superfícies de fratura.



Os corpos-de-prova foram retirados de 3 regiões distintas de um tubo de diâmetro de 762 mm com espessura de 11,12 mm, sendo que uma delas continha o metal de solda (100% do material) e as outras, no metal de base, regiões com maior e menor concentração de inclusões. Com isso, visou-se avaliar o papel das inclusões no processo de degradação, de um componente aprovado no ensaio de ultra som, o que significa que o critério de aceitação estabelecido por norma para aquela aplicação tenha sido plenamente atendido.

Os tubos foram soldados com 3 arames internos e 3 arames externos, passe simples, em máquina automática ao arco submerso (processo SAW), utilizando-se chanfro em duplo "V".

Foram executadas análises da superfície de fratura dos corpos-de-prova com o objetivo de verificar a influência do hidrogênio no modo de fratura, nas condições de maior e menor concentração de inclusões não metálicas.

Toda a análise executada neste trabalho teve um fim meramente qualitativo. Não fez parte do escopo desta investigação a quantificação do hidrogênio absorvido pela estrutura, mas o dano causado pela sua presença, frente às características microestruturais do material empregado.

No capítulo 1, procurou-se explicitar o fenômeno, estabelecer uma linha de pesquisa e demonstrar o curso seguido no desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 2, foi feita a revisão bibliográfica para elucidar o tema proposto, as propriedades inerentes e as deduções correspondentes.



No capítulo 3, foram apresentados detalhadamente, os procedimentos experimentais utilizados, o que envolve desde a confecção dos corpos-de-prova e o banho químico para hidrogenação, até os ensaios de tração e as análises de fratura.

No capítulo 4, foram apresentados e discutidos os resultados obtidos em todas as etapas, conforme os ensaios detalhados no capítulo 3.

Finalmente, no capítulo 5 foram feitas as conclusões finais e em seguida, no capítulo 6, feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.



Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Aspectos gerais

A idéia de que o hidrogênio pode facilitar a fratura, diminuindo algumas propriedades mecânicas pôde ser evidenciada através de inúmeras investigações realizadas por pesquisadores de todo o mundo.

O aparecimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação do material, ou durante a utilização em serviço. Durante o processo de fabricação do aço (a elevadas temperaturas), são incluídas quantidades apreciáveis de hidrogênio na rede que ficam em estado de supersaturação, difundindo para vazios e regiões próximas a defeitos da microestrutura, alojando-se na forma de gás de alta pressão, durante as condições de trabalho. Também, o hidrogênio pode ser proveniente de reações do aço com o sulfeto de hidrogênio em meios contendo água.

Quando a corrosão do aço ocorre na presença do ion sulfeto, o qual é um veneno em potencial para o processo de recombinação do hidrogênio, inicia-se uma penetração considerável do hidrogênio atômico na superfície metálica em contato.

O mecanismo é o seguinte:

- A água presente no gás, favorece a ação corrosiva do gás sulfídrico (H_2S), pela formação de uma solução ácida, devido à dissolução do H_2S em água,

conforme a seguinte reação:



- Em meio ácido, a corrosão do aço é caracterizada pela redução dos íons de hidrogênio (H^+) e pela oxidação do ferro (Fe^{+2}), como segue:



- Paralelamente, os íons ferrosos (Fe^{+2}) reagem com os ânions sulfetos ácidos (HS^-), formando sulfeto de ferro (FeS) e os íons de hidrogênio (H^+).

Em soluções de baixo pH, os íons ferrosos são excessivos.



- O FeS formado deposita-se sobre a superfície do aço, dando origem a um filme de sulfeto muito fino e aderente. ³

O hidrogênio atômico em excesso, penetra no material e recombina-se na forma molecular em defeitos da microestrutura ou nas regiões que contém concentração de tensões, especialmente regiões imediatamente à frente da ponta de entalhes (trincas, defeitos superficiais etc) que são fragilizadas por este elemento.

A fragilização pelo hidrogênio pode ser de dois tipos:

- Irreversível: onde um grande teor de hidrogênio incorporado compromete a estrutura do metal e suas propriedades mecânicas, mesmo que todo o hidrogênio seja eliminado, a fragilização persiste, ou;
- Reversível: onde se o hidrogênio for removido do aço, por aquecimento, por exemplo, nenhum dano permanente terá ocorrido. A fragilização reversível caracteriza-se pela presença simultânea de tensões e hidrogênio. A eliminação do hidrogênio restaura a ductilidade do material.⁶

A fragilização pelo hidrogênio pôde ser observada até mesmo em trabalhos de propagação de trincas por fadiga.⁵

Embora se trate de dois ensaios (tração e fadiga) unidirecionais, a severidade dos ciclos de fadiga não seria aplicável à tração unidirecional contínua, mas a ocorrência do mecanismo de crescimento da trinca poderia apresentar certa analogia.

Dois mecanismos básicos, por dissolução e pelo hidrogênio propriamente dito, são propostos para explicar o aumento no crescimento de trincas quando estas estão expostas à ambientes ácidos específicos. No mecanismo de dissolução, o avanço da trinca é associado à remoção do metal na ponta da trinca, e no segundo processo, a separação mecânica da ponta da trinca é facilitada pela fragilização por hidrogênio. No entanto, o mecanismo da



fragilização por hidrogênio quando adaptado às tendências gerais, é o mais bem aceito entre os pesquisadores.⁵

Uma vez o hidrogênio introduzido no material, ele se difunde ao longo dos gradientes de tensão na direção da região de alta tensão triaxial imediatamente à frente da ponta da trinca. A presença de hidrogênio na região plástica presente na ponta da trinca introduz um efeito macroscópico de fragilização e um subsequente aumento na taxa de crescimento de trincas.⁵

A fragilização, portanto, pode ocorrer mesmo sem a presença de trincas, sendo que, neste caso, um “valor crítico” de pressão interna não foi atingido.

Como o hidrogênio, depois de introduzido na estrutura do material, difunde para a região deformada na ponta da trinca, uma taxa de carregamento elevada não permite o tempo necessário para que se complete este trajeto. Possivelmente o hidrogênio diminui as forças de atração dos átomos da matriz na ponta da trinca. Ele pode se alojar nos locais das discordâncias e prevenir deformação plástica de tal forma que a carga de fratura na ponta da trinca seja atingida antes da ocorrência do escoamento.

Historicamente, os primeiros conceitos de tração lenta em ambiente corrosivo para quantificação do SSC, foram empregados em meados de 1960, por Henthorne e Parkins na Universidade de Newcastle.⁴



Os primeiros trabalhos usando a técnica apareceram nas publicações de "Corrosion Science" & "British Corrosion Journal" nos anos 1960 sendo que até hoje muitas dessas máquinas ainda são utilizadas em laboratórios de corrosão.

Em 1977, foi lançada a norma ASTM STP665 - Stress Corrosion Cracking - the Slow Strain Rate Technique. ⁴

Atualmente, testes de corrosão com taxas de deformação constante, lenta, são amplamente empregados, sendo de particular utilidade em estudos científicos, ainda que a taxa lenta de deformação torne o teste demasiadamente severo. ⁴ O conceito de tração lenta é diretamente aplicável a ensaios do tipo SSC, quando a carga é aplicada durante exposição ao meio ácido. Neste trabalho, foi utilizado ensaio de tração monotônica, com taxa de deformação constante aproximada de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$, objetivando o tempo necessário para migração do hidrogênio, já que a taxa de deformação mencionada não pode ser considerada alta, a ponto de inviabilizar tal movimentação.

2.2 Mecanismo

Inicialmente, se considerava que somente os aços de alta resistência estariam susceptíveis à este tipo de fragilização, mas experiências recentes indicam que mesmo os aços com relativos baixos limites de escoamento podem estar susceptíveis à este fenômeno. Os aços bifásicos, constituídos basicamente



de ferrita e martensita, podem possuir limites de escoamento na faixa de 345 MPa e de resistência na faixa de 655 MPa. Apesar disso, estes aços bifásicos contém em sua estrutura de 15 a 20% de martensita de alto carbono (0.5 a 0.6 %C) com limites de resistência podendo exceder 2070 MPa numa matriz ferrítica dúctil.⁶

Já os aços utilizados em tubulações, são fortemente laminados, o que, associado a composições químicas nem sempre apropriadas, acabam formando contornos internos e sítios de inclusões coincidindo com o plano de laminação. A fratura final subsequentemente pode ocorrer por ligamento das trincas iniciadas nestas regiões bandeadas, levando à um padrão de trincamento conhecido por “stepwise cracking”.^{6,9}

Mesmo na ausência de regiões de altíssima resistência e dureza do constituinte martensítico, sítios de inclusões não metálicas espalhadas ao longo das bandas de segregação tendem a estar presentes, onde a perlita, ou regiões de microestrutura transformada à baixa temperatura, são formadas.⁷

Foi demonstrado também, que com o aumento de deformação na temperatura de não recristalização da austenita, a dureza das bandas de segregação aumenta. Essas regiões são propícias à nucleação e propagação das trincas, já que não absorvem facilmente as tensões acumuladas nos concentradores ou defeitos da microestrutura.

É admitido que vários mecanismos podem contribuir para o processo de trincamento como um todo. Além disso, depois de nucleada uma trinca, deformação plástica pode ocorrer na região imediatamente após a ponta da trinca em função das altas tensões associadas. Se a liga está no estado metaestável, uma transformação de fase pode ocorrer (p. ex. austenita para martensita). A nova fase formada pode ter diferentes níveis de resistência, susceptibilidade ao hidrogênio ou reatividade. Se a liga não for metaestável, a região trabalhada a frio (deformada plasticamente) pode ser menos resistente à corrosão que a matriz.

Qualquer descontinuidade, por exemplo do tipo “pitting”, na superfície do metal atua como amplificador da tensão. A concentração de tensão na ponta do “entalhe” aumenta a medida que o raio do entalhe diminui. Uma vez a trinca iniciada, a ponta da trinca que avança tem um raio pequeno e a concentração de tensão associada é grande.

2.3 Fratura

Materiais dúcteis normalmente falham como resultado da nucleação, crescimento e coalescência de vazios microscópicos que iniciam nas inclusões e partículas de segunda fase.

Fratura por clivagem envolve separação ao longo de planos cristalográficos específicos. Nota-se que o caminho da fratura é transgranular.



Ainda que a clivagem seja freqüentemente chamada de fratura frágil, ela pode ser precedida de plasticidade de larga escala e crescimento dúctil da trinca.

Fratura intergranular ocorre quando os contornos de grão são os caminhos de fratura preferíveis no material.

2.3.1 Fratura dúctil

Em materiais de alta pureza, o corpo-de-prova de tração pode estirar até um ponto unitário, resultando em ampla deformação plástica localizada e aproximadamente 100% de redução de área.

Materiais que contêm impurezas, entretanto, falham com deformações muito menores.

Microvazios nucleam-se nas inclusões ou partículas de segunda fase; os vazios coalescem juntos para formar uma falha macrográfica, a qual leva o componente à fratura.

Os estágios comumente observados na fratura dúctil são:

- a) Formação de uma superfície livre em uma inclusão ou partícula de segunda fase através da decoesão da interface ou trincamento da partícula;
- b) Crescimento do vazio ao redor da partícula, através da deformação plástica e tensão objetivo (hidrostática);

c) Coalescência e crescimento do vazio através do agrupamento de vazios adjacentes.

A figura 1 representa o efeito nucleação de vazios, causado pelas inclusões não metálicas, em um material solicitado em tração.

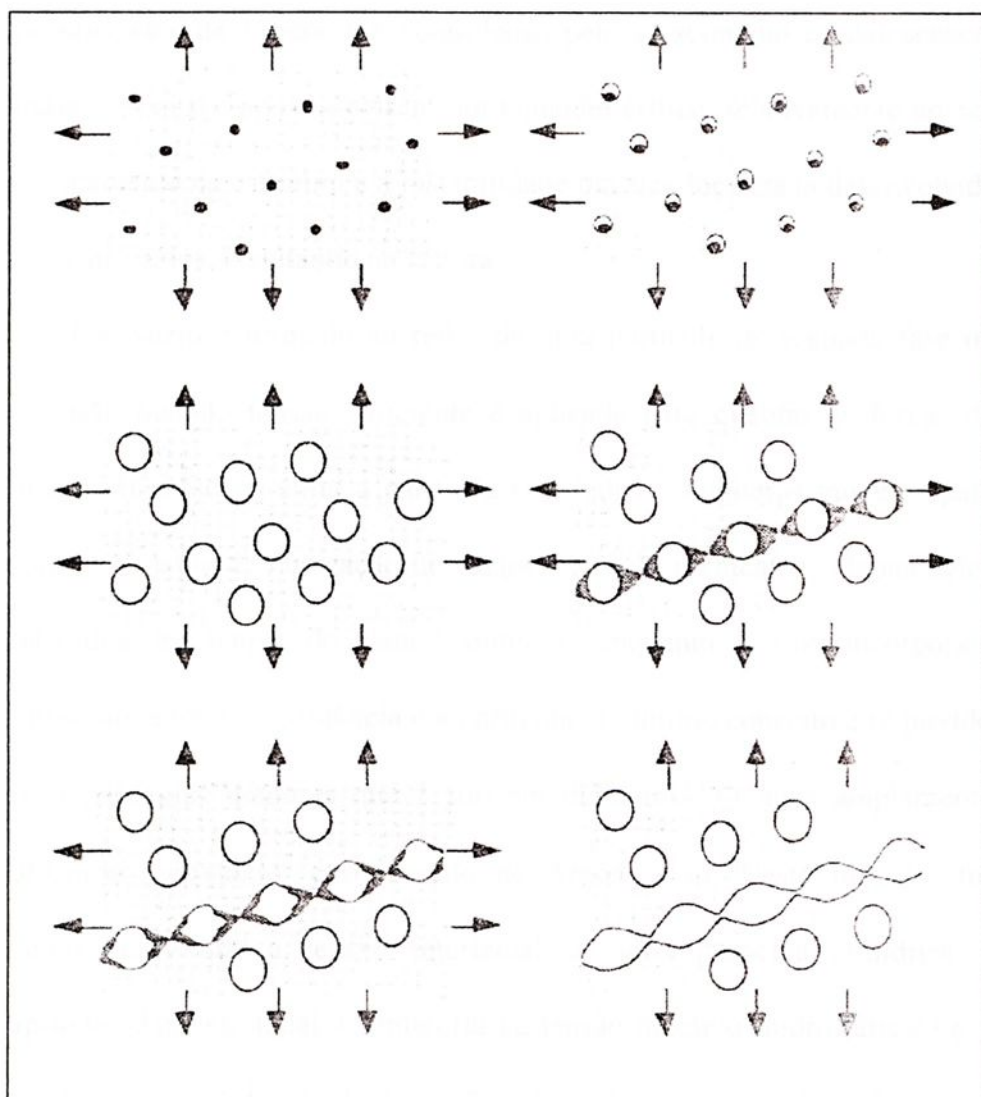


Figura 1. Nucleação de um vazio, crescimento e coalescência em metais dúcteis. ⁸

Em materiais onde partículas de segunda fase e inclusões estão bem aderidas na matriz, a nucleação de vazios é frequentemente um passo crítico, já que a fratura ocorre imediatamente após a formação do vazio.

Quando a nucleação de vazios ocorre com pouca dificuldade, as propriedades de fratura são controladas pelo crescimento e coalescência destes, os quais, após atingirem um tamanho crítico, relativamente ao seu espaçamento na estrutura e a instabilidade plástica localizada desenvolvida entre os vazios, resultando na fratura.⁸

Um vazio é formado ao redor de uma partícula de segunda fase ou inclusão quando tensão suficiente é aplicada para quebrar as forças de atração interfaciais entre a partícula e a matriz. Inúmeros modelos para estimar a carga de nucleação de vazios têm sido publicados, alguns deles baseados na teoria do dano contínuo, enquanto outros incorporam interação entre a discordância e a partícula. O último conceito é requerido para partículas menores que 1 μm em diâmetro. O mais amplamente utilizado, entretanto, é o modelo de Argon et al. Neste modelo, foi demonstrado que a tensão interfacial de uma partícula cilíndrica é aproximadamente igual à somatória da tensão objetivo (hidrostáticas) e a tensão efetiva. A tensão de decoesão é definida como a combinação crítica dessas duas cargas.⁸



$$\sigma_c = \sigma_e + \sigma_m \quad (6)$$

onde σ_e é a tensão efetiva, dada por:

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

σ_m é a tensão objetivo, definida como:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (8)$$

e σ_1 , σ_2 e σ_3 são as tensões principais normais. De acordo com as definições deste modelo, a deformação de nucleação aumenta à medida que as tensões hidrostáticas aumentam. Isso quer dizer que a nucleação do vazio ocorre mais rapidamente num campo de tensões de tração triaxiais, resultado este consistente com observações experimentais.

O grupo de pesquisas Beremin na França,⁸ aplicou o critério acima a dados experimentais para um aço ao carbono-manganês, mas encontrou que a seguinte relação semi-empírica forneceu melhores previsões para nucleação de vazios em inclusões de sulfeto de manganês alongadas durante o processo de laminação:

$$\sigma_c = \sigma_m + C(\sigma_e - \sigma_{YS}) \quad (9)$$

onde σ_{YS} é o limite de escoamento e C é o parâmetro de ajuste que é aproximadamente 1.6 para carregamento longitudinal e 0.6 para carregamento transversal à principal direção de laminação.

Observações experimentais, normalmente, diferem de ambos os modelos de dano contínuo e de deslocamento, no sentido de que a nucleação do vazio tende a ocorrer mais rapidamente em partículas grandes.

Esses modelos, entretanto, somente consideram a nucleação através do descolamento da partícula com relação à matriz. Os vazios também podem ser nucleados quando partículas trincam. Partículas grandes tendem a trincar na presença de deformação plástica. Adicionalmente, inclusões não metálicas grandes, tais como óxidos e sulfetos, são frequentemente danificadas durante a fabricação. Algumas dessas partículas podem então trincar e descolar antes da deformação plástica, levando à nucleação do vazio com relativa facilidade.⁸

2.3.2 Coalescência e crescimento de vazios

Uma vez nucleados os vazios, deformação plástica adicional e tensão hidrostática causam o crescimento destes e, eventualmente, o coalescimento. Se a fração volumétrica inicial dos vazios é pequena (menor que 10%), é assumido que cada um cresce independentemente. Em seguida, há uma interação entre os vazios vizinhos. Deformação plástica é concentrada ao longo de um alinhamento de vazios e são desenvolvidas



instabilidades devido à estricção localizada. A orientação do caminho de fratura depende do estado de tensões.⁸

Muitos materiais contêm uma distribuição das partículas bi ou trimodal. Por exemplo, uma liga de alumínio endurecida por precipitação pode conter partículas intermetálicas relativamente grandes, junto com precipitados de segunda fase finamente dispersos. Estas ligas também contêm micro-partículas distribuídas para refino do grão. Os vazios normalmente se formam mais rapidamente nas inclusões, mas partículas menores podem contribuir para formação destes em certos casos.

Distribuições bimodais de partícula, podem levar às chamadas superfícies de fratura dúctil, como descrito abaixo:

A formação da superfície de fratura “cone e taça” é comumente observada em testes de tração uniaxial. A estricção produz um estado triaxial de tensões no centro do corpo-de-prova, o que promove a nucleação e crescimento de vazios nas partículas maiores. Sob deformação adicional, os vazios coalescem, resultando numa falha com formato de “pena”. O anel externo do corpo-de-prova contém relativamente poucos vazios, porque a tensão hidrostática é menor nesta região. As falhas com formato de “pena” produzem bandas de deformação a 45° do eixo de tensão. Esta concentração de deformações fornece plasticidade suficiente para nuclear vazios nas partículas menores e mais numerosas. Como estas



partículas estão próximas umas das outras, uma instabilidade é formada imediatamente após a nucleação, resultando na fratura total do corpo-de-prova e a aparência “cone e taça” da fratura. A região central da superfície de fratura tem uma aparência fibrosa a baixos aumentos, mas a região externa é relativamente lisa. Na última região, orientada a 45° do eixo de tração, há pouca evidência (a baixos aumentos) da coalescência de microvazios, podendo-se referir a este tipo de fratura como dúctil.

O ângulo de 45° entre o ângulo do plano de fratura e a tensão aplicada resulta em um carregamento combinando modos I e II (carregamento normal e paralelo à secção solicitada).

2.3.3 Crescimento dúctil da trinca

À medida que a estrutura trincada é carregada, deformações locais e tensões na ponta da trinca tornam-se suficientes para nuclear vazios. Estes vazios crescem à medida que a ponta da trinca arredonda, e eventualmente liga com a trinca principal. A trinca cresce à medida que este processo continua.

A deformação exibe certa singularidade perto da ponta da trinca, mas a tensão atinge um pico à aproximadamente 2 vezes o deslocamento de abertura da ponta da trinca (CTOD - Crack Tip Opening Displacement). Na maioria dos materiais, a triaxialidade na frente da ponta da trinca eleva



suficientemente a tensão para nucleação do vazio. Portanto, o crescimento e coalescência de microvazios são usualmente passos críticos no crescimento dúctil da trinca.

Quando a trinca em uma chapa cresce por coalescência de vazios, a trinca exibe um efeito de túnel, onde ela cresce mais rapidamente no centro da chapa, devido à maior triaxialidade de tensões. A variação de triaxialidade no sentido da espessura também produz facetas dúcteis, onde o crescimento da trinca perto da superfície livre ocorre a um ângulo de 45° da tensão principal máxima, como mostrado na figura 2.

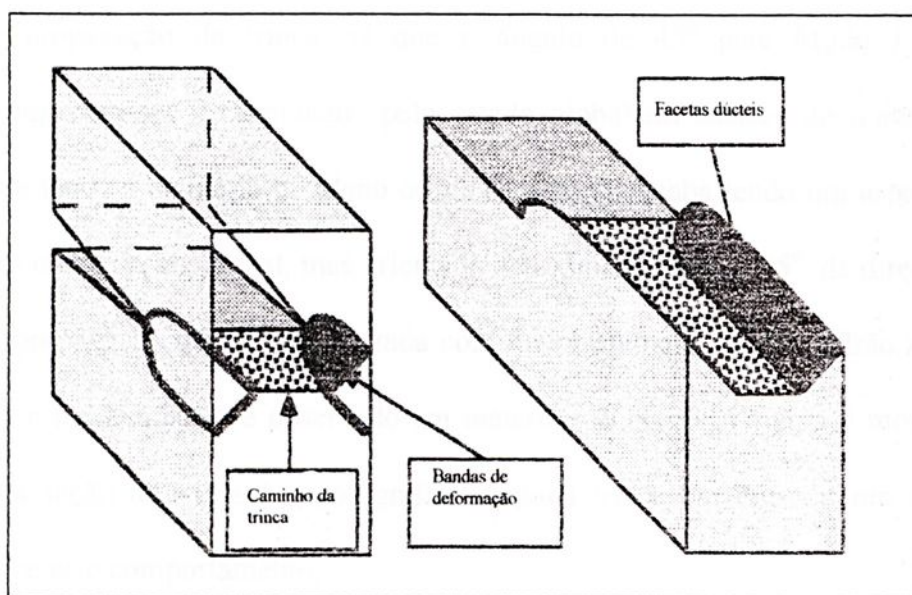


Figura 2. Variação do modo de fratura durante propagação da trinca em materiais dúcteis.⁸

As facetas dúcteis são muito similares ao aspecto “cone e taça” em corpos-de-prova fraturados por tração. A trinca crescente no centro da chapa produz bandas de deformação que nucleiam vazios em pequenas partículas. Assim, as facetas dúcteis são causadas por uma fratura de tração (modo 1 de carregamento), devido ao fato que o caminho preferencial de fratura não é perpendicular ao eixo de tração. O crescimento da trinca sob deformação plana no centro da chapa apresenta-se relativamente reta, mas o exame mais detalhado revela uma estrutura mais complexa. Como existem competições quanto ao caminho preferível de propagação da trinca, já que o ângulo de 45° para Modo 1 de carregamento é “intimidado” pelo estado global de tensões do material (que tende a mantê-lo no plano original), a trinca acaba tendo um aspecto reto numa escala global, mas orientada aproximadamente à 45° da direção de propagação quando visualizada com maior aumento. Este padrão zigzag é frequentemente observado em materiais dúcteis. A figura 3 mostra uma seção transversal metalográfica de uma trinca em crescimento que exhibe este comportamento.

2.3.4 Clivagem

A fratura por clivagem pode ser definida como a propagação rápida de uma trinca ao longo de um plano cristalográfico particular. A clivagem



pode ser precedida por deformação plástica de larga escala e crescimento dúctil da trinca.

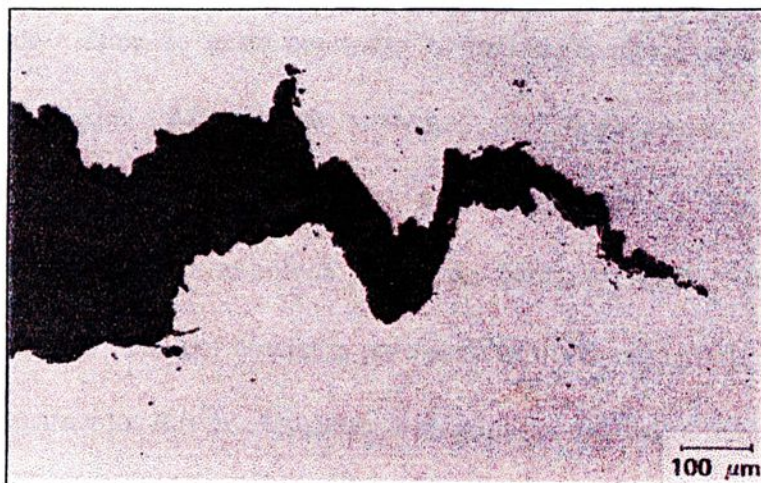


Figura 3. Crescimento de uma trinca em materiais dúcteis.⁸

Os planos de clivagem preferíveis são aqueles com a menor densidade de empacotamento, já que menos forças de atração deverão ser rompidas e o espaçamento entre os planos é maior. Nos casos de materiais com estrutura cúbica de corpo centrado, a clivagem ocorre nos planos $\{100\}$. O caminho da fratura é transgranular em materiais policristalinos. A trinca, em propagação, muda de direção toda vez que encontra um contorno de grão. A trinca procura o plano de clivagem orientado mais favoravelmente em cada grão. A orientação nominal de uma trinca de clivagem é perpendicular à principal tensão máxima.

nominal de uma trinca de clivagem é perpendicular à principal tensão máxima.

Há restrição na deformação plástica toda vez que ocorre a clivagem. A estrutura cúbica de faces centradas normalmente não é susceptível à clivagem porque há amplos sistemas de deslizamento para o comportamento dúctil para todas as temperaturas. Em baixas temperaturas, a estrutura cúbica de corpo centrado (que é objeto do presente estudo) falha por clivagem porque há limitado número de sistemas de escorregamentos ativos. Estrutura hexagonal compacta, a qual contém somente 3 planos de escorregamento por célula unitária, também é susceptível à fratura por clivagem.⁸

Fractografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura das fraturas por clivagem de um aço de baixa liga mostram superfícies com multifacetadas, típicas de clivagem em uma material policristalino, sendo que cada faceta corresponde à um grão. Essas facetas caracterizam os chamados degraus de clivagem. Os "rios de clivagem" de cada faceta também são típicos deste tipo de fratura. Essas marcas são assim denominadas devido às múltiplas linhas que convergem para uma linha unitária, que se propaga por um contorno de grão.⁸ A figura 4 evidencia os rios de clivagem em uma liga A508. Uma trinca propagando-se por clivagem encontra um contorno de grão. Inicialmente, a trinca acomoda o



desvio, através da formação de vários planos paralelos. A medida que as trincas paralelas propagam, elas são unidas pelo rasgamento de planos. Como este processo consome mais energia que a propagação de uma trinca unitária, há uma tendência das trincas múltiplas convergirem para uma trinca unitária. Então, a direção de propagação de uma trinca pode ser determinada pelos rios de clivagem.

Em alguns casos, a clivagem é nucleada, mas a fratura total do corpo-de-prova ou da estrutura não ocorre. A trinca pode, por exemplo, ser detida pela interface partícula/matriz. Neste caso, a trinca nuclea devido à deformação na matriz, mas é incapaz de se propagar porque a tensão aplicada é inferior à tensão de fratura. A micro-trinca então não reinicia porque deformação subsequente e movimentação de discordâncias na matriz causa absorção das tensões geradas na ponta da trinca, modificando a morfologia da mesma. As microtrincas devem permanecer ponteagudas para que as tensões a nível atômico possam exceder a resistência coesiva do material. Se uma microtrinca originada por uma partícula propaga-se na matriz ferrítica, ela pode embargar-se no contorno de grão. Mesmo que esta etapa seja vencida, a trinca ainda pode ser detida se há um alto gradiente de tensão à frente da trinca macroscópica. Isso tende a ocorrer quando baixos valores de K são aplicados. Em outras palavras, localmente, as tensões são suficientes para nuclear uma trinca, mas há



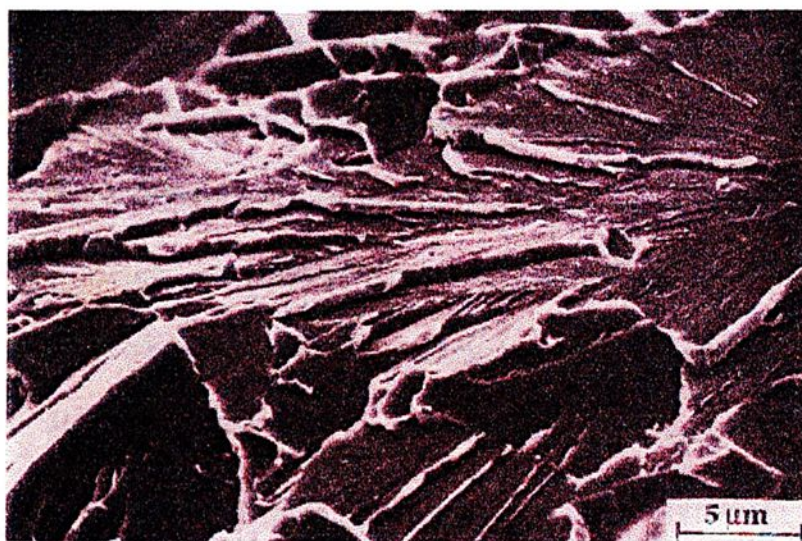


Figura 4. Fractografia feita em microscópio eletrônico de varredura, evidenciando rios de clivagem em uma liga A508 - classe 3.⁸

2.3.5 Fratura progressiva

De uma maneira macroscópica, a fratura de materiais sólidos ocorre por fratura progressiva, ou seja, o espalhamento da trinca através do material. Para sólidos cristalinos, discordâncias estacionárias não contribuem para o modo de deformação plástica de relaxamento de tensão. Similarmente, trincas estacionárias, a não ser que sejam grandes o suficiente para causar sobre-tensionamento da seção remanescente, não contribuem para o modo de relaxamento de tensão. Para entender a fratura progressiva, atenção deve ser enfocada na ponta frontal da trinca.¹⁰

contribuem para o modo de relaxamento de tensão. Para entender a fratura progressiva, atenção deve ser enfocada na ponta frontal da trinca.¹⁰

A tendência do campo de tensão-deformação a dirigir a trinca pode ser representada numa forma relativamente simples, usualmente com um parâmetro simples de campo de tensões.

Este procedimento permite desenvolver um plano de controle da fratura do componente, governado pela força direcional do campo de tensões, usando-se corpos-de-prova de tamanho conveniente, feitos de materiais similares àquele em estudo. A relação entre dados de testes de laboratório e o comportamento da extensão da trinca esperado em serviço permite estimativas de tenacidade, de parâmetros de controle de qualidade e de carregamentos em serviço que são apropriados à segurança do componente.

De uma maneira geral, nas aplicações em que o plano da trinca é normal à direção da maior tensão, a teoria linear elástica é frequentemente utilizada, a qual emprega um fator intensidade de tensão, o fator **K**, aplicável à região que envolve a ponta da trinca. **K** representa a influência do campo de tensões na direção e o controle do comportamento de extensão da trinca.

Trincamento estável e lento tem um papel importante no crescimento das trincas em direção a um tamanho que pode "pôr em jogo" a integridade



do componente. A trinca avança a uma velocidade relativamente baixa, alimentada pelo enfraquecimento da região imediatamente à sua ponta devido a deformações reversas (diferentes modos de sollicitação, por exemplo modo I e II), reações químicas, hidrogênio e fluência. A velocidades de trincamento altas, o suficiente para que métodos de análise de tensão apropriados sejam os dinâmicos, a extensão da trinca ainda pode ser considerada estável, de tal forma que a força de direção do campo de tensões seja balanceada pela resistência à extensão da trinca.

A informação básica requerida para uma análise rápida de falhas em um material é a relação entre a velocidade da trinca e o controle do campo de tensões, como representado pelo valor de K .¹⁰

O fator K , pode ser calculado como a força de extensão de trinca, utilizando-se a seguinte expressão:¹¹

$$K = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\tau_y (2\pi r)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (10)$$

onde;

τ_y = tensão aplicada

r = distância diretamente à frente da ponta da trinca até o ponto de aplicação da carga

Este parâmetro indica instabilidade do componente quando seu valor real instantâneo excede um parâmetro específico do material chamado K_{IC} (valor crítico de K).

O valor de K instantâneo é o resultado do produto entre a raiz quadrada do valor do comprimento frontal da trinca no ponto x em que uma carga é aplicada, pela carga. O K_{IC} é determinado em função do nível de tenacidade apresentado pelo material.

A relação entre os dois (K_{IC} e o nível de tenacidade) pode ser dada, segundo Barson & Rolfe:¹³

$$\left(\frac{K_{IC}}{YS}\right) = 5 \cdot \left(\frac{CVN}{YS} - 0,05\right) \quad (11)$$

onde:

K_{IC} = Fator intensidade de tensão crítica [KSI.pol^{1/2}]

YS = Limite de escoamento mínimo especificado do material [KSI]

CVN = Nível de energia determinado no teste de tenacidade à fratura tipo "Charpy V-notch", realizado à 0 °C [ft/lbs]

Bergman et al¹² relatam que altos valores de K_{IC} são favoráveis com relação ao nível de tensão crítica aplicada no componente. Em aços microligados, o tamanho do grão ferrítico é o principal fator conhecido como melhorador das propriedades de mecânica da fratura. Também, o

tipo de distribuição da segunda fase (perlita, bainita) deve ser analisado. Mas, como o valor real do K_{IC} de um componente fragilizado pelo hidrogênio é que rege sua susceptibilidade ao HIC, e não o valor de K_{IC} inicial (sem a fragilização), o segundo mais importante passo é a forma dos sítios de inclusões. Isso significa que as inclusões presentes no aço devem ser globulares e de pequeno tamanho. Portanto, na fase de projeto do aço, o tipo e distribuição dos sítios de inclusões devem ser sujeitos à consideração para desenvolvimento do aço.

Baseando-se nestes conceitos, diversos ensaios e métodos de simulação feitos em laboratório foram desenvolvidos para prever casos de crescimento instável de trincas em componentes. Esses métodos são amplamente empregados pelas empresas de projeto e engenharia para determinação das características mecânicas e de tenacidade, necessárias para resistir às condições reais observadas na utilização destes componentes em serviço. Essas características estão diretamente relacionadas com o nível de limpidez do material, tamanho das partículas estranhas à sua microestrutura e modo de distribuição através do material. A homogeneidade da estrutura do material é, de fato, um dos itens mais importantes para prevenir a nucleação destas trincas.



2.3.6 O papel das inclusões não metálicas

Simplificando, o mecanismo da fragilização por hidrogênio já descrito anteriormente, é usualmente considerado que o hidrogênio atômico gerado devido à processos de corrosão seja absorvido pelo aço e convertido em hidrogênio molecular nos defeitos da microestrutura, fragilizando estes sítios. A possibilidade de início de uma trinca na matriz próximo à estes sítios, depende da pressão interna devido ao hidrogênio molecular e, não com menos vigor, do material em si (relativo à morfologia do vazio formado pelo sítio de hidrogênio, da inclusão não metálica presente e a estrutura do material, entre outros fatores).

A fragilização pelo hidrogênio, aparecendo em diversas formas de degradação, normalmente indica fratura intergranular ao redor de sítios de inclusões. Os vazios apresentados nas superfícies de fratura iniciam-se nestes sítios. Se eles estão próximos, os vazios irão coalescer, à medida que a pressão interna do hidrogênio seja suficiente para exceder as forças de interação matriz/inclusão.

As inclusões não metálicas diferem-se em coeficientes de expansão térmica e constantes elásticas. As inclusões de sulfeto de manganês (MnS), por exemplo, exibem um valor muito superior de expansão térmica que a matriz de aço, enquanto que os óxidos são caracterizados por possuírem coeficientes de expansão significativamente menores.



Consequentemente, os sulfetos contraem em volume mais do que o aço, durante o resfriamento, o que resulta na formação de vazios entre as partículas de sulfeto e a matriz. Em contraste, a menor contração dos óxidos no resfriamento leva à formação de campos de tensão na matriz que circunda a partícula. Portanto, as inclusões não metálicas são responsáveis pela ocorrência de campos de tensão e formação de vazios nos materiais sob tensão. Comparações entre observações práticas e teóricas, entretanto, sugerem que o formato das inclusões é ainda mais importante que suas propriedades elásticas.

Dependendo do tipo de inclusão presente no aço, diferentes comportamentos podem estar presentes durante a deformação.¹⁴

Sulfetos de manganês, por exemplo, são rapidamente deformados durante o trabalho a quente, o que resulta na formação de inclusões alongadas, mas deformam menos facilmente que a matriz de aço, levando à presença de vazios associados à interface inclusão/matriz, devido à diferença relativa em plasticidade.

Devido ao processo de fabricação dos aços, zonas de segregação são formadas no aço durante a solidificação e, consequentemente, estão presentes no produto final. Estas zonas de segregação contêm fases duras que dependem da composição química do material e das técnicas empregadas durante seu processo de fabricação. Estas zonas atuam como



iniciadores de trincas devido aos fatores mencionados acima e portanto devem ser minimizadas. Além de reduzir a quantidade absoluta de fases duras, é necessário torná-las finamente distribuídas e não permitir sua coincidência com contornos de grão prévios de austenita.

Além do problema em estudo neste trabalho, as inclusões de enxofre também podem produzir outro tipo de falha comum em aplicações “offshore”, ou seja, nos componentes submersos em mar profundo, onde o componente soldado (neste caso pelo processo de resistência elétrica - ERW) esteja em contato com água e cloreto de sódio, devido à corrosão seletiva e rápida da zona termicamente afetada, processo este chamado de “groove corrosion”.

Heitmann et al ¹⁵ investigaram aços ao carbono com baixo manganês, mostrando que a susceptibilidade do aço ao “groove corrosion” resulta da presença de zonas enriquecidas por enxofre, na zona termicamente afetada. Esta investigação indica que inclusões de sulfeto de manganês envolvidas em regiões enriquecidas de enxofre instável devem ser eliminadas da zona termicamente afetada, através da adição de terras raras, durante o processo de fabricação do aço para controle da morfologia destas inclusões e redução dos valores absolutos de enxofre e manganês. Estas práticas, segundo os pesquisadores, garantem uma solda elétrica imune ao “groove corrosion”.



Alguns pesquisadores defendem a adição de terras raras para controle da forma das inclusões pelo fato do cálcio (também adicionado com este fim), poder levar à formação de sítios de inclusões de CaS e CaO. Essas inclusões podem agir como nucleadoras de microtrincas, assim como o MnS. Por outro lado, a adição de terras raras, pode levar ao entupimento das válvulas submersas no distribuidor, durante o processo de lingotamento do material.

A relação Ca/S é controlada devido ao fato do cálcio ter uma grande afinidade com o oxigênio, prontamente formando óxidos. Aços contendo baixíssimos teores de enxofre podem ser susceptíveis à formação de aluminatos/sulfetos de cálcio se estiver ocorrendo excesso do último elemento.

Há estudos, entretanto, ¹⁶ que demonstram que mesmo nas condições mais susceptíveis, microtrincas não são observadas ao redor de óxidos ou silicatos de qualquer tipo ou composição, sendo estas observadas somente ao redor de sulfetos. Apesar disso, não parece prática incorreta a de se reduzir os teores absolutos de oxigênio já que quanto menor o teor deste elemento, menos haverá necessidade de adicionar-se elementos de liga (ex: Al, Si, Mn), e menor formação de produtos da desoxidação, que são a maior fonte de formação de inclusões.

2.3.7 Fractografia

As duas principais aplicações da fractografia no estudo da corrosão sob tensão foram na área de análise de falhas. Nesta área, a fractografia é meramente uma, entre um leque de técnicas úteis e a corrosão sob tensão também é meramente uma em um leque de mecanismos de falha possíveis.

Entretanto, nos últimos 25 anos, fractografias qualitativas e quantitativas detalhadas, tiveram uma contribuição crítica e fundamental no entendimento dos mecanismos de fragilização por hidrogênio, especialmente em corrosão sob tensão.⁴

Pérez et al,¹⁷ mostraram, em trabalho realizado com aço microligado ensaiado em tração lenta em ambiente corrosivo (conforme método A da norma NACE TM-0177³² para o SSC), que as superfícies de fratura determinam uma fratura majoritariamente dúctil, com mais ou menos plasticidade segundo o material ou severidade do meio. Constataram que os materiais que contêm maior tamanho de grão apresentam superfícies de fratura muito frágeis e irregulares. As observações em microscópio eletrônico de varredura mostraram que, em alguns casos, o início da propagação da fissura de forma frágil ocorre nas inclusões. As inclusões, como já se esperava, atuam como concentradoras de tensão, o que favorece acúmulo do hidrogênio em seu redor.



Verificaram, apesar disso, que a presença de concentradores de tensão como os mencionados acima, não bastam para explicar os diferentes comportamentos observados.

As fissuras se iniciaram, em geral, nas bordas dos corpos-de-prova (e se são motivadas pela presença de inclusões, poderiam ser internas), em alguns casos parece factível que a iniciação seja produto de defeitos produzidos pela usinagem dos corpos-de-prova. Não se pode dizer, entretanto, que isso ocorra na generalidade dos casos. Finalmente, concluíram que além da presença de iniciadores, o material deve conter uma estrutura que permita a propagação estável da trinca, ou seja, ele deve ser intrinsecamente susceptível.¹⁷

Kim, C.D.³⁸ relata que o aço pode ser fragilizado por uma quantidade bastante reduzida de hidrogênio, frequentemente poucas partes por milhão, e o hidrogênio pode ser proveniente de várias fontes. Diferente das trincas causadas pela corrosão sob tensão, as trincas causadas pela fragilização por hidrogênio usualmente não divergem e o caminho da trinca pode ser transgranular ou intergranular. A falha pelo mecanismo de fragilização pelo hidrogênio é acompanhada de muito pouca deformação plástica, e o modo de fratura é usualmente clivagem ou quasi-clivagem.

Davies, R.G.,⁶ que realizou em 1981 uma experiência similar à atual, menciona que o aço na ausência de hidrogênio tende a apresentar fratura



dúctil com considerável estricção local. Entretanto, após carregamento com hidrogênio, a falha tende a ocorrer de forma frágil, ou seja, formando ângulos retos com os eixos de tração, sem estricção. O alongamento parece permanecer uniforme nas duas condições, sugerindo que não haja falhas pré-escoamento. As fractografias realizadas em MEV mostram, nas amostras ausentes de hidrogênio, uma fratura dúctil de fina escala, com ocasionais inclusões no centro dos “dimples”. Por outro lado, a introdução de hidrogênio resulta em uma estrutura bem mais grosseira com considerável evidência de facetas de clivagem transgranular. Também é mencionado naquele trabalho que o limite de escoamento, tende a ser pouco afetado pelo banho químico, enquanto que o limite de resistência é reduzido, o qual irá mais diretamente refletir em alterações na ductilidade.

Chattoraj et al, ² em 1995, investigaram a queda de ductilidade em tubos de aço devido ao ingresso de hidrogênio e concluíram, entre outras coisas, que mesmo com a presença de trincas induzidas pelo hidrogênio, as amostras de tração feitas em regiões dentro e fora do metal de solda mostram significativa ductilidade devido ao fato do hidrogênio móvel se difundir para fora das amostras. Isso indica o papel passivo das trincas induzidas pelo hidrogênio, causadas durante a exposição ao meio SOUR, no mecanismo de iniciação e propagação das trincas durante o carregamento por tração. Por outro lado, as amostras testadas



imediatamente após saída do banho químico, para reter o hidrogênio móvel na microestrutura, apresentaram um tipo de fratura frágil, o que indica o papel dominante do hidrogênio móvel na ductilidade do material, evidenciando que o hidrogênio combinado na estrutura do material (como na interface matriz/inclusão alongada de sulfeto), não afeta a ductilidade do material, mas causa degradação do material por trincamento (HIC). O trabalho também menciona que após permanência das amostras durante 7 dias após exposição ao banho ácido, as fraturas demonstraram restabelecimento da ductilidade de tal forma que, mesmo perto das inclusões, linhas de clivagem estavam ausentes, sendo substituídas por linhas de deformação. Estes resultados, segundo a investigação, demonstraram a importância do hidrogênio móvel na degradação das propriedades mecânicas e de outra forma, a relativa insignificância do hidrogênio combinado nos defeitos da microestrutura.

2.3.8 Influência da Composição Química

A composição química do material exerce grande influência na susceptibilidade à degradação, já que afeta:

- a microestrutura resultante;
- os níveis de segregação e



- os tipos de inclusão presentes.

A influência dos principais elementos neste mecanismo é:

Carbono: Segregações de carbono aumentam a endurecibilidade do aço, influenciando na formação de produtos transformados à baixas temperaturas. O teor de carbono presente em fases martensíticas nos aços de dupla fase, por exemplo, quando abaixo de 0.05%, pode diminuir a dureza para níveis inferiores a 300 Hv (o que diminui a susceptibilidade a presença de trincas induzidos pelo hidrogênio). Isso explica a importância da aplicação de técnicas modernas na produção dos aços (p.ex. resfriamento acelerado) para suprimir a rejeição de carbono das áreas não segregadas para a zona segregada, causando um perfil de distribuição de carbono na direção “z” (através da espessura) da chapa.^{18,19}

O carbono quando superior a 0,10%, associado à altos teores de fósforo (maiores que 0,020%), ajuda na formação de estruturas bandeadas nos aços laminados, o que é prejudicial à resistência ao trincamento pela ação do hidrogênio.³⁷

Carbono Equivalente: Uma forma de limitar a zona de segregação é diminuir a proporção de elementos químicos que levam ao fácil endurecimento. Isso pode ser controlado através do parâmetro carbono equivalente, que pode ser calculado através de uma fórmula

convencionada pelo IIW (International Institute of Welding), como descrita a seguir:

$$CE = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \quad (12)$$

Entretanto, isso nem sempre é compatível com as propriedades mecânicas requeridas. Kimura et al , ¹⁸ relatam que quanto maior o carbono equivalente, a estrutura muda de ferrita e perlita para bainita e martensita (após um tratamento térmico), de tal forma que há um aumento da dureza, diminuindo a resistência ao trincamento pelo hidrogênio. Além disso, o carbono equivalente é um importante parâmetro a controlar durante a fabricação do aço devido à sua influência na soldabilidade do componente.

Manganês: Este elemento, quando em altos teores, tende a segregar associado a outros elementos, podendo levar à trincas mesmo se não houver inclusões alongadas para servirem como nucleadoras (efeito entalhe). Sob estas circunstâncias, é possível que trincas possam nuclear em pequenos sulfetos ou até mesmo carbeto dentro da zona de segregação. ²⁰

Cobre: Jones et al , ²¹ relatam que adições de cobre em níveis de 0,2 a 0,3% têm sido utilizadas como prática normal entre alguns produtores de aços resistentes à ambientes SOUR devido ao fato do cobre, nestes níveis, diminuir a taxa de corrosão em soluções ácidas amenas (pH

acima de 4.5). Ele fornece, entretanto, pouco ou nenhum benefício em ambientes ácidos com pH de 3.5. A diminuição das taxas de corrosão nas soluções mais amenas se deve ao fato do cobre ocasionar a formação de um filme protetor (chamado Mackinawite), o qual inibe a penetração do hidrogênio no aço.²⁰⁻²²

Fósforo: Há um consenso entre os pesquisadores no sentido de que o fósforo em baixos níveis, é benéfico já que as bandas de segregação são minimizadas.

Em conjunto com o manganês, se o fósforo é limitado, a dureza de qualquer segregado é significativamente reduzida, levando à um grande aumento na resistência à formação de trincas por hidrogênio.

18,23

Enxofre: Para diminuir o nível de inclusões, o aço deve ser totalmente desulfurado para baixar o teor de enxofre a níveis de 0,002 ~ 0,003% ou menor, associado à um tratamento adequado de globulização, seja pela adição de terras raras, praticamente em desuso, ou pela adição de cálcio.

Apesar disso, mesmo em aços super-desulfurados o fenômeno de fragilização pode ocorrer. Os óxidos podem atuar de maneira similar à das inclusões de sulfeto de manganês. Além de redução absoluta do

enxofre, portanto, é fundamental que a quantidade de óxidos na estrutura também seja minimizada.²⁴

Nióbio: Há um certo impasse entre os pesquisadores quanto à adição do elemento nióbio nos aços. Uma linha^{22,25} segue a tendência de que este elemento diminui o tamanho do grão ferrítico, devido ao retardamento da recristalização da austenita e aumento dos sítios de nucleação e taxas de nucleação durante a transformação da ferrita. Ele aumenta a resistência à deformação da fase γ à altas temperaturas. Quanto maior essa resistência, mais alongadas serão as inclusões. O aumento do aspecto geométrico das inclusões com adição de nióbio, diminui a resistência à nucleação de trincas por hidrogênio nos aços. Datta et al,²⁶ por outro lado, relatam que para ambas estruturas ferrítico-perlítica e bainítica, os aços microligados com nióbio associados à baixos teores de enxofre são os que apresentam melhor resistência à fenômenos de fragilização por hidrogênio (como o HIC e o SSC).

Alumínio: O alumínio é adicionado no aço para agir como desoxidante e também é adicionado como refinador de grão, limitando o crescimento do grão austenítico.

A influência deste elemento, entretanto, no fenômeno investigado neste trabalho, não tem sido escopo de muitas investigações recentes,



embora tenha sido apontado que, como o fósforo, o aumento de seu teor nos aços de alta resistência e baixa liga pode aumentar a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, visto que quando o teor de alumínio é alto, o oxigênio no aço líquido está totalmente acalmado. Esta desoxidação leva à maior solubilidade do enxofre no banho e pode converter inclusões de sulfeto de manganês elípticas tipo I em alongadas, como as tipo II no produto laminado. As inclusões de Sulfeto de Manganês tipo II são sítios de iniciação de trincas induzidos por Hidrogênio.²²

Titânio: Liou et al,²⁵ investigaram aços microligados com titânio (em teores de $\sim 0,028\%$) e relataram que, para alguns pesquisadores, o titânio tem uma tendência de coalescer com o sulfeto de manganês e formar inclusões globulares de sulfeto de titânio. No trabalho de Liou, entretanto, menciona-se que as inclusões de nitreto de titânio e sulfeto de manganês podem co-existir. Partículas de nitreto de titânio retangulares podem agir como sítios de nucleação para formação do sulfeto de manganês e essas inclusões combinadas aumentam a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

Contradizendo esta afirmativa, Valentini et al,²⁷ relatam que a presença de titânio controla o tamanho de grão dos aços, causado pela alta concentração de precipitados, os quais coagulam no contorno de



grão, inibindo seu crescimento. Na investigação de Valentini, entretanto, é relatado que aços com adição de titânio na faixa de 0,10 a 0,30% são menos susceptíveis aos problemas relacionados com o hidrogênio que os que não contêm adições deste elemento. É mencionado, entretanto, que para analisar a exata influência dos precipitados no comportamento dos aços à fragilização, investigação adicional seria necessária.

2.3.9 Influência das propriedades mecânicas

Aços com menos que 550 MPa de limite de escoamento tendem a não apresentar problemas de propagação das trincas sob ação do hidrogênio dissolvido e tensão estática subcrítica (fenômeno SSC), mas podem apresentar problemas de trincas por indução do hidrogênio (HIC).

Isso se deve ao fato de que as propriedades mecânicas destes aços, relativamente baratos, podem ser atingidas através de diferentes tratamentos tecnológicos com composições químicas pouco restritas e variações grandes de microestrutura e teor e morfologia das inclusões.¹⁴

Nos materiais de propriedades mecânicas relativamente baixas, o maior problema encontrado pode ser o trincamento induzido pelo hidrogênio, onde as regiões soldadas, com microestruturas desordenadas e



por vezes duras - devido aos ciclos térmicos, podem ser afetadas pelo SSC (a corrosão sob tensão em meios sulfídricos).

2.3.10 Influência da Dureza do material

Quanto menor for a dureza do material, mais dificilmente ocorrerão problemas relacionados à fragilização por hidrogênio. Zonas de segregação em estruturas transformadas à baixas temperaturas, tais como martensita e bainita tornam a estrutura vulnerável, e essas zonas normalmente possuem elevadas durezas.

Bocquet et al,²³ por exemplo, relatam que é geralmente reconhecido que quanto maior a resistência do material, pior será sua resistência à fragilização por hidrogênio. Como consequência, a norma NACE-MR-0175³¹ restringe o valor de dureza para 22 Rockwell C, no caso de aços de baixa liga para ambientes SOUR.

Okaguchi et al,²⁸ relataram que o crescimento da trinca é embargado quando a dureza da zona de segregação está abaixo de 330 Hv 0.5 (aproximadamente 25 Rc).

2.3.11 Influência das condições ambientais

Não tanto quanto a microestrutura em si, a temperatura também pode exercer algum efeito, dependendo da aplicação, enquanto que o pH tem



maior efeito em todas as condições. Quanto menor o pH do meio, maior é a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

O efeito fragilizador do hidrogênio é reduzido à altas temperaturas, devido à maior mobilidade atômica. Este benefício apresentado à altas temperaturas pode ser usado para relaxar os requisitos para materiais que estarão expostos continuamente à temperaturas mínimas excedendo 65 °C.²⁹

Dados experimentais mostram que a máxima susceptibilidade à fragilização por hidrogênio em soluções contendo H₂S ocorre entre 15 e 30 °C, temperaturas nas quais a cinética das reações superficiais atingem um máximo.³⁰



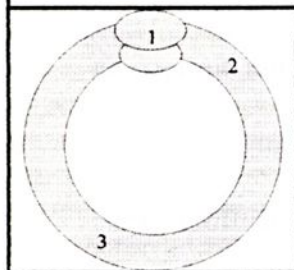
Capítulo 3 - Procedimentos Experimentais

Esta investigação tem o objetivo de avaliar o fenômeno de degradação das propriedades mecânicas pela ação do hidrogênio, em um aço ao carbono microligado de alta resistência tipo API 5L X70.

Para tanto, foram retiradas 22 tiras com dimensões aproximadas de 220 x 50 mm de uma amostra de tubo dimensão $\varnothing 762 \times 11,12$ mm de espessura, para confecção de corpos-de-prova de tração cilíndricos conforme figura 6, nas seguintes posições do tubo.

Tabela 01. Posição de retirada dos corpos-de-prova e condições

Posição	Localização	Corpo-de-prova	Intervalo entre imersão e o teste de tração
1	solda	1 CP padrão	-
		1 CP hidrogenado	imediato
		1 CP hidrogenado	144 horas
2	45° da solda- menor concentração de inclusões (M.Base)	1 CP padrão	-
		1 CP hidrogenado	imediato
		1 CP hidrogenado	144 horas
3	225° da solda- maior concentração de inclusões (M.Base)	1 CP padrão	-
		1 CP hidrogenado	imediato
		1 CP hidrogenado	144 horas



Inicialmente, foram confeccionados os corpos-de-prova seguindo as dimensões e tolerâncias determinadas na figura 6, sendo 2 corpos-de-prova para cada condição.

A hidrogenação foi feita no laboratório sulfídrico da CONFAB Tubos S/A, utilizando solução SOUR conforme a norma NACE-TM-0177,³² com pH inicial de 2.7, sendo os corpos-de-prova submersos durante 96 horas na solução supersaturada com gás sulfídrico (H_2S).

Os testes padrão (sem hidrogenação), tiveram um objetivo comparativo somente.

Os testes de tração lenta foram executados nas amostras após dois diferentes tempos de retirada da solução ácida, sendo uma delas imediatamente após hidrogenação (saída do banho) e a outra após 144 horas.

A variação no tempo de descanso do corpo-de-prova após imersão foi empregada para avaliar a relativa importância das duas formas de estado do hidrogênio presentes no material: o móvel, que pode dissociar-se após algum tempo e principalmente em faixas de temperatura mais altas, e o combinado, que pode estar concentrado nos defeitos cristalinos do material (como já mencionado no capítulo anterior).

As amostras testadas imediatamente após imersão, visaram levar em conta a influência do hidrogênio móvel (que até este estágio não tinha tido tempo de se liberar), além do hidrogênio já combinado.



As amostras testadas após 144 horas visaram levar em conta somente o hidrogênio combinado.

3.1 Material

O material empregado nesta investigação foi um aço API 5L X70 microligado, conformado em tubo no diâmetro 762 x 11,12 mm de espessura (30" x 0,438"). A tabela 2 apresenta propriedades mecânicas como estabelecidas pela norma API - Specification for Line Pipe, ³³ e resultados reais dos testes de tração transversal, executados em tubo.

Os tubos foram soldados com 3 arames internos e 3 arames externos, passe simples, em máquina automática ao arco submerso (processo SAW), utilizando-se chanfro em "V". A combinação fluxo/aramé atendeu a classificação F7A2-EM12K da norma SFA5.17 - ASME, Sec. II, ³⁶ sendo utilizado arame EM12K tanto interna como externamente e fluxo aglomerado FXT-91 no passe interno e BF 6.4 no passe externo.

Tabela 2. Propriedades do material obtidas nos testes de tração transversal.

Propriedade	Valores mínimos especificados por norma	Valores obtidos no metal de base
Limite de Escoamento	483 MPa	496 MPa
Limite de Resistência	566 MPa	634 MPa
Alongamento	21,5%	32,5%
Relação Elástica (LE/LR)	0,93% max.	0,78

A composição química real obtida em análise realizada na solda (interna e externa), região adjacente (metal de base) e chapa, encontra-se na tabela 3.

Tabela 3. Composição química do metal de base e solda

Posição	C	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	Si	Al(s)
Chapa	0,12	1,52	0,023	0,006	0,013	0,151	0,021	0,160	0,032	0,016	0,057	0,330	0,030
Solda externa	0,08	1,34	0,029	0,011	0,050	0,098	0,024	0,091	0,020	0,006	0,030	0,300	0,009
Solda interna	0,08	1,42	0,027	0,010	0,046	0,107	0,026	0,101	0,021	0,010	0,036	0,530	0,010
Metal de base	0,12	1,51	0,025	0,006	0,012	0,149	0,020	0,150	0,031	0,016	0,052	0,330	0,029

Os elevados teores de carbono e fósforo, tendem a propiciar um material com estrutura bandeada e heterogênea, tornando-o susceptível à fragilização pelo hidrogênio. Os teores de enxofre (principalmente) e o manganês, facilitam a formação de inclusões de MnS, não globulizadas, já que também não houve adição de cálcio com este fim, resultando em um material totalmente vulnerável à ação do meio à que estará exposto, especialmente se se tratar de um ambiente contendo H₂S e água.

Além disso, sabe-se o metal de solda em si contém um percentual de oxigênio bem maior que o metal de base (até 10 vezes mais), facilitando a formação de óxidos e outras inclusões em combinação com outros elementos de liga presentes em altos teores, como por exemplo o silício e o níquel.

Isso tudo se deve ao fato de este material ter sido adquirido sem requisitos especiais para resistir a ambiente SOUR, estando portanto susceptível à nucleação e fácil propagação de trincas.

O aspecto macrográfico da solda SAW, de onde foram retirados os corpos-de-prova representativos do metal de solda, encontra-se na figura 5.

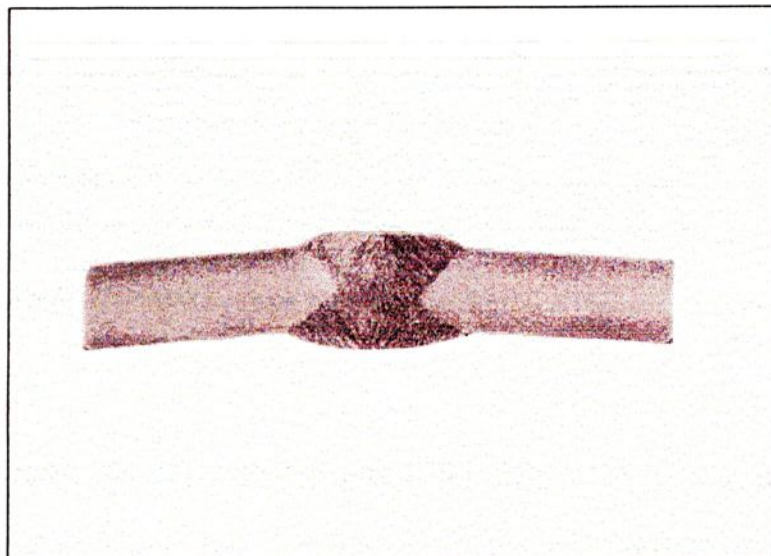


Figura 5. Macrografia da solda - escala 1:1

3.2 Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova de tração cilíndricos, confeccionados a partir de amostras retiradas das três diferentes regiões circunferenciais do tubo, sendo uma delas contendo o metal de solda (100% do material) e as outras, no metal de base, regiões com maior e menor concentração de inclusões, seguiram as dimensões, em milímetros, da figura 6.

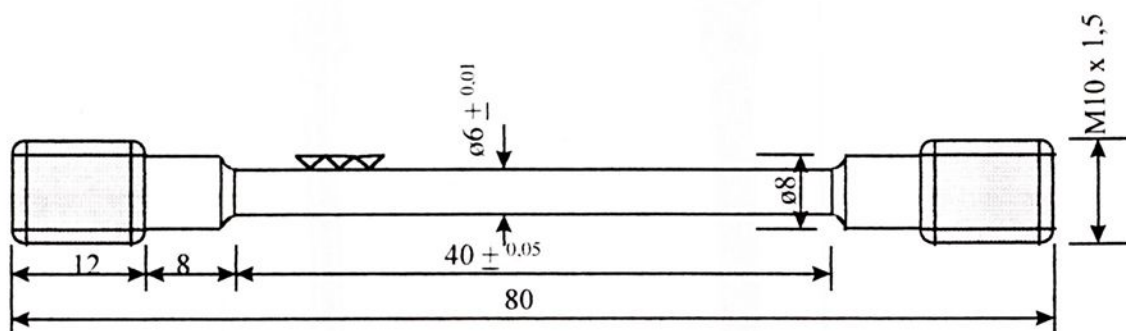


Figura 6. Corpo-de-prova para ensaio de tração lenta (sem escala)

A seção útil do corpo-de-prova foi submetida a um acabamento metalográfico, de acordo com o procedimento descrito a seguir, de maneira a evitar que falhas superficiais atuassem como concentradoras de tensão:

- Aplicadas lixas 180, 220, 320 e 400 nesta sequência;
- Polimento final com pano metalográfico e alumina.

A figura 7 mostra os corpos-de-prova, sendo o da esquerda, o corpo-de-prova como preparado e o da direita, após a imersão de 96 horas no banho ácido.



Figura 7. Corpos-de-prova de tração cilíndrico - esquerda: como preparado - direita: após 96 horas de imersão no banho com H_2S - escala 1:1

3.3 Agente fragilizante - solução “SOUR”

Os corpos-de-prova foram fragilizados em solução ácida, cuja composição, conforme a norma NACE TM-0177-96,³² está descrita a seguir:

Cubas de vidro foram abastecidas com solução ácido-aquosa, com a seguinte composição:

- 50,0 g de cloreto de sódio
- 5,0 g de ácido acético e
- 945,0 g de água destilada

Depois da preparação da solução, a mesma foi desaerada com nitrogênio por um período de 1 hora seguida de lavagem com H_2S visando supersaturação

deste composto. A supersaturação com o gás sulfídrico foi feita através da vazão de aproximadamente 700 ml/min. na solução preparada, por 1 hora.

Depois de supersaturada a solução, a vazão do gás H_2S foi reduzida para aproximadamente 35 ml/(min.), conforme determinado pela norma NACE TM-0284.³⁴ O pH inicial da solução foi de 3.0 e o final menor que 3.8 sendo a temperatura de teste mantida a $24 \pm 3^\circ C$.

Os corpos-de-prova permaneceram nesta solução (supersaturada com H_2S) por um período de 96 horas para permitir o ingresso do hidrogênio atômico na microestrutura, conforme mecanismo já descrito.

A figura 8 mostra as cubas de imersão e os acessórios utilizados na hidrogenação dos corpos-de-prova.

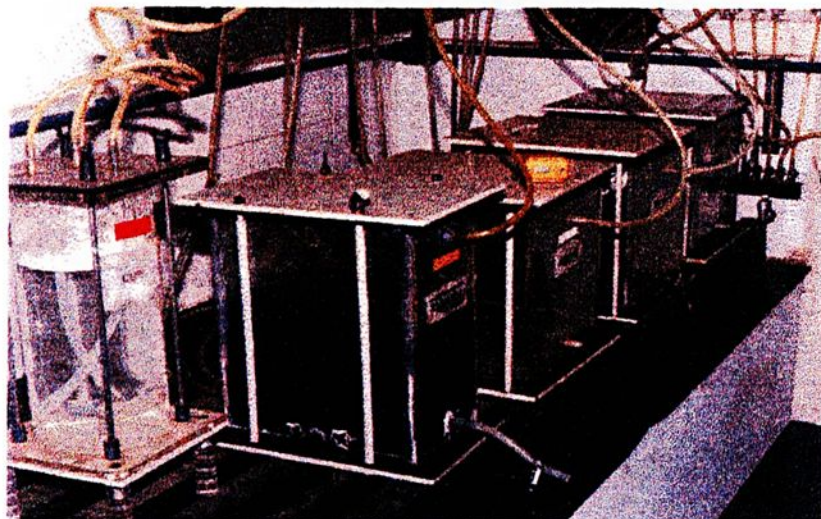


Figura 8. Acessórios utilizados para hidrogenação dos corpos-de-prova.

3.4 Execução dos ensaios de tração lenta

Os ensaios foram executados em máquina de tração com capacidade de 10 toneladas, velocidade constante de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$ em equipamento marca EMIC, no Campus de Guaratinguetá da UNESP.

O limite de escoamento foi determinado com 0,2% de deformação permanente e o alongamento numa base de medida igual a 5X (cinco vezes) o diâmetro nominal da amostra.

A figura 9 mostra o equipamento de ensaio de tração, utilizado nos experimentos.



Figura 9. Máquina de tração - EMIC - utilizada nos ensaios de tração lenta.

Foram executados dois ensaios de tração em cada uma das posições e condições, sendo reportados os valores médios dos dois testes.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das superfícies de fratura foi executada em microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS (Alemanha), no Centro Tecnológico da Aeronáutica. Esta análise visa comparar as fraturas resultantes em ambas as condições (com e sem hidrogênio na microestrutura).

Procurou-se caracterizar as superfícies de fratura nas condições abaixo:

- Sem hidrogênio na microestrutura - corpo-de-prova padrão - nas 3 regiões estudadas, ou seja, solda, 45° da solda e 225° da solda, regiões com menor e maior concentração de inclusões respectivamente;
- Corpos-de-prova fragilizados - após o banho ácido - nas 3 regiões estudadas, ou seja, solda, 45° da solda (menor concentração de inclusões) e a 225° da solda (maior concentração de inclusões).

As fractografias foram feitas inicialmente com pequeno aumento, em torno de 20X, para se analisar o aspecto geral da fratura, e outras duas no mesmo corpo-de-prova, em regiões próximas ao centro, onde notoriamente as inclusões se concentraram, e em regiões distantes deste ponto, por exemplo nas bordas do corpo-de-prova. Nos corpos-de-prova que continham trincas, procurou-se avaliar as regiões adjacentes a estas, para caracterização do modo de fratura.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

Os resultados obtidos em todos os testes executados nesta investigação, encontram-se compilados a seguir.

4.1 Ensaio de tração lenta:

Na tabela 4, encontram-se os resultados dos testes de tração longitudinal, executados nos corpos-de-prova cilíndricos, tanto para os testes padrão, quanto para os corpos-de-prova hidrogenados:

Tabela 4. Resultados obtidos nos ensaios de tração lenta.

Condição do CP	Posição do CP	LE [MPa]	LR [MPa]	Alongamento [%]
Não hidrogenado PADRÃO	solda	569	631	25
	45°	488	588	24
	225°	534	620	22
Imediatamente após imersão	solda	527	584	18
	45°	486	583	15
	225°	469	566	10
144 horas após imersão	solda	494	572	25
	45°	475	583	25
	225°	500	598	17

Através destes resultados, nota-se que o aço sofre nitidamente uma degradação das propriedades mecânicas, em todas as condições de retirada dos corpos-de-prova.

No metal de base, a região que representa a melhor limpidez do aço (posição 45°), se mostra pouco vulnerável a variações no limite de escoamento e resistência. Apesar disso, a queda no alongamento do material no teste executado imediatamente após a retirada da solução, mostra que o hidrogênio móvel seria responsável pela queda de ductilidade, o que pode ser comprovado pela recuperação do valor de alongamento quando o teste é executado 144 horas depois da imersão, quando provavelmente a maior parte do hidrogênio móvel tinha sido liberado.

Os testes executados nos corpos-de-prova retirados das regiões com maior nível de segregação (posição 225°), confirmam que a associação do hidrogênio combinado com o hidrogênio móvel causa a queda no limite de escoamento e resistência, devido ao trincamento excessivo provocado pelo hidrogênio combinado nos defeitos da microestrutura, assim como queda no alongamento devido ao hidrogênio móvel.

Nas três variáveis analisadas (escoamento, resistência e alongamento), há uma recuperação nos testes executados 144 horas depois da imersão, provavelmente devido à liberação do hidrogênio móvel.

Isso mostra o efeito ativo do hidrogênio combinado na microestrutura, já que, mesmo com a eliminação do hidrogênio móvel, as propriedades continuam mais baixas que as obtidas nos ensaios padronizados.



A solda mostra um comportamento completamente diferente daquele até agora discutido, provavelmente pelo fato de apresentar uma microestrutura metalográfica distinta, sendo constituída predominantemente de ferrita acicular com segunda fase de ferrita pró-eutetóide, e no metal de base a estrutura apresenta-se como ferrita-perlita bandeada.

Além disso, as inclusões presentes na solda, que podem inclusive ser observadas no interior de alguns "dimples", na fractografia da figura 15(a), são globulizadas, de menor dimensão, e maior proporção que no metal de base. Neste último, as inclusões (predominantemente de sulfeto), apresentam-se alongadas e concentradas no meio da espessura da chapa.

Isso faz com que haja uma queda acentuada do limite de escoamento e resistência na região da solda, nos testes executados imediatamente após imersão, sem recuperação após 144 horas, provavelmente devido à morfologia destas, que favorece o alojamento do hidrogênio, sem o caminho preferencial para propagação da trinca (efeito entalhe), como as inclusões alongadas e a estrutura bandeada, mantendo o hidrogênio na forma de gás de alta pressão, diminuindo a presença de hidrogênio móvel.

4.2 Microestrutura:

a) Metal de base:

O metal de base, nas duas posições de retirada de corpos-de-prova, apresentaram estrutura ferrítica-perlítica, com tamanho de grão 14 conforme classificação da norma ASTM E112.³⁵

As figuras 10 e 11, a seguir, mostram a estrutura bandeada do metal de base, evidenciando uma matriz ferrítica com grãos de segunda fase de perlita, com coloração mais escura. Nas duas regiões, a estrutura apresenta praticamente a mesma configuração.

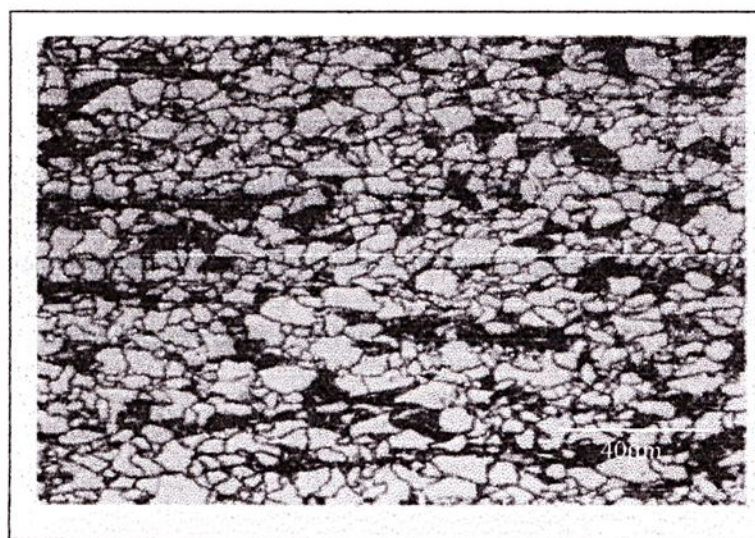


Figura 10. Microscopia ótica do metal de base 45° da solda - ataque nital 3%.

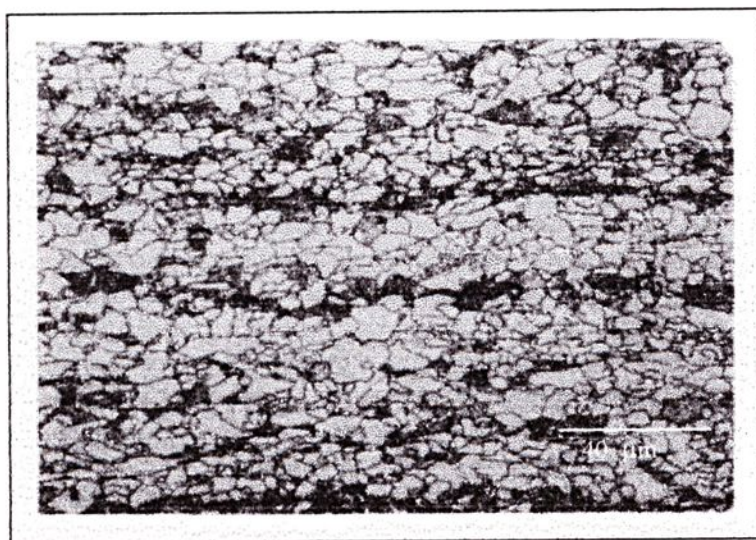


Figura 11. Microscopia ótica do metal de base - 225^o da solda - ataque nital 3%.

b) Solda:

A figura 12, mostra a microestrutura do metal de solda, constituída basicamente de uma matriz de ferrita acicular, com presença de uma segunda fase de ferrita pró eutetóide.

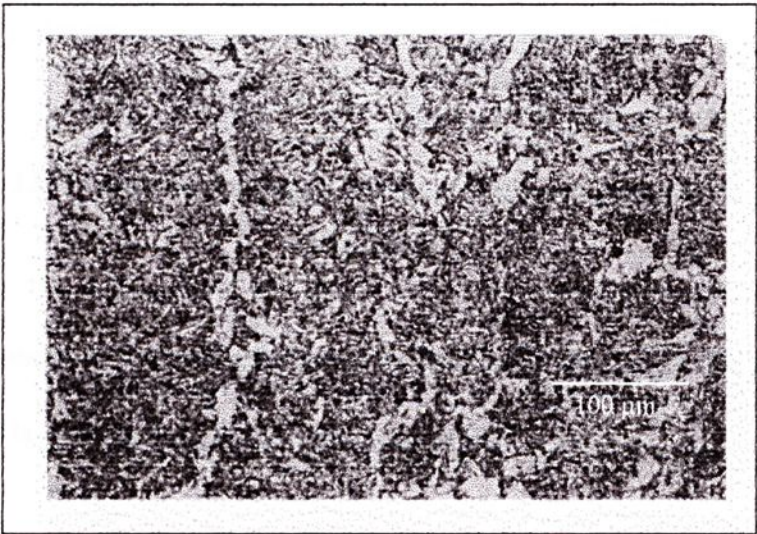


Figura 12. Microscopia ótica do metal de solda - ataque nital 3%.

4.3 Ensaio de Dureza:

Executou-se o ensaio de dureza - Vickers com carga de 10 Kg - com o intuito de avaliar sua influência nos resultados práticos obtidos. Sabe-se que, quanto maior a dureza, menor a absorção das deformações plásticas que ocorrem ao redor da ponta da trinca, e conseqüentemente menor resistência à propagação de trincas ocorrerá.

Na tabela 5, estão apresentados os resultados de dureza Vickers no metal de base e na figura 13 estão indicadas as posições de medição da dureza.

Tabela 5. Resultados de dureza Vickers - carga de 10 kg - metal de base.

Posições →	01	02	03	04	05	06	07	08	09
45° da solda	215	215	213	206	205	210	215	219	219
225° da solda	207	215	209	210	206	205	216	215	213

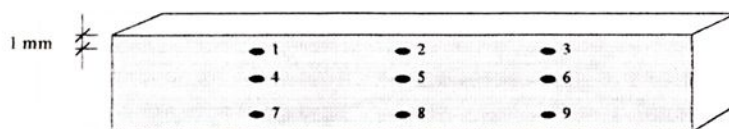


Figura 13. Pontos de marcação de dureza Vickers - carga de 10 kg - Metal base.

Na tabela 6, estão apresentados os resultados de dureza Vickers no metal de solda obtidos nos pontos indicados na figura 14.

Tabela 6. Resultados de dureza Vickers - carga de 10 kg - metal de solda.

Posição	A	B	C
1	213	202	213
2	213	205	215
3	212	206	218
4	198	201	212
5	207	203	218
6	219	205	233
7	205	203	222
8	205	203	212
9	205	207	225
10	218	210	233
11	207	207	213
12	201	201	213
13	212	209	219
14	213	209	222
15	213	209	221

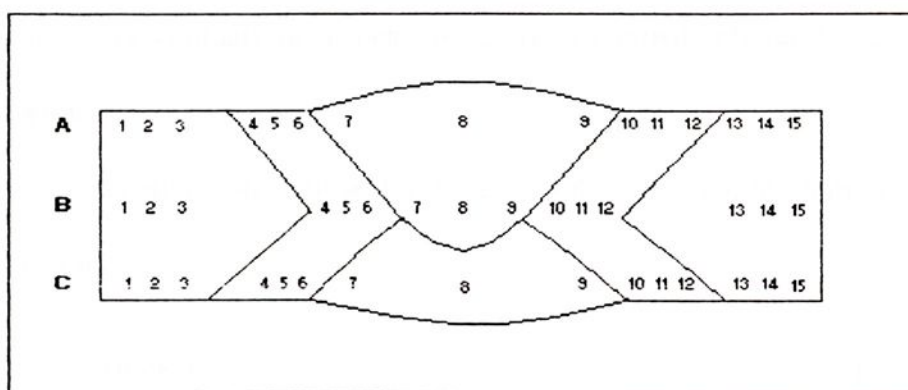


Figura 14. Pontos de marcação de dureza Vickers - carga de 10 Kg
- Metal de solda.

Através dos resultados apresentados, nota-se que os valores de dureza estão bem abaixo daqueles considerados limites, a partir dos quais a susceptibilidade ao trincamento é grande (normalmente este valor fica em torno de 250 HV 10), observando-se um ligeiro aumento nos valores, na região representativa da solda interna, condição típica do processo de soldagem por arco submerso utilizando-se 3 arames, o que também não parece influenciar nos resultados encontrados nesta investigação.

4.4 Teste de HIC - Hydrogen Induced Cracking:

O teste de HIC foi executado estritamente conforme a norma NACE-TM-0284, com solução B (pH 4.8). O objetivo de se executar este teste de corrosão, foi o de correlacionar as tendências observadas no ensaio de

tração, com os percentuais de trinca dos corpos-de-prova submetidos ao ambiente ácido.

Os percentuais de trinca foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

$$CSR = \frac{\sum (c.t)}{L.e} .100[\%] \quad (13)$$

$$CLR = \frac{\sum c}{L} .100[\%] \quad (14)$$

$$CTR = \frac{\sum t}{e} .100[\%] \quad (15)$$

onde;

c = comprimento da trinca

t = espessura da trinca

L = largura do corpo-de-prova (20 mm)

e = espessura do corpo-de-prova (9 mm)

Os corpos-de-prova, retangulares, com dimensões de 9 x 20 x 100 mm, foram preparados de acordo com a norma NACE TM-0284 e então submersos na solução ácida contida nas cubas de vidro, conforme figura 8.

Após 96 horas, os corpos-de-prova são submetidos a um ensaio por ultra som para determinação de trincas e depois cortados transversalmente, e

a secção transversal analisada em microscópio ótico para análise da dimensão das trincas. Os resultados encontrados foram os seguintes:

a) Corpos-de-prova representativos do metal de solda:

Não foram detectadas trincas na secção transversal dos corpos-de-prova, no ensaio de ultra som, nem tampouco na análise micrográfica após corte na secção transversal.

Isso confirma a tendência apresentada na análise de fratura dos corpos-de-prova tracionados conforme figura 20 e 23, nas quais não há trincas na superfície fraturada, mesmo depois da hidrogenação dos mesmos em solução NACE, exceto o centro do CP da figura 20, que apresentou uma trinca de 240 μm . Vale mencionar que a solução utilizada para fragilização dos corpos-de-prova de tração utilizava um pH inferior (2.7), simulando portanto, uma condição mais severa.

b) Corpos-de-prova representativos do metal de base a 45° da solda:

$$\text{CLR} = 45 \%$$

$$\text{CTR} = 7 \%$$

$$\text{CSR} = 1,7 \%$$

Os valores acima representam a média das leituras das três faces de secção transversal das amostras.



c) Corpos-de-prova representativos do metal de base a 225° da solda:

CLR = 82 %

CTR = 32 %

CSR = 7 %

Os valores acima representam a média das leituras das três faces de seção transversal das amostras.

Estes resultados demonstram que as regiões do metal de base com elevado índice de inclusões, representam a zona de maior susceptibilidade para ocorrência de trincamento devido ao hidrogênio alojado, principalmente devido ao efeito entalhe, ocasionado pelas inclusões alongadas de sulfeto.

O metal de solda, com as inclusões globulares, não apresentam trincas induzidas pelo hidrogênio, o que mostra a associação das trincas com o tamanho e morfologia das inclusões.

As regiões de maior concentração de inclusões foi a que apresentou maior percentual de trincas, evidenciando, como é de se esperar, que esta condição mais vulnerável ao processo de trincamento.



4.5 Análise das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de tração:

As fraturas dos corpos-de-prova foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura em todas as condições de ensaio e posições dos corpos-de-prova, e encontram-se detalhadas a seguir:

4.5.1) Corpos-de-prova padronizados (sem hidrogenação):



Figura 15. Amostra padrão - não submetida ao banho ácido - metal de base com maior concentração de inclusões - 225° da solda - aspecto geral da fratura

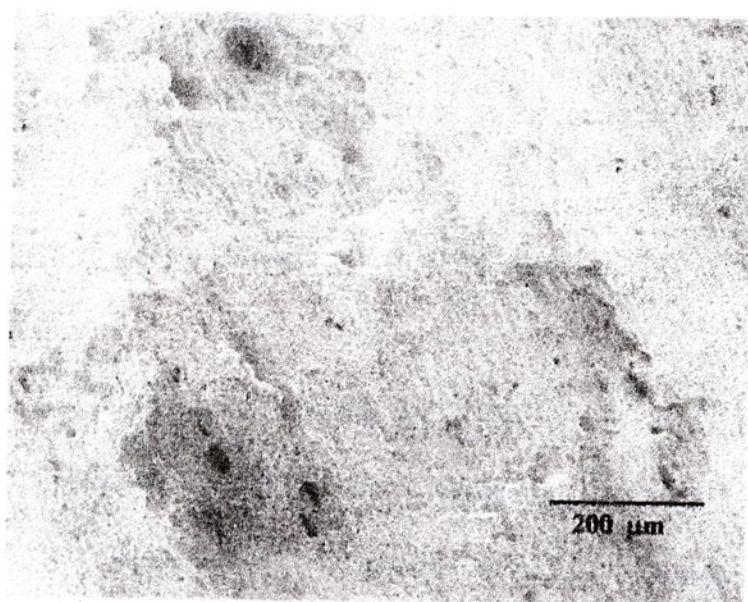


Figura 15(a). Região central da amostra onde há predominância de vazios.

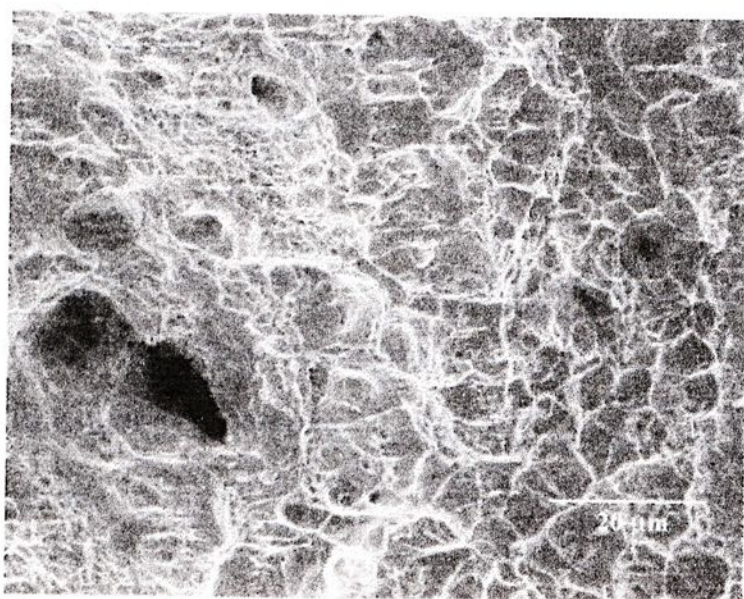


Figura 15(b). Superfície de fratura caracterizada por "dimples" associada à coalescência de vazios - sítios preferenciais para alojamento do hidrogênio.

No metal de base, fica evidente a presença de importantes concentradores de tensão, neste caso as inclusões alongadas de sulfeto, servindo como nucleadoras de vazios, evidentes, nas fotos, mesmo com baixo aumento. Estas inclusões favorecem o acúmulo de hidrogênio.

Nota-se uma concentração de vazios na metade da espessura, provavelmente devido ao processo de laminação do material, causando bandejamento, auxiliado pelos elevados teores de carbono e fósforo (0,12 e 0,023 respectivamente). As últimas tendências internacionais recomendam teores de C e P não superiores a 0,06% e 0,015%, respectivamente, para este tipo de material, para que a tendência ao bandejamento seja minimizada.^{24, 36}

Na figura 15(b), o vazio presente na parte inferior esquerda da fractografia dá uma idéia da dimensão que pode chegar a atingir o vazio, ocasionado pelas inclusões. Neste caso, o maior eixo do vazio chegou a 30 μm .



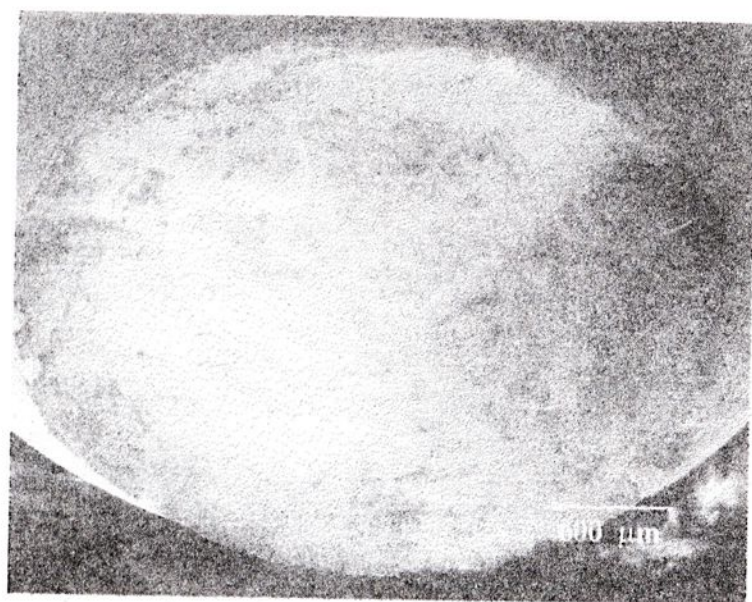


Figura 16. Amostra padrão - metal de solda - aspecto geral da fratura.

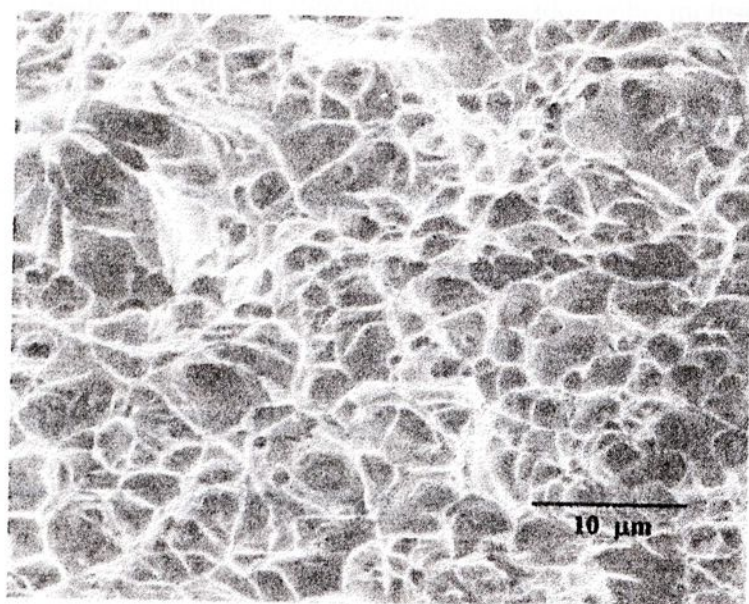


Figura 16(a). Região central da amostra caracterizando fratura dúctil com inclusões globulares visíveis no interior de alguns "dimples".

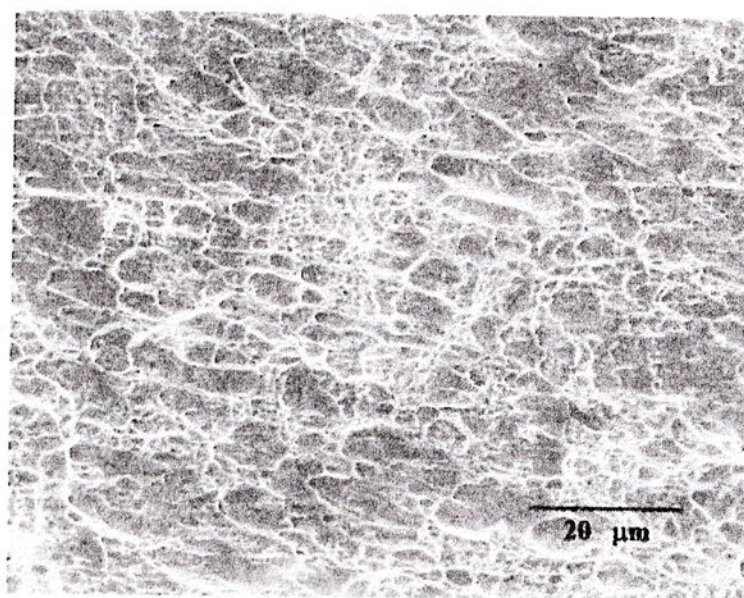


Figura 16(b). Borda do corpo-de-prova com fratura em ângulo, evidenciando ductilidade - notam-se alguns vazios provocados pelas inclusões.

Na figura 16, o aspecto geral da fratura do corpo-de-prova representativo do metal de solda mostra que não há, com o pequeno aumento empregado, evidências de nucleação de vazios na metade da espessura. A estrição limitada do corpo-de-prova, entretanto, mostra que a limpidez do material não foi suficiente para evitar a nucleação de microvazios, ocasionando fratura com baixa deformação.

Aparentemente, esta constatação é confirmada através da análise da fractografia seguinte - figura 16(a) - que identifica claramente as

inclusões globulares, normalmente óxidos, alojadas no interior de vários "dimples".

A figura 16(b), tomada da borda do mesmo corpo de prova, mostra evidentes vazios, em ângulo, devido à posição da fractografia, com dimensões bem inferiores aos demonstrados na figura 15(b), representativa do metal de base, com o mesmo aumento empregado.



Figura 17. Amostra padrão - não submetida ao banho ácido - metal de base com menor concentração de inclusões - 45° da solda - aspecto geral da fractura.

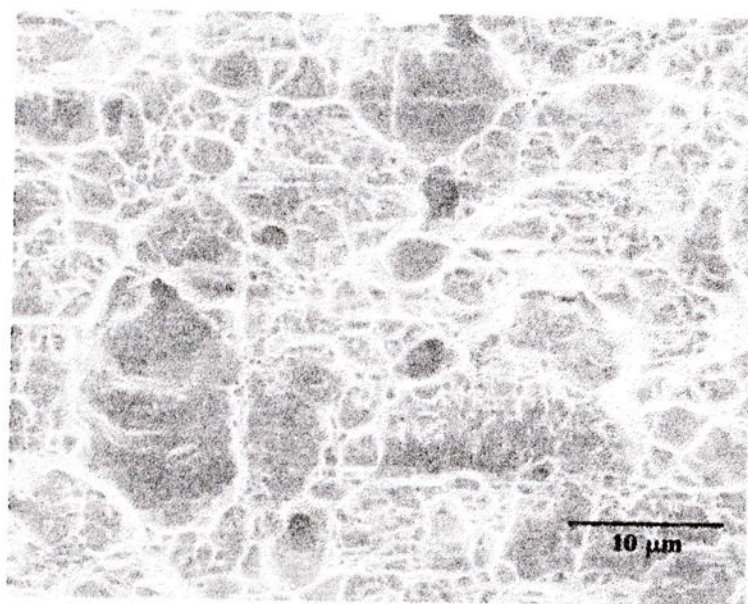


Figura 17(a). Superfície de fratura caracterizada por "dimples" profundos associada à coalescência de vazios.

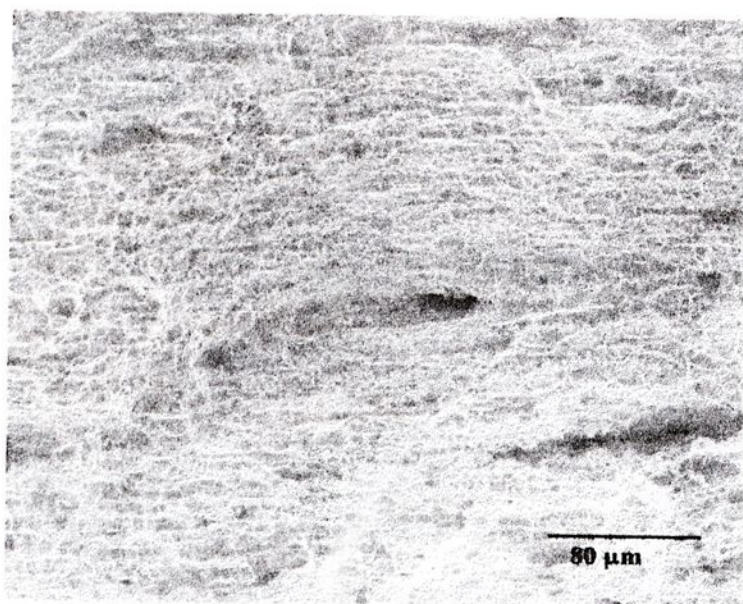


Figura 17(b). Região central da amostra, onde há predominância de vazios associados às inclusões.

Nesta amostra, relativa ao metal de base, tomada na região de menor concentração de inclusões, fica evidente que as trincas visíveis com baixo aumento (figura 17), estão presentes em menor proporção que aquelas da figura 15.

Também pode ser comprovado, através da figura 17(a), quando se aplica aumento de 2000 X, que os vazios ocasionados pelas inclusões têm dimensões bem inferiores àqueles verificados nos corpos-de-prova retirados à 225° da solda, conforme figura 15(b).

4.5.2) Corpos-de-prova testados por tração imediatamente após imersão na solução ácida:

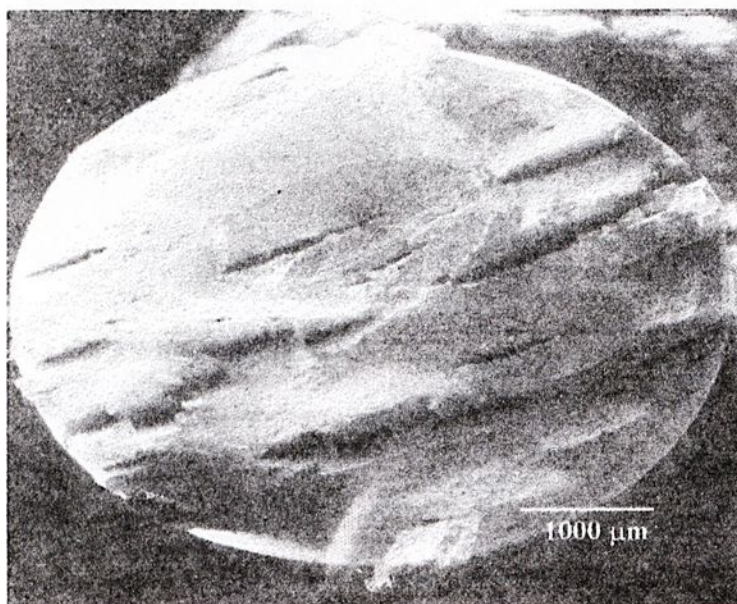


Figura 18. Amostra fragilizada - retirada a 45° da solda, teste realizado imediatamente após imersão - aspecto geral da fratura.

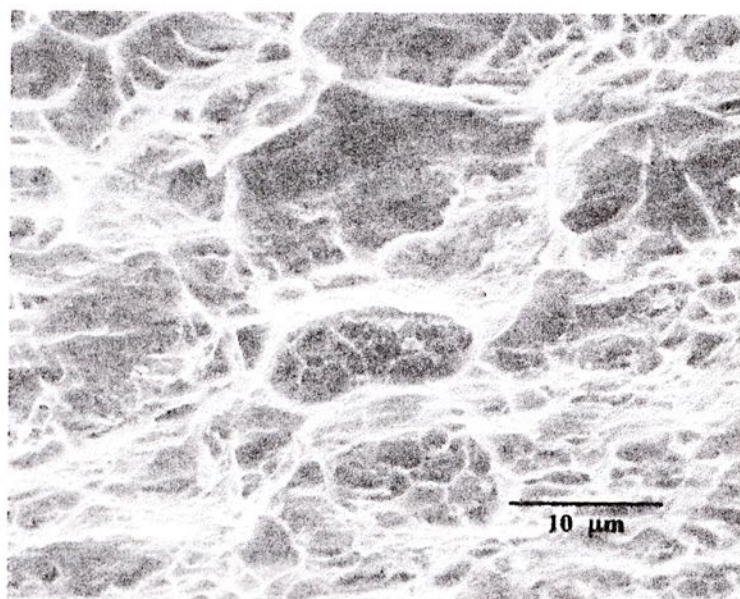


Figura 18(a). Região da borda do corpo-de-prova - apresenta "dimples" rasos, denotando menor deformação plástica dos grãos.

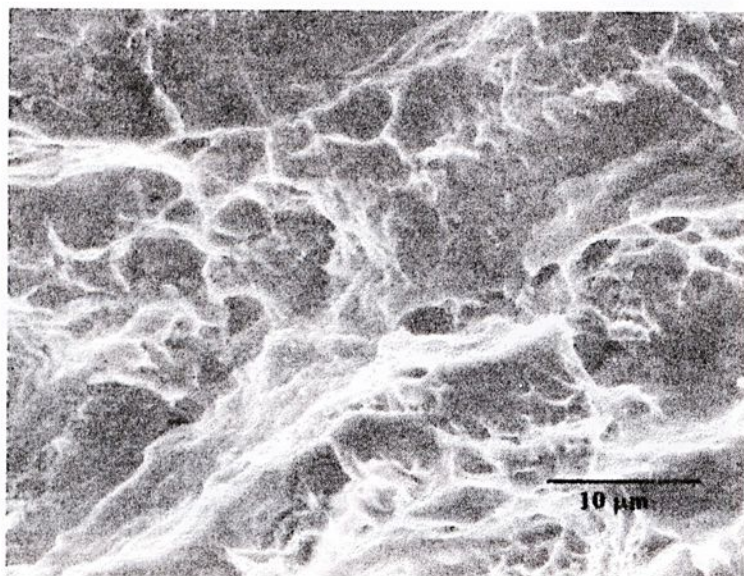


Figura 18(b). Região intermediária entre 2 trincas - Restrição na ductilidade sugerida pela menor concentração de "dimples".
Ocorrência de estiramento e quasi-clivagem.

No metal de base, de maneira bastante evidente, as trincas são nucleadas nos vazios, concentrando-se na metade da espessura da chapa, resultando em uma configuração em forma de degrau, típica do fenômeno HIC.

A fratura teve aspecto macroscópico tipicamente frágil. Com grandes aumentos, entretanto, foram notados traços de quasi-clivagem na região mais crítica, próxima às trincas (figura 18(b)), com restrição na ductilidade na zona mais próxima às bordas do corpo-de-prova, demonstrado na figura 18(a).

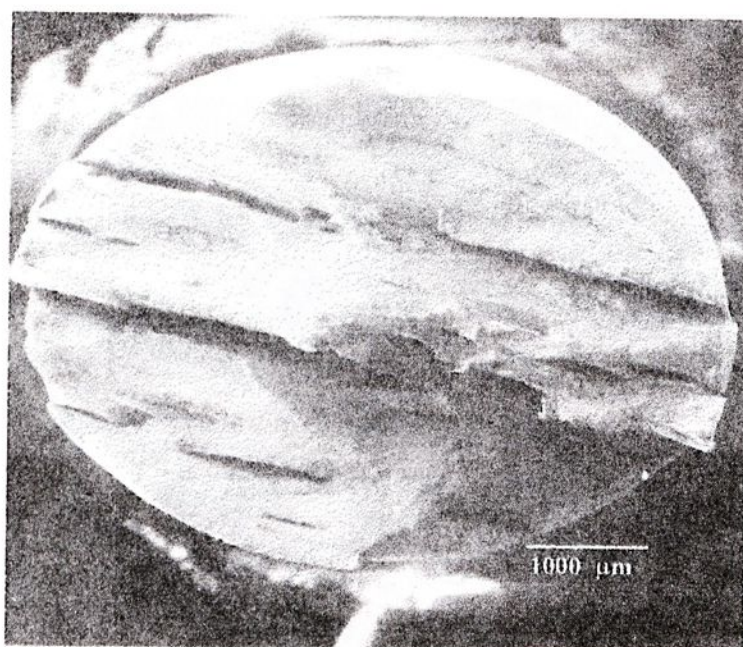


Figura 19. Amostra fragilizada - retirada na região de maior concentração de inclusões - a 225° da solda - imediatamente após imersão no banho de sulfídrico - aspecto geral da fratura.

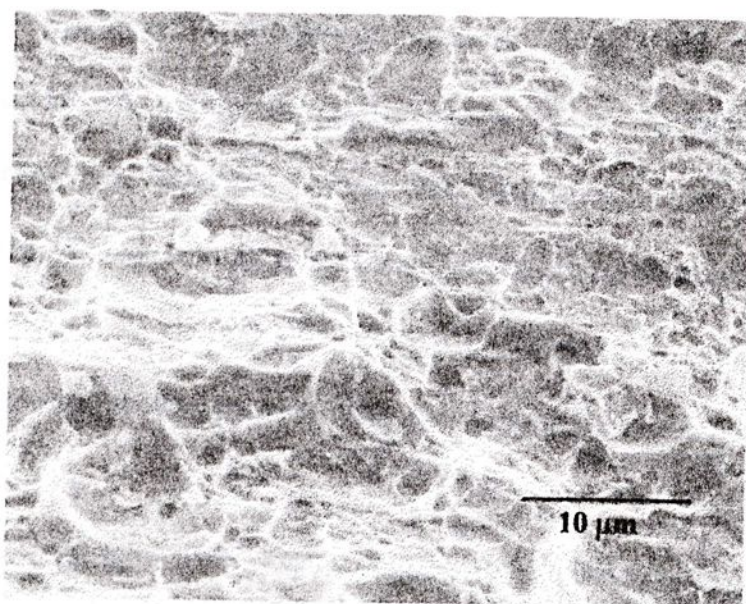


Figura 19(a). Parte superior da amostra longe das trincas. Modo de fratura misto com clara restrição na ductilidade com "dimples" rasos.

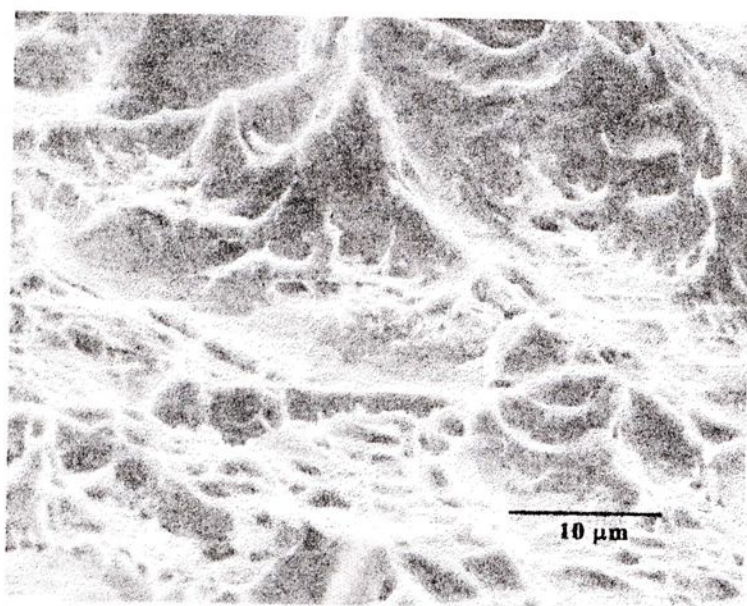


Figura 19(b). Intervalo entre duas trincas - predomina o modo de fratura misto com presença de quasi clivagem, e "dimples" rasos dispersos.

A figura 19, quando comparada com a figura 18, evidencia maior drasticidade das trincas nas amostras retiradas a 225° da solda, as de maior concentração de inclusões, confirmando a tese de que, quanto maior for a proporção de inclusões alongadas, mais intenso será o trincamento nucleado nestes locais. O aspecto alongado das inclusões nestas regiões mostra o papel dominante destas no processo de degradação da estrutura pela ação do hidrogênio.

Na figura 18(b), assim como na 19(b), evidencia-se a restrição na ductilidade do material através da presença de traços de quasi-clivagem, com fratura transgranular. Este modo de fratura se mostrou constante nas condições apresentadas nas figuras 18 e 19, quando tomadas na metade da espessura do material.



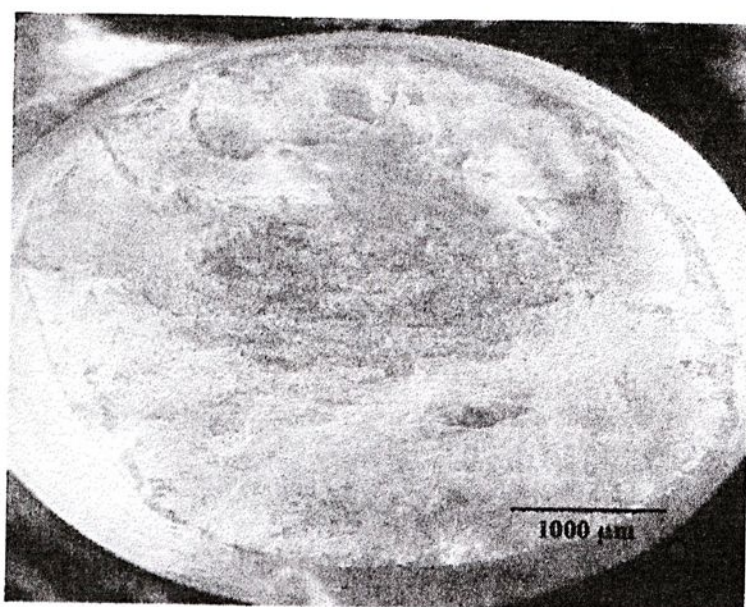


Figura 20. Amostra fragilizada - região da solda imediatamente após imersão - aspecto geral da fratura.

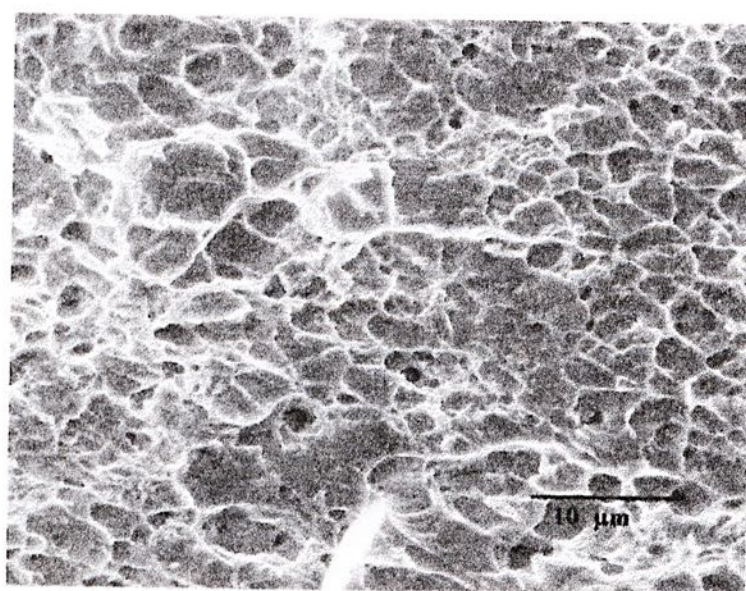


Figura 20(a). Região da borda do corpo-de-prova -, mostrando um modo de fratura dúctil, com alguma restrição na ductilidade mostrada pela pouca profundidade e aspecto plano dos "dimples".

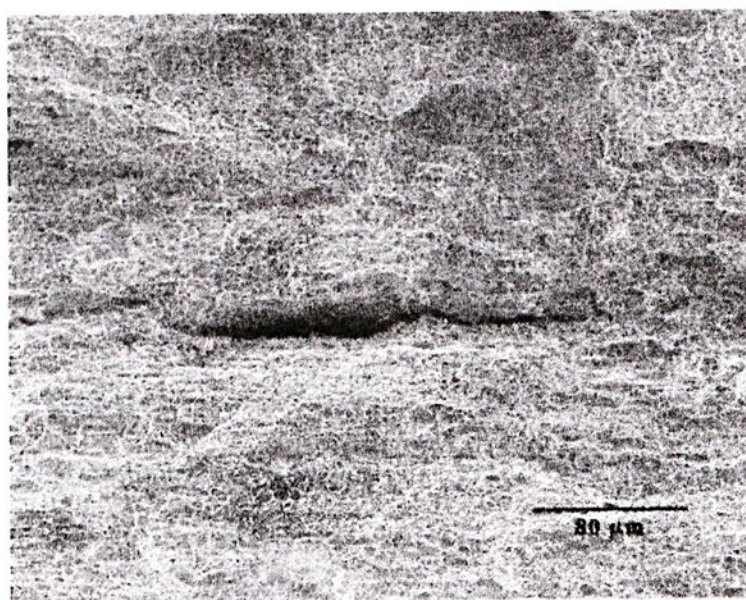


Figura 20(b). Região central da amostra contendo uma trinca com dimensão aproximada de 240 μm.

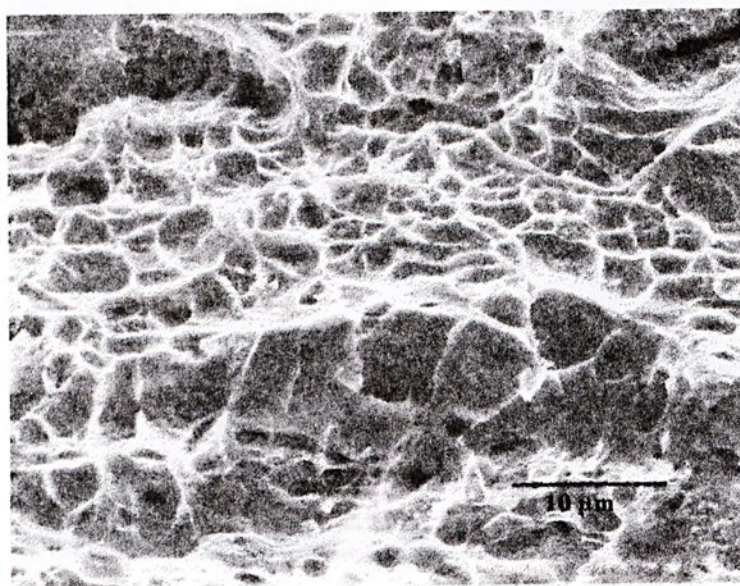


Figura 20(c). Região da ponta da trinca. Apesar do aspecto dúctil da fratura, estão presentes zonas de quasi-clivagem na parte inferior da fractografia.

As amostras representativas do metal de solda não apresentaram, macroscopicamente, aspecto frágil, mas na figura 20(b) se nota uma trinca com dimensão aproximada de 240 μm no centro da amostra, evidenciando a fragilização.

Reforçando este conceito, a fractografia seguinte (figura 20(c)) apresentando traços de quasi-clivagem bem característicos.

4.5.3) Corpos-de-prova testados por tração após 144 horas da saída da solução ácida:



Figura 21. Amostra retirada a 45° da solda, testada 144h após a imersão no banho ácido, aspecto geral da fratura.

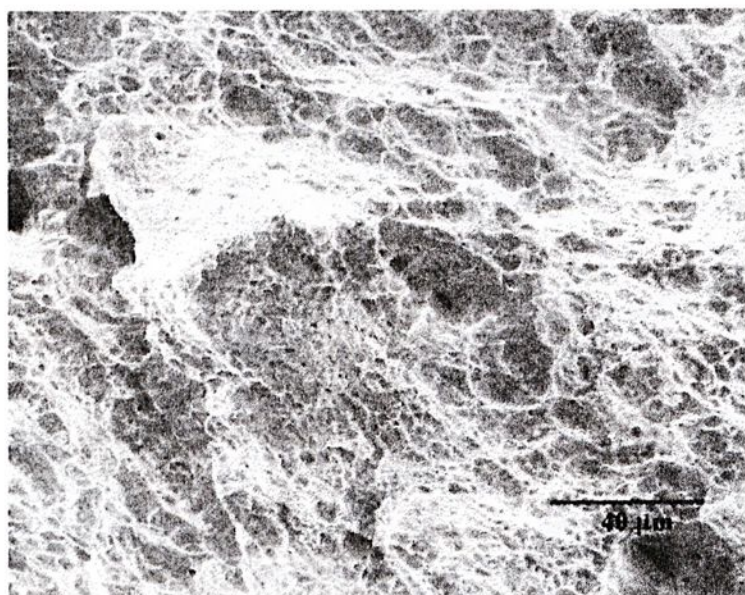


Figura 21(a). Região da borda superior do corpo-de-prova, longe das trincas, mostrando uma fratura eminentemente dúctil e vazios.

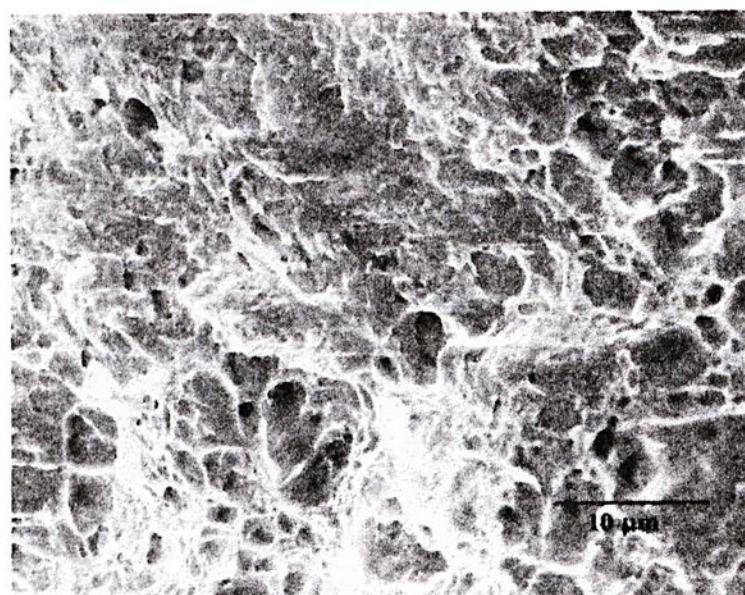


Figura 21(b). Região representativa da parte inferior da amostra, anexa à uma trinca, mostrando um modo de fratura dúctil com "dimples" profundos e estiramento no canto inferior direito da foto.

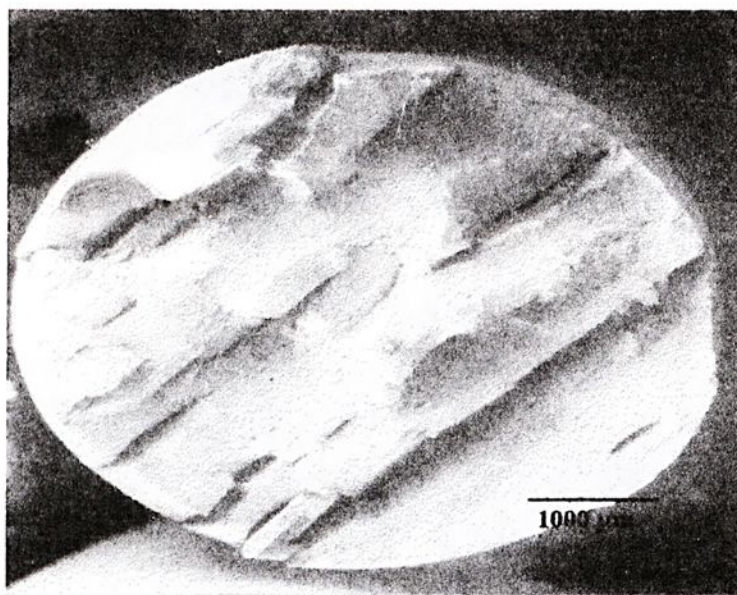


Figura 22. Amostra retirada a 225° da solda, testada 144 horas após imersão no banho químico. Aspecto geral da fratura.

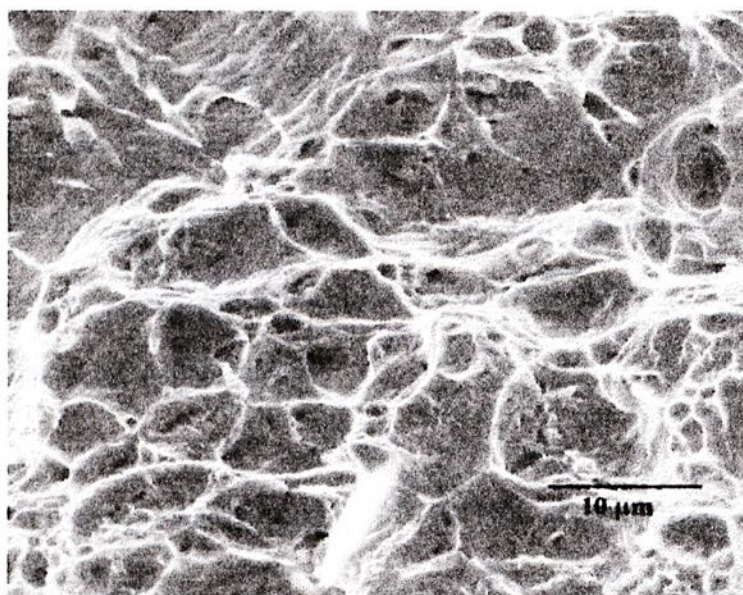


Figura 22(a). Região dúctil na corda inferior do corpo-de-prova, com "dimples" profundos e estiramento na parte superior esquerda da foto.

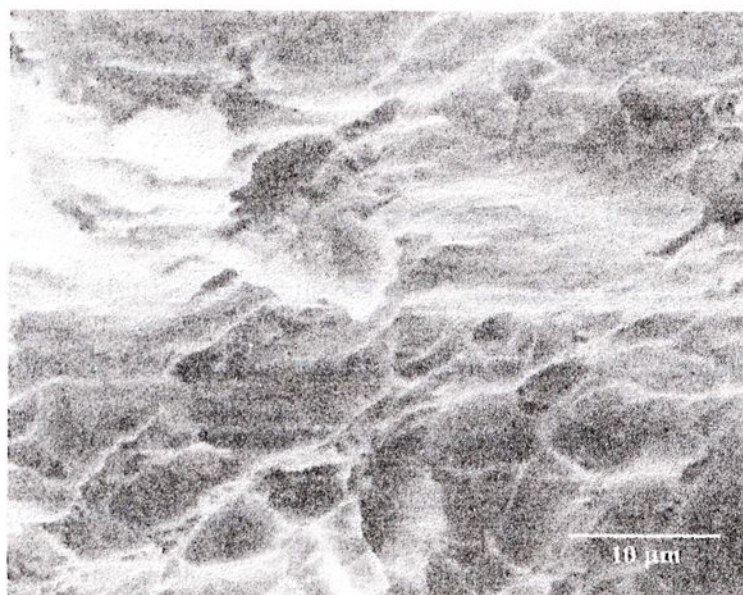


Figura 22(b). Região anexa à uma trinca, caracterizando um modo de fratura misto, com quasi-clivagem e traços de clivagem.

Através da análise das figuras 21 e 22, pode-se concluir que o modo geral de fratura com baixo aumento, nos corpos-de-prova representativos do metal de base, permaneceu praticamente inalterado, quando comparados às fractografias dos testes realizados imediatamente após imersão.

A grande constatação desta etapa do trabalho, está no fato do material apresentar modo eminentemente dúctil da fratura, nos corpos-de-prova retirados de regiões com menor concentração de

inclusões, o que pode ser constatado com maiores aumentos nas figuras 21(a) e 21(b), mesmo nas regiões próximas à trincas.

Já nos corpos-de-prova representativos do material "sujo", ou seja, com alto teor de inclusões (225° da solda), a fratura apresenta vestígios de clivagem na região anexa à trinca. Isso demonstra que quanto mais "sujo" estiver o material, maior serão as consequências do trincamento no componente.

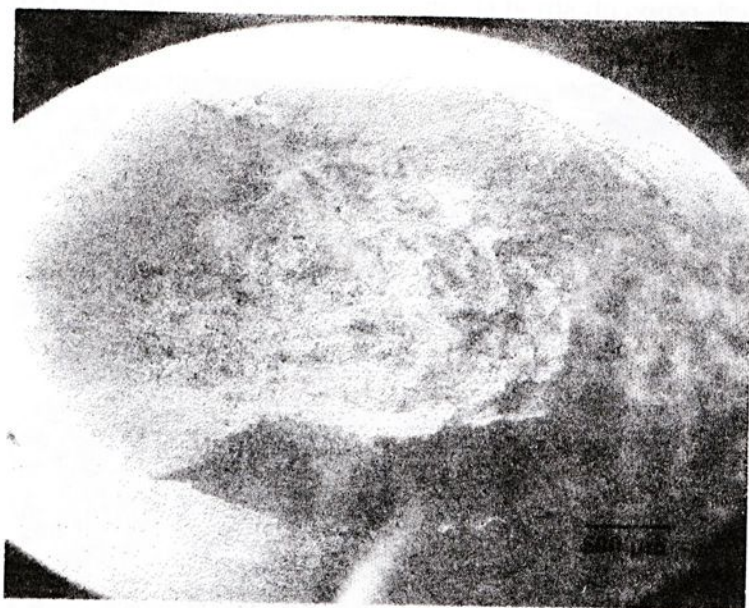


Figura 23. Amostra retirada no metal de solda, testada 144 horas após a imersão em banho químico. Aspecto geral da fratura, tipicamente dúctil.

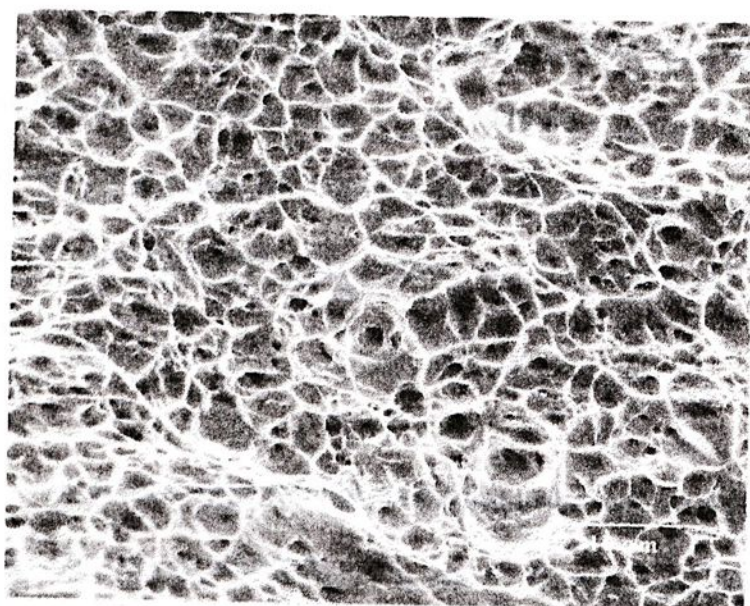


Figura 23(a). Região eminentemente dúctil da borda do corpo-de-prova.

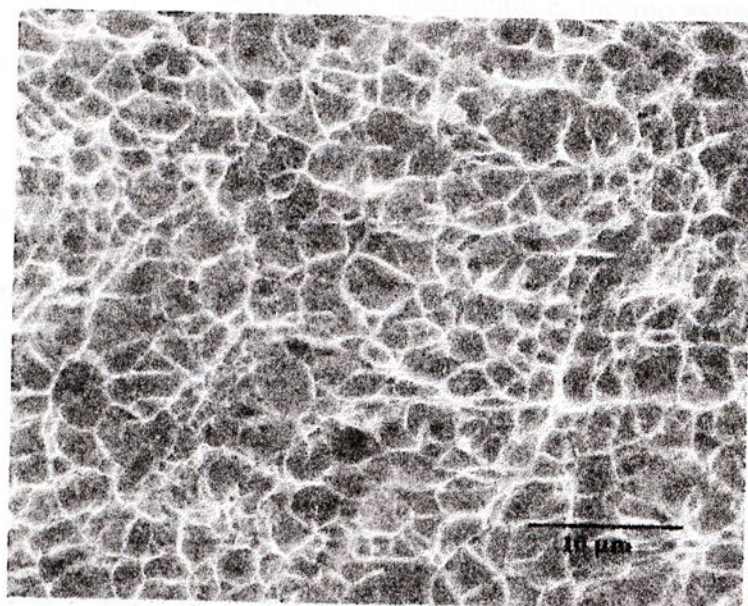


Figura 23(b). Região central do corpo-de-prova com fratura dúctil. Mostra a recuperação da ductilidade, quando o hidrogênio livre é liberado.

Na região da solda, o aspecto geral da fratura (figura 23), e as fractografias realizadas com maior aumento (figuras 23a e 23b), mostram um modo eminentemente dúctil de fratura, mesmo nas regiões aparentemente mais críticas, como o centro do corpo-de-prova.

A presença dos sulfetos alongados evidentes nas fractografias representativas do metal de base, por si só, não é suficiente para explicar o fenômeno de degradação das propriedades, já que na solda este tipo de segregação é inexistente e, mesmo assim, há uma queda acentuada nos valores de limite de escoamento e resistência. Isso pode estar associado aos sítios de hidrogênio em alta pressão presentes na microestrutura, alojados nas inclusões globulares, estas menos propensas ao trincamento, entretanto, levando à fratura abaixo dos limites encontrados nos ensaios padrão.

Em desconcontro com a constatação de Davies R.G., ⁶ não somente o limite de resistência é afetado pelo banho químico, como também o limite escoamento, praticamente em igual proporção, pelo menos nas condições de teste executadas neste trabalho. Isso

sugere que, componentes que estarão, por um período de tempo, em contato com ambientes da que contenham H_2S e água, devem ser dimensionados de tal forma que, além dos coeficientes de segurança normalmente aplicáveis, se leve em conta uma eventual queda nos valores de escoamento e resistência, para que a estrutura possa absorver tal degradação dentro de um limite de confiança.

As tendências gerais observadas no trabalho de Chatorraj et al,² bem como no de Perez et al,¹⁷ estão confirmadas neste trabalho, embora não se tenha notado clivagem nas fractografias tomadas de corpos-de-prova ensaiados imediatamente após imersão, como mencionado por Chatorraj.



Capítulo 5 - Conclusões

A fragilização pelo hidrogênio é, de fato, um problema que tem intrigado um seletivo número de engenheiros e pesquisadores do mundo inteiro e tem demandado um importante número de horas de investigação quanto aos problemas relacionados à mesma. A degradação das propriedades mecânicas, função desta fragilização, é um tema que está começando a tomar importância nas pesquisas, e este trabalho vai ao encontro a esta tendência.

A principais conclusões tiradas neste trabalho foram as seguintes:

1. Através dos resultados obtidos nos testes, observou-se uma queda de até 13% no limite de escoamento e até 10% na resistência do material, função principalmente do alojamento do hidrogênio na microestrutura, independentemente da presença de trincas induzidas pelo hidrogênio. Através do comportamento observado no alongamento, foi verificada uma queda na ductilidade de até 50%, principalmente nos testes realizados imediatamente após imersão no banho químico e nas regiões mais "suja" do material.

2. Conforme mencionado no capítulo 1, a degradação pode ocorrer mesmo sem a presença de trincas, o que pôde ser comprovado através da queda nos limites de escoamento e resistência sem a presença de trincas na microestrutura, condição esta observada em algumas amostras representativas do metal de solda, mostrando que o “valor crítico” de pressão interna não tinha sido atingido.
3. No metal de base, regiões com menor proporção de segregações se mostram pouco vulneráveis a variações nos limites de escoamento e resistência. Apesar disso, a queda no alongamento do material no teste executado imediatamente após retirada da solução, comprovado pela modificação do aspecto da fratura nas análises fractográficas, mostra que o hidrogênio móvel seria responsável pela queda na ductilidade, comprovado pela recuperação do alongamento quando o teste é executado 144 horas da saída da solução, nas mesmas posições do tubo.
4. Evidencia-se o papel do hidrogênio na forma de gás combinado na microestrutura, causando queda nas propriedades mecânicas de escoamento e resistência, já que mesmo nos testes executados 144 horas depois da imersão, quando da liberação do hidrogênio atômico, as propriedades mecânicas continuaram mais baixas, embora se note uma pequena recuperação destes valores nas regiões com maior concentração de inclusões. Nestas regiões, entretanto, a ductilidade não sofreu total recuperação, o que comprova o papel nocivo das inclusões no material. Isso

confirma que quanto mais "sujo" o material, maiores serão as consequências causadas pelo trincamento.

5. O metal de solda apresenta uma estrutura composta de inclusões finas globulares, espalhadas na microestrutura, capaz de armazenar grande quantidade de hidrogênio na forma de gás, já que as inclusões são menores em tamanho individual, mas maiores em proporção. A tendência de formação de trincas, entretanto, é baixa, já que não existe o efeito entalhe das inclusões alongadas.
6. A recuperação da ductilidade nas regiões menos atacadas pelo trincamento irreversível pode ser visualizada através das fractografias das figuras 21(a) e 21(b) deste trabalho e, mais claramente, nas figuras 23(a) e 23(b), onde o aspecto da fratura é eminentemente dúctil quando o hidrogênio móvel é liberado. O limite, a partir do qual, a recuperação da ductilidade não é total, devido ao trincamento excessivo do componente, exigirá investigação adicional.
7. Através dos resultados desta investigação, pode-se definir a fragilização em nível microscópico e em nível macroscópico. Na primeira, a fragilização está evidente através das macrotrincas presentes na microestrutura, não afetando necessariamente as propriedades mecânicas do material, mas podendo levar à fratura do componente com valores de tensão abaixo do limite de escoamento do

material se houver propagação instável das trincas. Ainda, foi constatada a degradação propriamente dita, das propriedades mecânicas, através da queda nos valores de escoamento e resistência, sem haver uma associação desta com a presença de trincas. Em nível microscópico, a fragilização foi constatada pela observação de regiões com restrições na ductilidade e traços de quasi-clivagem. As constatações micrográficas, condizem com o comportamento do material quanto à ductilidade, tendo apresentado a mesma evolução.



Capítulo 6 - Sugestões para trabalhos futuros

1. Quantificação do hidrogênio introduzido na microestrutura, nas diferentes posições e condições estudadas.
2. Observar as propriedades mecânicas do material após um longo período de tempo da saída da solução, para avaliar a associação desta degradação com o fenômeno de envelhecimento do metal, condição esta que pode levar a um aumento nas propriedades mecânicas.
3. Analisar o comportamento do material, quando este é fornecido na condição tratado termicamente.
4. Avaliar o aspecto da fratura do metal, quando esta ocorre durante a exposição direta ao meio sulfídrico.



Capítulo 7 - Bibliografia

- 1 GENTIL, V. Corrosão associada à solicitações mecânicas. *Corrosão*. cap. 15, item 15.6, p.143, 3ª edição, 1996.
- 2 CHATORRAJ, I., TIWARI, S.B., RAY, A. K., MITRA, A., DAS, S.K. Investigation on the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment, *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 6 pp. 585-896, 1995.
- 3 RATNAPULI, R.C., MIRANDA, F., MIYASHITA, T. Avaliação da susceptibilidade de aços API à trincas induzidas pelo hidrogênio em meios contendo H_2S e água, Usiminas - Centro de Pesquisa, 1982.
- 4 NEWMAN, R.C., PROCTER, R.P.M. Stress Corrosion Cracking: 1965-1990, Silver Jubilee review, *Br. Corros. J.*, p.261-262, Vol. 25, No. 4, 1990.
- 5 TORRONEN, K., CULLEN, W.H. Jr. Low Cycle Fatigue and Life Prediction, p.466, *ASTM STP*, 770c.



- 6 DAVIES, R.G. Hydrogen Embrittlement of Dual-Phase Steels, Metallurgical Transactions, *ASM*, Vol. 12A, September 1981.
- 7 BILMES, P., NICOLINO, S., PEREZ, T. Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel, FUDETEC - Centro de Investigación Industrial, reporte I-700/93, Argentina, 1983.
- 8 ANDERSON, T. L. Fracture Mechanics - Fundamentals and Applications, cap. 5, pp.265-291, CRC press - 2nd edition, 1995.
- 9 JONES, B. L., GRAY, J. M. Linepipe Developments Toward Improved Hydrogen Induced Cracking Resistance, *Pipeline Technology*, Volume V, p.329-335, ASME 1993.
- 10 IRWIN, G. R. Fracture Mechanics, *ASM Handbook*, Mechanical Testing, 1985.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Std. E561 Practice for R-Curve Determination, *ASTM Standards*, 1994.
- 12 BERGMANN, B., STREISSELBERGER, A., BANNENBERG, N. Development of Line Pipe Steels Based on Model Calculations of Hydrogen



Induced Cracking, A Jungblut - AG der Dillinger Hüttenwerke, DHS, W-6638 Dillingen/Saar, Germany.

- 13 BARSON J., ROLFE S. Fracture and Fatigue Control In Structures - Prentice Hall, 1987.
- 14 LUNARSKA, E. Hydrogen Effects in Classes of Steel, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* - pp. 712-733, 1985.
- 15 HEITMANN, E. H., SOUTHWICK, P. D., PAUSIC F., ERW Linepipe: The Effect of Welding and Annealing Upon the Properties, Microstructure and Corrosion Resistance, Proc. of Conf. On Technology and Appl. of HSLA steels, Philadelphia, ASM, 1984.
- 16 GUBENKO, S.I., TROFIMENKO, VV. On the Role of Nonmetallic Inclusions in Hydrogen Induced Microruptures in Steels, *Izvestiya Rossiskoi Akademii Nank, Metally*, No. 3, pp. 180-187, 1993.
- 17 VIZCAÍNO, P., PÉREZ, T., FITZSIMONS, G. Evaluación de la Susceptibilidad a la Fragilización por Hidrógeno mediante el Slow Strain Rate Test (SSRT),

Reporte n° 909/96, CINI- Centro de Investigación Industrial, SIDERCA SAIC, Argentina, 1996.

- 18 KIMURA M., TOTSUKA, N., KURISU, T., NAKAI, Y. Effect of Chemical Composition of Centerline Segregation and Cooling Rates on the HIC Sensibility, 108th ISIJ meeting, October 1984.
- 19 TAMEHIRO, H., TAKEDA, T., MATSUDA, S., YAMAMOTO, K., OKUMARA, N. Effect of Accelerated Cooling After Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel, *Transactions ISIJ*, Vol. 25, 1985.
- 20 JONES, C.L., RODGERSON, P., BROWN, A. Mechanism of Hydrogen Induced Cracking in Pipeline Steels, Proc. Of Conf. On Technology and Appl. Of HSLA steels, Philadelphia publ. By ASM, 1984.
- 21 JONES, B.L., GRAY, M.J. Linepipe Developments Toward Improved Hydrogen Induced Cracking Resistance, *Pipeline Technology*, Volume V - p. 329-335, ASME 1993.



- 22 HORNG, Y.L., CHI-MIN, L., Effects of Various Alloying Elements and Manufacturing Processes on the Corrosion Behaviors of API X60 Steels in Sour Gas Environments, China Steel Technical Report, No. 4, pp. 79-87, 1990.
- 23 BOCQUET, P., CHEVIET, A., VARCIN, E., Some Examples of Industrial Applications of Ultra High Purity Steels, Colloque C7 - *Supplément au Journal de Physique III*, Volume 5, p-C7.33-C7.37, novembre 1995.
- 24 HAUMANN, W., KOCH F^o, Development of Linepipe with Improved Resistance Against Hydrogen Induced Cracking (HIC) and Sulfide Stress Corrosion Cracking (SSCC), *Pipe Technology*, p.2, Associazione Italiana di Metallurgia, Rome, Italy, November, 1987.
- 25 LIOU, H.Y., SHIEH, R.I., WEI F.I., WANG S.C. Roles of Microalloying Elements in Hydrogen Induced Cracking Resistant Property of HSLA Steels, *Corrosion*, Vol. 49, No. 5 - p.389-398, NACE 1993.
- 26 DATTA, R., RAVI, K., MISHRA, S., Structure and Properties of Microalloyed HSLA Steels Resistant to SOUR GAS, *Key Engineering Materials*, p. 472-489, Vol. 84-85, 1993.



- 27 VALENTINI, R., MOLINA, A., CRAMER, C., Influence of Titanium Content and Grain Size on Hydrogen Cracking Behavior of Hot Rolled Steels, *Steel Research* 65, No. 3, p. 110-113, 1994.
- 28 OKAGUCHI, S., KUSHIDA, T., HASHIMOTO, T., NAKANO, M., SAKAGUCHI, I., Development of High Strength ERW Line Pipe for Arctic and Sour Gas Environments, *The Sumitomo Search* No. 54, October 1993.
- 29 EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production, Number 16, The Institute of Materials, 1995.
- 30 PONTREMOLI, M., BUZZICHELLI, G., DE VITO, A., CELANT, M. Design, Test Methodologies and Production of Pipeline Steels for Sour Service, BTF special issue, p. 110-113, 1994.
- 31 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Standard TM-0175-94, Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment, NACE Intl., 1994.



- 32 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Standard TM-0177-96, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments, NACE Intl., 1996.
- 33 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Standard 5L, Specification for Line Pipe, 41st edition, April 1st, 1995.
- 34 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Standard TM-0284-96, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE Intl., 1996.
- 35 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Std. E112, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM Standards, 1996.
- 36 AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, Section II - SFA5.17, Specification for Carbon Steel Electrodes and Fluxes for Submerged Arc Welding, 1995.



352



37 GRAY, J.M., Report on Visit to CONFAB, Pindamonhangaba and COSIPA & USIMINAS Plate Mills, Microalloying International, Inc., August 11, 1997.

38 KIM, C.D., Hydrogen-Damage Failures, *Failure Mechanisms and Related Environmental Factors*, pp. 245-251, 1988.



LOPES, A.R. *Influência do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas de um Aço Microligado de Alta Resistência Tipo API 5L X70*. Guaratinguetá, 1997. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

RESUMO

Nesta investigação, foi estudada a influência do hidrogênio, introduzido no material através de banho químico composto de água do mar sintética saturada com H_2S , nas propriedades mecânicas de tração de um aço ao carbono microligado de alta resistência do tipo API 5L X70. Os corpos-de-prova foram ensaiados em tração lenta ($0,5 \text{ mm.min.}^{-1}$) sendo comparados os resultados dos corpos-de-prova não hydrogenados com aqueles dos corpos-de-prova submetidos ao banho. Alguns corpos-de-prova hydrogenados foram testados imediatamente após imersão e outros após 144 horas, com o intuito de avaliar a influência da variação de seu conteúdo na microestrutura, em função da difusão natural e o escape do hidrogênio livre das amostras expostas em diferentes tempos de espera. Foram analisadas também as superfícies de fratura, em microscópio eletrônico de varredura. Como resultado, evidenciou-se a degradação das propriedades mecânicas de tração, observando-se uma queda de até 13% no limite de escoamento, 10% no limite de resistência e 50% no alongamento, principalmente dos corpos-de-prova retirados da seção do tubo "rica" em inclusões e nos testes imediatamente após imersão. As superfícies de fratura mostraram claramente os vazios ao redor das inclusões não metálicas, fratura dúctil nos corpos-de-prova não hydrogenados e restrição na ductilidade dos corpos-de-prova submetidos ao banho ácido, especialmente nas regiões próximas às trincas, onde facetas de quasi-clivagem puderam ser vistas.

Palavras-chave: Fragilização pelo hidrogênio, aço API 5L X70, propriedades de tração.



LOPES, A.R. *Influence of Hydrogen in the Mechanical Properties of an API 5L X70 Microalloyed High Strength Steel*. Guaratinguetá, 1997. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

ABSTRACT

It has been the scope of the present investigation to study the role of hydrogen permeation in the tensile properties of a High Strength Low Alloy Steel, API standard 5L grade X70, through a chemical bath in synthetic seawater saturated with H_2S . The specimens were strained to failure with a cross head speed of 0.5 mm.min^{-1} , being the results of non-hydrogenated specimens compared with those of specimens submerged in the chemical bath. Some of the tensile samples were strained immediately after exposure while others were stored in a desiccator and subject to tensile test after 144 hours from removal of solution. These two different conditions aimed evaluating the influence of hydrogen content variation in the microstructure, as a function of its natural diffusion and the escape of free hydrogen in the samples exposed to different lengths of time prior to test and after immersion. The fracture surfaces were analyzed in scanning electron microscope. As a result, it has been confirmed the tensile property degradation, being observed a drop of up to 13% in the yield strength, 10% in the ultimate tensile strength and 50% in the elongation, mainly on those specimens which were taken from segregation rich pipe section and on tests executed just after immersion. The fracture surfaces showed clearly the voids around non-metallic inclusions, ductile fracture in the non-hydrogenated specimens and restriction to ductility in the fracture of specimens submitted to the chemical bath, specially in the vicinity of the cracks, where some quasi-cleavage facets could be seen.

Keywords: Hydrogen embrittlement, API 5L X70 steel, tensile properties.



Autorizo a reprodução deste trabalho

Guaratinguetá, 24 de outubro de 1997

ALEXANDRE ROSA LOPES



