



AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DA REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA PELO CALOR EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO API X80 EM MEIO HIDROGENADO

Victor Hugo Pereira Moraes e Oliveira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Kioshy Santos de Assis

Rio de Janeiro
Julho de 2014

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DA REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA PELO CALOR EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO API X80 EM MEIO HIDROGENADO

Victor Hugo Pereira Moraes e Oliveira

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE
DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

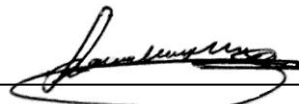
Examinado por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



Prof. Fernando Luiz Bastian, D.Sc.



Eng. Richard Edgard Bravo



Eng. Kioshy Santos de Assis, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2014

Oliveira, Victor Hugo Pereira Moraes e

Avaliação da tenacidade à fratura da região termicamente afetada pelo calor em juntas soldadas de aço API X80 em meio hidrogenado / Victor Hugo Pereira Moraes e Oliveira – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

xix, 129 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 122-129.

1. Aços de Alta Resistência e Baixa Liga 2. Mecânica da Fratura 3. Juntas Soldadas 4. Fragilização por Hidrogênio I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III. Avaliação da tenacidade à fratura da região termicamente afetada pelo calor em juntas soldadas de aço API X80 em meio hidrogenado

“A ausência da evidência não significa evidência da ausência.”

Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo, aos meus pais, sempre presentes e me apoiando por todo meu caminho, nos melhores e piores momentos, até nos mais pequenos gestos.

A toda minha família, base de toda minha formação pessoal e moral, sempre atentos e atenciosos.

À Ana Carolina Vaz, minha melhor amiga e namorada, que sempre me motivou nas horas de desânimo, fonte de boa parte da minha felicidade e que ainda ajudou na edição deste trabalho.

Aos meus amigos de faculdade, tanto os da METALMAT quanto os do ciclo básico, que compartilharam comigo todos esses momentos fantásticos vividos nesses anos de faculdade e agradeço em especial à Laura Barcellos, Nathalia França, Eduardo Vitral, Thaís Sequeira, Denise de Macena, Jonas Caride que estiveram comigo não apenas nos momentos bons, mas também nos de sufoco e se tornaram minha segunda família.

Aos amigos feitos no intercâmbio, com especial menção à Ana Laura Biancolli, Camila do Valle, Guilherme Koga, Nicolas Martina, Laura Corredor, Elisabeth Heck, que me deram um lar mesmo quando estava longe de casa e ainda que distantes, são perenes em minha memória.

Aos amigos de toda vida, velhas e fortes raízes no meu coração.

A todos os meus professores ao longo dessa árdua caminhada de formação acadêmica, aos que foram mestres do conhecimento e principalmente aos que foram sábios amigos.

Ao meu orientador Oscar Rosa Mattos, por todo apoio e aprendizado cedido desde cedo em minha graduação. Ao meu orientador Kioshy Santos de Assis por sua disponibilidade, ensinamos e encorajamento ao longo de todo o projeto.

Aos colegas de laboratório por toda a ajuda, ensinamentos e convivência durante esses anos de trabalho.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DA REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA PELO CALOR EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO API X80 EM MEIO HIDROGENADO

Victor Hugo Pereira Moraes e Oliveira

Julho/2014

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Curso: Engenharia Metalúrgica

Dentro do contexto de desenvolvimento da matriz energética associado ao elemento hidrogênio e seus compostos, incluindo aplicações de prospecção, transporte e processamento na indústria de petróleo e gás com meios ácidos e contendo H_2S , emerge a problemática das propriedades mecânica de aços frente ao efeito fragilizante do hidrogênio. Soma-se a isto que aplicações de transporte de óleo e gás, linha dutoviárias rígidas, demandam o desenvolvimento contínuo de novos aços com cada vez maior resistência, tenacidade e soldabilidade. Assim, neste trabalho dedicou-se a avaliar a tenacidade à fratura, seguindo norma BS7748, de um aço API 5L X80, a partir de amostra retirada de um tubo com costura e solda circunferencial, mediante hidrogenação, sendo avaliado tanto material de base, como a zona termicamente afetada, com foco na região de grãos grosseiros, da solda circunferencial (ponto em geral crítico para falhas) para dois aportes (0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm). Os resultados mostraram um efeito significativo de redução da tenacidade para as amostras hidrogenadas e apontaram indícios de mecanismos múltiplos de atuação do hidrogênio na rede cristalina quanto às propriedades mecânicas, com tendência a pior desempenho para microestruturas refinadas, com a zona termicamente afetada apresentando melhores resultados que o metal de base.

Palavras-chave: aços de alta resistência e baixa liga, aço API5L X80, line pipe, mecânica da fratura, tenacidade, juntas soldadas, fragilização por hidrogênio, proteção catódica.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer

TOUGHNESS FRACTURE EVALUATION IN THE HEAT AFFECT ZONE ON API X80 STEELS WELDED JOINTS IN HYDROGENATED ENVIROMMENTS

Victor Hugo Pereira Moraes e Oliveira

July/2014

Advisors: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Course: Metallurgical Engineering

Considering the energy matrix development related to the hydrogen element and compounds, including the oil and gas industry's prospection, transport and processing applications with acid environment containing H₂S, emerges the issue of the steel mechanical properties degradation due to the hydrogen embrittlement. Furthermore, there is continuum need of development of new steels for the oil and gas transport applications to achieve higher resistance, toughness and weldability due to economics' reasons. With all that in mind, this work was aimed to evaluate the toughness of an API 5L X80 steel, following the BS7748 standard with samples machined from a seam pipe girth welded, upon hydrogenation. It has been evaluated both the base material and the girth weld heat affected zone, with focus in the coarse grain region (critical point to failure), considering two heat inputs (0,8 kJ/mm and 1,2 kJ/mm). The results had shown a significant reduction in the toughness in the hydrogenated samples and had pointed to multiple mechanisms of hydrogen effect on the crystalline system upon the steel mechanical properties, leaning to a worst performance for the refined microstructure, once the heat affected zone had shown better results than the base material.

Keywords: HSLA steels, API5L X80 steel, pipeline, fracture, toughness, weld joints, hydrogen embrittlement, cathodic protection.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	xviii
ÍNDICE DE SÍMBOLOS.....	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Tubos de aço para indústria de petróleo e gás - Tubulações.....	4
2.1.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga	11
2.1.2 Propriedades do aço API5L X80	14
2.1.3 Metalurgia da Soldagem em aços ARBL	16
2.2 Fratura.....	22
2.2.1 Mecânica da Fratura.....	27
2.2.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica	29
2.2.3 CTOD – Crack Tip Opening Displacement	30
2.3 Efeito do Hidrogênio em Metais	34
2.3.1 Propriedades do Hidrogênio e interação com metais	36
2.3.2 Influência da Microestrutura no transporte e efeito do hidrogênio	41
2.3.3 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio	46
2.3.4 Estudo do Hidrogênio em Aços ARBL API 5L.....	49
3. OBJETIVO	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1 Material Utilizado.....	58
4.2 Soldagem.....	58
4.3 Ensaio de Tração	59
4.4 Caracterização Microestrutural	59
4.5 Ensaio de CTOD	60
4.5.1 Pré-trincamento por Fadiga	62
4.5.2 O ensaio.....	63
4.5.3 Determinação do Valor de CTOD	67
4.5 Fractografias.....	67
4.6 Hidrogenação	68
4.6.1 Hidrogenação por solução A NACE 0284	68

4.6.2	Hidrogenação por proteção catódica.....	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Caracterização Microestrutural	70
5.1.1	Metal de Base	70
5.1.2	ZTA GG	72
5.1.3	ZTA GF e IC	74
5.1.4	ZTA SC	75
5.1.5	Metal de Solda	76
5.2	Ensaio de CTOD e Fractografias.....	76
5.2.1	MB ao ar.....	76
5.2.2	MB NACE.....	78
5.2.3	HH ao ar	81
5.2.4	HH NACE	84
5.2.5	LH ao ar.....	87
5.2.6	LH NACE.....	90
5.2.7	LH Proteção Catódica 2 horas	93
5.2.8	LH Proteção Catódica 96 e 168 horas.....	96
5.2.9	Comparações e discussões.....	100
6.	CONCLUSÕES	118
7.	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química estipulada para os diferentes graus de aço pela API 5L.....	15
Tabela 2: Requisitos mínimos de resistência mecânica para os diferentes graus de aço pela API 5L.	16
Tabela 3: Comparação do coeficiente de difusão do hidrogênio e carbono a 500 ^o C em aço de matriz ferrítica [39].....	37
Tabela 4: Solubilidade e difusividade da austenita e da ferrita a 20 ^o C [51]	41
Tabela 5: Classificação de Armadilhas para Hidrogênio em aços de acordo com seu tamanho, adaptado de [53].....	43
Tabela 6: Sumário de parâmetros de permeação de hidrogênio para aços API5L na literatura –Adaptado de [58].....	50
Tabela 7: Coeficiente de difusão aparente para o hidrogênio em diferentes zonas de uma junta soldada, para dois aportes [78]	51
Tabela 8: Sumário de resultados de CTOD(δ_i) e KI para diferentes graus API comparando condição aerada e hidrogenada [3]	55
Tabela 9: Sumário de resultados de ensaio de tração para diferentes graus API5L e diferentes densidades de corrente [82].....	55
Table 10: Composicao quimica do material	58
Tabela 11: Parâmetros de Soldagem.....	59
Tabela 12: Resultados ensaio de tração	59
Tabela 13: Resultados para X80MB ao ar	77
Tabela 14: Sumário de resultados médios de MB ao ar com desvio padrão	77
Tabela 15: Resultados para X80MB hidrogenado NACE.....	79
Tabela 16: Sumário de resultados médios MB hidrogenado com desvio padrão.....	79
Tabela 17: Resultados para X80HH ao ar	82
Tabela 18: Sumário de resultados médios da ZTA HH ao ar com desvio padrão.....	82
Tabela 19: Resultados para X80HH hidrogenado NACE	84
Tabela 20: Sumário de resultados médios da ZTA HH hidrogenado com desvio padrão	85

Tabela 21: Resultados para X80LH ao ar	87
Tabela 22: Sumário de resultados médios da ZTA LH ao ar com desvio padrão	88
Tabela 23: Resultados para X80LH hidrogenado NACE.....	90
Tabela 24: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão	91
Tabela 25: Resultados para X80LH hidrogenado proteção catódica por 2h.....	93
Tabela 26: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão	94
Tabela 27: Resultados para X80LH hidrogenado proteção catódica por 96h e 168h.....	96
Tabela 28: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão	97
Tabela 29: Sumário de resultados comparados para CTOD sem hidrogenação	103
Tabela 30: Sumário de resultados comparados para CTOD hidrogenados NACE	106
Tabela 31: Sumário de resultados comparados para as amostras ZTA baixo aporte para diferentes condições de CTOD	111

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL (FONTE: REVISTA OPINIÕES 2007, ARTIGO DO PROF. JOSÉ GOLDEMBERG DO INSTITUTO DE ELETROTÉCNICA DA USP.).....	1
FIGURA 2: DISTRIBUIÇÃO DOS DIFERENTES GRAUS DE AÇO NA REDE DE GASODUTOS DA EUROPA EM 2004..	3
FIGURA 3: ROTA DE PROCESSAMENTO POR LAMINAÇÃO DE TUBULAÇÕES SEM SOLDA LONGITUDINAL [4]....	5
FIGURA 4: ESQUEMÁTICO DE UM POÇO PROFUNDO [5]	6
FIGURA 5: ESQUEMAS DE SISTEMA SUBMARINO DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E REDE DE TUBULAÇÕES. (A) APLICAÇÕES DOS TUBOS OCTG [6] E (B) DIVERSIDADE DE ESTRUTURAS DENTRO DO PROCESSO PRODUTIVO [7]	7
FIGURA 6: ESQUEMÁTICO DO PROCESSO ERW PARA TUBOS [8].....	9
FIGURA 7: ESQUEMÁTICO DO PROCESSO UOE DSAW PARA TUBOS [9].....	10
FIGURA 8: ESQUEMA DE PASSOS DE LAMINAÇÃO CONTROLADA E EVOLUÇÃO DE MICROESTRUTURA [15] ..	13
FIGURA 9: GRÁFICO DE LR E ENERGIA DE IMPACTO EM FUNÇÃO DO APORTE DE CALOR PARA DIFERENTES LINHAS DE GÁS INSTALADAS NA EUROPA [2]	17
FIGURA 10: GRÁFICO DE LE POR PRÁTICA/TÉCNICA DE SOLDAGEM PARA AÇOS X70 E X80 [2]	18
FIGURA 11: GRÁFICO ILUSTRATIVO DA REDUÇÃO GRADUAL DO CARBONO EQUIVALENTE DESDE 1960 [15]	19
FIGURA 12: ESQUEMA QUE RELACIONA AS TEMPERATURAS ALCANÇADAS EM CADA PARTE DA JUNTA (FIXADAS NO DIAGRAMA FE-C) E O ASPECTO DE SUA MICROESTRUTURA.	20
FIGURA 13: ESQUEMA DE PROPAGAÇÃO INTRAGRANULAR DA TRINCA EM CLIVAGEM [23].....	24
FIGURA 14: ASPECTOS FRACTOGRÁFICOS DE DOIS DIFERENTES MICROMECHANISMOS DE FRATURA. (A) FRATURA FRÁGIL POR CLIVAGEM E B) FRATURA DÚCTIL COM MICROCAVIDADES OU <i>DIMPLES</i> (ADAPTADO DE [24])	25
FIGURA 15: VARIÁVEIS CLÁSSICAS DA ANÁLISE DE MECÂNICA DA FRATURA. (A) VARIÁVEIS ESSENCIAIS PARA MECÂNICA DA FRATURA E (B) CRITÉRIO DE FALHA COM BASE NA EXISTÊNCIA DE UM DEFEITO .	26
FIGURA 16: ESQUEMA DO GRAU DE ABRANGÊNCIA DA MECÂNICA DA FRATURA, TANTO EM ÁREAS DE CONHECIMENTO QUANTO ESCALA DIMENSIONAL [19].....	26
FIGURA 17: DEFEITO ELÍPTICO PARA UMA PLACA INFINITA SOBRE CARREGAMENTO REMOTO [20].....	27

FIGURA 18: ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TENSÕES NA PROXIMIDADE DA PONTA DA TRINCA. (A) CONSIDERANDO UMA PONTA INFINITAMENTE AGUDA E (B) A LIMITAÇÃO POR EFEITO DE PLASTICIDADE	29
FIGURA 19: FIGURA ILUSTRATIVA DO AFASTAMENTO DAS FACES DA TRINCA E DO EMBOTAMENTO DE SUA PONTA [20].....	30
FIGURA 20: FIGURA ILUSTRATIVA DO TRATAMENTO DE WELLS PARA ESTENDER O TAMANHO EFETIVO DA TRINCA CONSIDERANDO O RAIOS DO VOLUME DEFORMADO PLASTICAMENTE [20]	31
FIGURA 21: ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE ROTAÇÃO EM PONTO FIXO QUE PERMITE O CÁLCULO DE CTOD	32
FIGURA 22: ASPECTO TÍPICO DA CURVA DE ENSAIO DE CTOD; DISTINÇÃO DA PARTE PLÁSTICA DO DESLOCAMENTO [32]	32
FIGURA 23: CURVAS DE CTOD ILUSTRANDO OS DIFERENTES TIPOS DE CTOD CRÍTICO, ADAPTADO DE [32]	33
FIGURA 24: (A) ESQUEMÁTICO DO DESENVOLVIMENTO DA TRINCA AO LONGO DO ENSAIO DE CTOD (B) VISTA DA FACE FRATURADO DO CORPO DE PROVA SEN (B) APÓS ENSAIO DE CTOD [19].....	34
FIGURA 25: EFEITO DO AMBIENTE NA DUCTILIDADE DE UM AÇO (A) AÇO POLICRISTALINO COM 3% Si [36] E (B) CORPOS-DE-PROVA DE ENSAIO DE TRAÇÃO DE AÇO INOX 304L: 1- TESTADO AO AR 2- TESTADO A 10 MIL PSI H ₂ [36]	35
FIGURA 26: PENETRAÇÃO DE TRITIUM EM CORPO DE PROVA DE INOX 304L EXPOSTO POR 15 DIAS A 9067 PSI H ₂ COM E SEM DEFORMAÇÃO A 22 °C [37].....	36
FIGURA 27: SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO FERRO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E SUAS FASES [42] 38	
FIGURA 28: MECANISMOS DE INCORPORAÇÃO DO HIDROGÊNIO [41]	40
FIGURA 29: MODELO DE INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A PONTA DE TRINCA DE UM METAL [33].....	46
FIGURA 30: EFEITO DO HIDROGÊNIO NO <i>THRESHOLD STRESS INTENSITY</i> CONTRA O LIMITE DE ESCOAMENTO PARA AÇOS CARBONO E LIGADOS CONSIDERANDO DIFERENTES AMBIENTES DE HIDROGENAÇÃO [78] 51	
FIGURA 31: VALORES DE CTOD CRÍTICO PARA DIFERENTES ORIENTAÇÕES DO TUBO X65 E NAS REGIÕES DE METAL DE SOLDA LONGITUDINAL E CIRCUMFERENCIAL DO TUBO VARIANDO COM (A) A CORRENTE CATÓDICA, (B) O POTENCIAL CATÓDICO E (C) A TAXA DE CARREGAMENTO [80]	52
FIGURA 32: RESULTADOS DE CTOD DE UM TUBO SEM COSTURA DE AÇO X65 PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDROGENAÇÃO [47].....	53
FIGURA 33: CURVA DE FADIGA TENSÃO APLICADA X NÚMERO DE CICLOS PARA AÇO X60 ENSAIADO AO AR E HIDROGENADO [81].....	54

FIGURA 34: CURVA DE FADIGA TENSÃO APLICADA X NÚMERO DE CICLOS PARA AÇO X52 ENSAIADO AO AR E HIDROGENADO [3]	54
FIGURA 35: GEOMETRIA E DIMENSÕES DO CHANFRO	58
FIGURA 36: ESQUEMÁTICO COM A POSIÇÃO DE RETIRADA DO CORPO DE PROVA, DA POSIÇÃO DO ENTALHE E COM OS DIMENSIONAIS. (A) ORIENTAÇÃO DO CORPO-DE-PROVA EM RELAÇÃO A SOLDADA CIRCUNFERENCIAL, (B) POSIÇÃO DO ENTALHE E (C) DIMENSÕES DO CORPO-DE-PROVA	61
FIGURA 37: SERVO HIDRÁULICA INSTRON MODELO 8801 – ARRANJO DE ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	62
FIGURA 38: CORPO DE PROVA MARCADO E PRONTO PARA PRÉ-TRINCA.....	63
FIGURA 39: MONTAGEM DE CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE CTOD.....	64
FIGURA 40: CURVA EXEMPLO DE CARGA X DESLOCAMENTO OBTIDA NOS ENSAIOS	64
FIGURA 41: (A) ESQUEMA DE MEDIÇÃO DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA (B) DIFERENTES REGIÕES DA SUPERFÍCIE DE FRATURA APÓS ENSAIO.....	65
FIGURA 42: PROJETOR DE PERFIL USADO NA MEDIÇÃO DE PRÉ-TRINCA	66
FIGURA 43: OCORRÊNCIA DE SOHIC PARA AMOSTRAS HIDROGENADAS DURANTE O ENSAIO DE CTOD: (A) VISÃO DA SUPERFÍCIE DE FRATURA COM “HEAT TINTING” (B) VISÃO DA FACE DO CORPO DE PROVA APÓS O ENSAIO	66
FIGURA 44: FOTOS DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO POR PROTEÇÃO CATÓDICA EM SOLUÇÃO AQUOSA 3.5% NaCl COM SOBRETENSÃO APLICADA DE -1,05V	69
FIGURA 45: CORPO DE PROVA PINTADO COM TINTA ISOLANTE PARA CONFINAR A ÁREA DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NAS PROXIMIDADES DA PRÉ-TRINCA.....	69
FIGURA 46: MICROSCOPIA DE AUMENTO 50X DELINEANDO AS DIFERENTES REGIÕES DA JUNTA SOLDADA .	70
FIGURA 47: MICROGRAFIAS DO METAL DE BASE ATACADO COM NITAL (A) AUMENTO DE 500X (B) AUMENTO DE 1000X	71
FIGURA 48: ILUSTRAÇÃO DO MÉTODO DE INTERCEPTOS UTILIZADO PARA MEDIR O TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS.....	72
FIGURA 49: MICROGRAFIAS DA ZTA DE GRÃOS GROSSEIROS ATACADA COM NITAL EM AUMENTO DE 200X (A) ALTO APORTE (B) BAIXO APORTE.....	73
FIGURA 50: MICROGRAFIAS DA ZTA EM AUMENTO DE 100X COM MEDIÇÃO DE EXTENSÃO DE REGIÃO DE GRÃOS GROSSEIROS (A) BAIXO APORTE (B) ALTO APORTE	73
FIGURA 51: MICROGRAFIAS DA ZTA EM AUMENTO DE 500X (A) REGIÃO DE GRÃO FINO PARA ALTO APORTE (B) REGIÃO INTERCRÍTICA PARA ALTO APORTE	74

FIGURA 52: MICROGRAFIAS DA REGIÃO SC DA ZTA EM AUMENTO DE 500X (A) ALTO APORTE (B) BAIXO APORTE	75
FIGURA 53: MICROGRAFIA DO METAL DE SOLDA BAIXO APORTE EM AUMENTO DE 200X COM MICROCONSTITUINTES IDENTIFICADOS	76
FIGURA 54: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD AO AR DO CP2 – METAL DE BASE	77
FIGURA 55: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 100X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	78
FIGURA 56: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD HIDROGENADO DO CP3 – METAL DE BASE	79
FIGURA 57: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 13X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	80
FIGURA 58: FRACTOGRAFIA DO CP2 - MB HIDROGENADO POR ESTEREOSCÓPIO.	81
FIGURA 59: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD AO AR DO CP3 – ZTA ALTO APORTE	82
FIGURA 60: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 25X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	83
FIGURA 61: FRACTOGRAFIA DO CP1 – X80HH AO AR POR ESTEREOSCÓPIO.	84
FIGURA 62: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD HIDROGENADO DO CP2 – ZTA ALTO APORTE	85
FIGURA 63: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 25X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	86
FIGURA 64: FRACTOGRAFIA DO CP3 – X80HH HIDROGENADO POR ESTEREOSCÓPIO.	87
FIGURA 65: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD AO AR DO CP3 – ZTA BAIXO APORTE	88
FIGURA 66: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 18X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	89
FIGURA 67: FRACTOGRAFIA DO CP1 – X80LH AO AR POR ESTEREOSCÓPIO.	90

FIGURA 68: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD HIDROGENADO DO CP4 – ZTA BAIXO APORTE	91
FIGURA 69: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 18X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 250X DE AUMENTO	92
FIGURA 70: FRACTOGRAFIA DO CP4 – X80LH HIDROGENADO POR ESTEREOSCÓPIO	93
FIGURA 71: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD HIDROGENADO 2H DO CP1 – ZTA BAIXO APORTE	94
FIGURA 72: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 100X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	95
FIGURA 73: FRACTOGRAFIA DO CP2 – X80LH HIDROGENADO 2H POR ESTEREOSCÓPIO	96
FIGURA 74: CURVA CARGA X DESLOCAMENTO PARA ENSAIO DE CTOD HIDROGENADO 168H DO CP1 – ZTA BAIXO APORTE	97
FIGURA 75: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE DO CP1 HIDROGENADO POR 96H (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 50X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	98
FIGURA 76: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE DO CP1 HIDROGENADO POR 168H (A) VISÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA FRATURA COM 50X DE AUMENTO (B) VISÃO DA REGIÃO DE CRESCIMENTO ESTÁVEL EM 500X DE AUMENTO	99
FIGURA 77: FRACTOGRAFIA DO CP2 – X80LH HIDROGENADO 96H POR ESTEREOSCÓPIO	100
FIGURA 78: PERFIL ESQUEMÁTICO DE COEF. DE DIFUSÃO APARENTE DO HIDROGÊNIO, TENSÕES RESIDUAIS E LIMITE DE ESCOAMENTO/DUREZA EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES REGIÕES DA JUNTA	101
FIGURA 79: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE DE AMOSTRAS ENSAIADAS SEM HIDROGENAÇÃO COM AUMENTO DE 500X (A) METAL DE BASE (B) ZTA ALTO APORTE (C) ZTA BAIXO APORTE	103
FIGURA 80: ESQUEMÁTICOS PARA MODELOS DE PROPAGAÇÃO DO CRESCIMENTO ESTÁVEL CONSIDERANDO AS TENSÕES DESENVOLVIDAS NA PONTA DA TRINCA (A) ABORDAGEM DE FRAÇÃO FIXA DO RAIO DO VOLUME DE PLASTICIDADE (B) ABORDAGEM DA EVOLUÇÃO DO PERFIL DE TENSÕES AO LONGO DO DESENVOLVIMENTO DA DEFORMAÇÃO E_N	105
FIGURA 81: FRACTOGRAFIA DA PONTA DA TRINCA POR MEV SE DE AMOSTRAS HIDROGENADAS NACE COM AUMENTO DE 500X (A) METAL DE BASE (B) ZTA ALTO APORTE (C) ZTA BAIXO APORTE	107
FIGURA 82: ESQUEMAS DO DESENVOLVIMENTO DO PERFIL DE TENSÃO E CONCENTRAÇÃO DO HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA PARA DIFERENTES INSTANTES/CONDIÇÕES (A) INSTANTE LOGO APÓS A HIDROGENAÇÃO (B) MOMENTO DE CARREGAMENTO DURANTE O ENSAIO (C) EVOLUÇÃO DOS PERFIS	

PARA UMA DIFUSÃO PEQUENA DO HIDROGÊNIO (D) EVOLUÇÃO DOS PERFIS PARA UMA DIFUSÃO SIGNIFICATIVA DO HIDROGÊNIO	110
FIGURA 83: QUADRO COMPARATIVO DE FRACTOGRAFIAS DA PONTA DA TRINCA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENSAIO, MOSTRANDO A PROGRESSÃO DA SUPERFÍCIE MEDIANTE AUMENTO DA HIDROGENAÇÃO.....	112
FIGURA 84: ESQUEMA DOS PERFIS DE TENSÃO E DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENSAIO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA PONTA DA TRINCA, COM ZONAS DE CRESCIMENTO ESTÁVEL PROPAGADO CRITICAMENTE POR CLIVAGEM E ZONAS DE PLASTICIDADE FACILITADA ASSINALADAS	114
FIGURA 85: FRACTOGRAFIAS DA REGIÃO INTERMEDIÁRIA DA TRINCA POR MEV SE DE AMOSTRAS DE BAIXO APORTE HIDROGENADAS NACE COM AUMENTO DE 200X	116
FIGURA 86: FOTOGRAFIAS EXIBINDO A PRESENÇA DE SOHIC SOBRE A LINHA DE FUSÃO (A) CP X80 HH (NACE) (B) CP X80 LH (NACE) (C) X80HH (NACE) (D) CP X80 LH (PROT.CAT. 96H).....	116
FIGURA 87: SUPERFÍCIE DE FRATURA EXEMPLO DE SOHIC (A) IMAGEM DE MEV SE 500X (B) IMAGEM DE ESTEREOSCÓPIO	117
FIGURA 88: GRÁFICO COMPARATIVO DOS RESULTADOS DE CTOD PARA TODOS OS GRUPAMENTOS DE ENSAIO	118
FIGURE 89: GRÁFICO COMPARATIVO DOS RESULTADOS CONSIDERANDO A RAZÃO CTOD/CRESCIMENTO ESTÁVEL PARA TODOS OS GRUPAMENTOS DE ENSAIO	118

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
BS	British Standards
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga (aços)
CTOD	Crack Tip Opening Displacement (Deslocamento de abertura da ponta da trinca)
CMOD	Crack Mouth Opening Displacement (Deslocamento de boca de abertura da trinca)
HSLA	High Strength Low Allow (steels)
MB	Metal Base
ZTA	Zona Termicamente Afetada
GG	Grãos grosseiros
GF	Grãos Finos
IC	Inter Crítica
SC	Sub Crítica
IIW	International Institute Welding (Instituto Internacional de Soldagem)
MFLE	Mecânica da fratura linear-elástica
MFEP	Mecânica da fratura elasto-plástica
HIC	Hydrogen induced cracking (Fratura induzida pelo hidrogênio)
SOHIC	Stress Oriented Hydrogen induced cracking (Fratura orientado pelo tensionamento e induzida pelo hidrogênio)
SSC	Sulphide Stress Corrosion (Corrosão sob tensão em meio de sulfetos)
SE(B)	Corpo de prova de três pontos para o teste CTOD
DNV	Det Norske Veritas
O&G	Óleo e Gás
LE	Limite de Escoamento
LR	Limite de Resistência
TTS	Tearing Topography Surface (topografia de arranchamento)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SE	Secondary Electron (Elétron secundário)
CCC	Cúbica de Corpo Centrado

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

α	ferrita
γ	austenita
M	martensita
δ_c	CTOD Crítico - Tenacidade à fratura
Δa	Crescimento Estável de Trinca
E	Módulo de Elasticidade
σ	Tensão

1. INTRODUÇÃO

Dentro do contexto de desenvolvimento tecnológico e industrial acelerado e de aumento populacional global vigente na sociedade atual, a questão da ampliação da matriz energética se torna incontornável para todos os países. Essa ampliação constitui um desafio contínuo para a engenharia e, quase sempre, traz consigo a necessidade do desenvolvimento de novos materiais e/ou aprimoramentos no processamento dos materiais a fim de atender condições mais críticas de temperatura, pressão e carregamento junto a meios altamente corrosivos para a geração de energia. Tais desafios são contundentes dentro da indústria de petróleo e gás, que figura atualmente como base majoritária da energia global (ver Figura 1), e se apresentam em todas as etapas: extração, transporte e processamento. Os materiais mais utilizados nesta indústria, para todas as etapas, ainda são os aços, como os de baixo carbono e baixa liga e alta resistência, cuja qualificação e classificação seguem principalmente as normas API e DNV. As propriedades desejadas nestes aços são em geral alta resistência e tenacidade, facilidade de processamento, boa soldabilidade e alguma resistência à corrosão (aqui existem diferentes medidas como revestimentos e proteção catódica que permitem a utilização de materiais ainda que susceptíveis a corrosão).

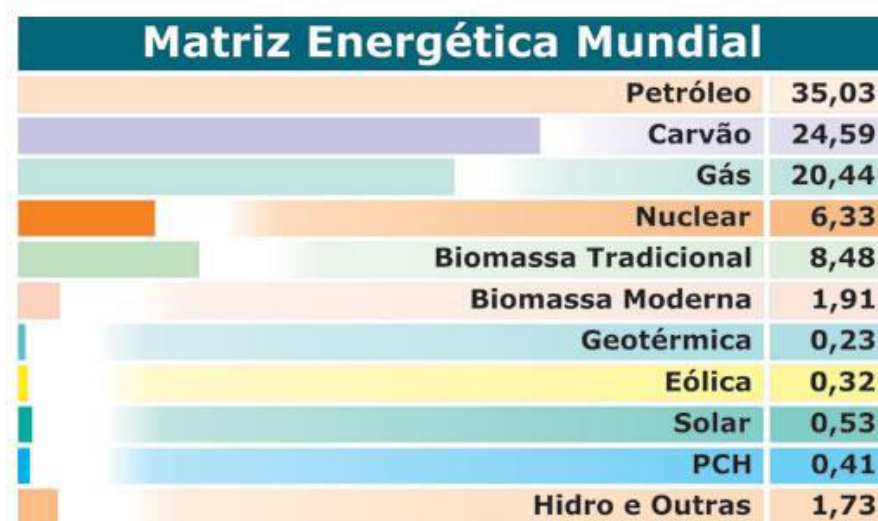


Figura 1: Matriz Energética Global (Fonte: Revista Opiniões 2007, Artigo do Prof. José Goldemberg do Instituto de Eletrotécnica da USP.)

Vê-se hoje no cenário de transporte de óleo e gás (O&G) um grande impulso sobre a construção de linhas dutoviárias, com uma taxa de 20 a 25 mil km por ano na Europa.

A viabilidade econômica de tal empreendimento depende diretamente da relação custo/rendimento/benefício e, especificamente, do desenvolvimento de aços de alta resistência que possibilita a redução da espessura da parede do tubo e aumento da pressão operacional, reduzindo custos de produção, transporte e instalação [1]. Estima-se que a demanda de gás na Europa aumentará em 400 bilhões de metros cúbicos até o final da próxima década [2], exigindo a construção de gasodutos transcontinentais sobre uma malha que já conta com mais de 185 mil km de extensão [3], o que aumenta as preocupações com a confiabilidade e segurança destes dutos, principalmente frente aos defeitos inerentes do processamento e soldagem e à degradação devido a exposição ao meio (tais tubulações se encontram usualmente enterradas ou submersas em meios que podem apresentar corrosividade elevada).

No Brasil a descoberta de reservas de petróleo nas camadas ultraprofundas (até 7 km) implica em um desafio extra, devido a enorme carga gerada pelo próprio peso dessas tubulações submarinas, trazendo adversidades para durabilidade e instalação das mesmas e, logo, a necessidade do desenvolvimento de aços de maior resistência que permitam usar espessuras menores se torna imperativa. Soma-se ainda a dificuldade associada ao meio cada vez mais agressivo, com contaminantes como H₂S, CO₂, CH₄, etc. que acabam por configurar uma condição chamada de serviço ácido (“*sour service*”), exigindo materiais mais resistentes à corrosão.

Assim, por conta dessas condições mais críticas de trabalho se torna necessário um aprofundamento da análise da mecânica da fratura capaz de avaliar e qualificar novos aços para essas aplicações onde uma maior performance é requerida, levando em conta as variáveis metalúrgicas do processo de produção e montagem destes tubos e, principalmente, o efeito do meio sobre as propriedades mecânicas clássicas, como a tenacidade. Atualmente, tanto no Brasil quanto na Europa, a maior parte destas linhas de dutos (pipelines) são compostas por aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) de grau inferior ou igual ao API X65 (ver Figura 2).

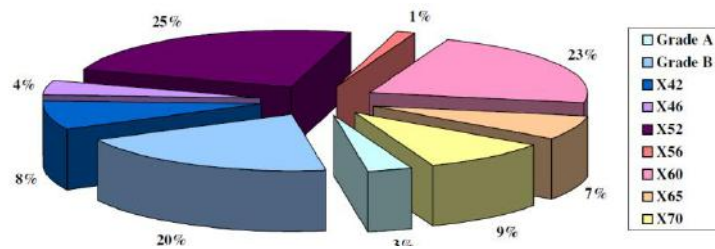


Figura 2: Distribuição dos diferentes graus de aço na rede de gasodutos da Europa em 2004

Dentro deste contexto, desenvolveu-se neste trabalho um estudo acerca da avaliação da tenacidade à fratura incluindo metal de base e zona térmica afetada, de aço API 5L X80, para dois aportes de calor (0,8 kJ/mm - LH e 1,2 kJ/mm - HH), com ensaios de abertura crítica na ponta da trinca (CTOD), seguindo norma BS7448-1 e BS 7448-2, ao ar e meio hidrogenado, afim de estudar o efeito do hidrogênio na tenacidade à fratura do material. Esta hidrogenação foi feita primeiramente para o metal de base e os dois aportes, por imersão em solução estabelecida pela norma NACE 0284, por 96 horas. Em uma segunda etapa, seguiu-se com hidrogenação por proteção catódica através de aplicação de -1100 mV de sobretensão (com geração de hidrogênio na superfície do corpo de prova) com tempo variante (2, 96 e 168 horas) para o material soldado com baixo aporte (LH), a fim de simular os possíveis efeitos de superproteção catódica e avaliar um corpo de prova livre de corrosão (superfície de fratura livre da formação do filme de sulfeto de ferro e sem efeitos corrosivos na ponta da trinca). Em paralelo se seguiu com a caracterização microestrutural das juntas e posterior análise das superfícies de fratura, buscando ao fim correlacionar os valores de tenacidade e crescimento estável de trinca nos testes de CTOD com a microestrutura e mecanismo de fratura durante o ensaio. Espera-se assim compreender melhor o papel fragilizante do hidrogênio e suas consequências práticas dentro dos projetos de tubulações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tubos de aço para indústria de petróleo e gás - Tubulações

A maior parte da exploração de petróleo e gás ocorre através de incursões no subsolo, envolvendo muitas vezes ainda o cenário submarino, como por exemplo, no caso das reservas da bacia de Santos no Brasil e as reservas no leito do Mar do Norte que banha Inglaterra e países nórdicos como Noruega. Isto significa que do ponto de extração ao ponto de armazenamento inicial destes recursos existe uma distância importante com dificuldades geológicas e geográficas relacionadas ao solo e às lamina de água. Além disso, os pontos de extração são muitas vezes locais remotos, sendo inapropriados para abrigar sedes de processamento do O&G (seja por razões técnicas-geográficas ou políticas-econômicas). Assim, surge outra necessidade de transporte (dos pontos de captação aos centros de processamento e até clientes finais) destes produtos que pode chegar a envolver até distâncias transcontinentais, a depender de razões geográficas, políticas e estratégicas.

Todo esse transporte, seja do óleo cru retirado diretamente da cabeça do poço, ou de gás natural, se dá principalmente através de malhas dutoviárias, com tubos que variam muito em diâmetro e espessura a depender dos carregamentos e pressões operacionais. É importante ressaltar que por razões de viabilidade econômica se busca cada vez mais trabalhar com vazões/pressões mais altas de O&G o que se traduz em aumento de demanda de tubos de mais alta resistência mecânica associada a uma redução de espessura (e logo peso) a fim de diminuir os custos de instalação.

É natural deduzir que os requisitos de operações para as diferentes aplicações destes tubos não sejam os mesmos. Por exemplo, podemos citar dois casos clássicos:

1º - Tubos que trabalham diretamente no poço, sob as rochas (como os tubos de perfuração) e que estão submetidos a carregamentos dinâmicos e pressões elevadas tanto externamente (relacionados à perfuração e pressão externa das rochas) quanto internamente (relacionada às pressões exercidas pelos fluídos internos);

2º - Tubulação instalada horizontalmente ao leito do mar (estas fazem, por exemplo, o transporte desde a árvore de natal até pequenas estações submarinas de separação de água, óleo, areia e gases) ou solo (como gasodutos).

No primeiro tipo citado anteriormente se enquadram os tubos sem solda longitudinal no corpo do tubo (também conhecidos como “seamless” – sem costura) usualmente classificados como OCTG (“*Oil Country Tubular Goods*”) e seguem a norma API 5CT. A ausência de solda se traduz em uma maior confiabilidade para estrutura, uma vez que a solda é inevitavelmente um ponto de heterogeneidade, sendo geralmente mais susceptível a falhas (mecânicas ou mesmo corrosão). O processamento mais comum para estes tubos sem costura pode ser simplificado em uma etapa de aquecimento do tarugo de aço e um subsequente processo especial de laminação (um exemplo de rota de processamento para tubo sem solda longitudinal pode ser visto na Figura 3).

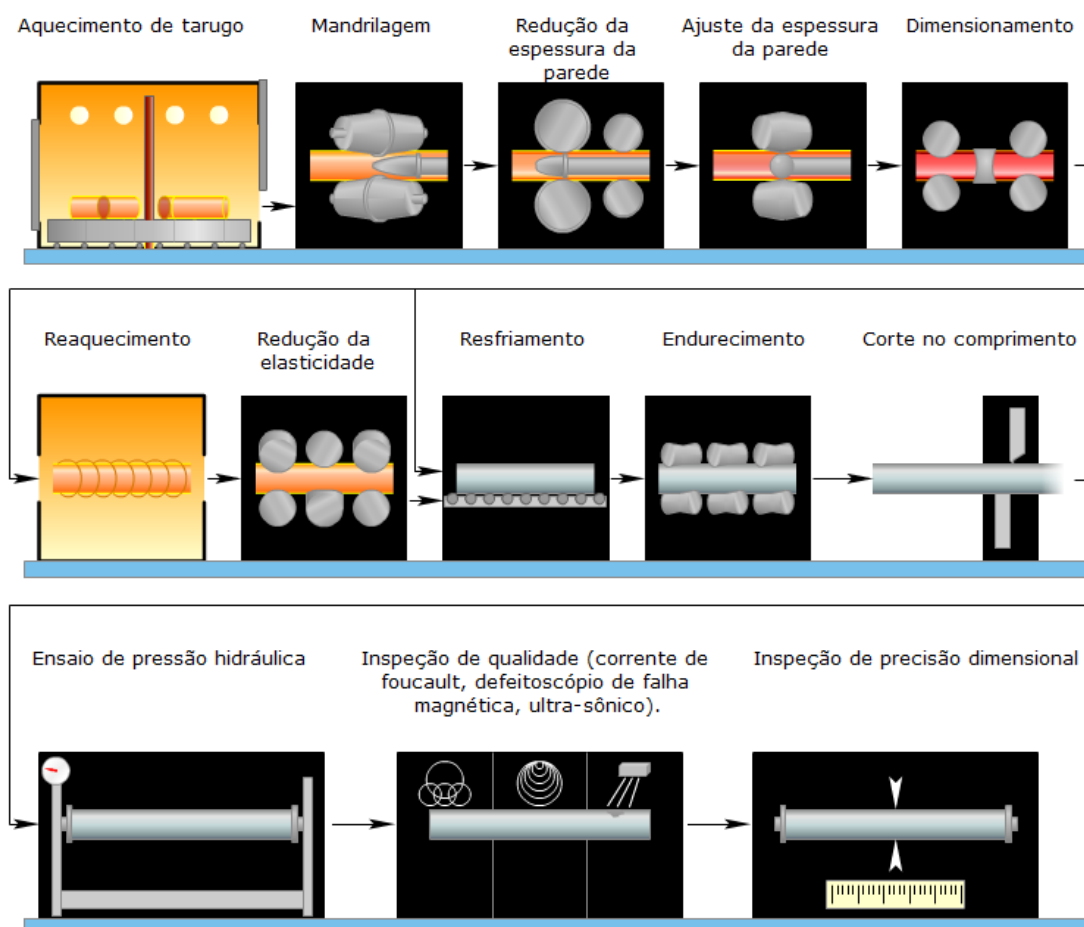


Figura 3: Rota de processamento por laminação de tubulações sem solda longitudinal [4]

Apesar de ser um processamento mais complexo e mais custoso, ele se justifica diante dos requisitos mais críticos de carregamento, temperatura e meios que envolvem esses tubos OCTG. É possível fazer tubos sem costura também por centrifugação

(fundição), mas em geral se tem maior limitação para a espessura da parede do tubo, ficando restrito a aplicações mais específicas.

Os tubos classificados como OCTG incluem basicamente:

- a) Tubos para perfuração (“*Drill Pipes*”): pesados tubos sem costura que são acoplados as brocas de perfuração rotacionando-as e fornecendo o fluido de perfuração. Estes tubos são submetidos simultaneamente ao alto toque da perfuração, tensões axiais oriundas de seu peso, pressão interna do fluido de perfuração e por vezes esforços fletores por conta em perfuração anguladas (não verticais).
- b) Tubos invólucros de poço (“*Casing*”): estruturam o poço, estando submetidos a importantes tensões axiais oriundas de seu peso, pressões internas de fluidos (O&G bombeados) e pressão externa do solo/rochas ao seu redor.
- c) Tubulação (“*Tubing pipe*”): através deles que o O&G são efetivamente transportados. Normalmente são usados segmentos de 9 metros conectados entre si por conexões rosqueadas [5].

Esses elementos são esquematizados na Figura 4 para melhor compreensão.

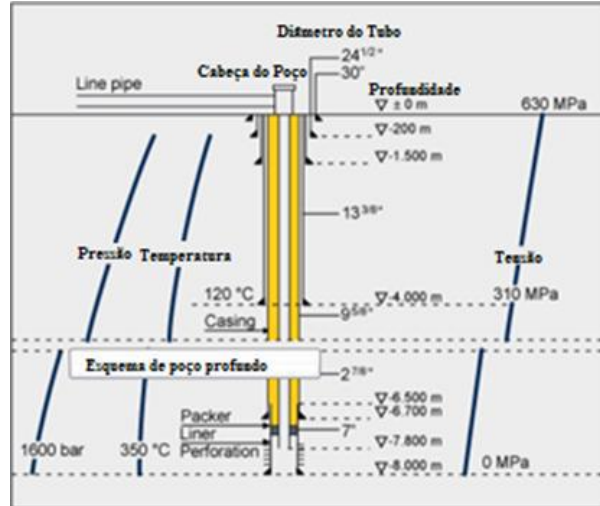
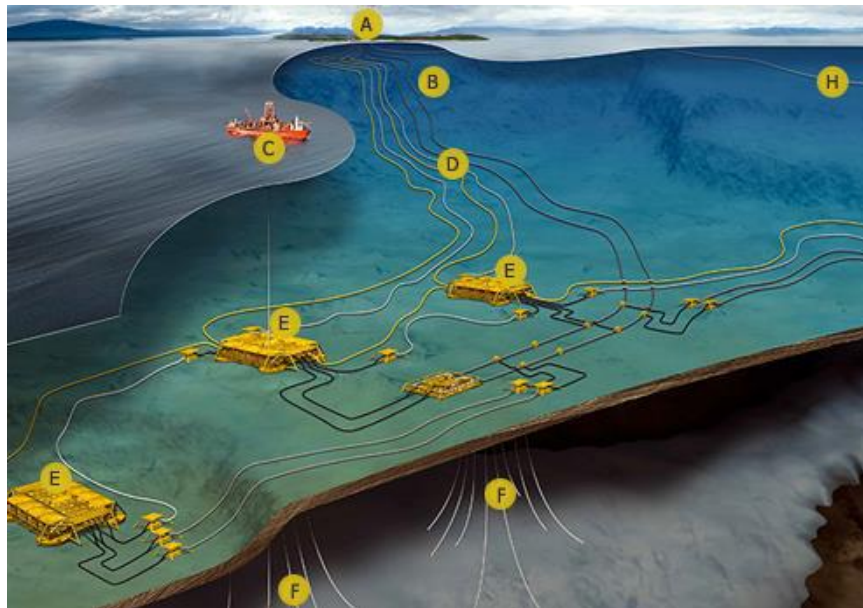


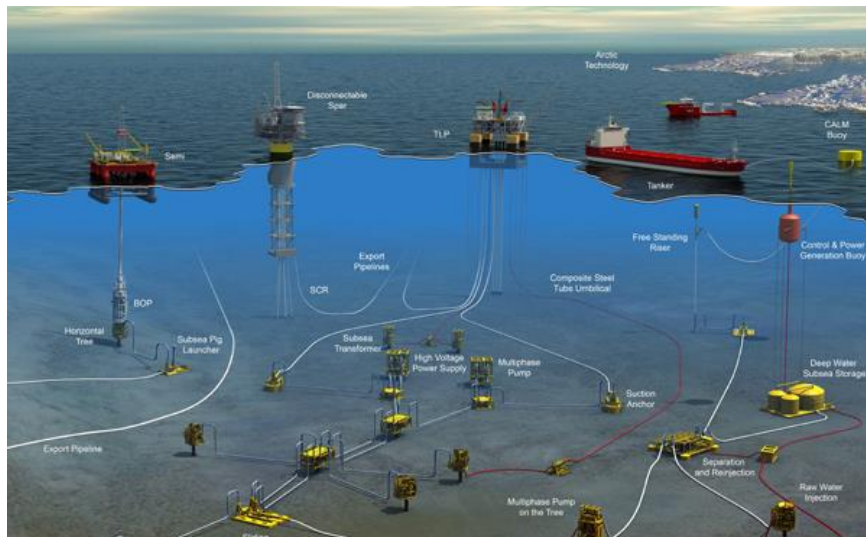
Figura 4: Esquemático de um poço profundo [5]

Enquanto os tubos OCTG estão relacionados mais intrinsecamente com a exploração do O&G diretamente no poço, as linhas rígidas (conhecidas como “*line pipe*”) se incluem nos sistemas de transporte deste O&G, seja no caso de gasodutos/oleodutos que transportam O&G até as refinarias, seja no caso do transporte da cabeça do poço às plataformas de petróleo, podendo incluir todo um sistema

submarino de pré-tratamento com separação de fases (água, areia, óleo e gases) e bombeamentos. Na Figura 5 ilustram-se dois sistemas submarinos, sendo a figura (a) referente a um sistema exploração desenvolvido pela Shell para o reservatório *Ormen Lange* na Noruega (segundo maior do país), onde vemos todo o sistema de tubulações. Nos pontos fixados com a letra “F” (figura 4a) têm-se a aplicação dos tubos OCTG. Já na figura 4b, apresentamos um esquemático genérico de projeto que ilustra a variedade de elementos que o sistema submarino (“*Subsea*”) pode ter.



(a)



(b)

Figura 5: Esquemas de sistema submarino de exploração de petróleo e rede de tubulações. (a) aplicações dos tubos OCTG [6] e (b) diversidade de estruturas dentro do processo produtivo [7]

Tubos destinados a aplicações rígidas (“*pipelines*”), que seguem a norma API 5L, podem ser tanto com ou sem solda longitudinal, a depender das condições específicas de trabalho (carregamento, temperatura, meio químico, etc.). Para o caso dos sem solda longitudinal a rota de produção é análoga a apresentada para os tubos OCTG, já os com solda longitudinal possuem uma rota de processamento que parte de uma chapa/bobina e através de uma série de deformações plásticas chega a forma tubular e por meio de um cordão de solda são fechados, podendo ainda ser submetido a etapas de correção dimensional e leves deformações finais para aumentar seu encruamento/ resistência.

Existem dois processos principais utilizados na confecção destes tubos:

a) Processo ERW (Electrical Resistance Weld – Soldagem por resistência elétrica): inicia-se pelo desenrolamento da bobina, que passa por um acumulador (cuja função é permitir a continuidade do processo), as bordas são limpas e preparadas (etapa crucial para garantir a qualidade do cordão na etapa de solda posterior). Passa-se então para uma série de rolos de laminação que vão dando gradualmente a forma tubular, ao final desta etapa as bordas são unidas por meio de HFIW (High Frequency Induced Weld – Soldagem induzida por alta frequência de corrente), que usa o aquecimento localizado do efeito ôhmico para fundir as bordas que são então pressionadas uma contra a outra pelo sistema mecânico da linha de produção, formando um cordão de solda estreito de boas propriedades. Por fim, o excesso de reforço do cordão é retirado. É realizada a normalização na região de solda, ajustes finais são feitos e o comprimento final do tubo é cortado, podendo depois passar por algum tratamento térmico. Devido ao nível e complexidade de esforços envolvidos nessa laminação, este processo se restringe mais a espessuras de parede e/ ou diâmetros menores.

b) Processo UOE (DSAW): neste se parte de uma placa. Pequenas placas são soldadas às extremidades e servem apenas para início e fim do processo posterior de soldagem (abertura e fechamento de arco), as bordas também são limpas e preparadas para a soldagem (levemente curvadas). A placa toma forma tubular ao passar por duas prensas, uma em “U” e outra em “O”. É feita uma solda de ponteamto (facilita a solda posterior, pois fixa as bordas na distância correta) e na sequência os passes de solda interna e externa por arco submerso (DSAW= Double Submerged Arc Welding – Dois passes de solda por arco

submerso). O tubo passa então por um sistema de expansão por castanhas que se abrem em seu interior, permitindo alcançar condições dimensionais e aumentar a resistência por encruamento.

Ambos os processos podem ser vistos esquematizados nas Figuras 6 e 7.

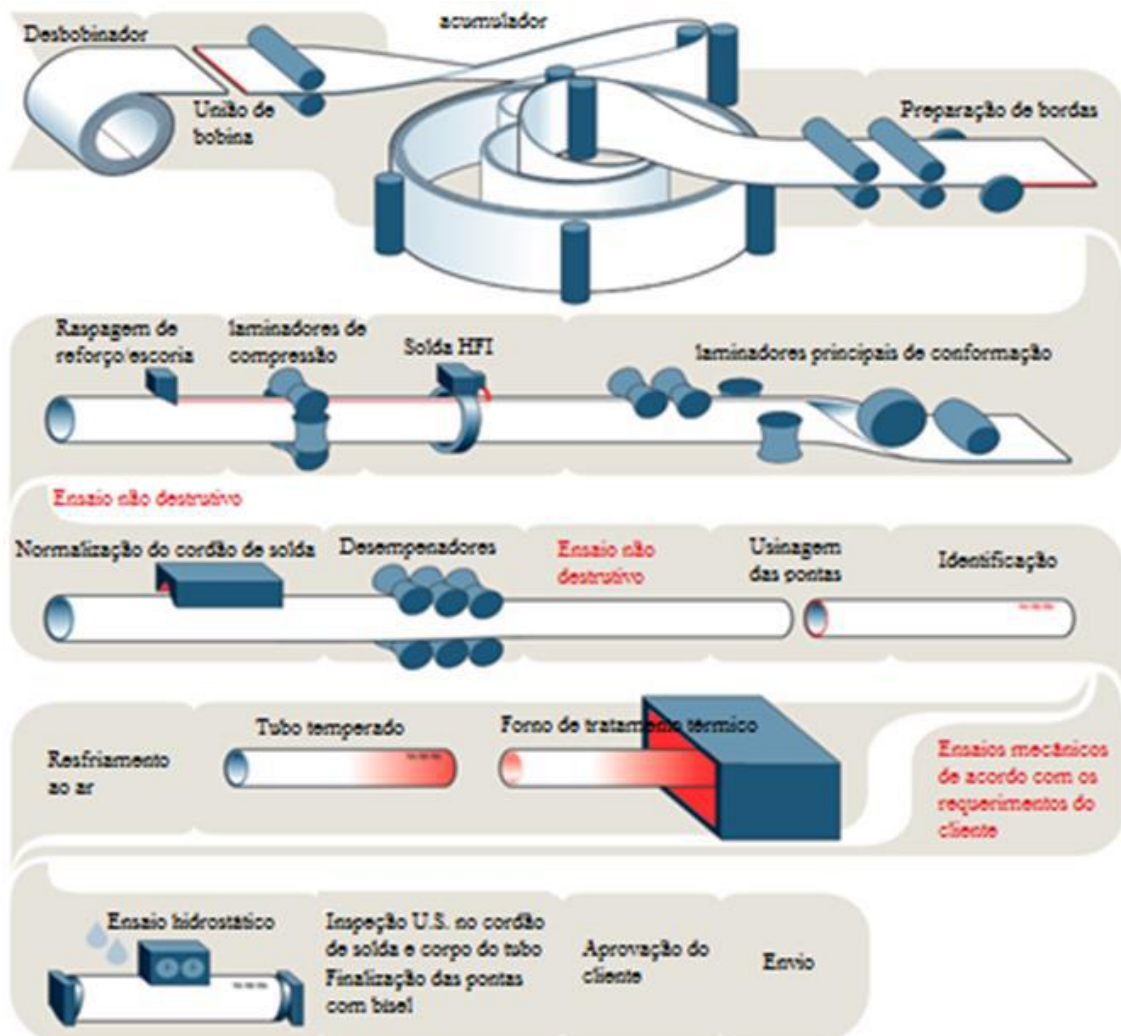


Figura 6: Esquemático do Processo ERW para tubos [8]

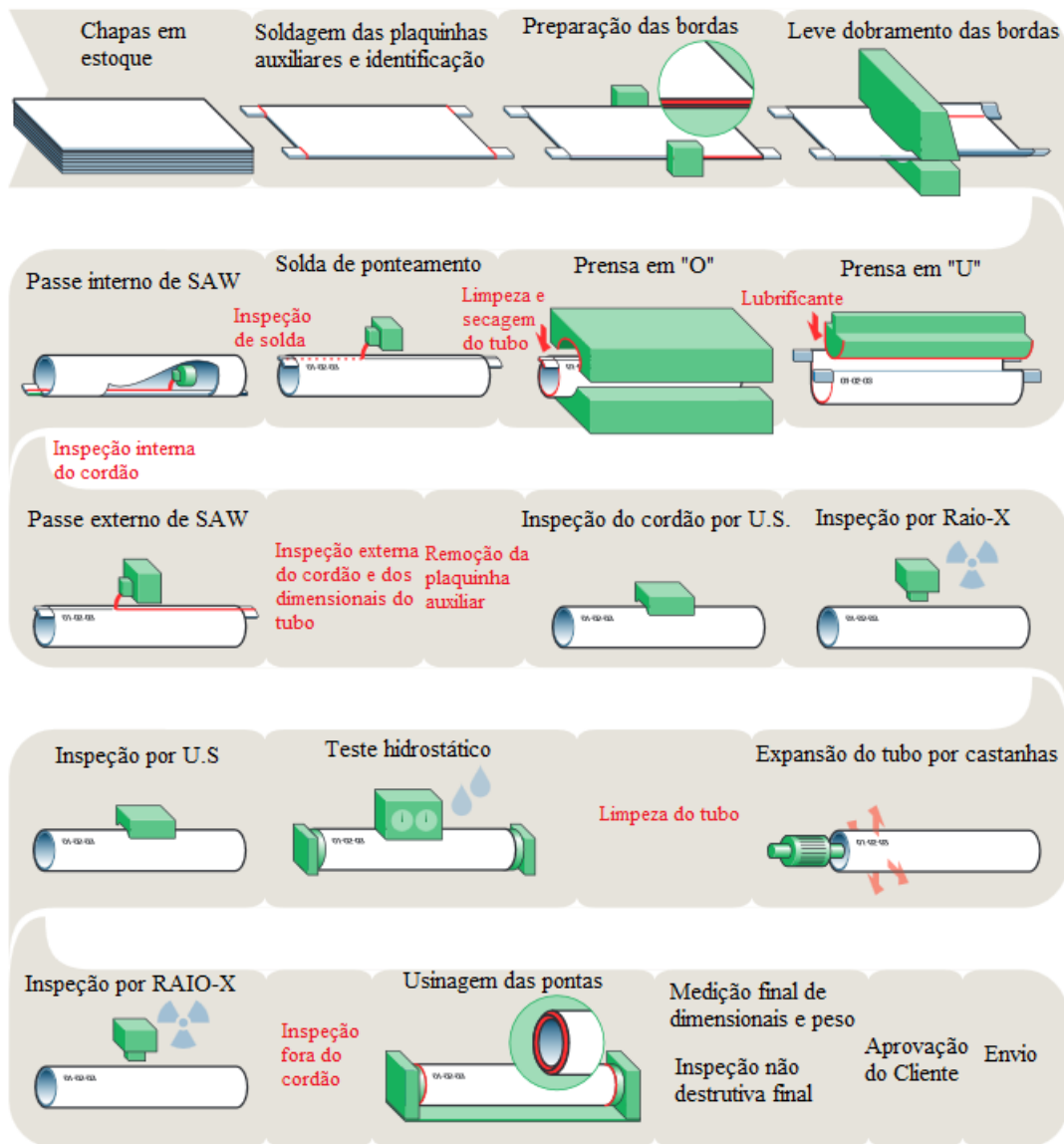


Figura 7: Esquemático do processo UOE DSAW para tubos [9]

Os aços utilizados para tubulações rígidas envolvidos nestes processos devem ter boa conformabilidade mecânica, boa soldabilidade (tanto para as soldas da produção quanto para as de montagem da linha de dutos), ótima resistência mecânica (para suportar as tensões e pressões de trabalho permitindo redução de espessura de parede/peso/custos), boa tenacidade (atrelada à confiabilidade e segurança do sistema) [10]. Em alguns casos, os mesmos devem apresentar ainda baixo desgaste frente a meios corrosivos. Os de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), também conhecidos como “*High Strength Low Allow – HSLA*”, se destacam nestas aplicações por atenderem a todos os requisitos supracitados com pequenas adição de elementos de

liga e baixo carbono. Uma melhor discussão acerca destes aços será feita na sessão posterior.

Aponta-se aqui, que o teor de elementos de liga é um ponto importante em termos de composição química e que associado a um tratamento termomecânico definirá diferenças metalúrgicas entre os tubos com e sem solda longitudinal.

Estes últimos, por conta de sua rota partir de um tarugo aquecido, normalmente não permitem os tratamentos termomecânicos usualmente usados para chapas/placas (laminação controlada e resfriamento acelerado). Assim sua alta resistência deve ser alcançada através de adição consideráveis de elementos de liga (basicamente endurecimento solução sólida e alguns precipitados) e tratamento térmico de tempera e revenimento para alcançar uma microestrutura de 100% de martensita revenida, o que pode se apresentar como um desafio técnico para tubos de grande espessura, exigindo uma boa temperabilidade, usualmente aumentada com adição de Cr e Mn. Entretanto, estes reduzem a resistência para aplicações “sour” uma vez que inclusões de MnS e precipitados de Cr_7C_3 agem como armadilhas (“traps”) de hidrogênio, por isso a adição de Mo tem ganhado espaço. [5]

O material de estudo deste trabalho trata-se de um tubo de aplicação pipeline produzido pelo processo UOE DSAW, a partir de um aço ARBL de grau X80 classificado assim pela norma API 5L.

2.1.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Aprimoramentos nas práticas de produção de aços e de laminação a partir de 1960 permitiram o desenvolvimento de aços micro ligados de baixo teor de carbono com crescentes tensões limite de escoamento e limite resistência, adequada tenacidade e boa soldabilidade, como reflexo de seu baixo valor de carbono equivalente. Esses aços foram primeiramente usados para tubulações de grande diâmetro para transporte de O&G, mas agora são utilizados em diversos setores industriais como automobilístico, vasos de pressão e aplicações estruturais [11]. Tais aços foram classificados como aços de alta resistência e baixa liga (ARBL ou HSLA em inglês) e, apesar de sua composição inicialmente similar a de aços baixos carbono, são projetados para alcançar propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores. Essas melhorias são alcançadas através da adição de pequenos percentuais de uma série de elementos de liga tais como cromo,

níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio, etc. somadas a melhores práticas de processamento. Estes aços contêm também teores de 1,0% até 2,0% de manganês, teores inferiores a 0,035% de fósforo e enxofre e teores de carbono variando em geral de 0,25% a 0,10% a depender das proporções dos elementos ligados e aplicação. A microestrutura típica destes aços é do tipo ferrita-perlita refinada, mas com o desenvolvimento de maiores graus de resistência tem evoluído para combinações com ferrita acicular, bainita, austenita e martensita [12].

Os aços a ARBL podem receber subclassificações a depender de sua microestrutura e propriedades, como Fase – Dupla (Dual-Phase), contendo ferrita e ilhas pequenas de fases ricas em carbono (como austenita), aço de Ferrítico Acicular (Acicular Ferrite Steel), que possuem baixíssimo teor de carbono, mas adição suficiente de elementos como cromo, manganês, molibdênio para ter alta temperabilidade, alcançado a microestrutura de ferrita acicular, entre outros.

Os mecanismos para aumento de resistência de um aço ARBL podem envolver dispersão de segunda fase, encruamento, elementos em solução sólida, precipitação e refino de grão. Contudo, são esses dois últimos que tem maior importância para que estes aços alcancem seus elevados graus de resistência (atualmente variando desde 260 Mpa até 1000Mpa [13]). Importante pontuar que o refino de grão é o único desses mecanismos que propicia o aumento tanto do limite de escoamento como de tenacidade. Tal refino de grão é alcançado principalmente pela rota de tratamento termomecânico e pequenas adições de Ti-V-Nb, cerca de 0,1%, que formam precipitados do tipo carbonitretos durante o processamento que atuam no ancoramento dos contornos de grão, impedido assim o crescimento dos grãos da austenita [12, 13].

Uma das rotas mais usuais de processamento para chapas de aço ARBL para aplicações em tubulações rígidas é a de laminação controlada seguida por resfriamento acelerado. A laminação controlada consiste de várias etapas com quantidade de redução pré-determinadas, com temperatura controlada durante toda a deformação. Esta rota tem, basicamente, como prioridade o refino de grão através da recristalização, fenômeno difusional movido pela energia de distorção elástica da rede cristalina que depende então da temperatura e grau de deformação. Esta laminação costuma ser feita em pelo menos dois níveis de temperatura, um mais alto (950°C a 1100°C) onde ocorre efetivamente o refino da austenita por sua recristalização após cada passe de laminação (no caso de recristalização estática) e outro menor onde os grãos de austenita são

alongados (forma “*pancake*”) e altamente deformados. A energia de distorção elástica da rede aumenta, porém, a baixa temperatura ou elementos de liga, não permitem uma cinética de recristalização importante da austenita, ocorrendo o acúmulo e combinação de discordâncias, que originam subcontornos de grão que servirão como sítios de nucleação para a ferrita conforme a temperatura diminuir. Esta maior densidade desses sítios estimula uma estrutura final mais refinada [12, 14, 15]. Na Figura 8 se pode ver de forma esquemática essa sequência de deformação. É importante apontar que tanto a recristalização como o crescimento de grão transcorre em concomitância para temperaturas e tempos importantes, por essa questão novos processamentos passam a ser desenvolvidos com base na recristalização dinâmica e passou-se a adotar o subsequente resfriamento acelerado, diminuindo assim o tempo de permanência em temperaturas elevadas e reduzindo o fenômeno de crescimento de grão, o que resulta em maior refino da microestrutura final.

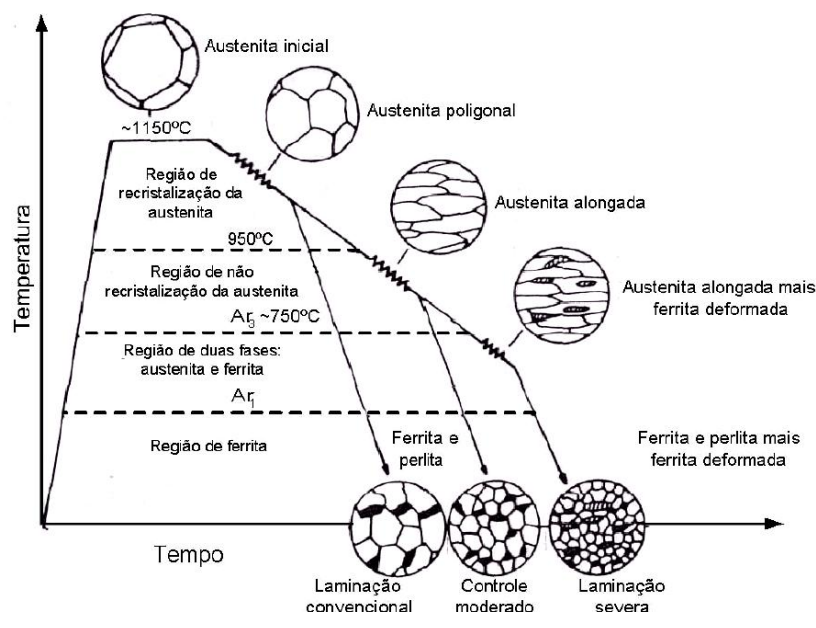


Figura 8: Esquema de passos de laminação controlada e evolução de microestrutura [15]

A adição de elementos formadores de carbonitretos como Ti-V-Nb, como já dito, também permite o controle desse crescimento de grão. O resfriamento acelerado viabiliza ainda a formação de outras microestruturas, como bainíticas e / ou ferrítica acicular, e também tem um papel importante na homogeneização do material [16], pois

existe menos tempo para segregação (processo também difusional) de elementos de liga e impurezas, trazendo efeitos benéficos até para aplicações “sour”.

2.1.2 Propriedades do aço API5L X80

Os aços ABRL usados na indústria do petróleo e gás são mais usualmente classificados e qualificados pelas normas estabelecidas pelo Instituto Americano de Petróleo (API), no caso específico de tubulações para aplicação pipeline pela norma API 5L. Esta separa os requisitos em duas classes iniciais, PSL1 e PSL2, sendo esta segunda mais exigente nas restrições de composição química, tenacidade ao entalhe, resistência mecânica e inspeção por métodos não destrutivos. Além disso, ela atribui graus aos materiais de acordo com seu limite de escoamento em ksi variando do X42 a X120. Por exemplo, para os aços graduados como X80 tem-se um valor mínimo de tensão para o limite de escoamento de 80 ksi (~550 Mpa).

Podemos ver nas Tabelas 1 e 2 os requisitos mínimos de composição e limite de escoamento/resistência impostos pela norma. As letras após grau do aço denota o histórico termomecânico do tubo: Q para temperado revenido, N para normalizado e M envolve tratamentos térmicos mais brandos restringidos a região de solda ou para alívio de tensões. A norma estabelece ainda critérios para todo o processamento dos tubos, desde sua laminação até a soldagem, englobando as tolerâncias dimensionais. Além da análise química e ensaio de tração (LE e LR), outros ensaios são requerimentos para a qualificação de um tubo, como ensaios de dobramento (deformação ϵ de 0,095), Charpy V (valor médio mínimo de 40 J para diâmetro externo até 48 polegadas), hidrostático, dureza (usualmente limitada a 250HV10) e CTOD (valor mínimo usual de 0,2-0,15 mm).

Tabela 1: Composição química estipulada para os diferentes graus de aço pela API 5L

Steel grade (Steel name)	Mass fraction, based upon heat and product analyses % maximum										Carbon equivalent ^a % maximum	
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Other	CE _{III}	CE _{PCN}	
Seamless and welded pipes												
L245R or BR	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	°	°	0,04	¶	0,43	0,25	
L290R or X42R	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	°	°	0,04	¶	0,43	0,25	
L245N or BN	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	°	°	0,04	¶	0,43	0,25	
L290N or X42N	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	¶	0,43	0,25	
L320N or X46N	0,24	0,40	1,40	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L360N or X52N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10	0,05	0,04	¶¶¶	0,43	0,25	
L390N or X56N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05	0,04	¶¶¶	0,43	0,25	
L415N or X60N	0,24 ^f	0,45 ^f	1,40 ^f	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05 ^f	0,04 ^f	¶¶¶	as agreed		
L245Q or BQ	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L290Q or X42Q	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L320Q or X46Q	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L360Q or X52Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L390Q or X56Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	¶¶¶	0,43	0,25	
L415Q or X60Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶¶	0,43	0,25	
L450Q or X65Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶¶	0,43	0,25	
L485Q or X70Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,80 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶¶	0,43	0,25	
L555Q or X80Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,90 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶	as agreed		
L625Q or X90Q	0,16 ^f	0,45 ^f	1,90	0,020	0,010	¶	¶	¶	¶¶	as agreed		
L690Q or X100Q	0,16 ^f	0,45 ^f	1,90	0,020	0,010	¶	¶	¶	¶¶	as agreed		
Welded pipe												
L245M or BM	0,22	0,45	1,20	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L290M or X42M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L320M or X46M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	¶¶	0,43	0,25	
L360M or X52M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶	0,43	0,25	
L390M or X56M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶	0,43	0,25	
L415M or X60M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶¶	0,43	0,25	
L450M or X65M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶¶	0,43	0,25	
L485M or X70M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶¶	0,43	0,25	
L555M or X80M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,85 ^f	0,025	0,015	¶	¶	¶	¶	0,43 ^f	0,25	
L625M or X90M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	¶	¶	¶	¶¶	0,25		
L690M or X100M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	¶	¶	¶	¶	0,25		
L830M or X120M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	¶	¶	¶	¶	0,25		

Tabela 2: Requisitos mínimos de resistência mecânica para os diferentes graus de aço pela API 5L.

Pipe grade	Pipe body of seamless and welded pipes						Weld seam of HFW, SAW and COW pipes	
	Yield strength ^a		Tensile strength ^a		Ratio ^{a,c}	Elongation (on 50 mm or 2 in) A_1		Tensile strength ^d
	$R_{0,2}$ MPa (psi) minimum	maximum	R_m MPa (psi) minimum	Maximum				
L245R or BR L245N or BN L245Q or BQ L245M or BM	245 (35 500)	450 ^e (65 300) ^e	415 (60 200)	855 (95 000)	0,93	f	415 (60 200)	
L290R or X42R L290N or X42N L290Q or X42Q L290M or X42M	290 (42 100)	495 (71 800)	415 (60 200)	855 (95 000)	0,93	f	415 (60 200)	
L320N or X46N L320Q or X46Q L320M or X46M	320 (46 400)	525 (76 100)	435 (63 100)	855 (95 000)	0,93	f	435 (63 100)	
L360N or X52N L360Q or X52Q L360M or X52M	360 (52 200)	530 (76 900)	460 (66 700)	760 (110 200)	0,93	f	460 (66 700)	
L390N or X56N L390Q or X56Q L390M or X56M	390 (56 600)	545 (79 000)	490 (71 100)	760 (110 200)	0,93	f	490 (71 100)	
L415N or X60N L415Q or X60Q L415M or X60M	415 (60 200)	565 (81 900)	520 (75 400)	760 (110 200)	0,93	f	520 (75 400)	
L450Q or X65Q L450M or X65M	450 (65 300)	600 (87 000)	535 (77 600)	760 (110 200)	0,93	f	535 (77 600)	
L485Q or X70Q L485M or X70M	485 (70 300)	635 (92 100)	570 (82 700)	760 (110 200)	0,93	f	570 (82 700)	
L555Q or X80Q L555M or X80M	555 (80 500)	705 (102 300)	625 (90 600)	825 (119 700)	0,93	f	625 (90 600)	
L625M or X90M	625 (90 600)	775 (112 400)	695 (100 800)	915 (132 700)	0,95	f	695 (100 800)	
L625Q or X90Q	625 (90 600)	775 (112 400)	695 (100 800)	915 (132 700)	0,97 ^g	f	—	
L690M or X100M	690 ^b (100 100) ^b	840 ^b (121 800) ^b	760 (110 200)	990 (143 600)	0,97 ^h	f	760 (110 200)	
L690Q or X100Q	690 ^b (100 100) ^b	840 ^b (121 800) ^b	760 (110 200)	990 (143 600)	0,97 ^h	f	—	
L830M or X120M	830 ^b (120 400) ^b	1 050 ^b (152 300) ^b	915 (132 700)	1 145 (166 100)	0,99 ^h	f	915 (132 700)	

2.1.3 Metalurgia da Soldagem em aços ARBL

A união de peças é uma etapa incontornável para a quase totalidade de projetos de engenharia e costuma representar uma fração importante dos custos finais do projeto. A soldagem é o mais importante método de união de metais utilizado industrialmente [17], tendo grande aplicação na produção (como visto para os tubos com solda longitudinal) e na montagem das linhas dutoviárias (união dos tubos) para indústria do petróleo e gás, incluindo os dutos utilizados nas linhas rígidas, chamadas soldas circunferenciais (do inglês “*Girth weld*”). Apesar da grande variedade de métodos e grande desenvolvimento na área de técnicas de soldagem, a região de junta soldada continua sendo ponto focal de grandes preocupações quanto a performance de uma estrutura. Isto porque é uma região com grande heterogeneidade microestrutural, gerada pelo aporte de calor, fusão local, altas taxas de resfriamentos e múltiplos aquecimentos, podendo haver crescimento de grão, precipitação, solubilização de elementos, transformações de fases e outras mudanças microestruturais. A isto se soma as tensões residuais e possíveis

alterações da geometria e superfície [17]. O estudo da metalurgia física da soldagem é crítico para compreender os efeitos da soldagem nas propriedades iniciais do material e selecionar a prática de soldagem mais apropriada para uma determinada liga ferrosa ou não ferrosa.

As técnicas de soldagem por arco elétrico são utilizadas em maior volume na engenharia por toda a praticidade atrelada à energia elétrica e o avanço da eletrônica nas últimas décadas [17]. Dentro das aplicações para tubulações as técnicas de eletrodo revestido (“*SMAW - Shield Metal Arc Welding*”), soldagem a arco elétrico com proteção gasosa inerte ou com gás ativo MIG/MAG (“*GMAW - Gas Metal Arc Welding*”), arame tubular com proteção gasosa ou autoprotégido (“*FCAW - Flux Cored Arc Welding*”), soldagem a arco elétrico com eletrodo não consumível de tungstênio (“*GTAW - Gas Tungsten Arc Welding*”, mais aplica a passes de raiz) e arco submerso (“*SAW - Submerged Arc Welding*”) se destacam. Esta última aplica-se principalmente na produção dos tubos (solda longitudinal ou helicoidal) e os outros na união dos segmentos de tubos. Nas Figuras 9 e 10 têm-se exemplos de como as propriedades de aços X80 podem variar de acordo com parâmetros de soldagem (aporte de calor) e da prática/técnica utilizada, respectivamente.

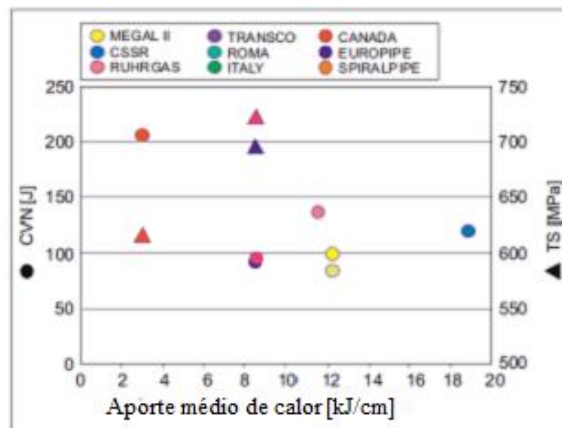


Figura 9: Gráfico de LR e Energia de Impacto em função do aporte de calor para diferentes linhas de gás instaladas na Europa [2]

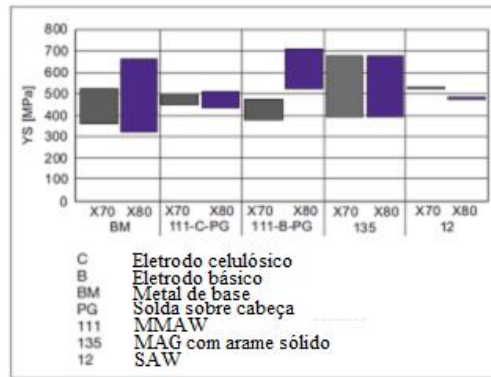


Figura 10: Gráfico de LE por prática/técnica de soldagem para aços X70 e X80 [2]

A soldabilidade de um material representa a facilidade de uni-lo sem produzir defeito críticos, como trincas, e esta facilidade transparece na necessidade ou não de pré-aquecimento, tratamento térmico pós-soldagem e outros cuidados que oneram a produção em tempo e custos [17]. Para os aços carbono um dos maiores problemas de soldagem é a formação de fases duras e frágeis (como martensita e bainita) por conta de altas taxas de resfriamento e/ou alta temperabilidade do aço, que podem gerar trincas a frio pouco tempo após a soldagem (este fenômeno está relacionado com tensões residuais e percentuais de hidrogênio no metal) ou introduzir pontos mais susceptíveis a falha na estrutura por conta da menor tenacidade. É por isso que dentro das especificações da norma API 5L existem restrições ao valor de carbono equivalente, pois este traduz indiretamente a temperabilidade do aço e logo sua soldabilidade. O carbono equivalente pode ser calculado pela equação 2.1, recomendada pelo Instituto Internacional de Soldagem (IIW) e pela norma API 5L para aços com teor de carbono superior a 0,12%, ou pela equação 2.2, proposta pela norma API 5L para teor de carbono inferior a 0,12%.

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad \text{Equação 2.1}$$

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Equação 2.2}$$

No início do desenvolvimento dos aços ARBL houve grande esforço para aumentar a soldabilidade (reduzindo teores de carbono equivalente) mantendo e/ou ampliando os limites de resistência, conforme demonstra a Figura 11.

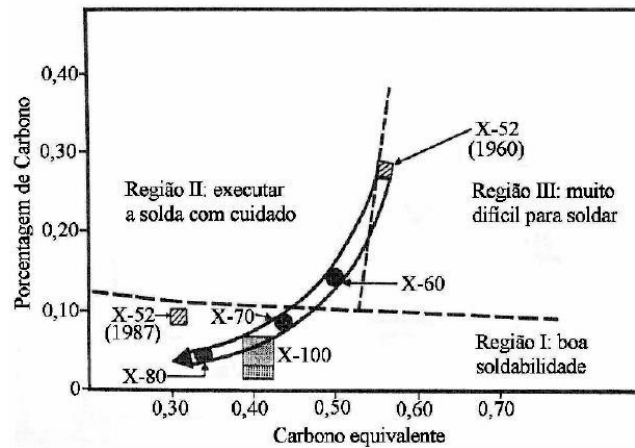


Figura 11: Gráfico ilustrativo da redução gradual do carbono equivalente desde 1960 [15]

Uma junta soldada é normalmente separada em três zonas: metal solda (MS), que é o material solidificado da poça de fusão, a zona termicamente afetada (ZTA), onde a temperatura não é suficiente para fundir, mas acarreta mudanças microestruturais e o metal de base não afetado pelo calor (MB), que é uma região inafetada do material base da solda. A microestrutura e as propriedades de cada ponto ao redor da linha central da solda dependem principalmente da composição química, da temperatura de pico (máxima) alcançada neste ponto e da taxa de resfriamento (ciclo térmico) [17]. Para altas temperaturas se considera que a taxa de resfriamento é praticamente constante em relação à temperatura. A composição do MS depende da composição do metal de adição (MA) e do MB e da relação de diluição do processo de soldagem. O teor de carbono do MA tende a ser menor que do MB, para reduzir a temperabilidade e devido ao fato de os requisitos de propriedade mecânica do MS serem atingidos pela formação de microconstituintes refinados, dependendo menos do efeito endurecedor do carbono em solução sólida. Na ZTA a composição química é a princípio igual a do MB e homogênea, mas em seu interior diferentes regiões de temperaturas podem causar certas heterogeneidades por conta da diluição de precipitados/fases. Assim o fator temperatura de pico se destaca na determinação da microestrutura de cada uma das regiões, sendo que esta diminui conforme nos afastamos da linha de fusão. Na Figura 12, se observa um esquema que relacionada à temperatura de pico alcançado em um ponto e o aspecto de sua microestrutura a partir desta região central até uma região no metal de base não

afetado termicamente, relacionando-a com o diagrama de fase Fe-C, levando em consideração que a soldagem foi realizada em passe único.

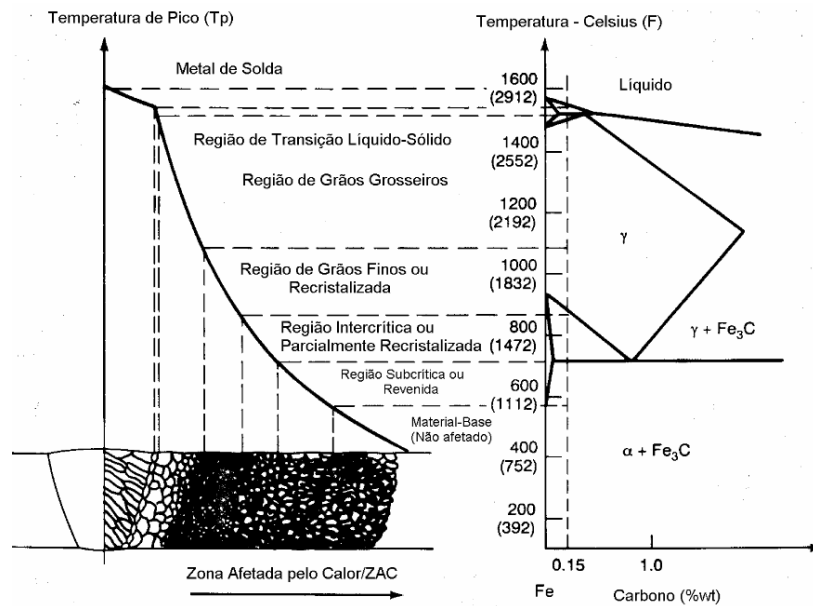


Figura 12: Esquema que relaciona as temperaturas alcançadas em cada parte da junta (fixadas no diagrama Fe-C) e o aspecto de sua microestrutura.

Tem-se que o MB é uma zona longe suficiente da linha de fusão para que a temperatura de pico alcançada seja insuficiente (temperaturas muito abaixo de A1) para causar qualquer modificação na microestrutura prévia do metal soldado, o que para aços ARBL significa classicamente uma microestrutura de matriz ferrítica bem refinada com ilhas dispersas de perlita e ou bainita, oriunda do processamento termomecânico da chapa. Se aproximando um pouco mais da linha de fusão temos a zona chamada de subcrítica, onde a temperatura de pico alcançada é próxima de A1 e normalmente se observar nela o esboroamento da perlita. Este esboroamento é a etapa inicial do processo de esferiodização da cementita e tende a diminuir um pouco o LE e dureza do material, mas com algum ganho em ductilidade e tenacidade. No caso da microestrutura inicial do MB ser martensítica tem-se na verdade o revenimento.

Na região onde a temperatura de pico se situa entre A3 e A1, conhecida como intercrítica, o material adentra no campo de equilíbrio entre ferrita e austenita, assim logo de início (em temperaturas mais baixas e logo mais longe da linha de fusão) tem-se a transformação da perlita em austenita no aquecimento que se reverte novamente a

perlita refinada no resfriamento rápido (redução de grão por efeito de recristalização). Conforme nos aproximamos progressivamente da linha de fusão e a temperatura de pico aumenta, parte da ferrita também se transformará, frente ao aquecimento, em austenita e também será refinada no resfriamento. Essa é uma região onde há significativa melhora nas propriedades mecânicas (LE e tenacidade) por conta deste refinamento, que origina microestrutura mais fina que a do próprio MB.

Na região aonde a temperatura de pico chega a A3 (não passando muito desta) o refinamento explicado acima se torna máximo, com toda a ferrita passando à austenita no aquecimento e refinando no posterior resfriamento, sendo esta região de propriedades ótimas da junta soldada, com valores ótimos de tensão limite de escoamento e tenacidade à fratura.

Se aproximando mais da linha de fusão, chegamos a uma região onde a temperatura de pico ultrapassa em muito A3, chegando a valores onde a difusão elevada causa um aumento exagerado dos grãos, resultando numa microestrutura bem grosseira. Por ter grãos maiores (inclusive maior que o do MB), tem-se o aumento da temperabilidade desta região, aumentando as chances de formação de martensita, bainita inferior e superior frente ao resfriamento (visualizadas provavelmente nesta ordem ao se afastar da linha de fusão). Esta é normalmente a zona mais crítica da junta soldada, pois os grãos grosseiros causam grande perda de tenacidade e também de tensão limite de escoamento e tensão limite de resistência (σ_{LE} e σ_R). A σ_{LE} pode aumentar se realmente houver formação de martensita e/ou bainita, mas por serem fases frágeis e em grãos grandes, a perda em tenacidade é muito significativa. Além disso, nesta região costuma haver maior concentração de tensões residuais trativas (causada pela contração da poça na solidificação) e por vezes também maior percentual de hidrogênio e/ou de segregações nos contornos, sendo assim uma das regiões mais críticas para o desempenho da junta.

No MS a temperatura de pico é acima da temperatura de fusão, assim partimos da poça líquida de composição química diferente do MB, mas macroscopicamente homogênea. Em geral, conforme a temperatura diminui ocorre a formação de estruturas brutas de fusão (dendritas), com formato colunar, de austenita na direção dos maiores gradientes de temperatura (crescimento por epitaxia e preferencial para grãos com direções $\langle 001 \rangle$ alinhadas com o gradiente de temperatura). Nos pontos finais de solidificação há maior concentração de elementos de liga e/ou impurezas, que ficam

segregados durante a formação e crescimento dendrítico. Conforme há decréscimo de temperatura, se formam grãos de ferrita nos contornos da austenita, depois pode surgir ferrita de segunda fase alinhada ou não alinhada (em geral “apoiadas” nas ferrita de contorno de grão austenítico, com carbonetos alinhados nas direções mais compactas, dentro dos planos mais compactos da estrutura cúbica de corpo centrado) e mais no interior em geral se tem a ferrita acicular, que possui baixa razão de aspecto (espessura/largura), sendo bem fina e com alta densidade de discordância, tendo ótimas propriedades de resistência mecânica e também tenacidade. É possível ter alguma martensita e austenita retida, a depender das concentrações de elementos de liga. As propriedades na solda costumam ser garantidas pela microestrutura refinada de ferrita acicular [18].

No caso de passes múltiplos, ocorre uma sobreposição de ZTAs e a formação de ZTA entre os passes do MS. Os múltiplos passes tendem a ter um efeito benéfico por conta de refino de grão e revenimento da martensita, mas podem em regiões localizadas degenerar as propriedades.

2.2 Fratura

A resistência de uma estrutura a falha é uma preocupação antiga, que remonta aos primórdios da civilização humana, transpondo-se desde a construção das pirâmides até o projeto de jatos atuais. Isto porque os custos envolvidos na falha de muitas estruturas e componentes extrapola o simples aspecto financeiro, envolvendo vidas humanas e danos críticos ao meio ambiente, como no caso da queda de avião ou de uma tubulação de óleo que vasa em alto mar. Pode-se dizer que a problemática das falhas mecânica de estruturas tem se tornado cada vez mais crítica, uma vez que o avanço tecnológico elevou a complexidade dos sistemas (maior número de variáveis, maior chance de algo dar errado) e a estruturação econômica vigente nos empurra cada vez mais ao ápice da eficiência/competitividade, levando à redução de fatores de segurança em nome de menores custos/esbeltez [19, 20]. A maior parte das falhas em estruturas atuais decorre da negligência durante as fases de projeto, construção ou operação de uma estrutura (ignorando ou menosprezando algum parâmetro) ou da aplicação de novos designs e materiais, que se comportam de forma inesperada (apresentam propriedades melhores, mas seu comportamento dentro das condições de trabalho não é efetivamente compreendido) [20]. As falhas mecânicas comprometem a funcionalidade/segurança de

uma estrutura e estão inerentemente ligadas a um carregamento de forças sobre esta (ou a tensões residuais de processamento). Sua forma pode variar nos tipos: por deformação (mudança da geometria por escoamento), desgaste (perda de material ou mudança do estado de superfície do mesmo, em geral causada por fricção), corrosão (perda de material por ação de um meio oxidante) ou por fratura, sendo possível ainda a combinação destes tipos. Para maior parte das aplicações de engenharia, a falha por fratura é o foco do projeto, já que é mais abrangente (aplicável a quase toda condição de trabalho) e de efeitos, em geral, mais críticos e súbitos.

A fratura é essencialmente um processo de perda irreversível da continuidade de um componente pela nucleação e/ou propagação de um trinca mediante a aplicação de tensões, mas pode também ser interpretada do ponto de vista energético como um processo de criação de superfície, e como via de regra a criação de superfície envolve um aumento de energia do sistema, dependente de um trabalho externo [21]. A formação e propagação da trinca pode ser um processo complexo, fortemente dependente da microestrutura de um material cristalino ou amorfo, presença de defeitos, do carregamento aplicado e do ambiente de operação [22]. O papel da microestrutura no processo de fratura está associado com o deslocamento de discordâncias, presença de precipitados e inclusões, tamanho de grão e fases que a constituem, pois definem diretamente as propriedades mecânicas do material e ainda podem servir de sítios favoráveis à nucleação de trincas sobre certas condições de trabalho [22].

A fratura é classicamente dividida em dois tipos: frágil e dúctil. A fratura frágil ocorre de forma súbita com grande velocidade de propagação da trinca, tendo pouca dissipação de energia, isto é, com pouco ou nenhuma deformação plástica envolvida e está normalmente associada aos maiores desastres em falhas de estrutura justamente por ocorrer de forma rápida/súbita, sem sinais prévios de problema, alguns exemplos clássicos são o afundamento de navios como Titânico e da série Liberty. Cerâmicos são materiais cujo comportamento é notoriamente frágil, por conta de suas fortes e direcionais ligações covalentes, com menos de cinco planos de deslocamento (alta tensão para movimentação de discordâncias) no caso de cerâmicos policristalinos, enquanto que para os amorfos a ausência de discordâncias somada as fortes ligações covalentes e iônicas explicam a muito limitada plasticidade. Já polímeros e metais apresentam fratura frágil apenas sobre condições de taxas de deformação muito altas, temperaturas muito baixas, concentrações importantes de inclusões nos contornos de

grão e sob ação de meios corrosivos assistindo diretamente na fratura. Um micromecanismo clássico da fratura frágil em metais é a clivagem (principalmente para fase CCC), onde átomos rompem rapidamente sua ligação ao longo de um plano de fratura específico de menor coesão (para o aço ferrítico seria a família de planos (100)). Isto dá um caráter direcional dentro de cada grão a este mecanismo e resulta em uma superfície relativamente lisa, facetada (troca de direção em cada grão buscando os planos de menor coesão, ver Figura 13) e reluzente [23]. Já na fratura dúctil existe importante dissipação de energia por conta de um volume representativo de escoamento plástico ao redor da ponta da trinca antes de sua propagação efetiva, consequentemente a velocidade da trinca é bem menor comparado ao caso frágil e permite a visualização de indícios (como empescoçamento) de uma falha antes do momento crítico. O mecanismo envolvido na fratura dúctil é normalmente a nucleação e coalescimento de microvazios (surtem da combinação das discordâncias), com diminuição gradual da seção resistente efetiva. Estes vazios podem ser facilmente identificados na superfície de fratura através de microscópios e são usualmente chamados de *dimples*. Podemos visualizar na figura 14 a clara diferença entre a superfície de fratura no caso dúctil e no frágil.

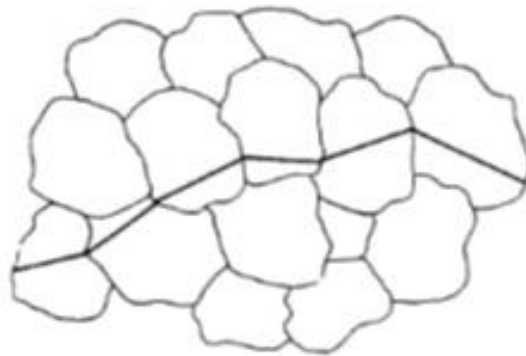


Figura 13: Esquema de propagação intragranular da trinca em clivagem [23]

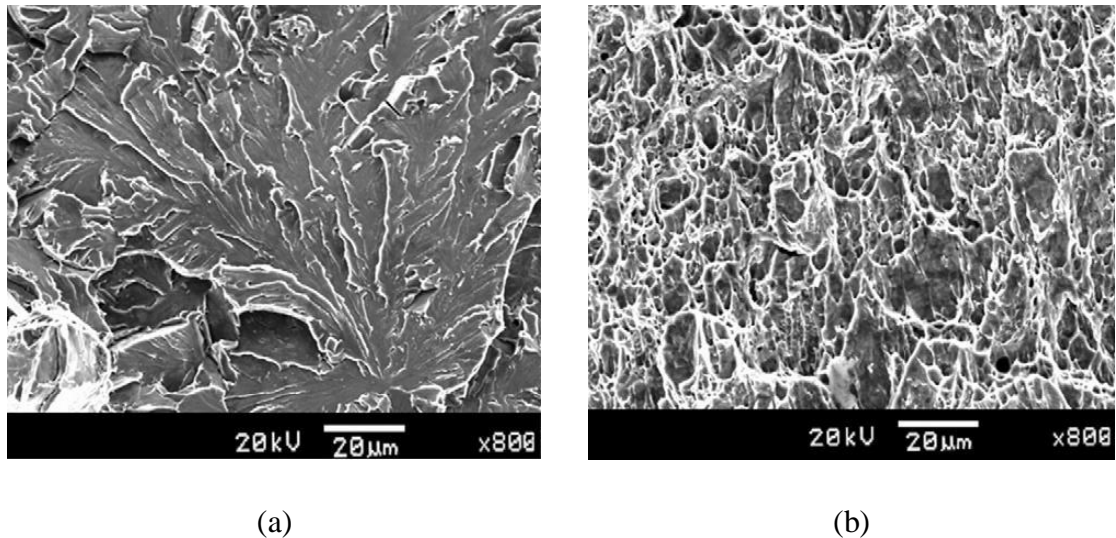


Figura 14: Aspectos fractográficos de dois diferentes micromecanismos de fratura. (a) fratura frágil por clivagem e b) fratura dúctil com microcavidades ou *dimples* (adaptado de [24])

Na maior parte das aplicações de engenharia, por questões de segurança, o comportamento dúctil é mais desejado, pois a fratura frágil tende a ser mais imprevisível e resulta, em geral, em eventos catastróficos. Assim, temos uma preferência por materiais mais tenazes, isto é, aqueles que são capazes de absorver maior energia antes de fraturar (tenacidade também pode ser definida com a resistência do material ao crescimento de trinca [25]). A mecânica da fratura surge então como o estudo dedicado a compreender mais profundamente os mecanismos e propriedades dos materiais envolvidos na fratura, tentando explicar porque materiais podem falhar mesmo sobre condições de carregamento relativamente baixas e o desenvolvimento das tensões nas regiões próximas de defeito, principalmente trincas. É importante perceber que a mecânica da fratura em sua análise não trata exclusivamente das tensões de carregamento (como na mecânica clássica), mas sim da combinação das forças aplicadas com os defeitos presentes na estrutura e propriedades do material (ver Figura 15a), somado a interação com o meio de trabalho (corrosivo, alta ou baixa temperatura, presença de hidrogênio, etc.) [20].

A compreensão dos mecanismos de fratura permite ainda criar critérios de tolerância para defeitos, aplicados tanto para produção de materiais quanto na determinação de vida útil de um componente, ao se considerar o crescimento de trincas por meios de corrosão e fadiga, definido a partir de um tamanho crítico de defeito e da velocidade de propagação da trinca somada a algum fator de segurança (ver figura 15b).

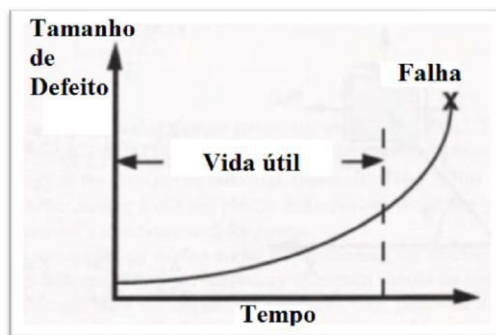
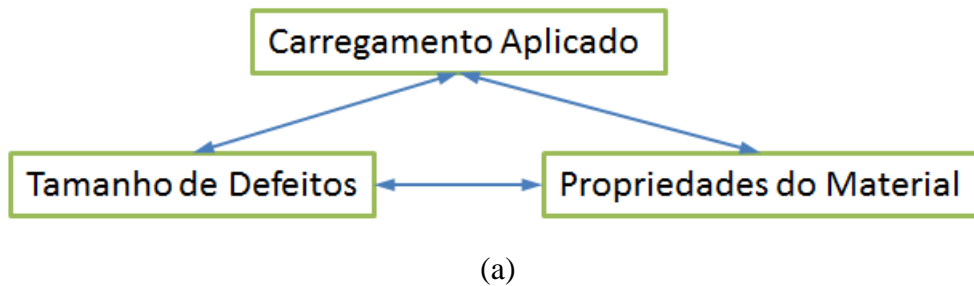


Figura 15: Variáveis Clássicas da análise de Mecânica da Fratura. (a) variáveis essenciais para mecânica da fratura e (b) critério de falha com base na existência de um defeito

Assim a mecânica da fratura serve como ferramenta no projeto na determinação de vida útil e agendamento de inspeção de uma estrutura, sendo seu estudo fundamental para o desenvolvimento da engenharia moderna. Por envolver muitas áreas da ciência, como ilustra a Figura 16, a análise da mecânica da fratura pode ser para muitos casos complexa e merece uma abordagem mais elaborada.

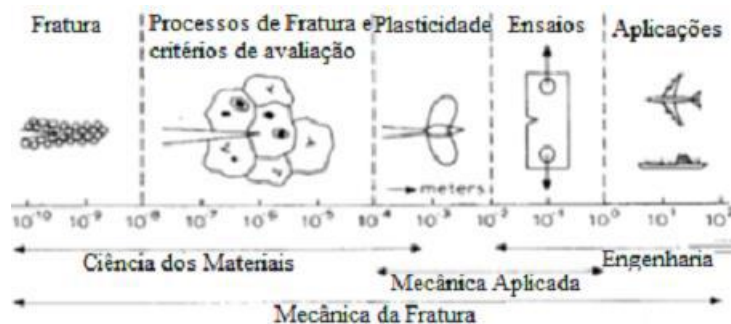


Figura 16: Esquema do grau de abrangência da mecânica da fratura, tanto em áreas de conhecimento quanto escala dimensional [19]

2.2.1 Mecânica da Fratura

O campo da mecânica da fratura era virtualmente inexistente antes da segunda guerra mundial. Durante esta, muitos incidentes com falhas catastróficas, envolvendo navios e tanques, ressaltaram em definitivo a necessidade da compreensão dos mecanismos de fratura, sobretudo para os metais, haja vista a crescente produção e desenvolvimento siderúrgico da época. Atualmente a mecânica da fratura é uma disciplina bem estabelecida e lecionada em algum nível, em quase todos os cursos de engenharia e arquitetura [20].

A primeira abordagem dada à fratura considerava que a mesma se desenvolvia quando houvesse trabalho e/ou tensão suficiente para quebrar as ligações entre átomos, tendo de superar assim a energia potencial de suas posições de equilíbrio. Dessa abordagem surgiu a formulação de que a tensão crítica para a fratura dependeria do módulo de elasticidade E (pertinente ao tipo de ligação atômica), a energia para criação da superfície γ_s e a distância de equilíbrio dos átomos x_0 , como segue na equação 2.3.

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{x_0}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Contudo as tensões obtidas experimentalmente eram muito inferiores as estimadas por esta formulação (3 a 4 ordens de grandeza inferior) [20], apontando para existência de algum defeito intrínseco ao material que causasse a redução da resistência pela intensificação de tensões localmente. Inglis [26] foi primeiro a evidenciar quantitativamente este efeito intensificador, tratando de um defeito elíptico no interior de uma placa infinita sobre um carregamento remoto, formulado na equação 2.4 e ilustrado na Figura 17.

$$\sigma_A = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b} \right) \quad \text{Equação 2.4}$$

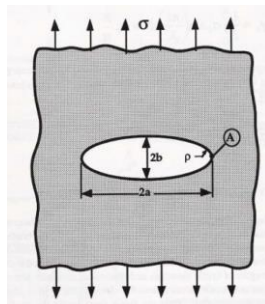


Figura 17: Defeito elíptico para uma placa infinita sobre carregamento remoto [20]

Foi a partir do trabalho de Griffith [21], na década de 20, que uma relação melhor definida entre a tensão de fratura e o tamanho de defeito surgiu, desenvolvida a partir da interpretação do balanço energia envolvido na fratura, com aplicação da primeira lei da termodinâmica. De forma que a trinca só se propagaria se resultasse em uma redução de energia do sistema, que estaria diretamente relacionado com a energia de superfície criada na fratura, assim estudando o mesmo caso de um trinca elíptica Griffith formulou a equação 2.5.

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2.5}$$

Contudo essa formulação não considerava o raio de curvatura (ao contrário de Inglis) ou a energia para nucleação de trinca e só era aplicável a materiais idealmente frágeis, como vidro, que seguiriam um regime perfeitamente elástico (seguindo a lei de Hooke) até sua fratura. Assim, Irwin e Orowan [27, 28] propuseram a inserção de um termo relativo ao trabalho plástico por área criada (associado ao deslocamento de discordâncias) que permitiria a aplicação da equação 2.6 a materiais que apresentassem uma pequena zona de plasticidade restrita (ou outros mecanismos não lineares), configurando ainda um material frágil de comportamento geral elástico.

$$\sigma_f = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2.6}$$

Outra abordagem dada ao problema foi pelo intensificador de tensão, que através da análise da distribuição da tensão ao redor da trinca permite destacar a variável K, como elemento de proporcionalidade de onde surge a equação 2.7, onde Y representa um fator de correção relacionado à geometria do sistema e os índices I, II, III as formas de carregamento (tração, cisalhamento e torção).

$$K_{(I,II,III)} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{Equação 2.7}$$

A análise sobre o raio de curvatura da trinca prevê uma tensão infinita para uma ponta infinitamente aguda, o que levaria o material a fraturar mediante a um carregamento infinitesimal. Contudo a realidade é que essa curvatura é limitada pelas dimensões atômicas, no caso de um material idealmente frágil, e pela deformação inelástica de materiais, como a plasticidade nos metais, assim resultando num relaxamento da tensão na ponta da trinca [20], conforme ilustrado na Figura 18.

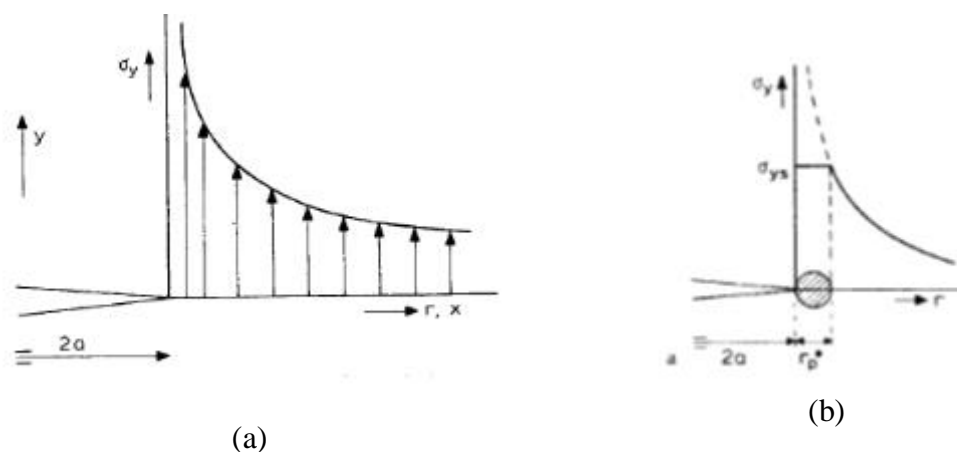


Figura 18: Esquema de distribuição de tensões na proximidade da ponta da trinca. (a) considerando uma ponta infinitamente aguda e (b) a limitação por efeito de plasticidade

Estas primeiras formulações mostram-se adequadas quando aplicadas a materiais ditos frágeis, cujo comportamento mecânico de tensão x deformação é majoritariamente elástico e com regiões de deformações plásticas bem limitadas junto à ponta da trinca, configurando o que é conhecido como Mecânica Da Fratura Linear Elástica (MFLE). Contudo quando o volume de deformação plástica que precede a fratura se torna mais significativo, as previsões da MFLE perdem validade, tendo sido necessário o desenvolvimento de um seguimento teórico dedicado a explicar a fratura para materiais com comportamento mecânico não linear (plasticidade, viscoelasticidade e viscoplasticidade), como aços e ligas de maior tenacidade, bem como situações de carregamento dinâmico. Tal seguimento hoje é conhecido como mecânica da fratura elasto-plástica.

2.2.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica

A mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP) começou a se desenvolver na década de 60, com o trabalho de Wells [29] que observou que as faces de uma trinca se afastam conforme se desenvolve a deformação plástica em seus arredores e a ponta da mesma, inicialmente aguda, acabava por embotar. Esta visualização daria origem ao parâmetro de CTOD (Crack Tip Opening Displacement), simbolizado como δ e que serviria como importante parâmetro de tenacidade para materiais com alta dissipação de energia na fratura. Em paralelo, Rice [30] desenvolveu uma análise que tratava a deformação plástica como um fenômeno elástico não linear, demonstrando que era possível

expressar através de uma integral de linha, estipulada em um contorno arbitrário ao redor da trinca, esta taxa dissipação não linear de energia. Tal parâmetro foi nominado como integral-J e constitui em outro parâmetro importante de análise da intensificação de tensões para um material de comportamento plástico significativo. Shith [31] demonstrou uma relação entre a integral-J e CTOD, reiterando a validade de ambos os parâmetros.

Estes parâmetros e a teoria por trás deles sofreram contínuo desenvolvimento nas décadas seguintes, impulsionado principalmente pelas indústrias do quadro energético, sobretudo nuclear e de petróleo.

2.2.3 CTOD – Crack Tip Opening Displacement

Como dito anteriormente, foi através do trabalho de Wells [29] e sua observação do afastamento das faces da trinca e embotamento da ponta durante o desenvolvimento da deformação plástica antes da fratura (ilustrado na figura 19), que surgiu o conceito de CTOD (“Deslocamento por Abertura de Ponta de Trinca”).

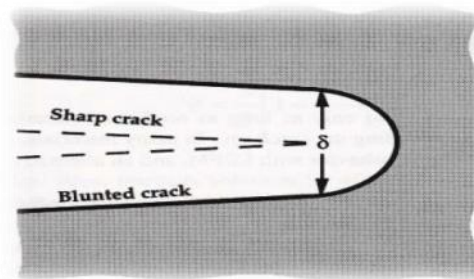


Figura 19: Figura ilustrativa do afastamento das faces da trinca e do embotamento de sua ponta [20]

Inicialmente ele propôs tratar a região de deformação plástica, supostamente esférica, como uma extensão da trinca original (ver figura 20), isto é somando ao tamanho da trinca o raio da esfera de zona deformada, relacionando assim o CTOD diretamente com o fator de intensidade de tensões para casos de tensões no regime elástico, através da formulação da equação 2.8.

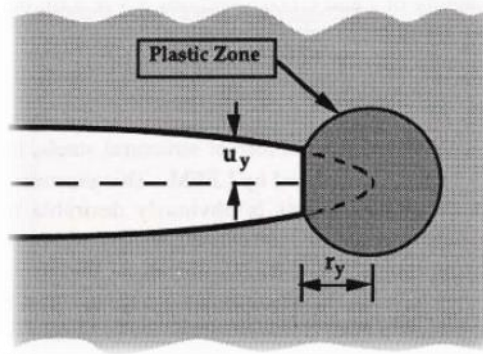


Figura 20: Figura ilustrativa do tratamento de Wells para estender o tamanho efetivo da trinca considerando o raio do volume deformado plasticamente [20]

$$\delta = \frac{4 K^2}{\pi E \sigma_{LE}} \quad \text{Equação 2.8}$$

A equação 2.8, contudo se restringe às aplicações em que K é aplicável, isto é, materiais de tenacidade baixa (frágeis) e se utiliza de uma aproximação para determinar o raio do volume deformado plasticamente, assim foi desenvolvido posteriormente a partir do modelo de Dugdale a formulação da equação 2.9.

$$\delta = \frac{8 \sigma_{LE}}{\pi E} a \ln \left(\sec \left(\frac{\pi \sigma}{2 \sigma_{LE}} \right) \right) \quad \text{Equação 2.9}$$

A medição de CTOD em laboratório é usualmente feita sobre um corpo de prova do tipo SEN (B) pré-trincado por fadiga (forma prática de simular a dimensão e geometria de defeitos naturais/e ou que se desenvolvem durante o uso no material) e posto em um sistema de flexão em três pontos sujeito a carga crescente monotônica, onde o carregamento em função do deslocamento da boca da trinca (CMOD – Crack Mouth Opening Displacement) é levantado. O CMOD é medido em geral com o auxílio de um clip-gauge e assumindo um modelo de rotação em um ponto fixo do corpo de prova, que permite a utilização de semelhança de triângulos para chegar ao CTOD (ver Figura 21).

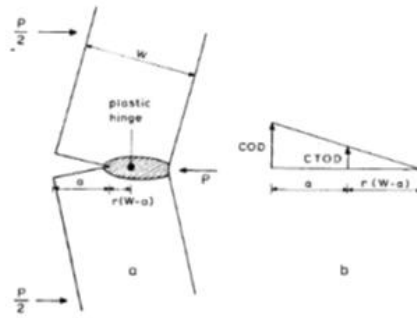


Figura 21: Esquemático do sistema de rotação em ponto fixo que permite o cálculo de CTOD

Dentro desse modelo, contudo, toma em conta não só a componente plástica da abertura, mas também a elástica, de modo que é essencial a separação dessas componentes, uma vez que apenas a componente plástica diz respeito à tenacidade do material. Essas componentes podem ser formuladas de acordo com equações 2.10 e 2.11, onde r_p é o fator rotacional plástico, constante que varia entre 0 e 1 e definido como 0,4 para corpos de prova SEN(B) na norma BS7448.

$$\delta_{el} = \frac{K^2(1 - \nu^2)}{2\sigma_{YS}E} \quad \text{Equação 2.10}$$

$$\delta_{pl} = \frac{r_p(W - a)V_p}{r_p(W - a) + a + z} \quad \text{Equação 2.11}$$

Graficamente se delimita V_p utilizando uma reta paralela ao comportamento elástico inicial a partir do ponto de carregamento máximo, no caso da determinação do CTOD crítico de carga máxima (ver Figura 22).

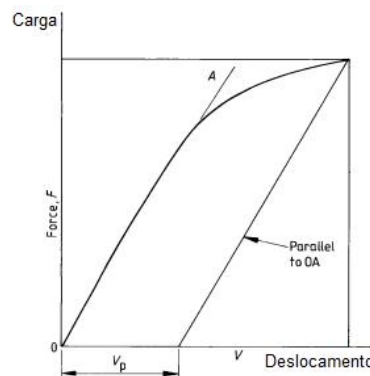


Figura 22: Aspecto típico da curva de ensaio de CTOD; distinção da parte plástica do deslocamento [32]

Por teoria, o valor de CTOD desejado seria aquele referente à carga x deslocamento imediatamente anterior ao crescimento da trinca (evolução da fratura), contudo durante o ensaio é possível ocorrer um lento crescimento estável da trinca antes do momento instável de fratura [19]. Por ser difícil a detecção deste momento inicial de crescimento estável, toma-se como parâmetro em geral o CTOD crítico como o de carga máxima. Por se aplicar a toda gama de tenacidade de materiais, estipula-se três classificações de para este CTOD crítico [20, 32]

- a) δ_c – referente a materiais de menor tenacidade, com mecanismos de clivagem, onde a carga máxima é alcançada pouco depois do regime elástico e se tem um crescimento estável de trinca inferior a 0,2 mm.
- b) δ_u – referente a materiais de tenacidade intermediária a alta, onde a carga máxima é alcançada já distante do regime elástico e se tem um crescimento estável de trinca superior a 0,2 mm.
- c) δ_m – referente a materiais de tenacidade alta, onde a carga máxima é alcançada já distante do regime elástico e é seguida de um platô de carga alta (por um aumento na curva R).

Esses tipos de CTOD podem ser distinguidos graficamente na Figura 23.

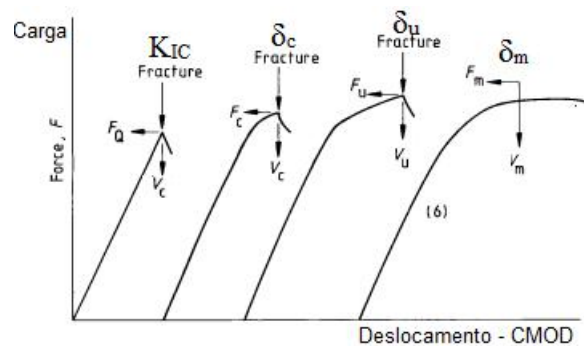


Figura 23: Curvas de CTOD ilustrando os diferentes tipos de CTOD crítico, adaptado de [32]

Após o ensaio, o corpo de prova é partido na região de entalhe e sua superfície de fratura é analisada, com a medição do comprimento de trinca a , através de uma média com nove medições. Na Figura 24 é esquematizada a evolução na ponta da trinca durante o teste de CTOD. Na Figura 24a com crescimento estável de trinca (Δa) e na Figura 24b é ilustrado o aspecto da superfície de fratura do corpo de prova após o ensaio.

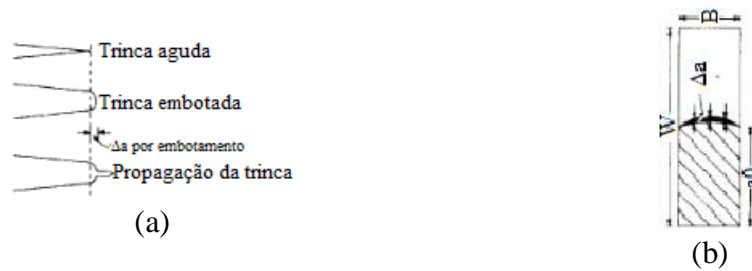


Figura 24: (a) Esquemático do desenvolvimento da trinca ao longo do ensaio de CTOD (b) Vista da face fraturado do corpo de prova SEN (B) após ensaio de CTOD [19]

2.3 Efeito do Hidrogênio em Metais

O hidrogênio atraiu a atenção de pesquisadores desde os primeiros passos da ciência moderna, principalmente no campo da física e química, por conta de suas propriedades atômicas únicas como primeiro elemento da tabela periódica e não obstante é tido como elemento mais abundante no universo. Atualmente ele é tido como uma importante figura nas aplicações de geração de energia, seja diretamente como no caso do uso de seus isótopos mais pesados como combustíveis de fusão nuclear, motores e pilhas combustíveis a hidrogênio, ou indiretamente, como no caso da indústria de hidrocarbonetos de O&G [33], sobretudo pela ação de H_2S e/ou meios ácidos. Por tanto se torna vital o desenvolvimento e caracterização de materiais para atuarem no armazenamento e transporte do hidrogênio e seus compostos.

A bibliografia acerca dos efeitos do hidrogênio em metais é extensa e as primeiras teorias desenvolvidas datam de 1873 [34]. Apesar de não haver um mecanismo completamente aceito e existirem muitos resultados inicialmente contraditórios, o efeito deletério da introdução e retenção de hidrogênio após alcançar um valor crítico (da ordem de ppm para aços baixa liga de estrutura CCC) na tenacidade e, em geral, na ductilidade dos aços é um fato bem estabelecido [35], conforme ilustrado na Figura 25.

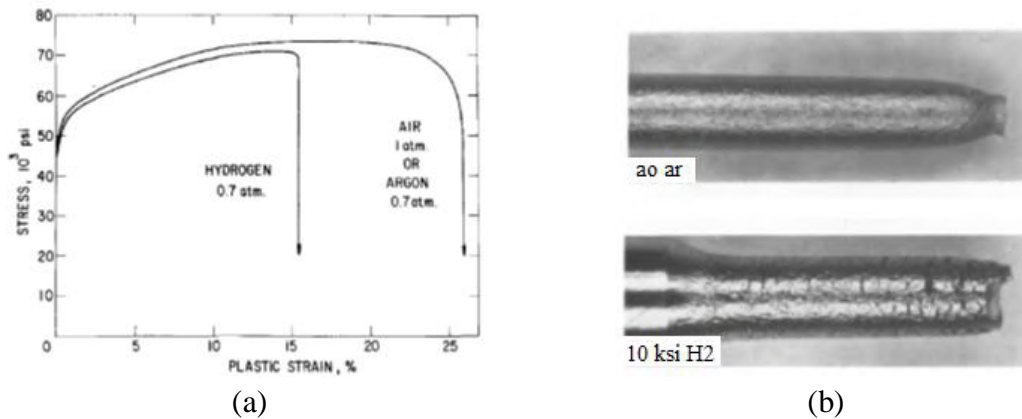


Figura 25: Efeito do ambiente na ductilidade de um aço (a) aço policristalino com 3% Si [36] e (b) corpos-de-prova de ensaio de tração de aço inox 304L: 1- Testado ao ar 2- Testado a 10 mil psi H₂ [36]

Dentro da indústria do O&G, têm-se os primeiros registros do efeito fragilizante do H₂S, com resultados catastróficos na exploração de poços, na década de 60 [36]. É importante compreender que o efeito do hidrogênio em aços normalmente é separado em:

- (i) Ataque por hidrogênio, marcado pela evolução de bolhas de hidrogênio e hidretos covalentes (por exemplo, formação de CH₄ – descarburização) no interior do aço a altas temperaturas (a cima de 300°C);
- (ii) Fragilização por hidrogênio em baixas temperaturas (em geral entre 200°C e -100°C), também chamada como fratura assistida pelo hidrogênio (FAH).

Dentro das temperaturas de aplicação da maior parte dos sistemas de tubulação, os mecanismos de FAH são os mais críticos, ganhando destaque neste trabalho. No caso dos metais de alta resistência (como os ARBL comumente usados em tubulações para indústria do O&G), observa-se uma mudança do aspecto da superfície de fratura, mudando de uma estrutura rica em *dimples* pequenos para uma superfície de fratura de clivagem, conforme a quantidade hidrogênio absorvido aumenta [37], ou seja, uma transição no mecanismo de fratura dúctil para frágil.

A difusão se apresenta como um dos fatores principais para compreender os efeitos do hidrogênio nos aços e ainda que seja determinada *a priori* simplesmente pelo gradiente de potencial química, variáveis como a microestrutura, potenciais elétricos localizados, estado de tensões internas, temperatura, entre outros, afetam a difusão do hidrogênio de forma importante. Assim detalhar-se-á um pouco mais a natureza do

hidrogênio, sua interação com os aços e os mecanismos de fragilização nas secções seguintes.

Fazem-se aqui duas considerações para destacar a importância do estudo acoplado do efeito do hidrogênio dentro da mecânica da fratura: primeiro que ligas susceptíveis a fragilização por hidrogênio após longa exposição a um meio hydrogenado sofrem o mesmo efeito para tempos menores quando submetidas à deformação dentro do mesmo meio hydrogenado (o aumento de tensão e o volume da deformação plástica aumentam a solubilidade e difusibilidade, ilustrado na Figura 26).

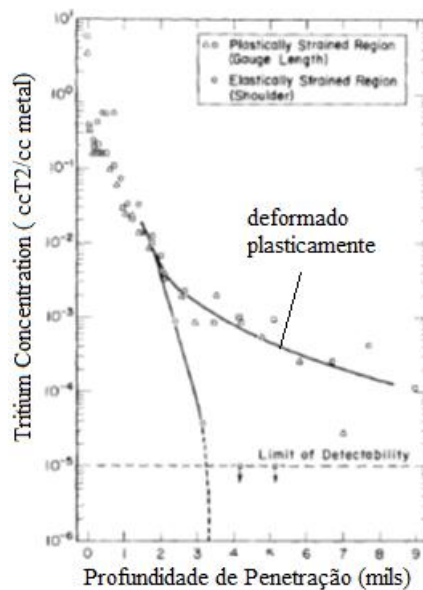


Figura 26: Penetração de Tritium em corpo de prova de inox 304L exposto por 15 dias a 9067 psi H₂ com e sem deformação a 22 °C [37]

Em segundo, se observa uma grande diferença nos resultados de ensaios mecânicos com hidrogenação de acordo com a taxa de deformação, com tendência a ter resultados piores em taxas menores (o que está associado a um balanço entre a velocidade de crescimento de trinca e difusão do hidrogênio para nova ponta de trinca).

2.3.1 Propriedades do Hidrogênio e interação com metais

O hidrogênio apresenta propriedades físicas e químicas bem particulares em virtude de sua posição na tabela periódica de primeiro elemento, o que repercute nas especificidades de sua interação com os metais. O tamanho e massa reduzidos lhe favorecem a mobilidade em fenômenos de transporte de massa, possuindo uma

difusibilidade bem alta na rede cristalina dos metais, como ilustrado pela Tabela 3, que compara o coeficiente de difusão de hidrogênio e carbono em uma matriz ferrítica a 500°C.

Tabela 3: Comparação do coeficiente de difusão do hidrogênio e carbono a 500°C em aço de matriz ferrítica [39]

Elemento	Coef. Difusão ($m^2 s^{-1}$)
Hidrogênio	$1,2 \times 10^{-8}$
Carbono	$2,4 \times 10^{-12}$

Além disso, sua estrutura eletrônica, valor mediano de eletronegatividade e papel químico acumulado de metal e halogênio conferem a ele uma grande reatividade, podendo estabelecer diversos tipos de ligações químicas, partilhando, recebendo ou cedendo um elétron, a depender do meio em que se encontra [33; 40]. Para metais, ele mais comumente cede este elétron à camada de condução do metal e se posiciona em algum interstício ou forma um hidreto (no caso de elementos como zircônio, titânio, entre outros). Mais especificamente para os aços, o hidrogênio costuma se apresentar em três formas: como H^+ nos interstícios (a priori nos octaédricos), promovendo distorções na rede, na forma de H^0 solubilizado junto a defeitos que geram importantes deformações elásticas ao seu redor, e como H_2 molecular, resultante da recombinação do hidrogênio atômico sobre interfaces e microcavidades [36; 41]. A presença na forma iônica (H^+) no interior da rede cristalina é questionável, considerando a repulsividade natural da nuvem de elétrons à inserção de um novo elétron, e alguns trabalhos apontam que a forma iônica só existiria no instante do salto de um interstício para outro, estando na forma H^0 quando em repouso/equilíbrio no interstício.

O hidrogênio pode ser incorporado nos aços em diversas etapas de seu processamento e/ou durante seu período de serviço [41]. No caso da inserção durante as etapas de processamento, a rota de incorporação mais comum é a contaminação por conta da umidade ou por material orgânico durante o aquecimento, isto se dá principalmente, pois as fases de alta temperatura do ferro como austenita (γ) e ferrita delta (δ) apresentam boa solubilidade frente ao hidrogênio (ou seja, comportam o hidrogênio), porém frente ao resfriamento e transformação da ferrita alfa (α) há uma diminuição acentuada na solubilidade do hidrogênio e este não tem tempo de efundir e fica supersaturado localmente (ver Figura 27).

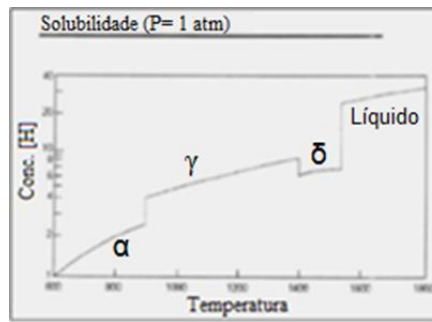
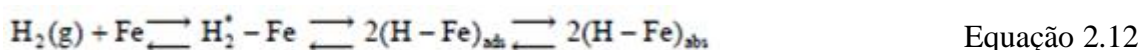


Figura 27: Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura e suas fases [42]

Podemos comentar a título de exemplo o caso da soldagem, onde o grave problema de trinca frio em aços carbono e baixa liga está associado à introdução, durante a solda, de concentrações significativas de hidrogênio pela umidade presente no consumível e/ou na junta (que pode ainda estar suja de graxa). Outros fatores importantes nesse trincamento a frio são a microestrutura (quanto mais dura/frágil pior), tensões trativas residuais e temperaturas moderadas. A questão da temperatura se relaciona com a pequena difusibilidade para temperaturas mais baixas e com a efusão (difusão do hidrogênio para fora do aço) em temperaturas maiores. Efeitos similares podem ser visto em processos de laminação a quente.

Já a inserção durante o período de serviço geralmente é resultado da exposição prolongada à forma gasosa do hidrogênio, a reações paralelas à corrosão ou ainda ao hidrogênio gerado na proteção catódica aplicada [41]. A entrada do hidrogênio no aço segue de forma geral as seguintes etapas: transporte do hidrogênio até a superfície, adsorção física (fisiorção), adsorção química (quimisorção dissociativa, para o caso do hidrogênio em forma gasosa), absorção pelos sítios ativos na superfície do aço com posterior difusão para o seio do mesmo. Esta sequência pode ser representada pela equação 2.12.



Para o caso do hidrogênio em formas iônicas dentro de um eletrólito (caso mais significativo para introdução em meio corrosivo e por proteção catódica) pode se formular a eletroadsorção/desorção (etapa paralela a quimisorção dissociativa do caso gasoso) pela equação 2.13, também conhecida como reação de Volmer [41].



Importante ressaltar que a adsorção do hidrogênio na superfície do material não garante sua inserção no seio do mesmo, pois reações de recombinação do hidrogênio (formação do H₂ gasoso na superfície) concorrem cineticamente à absorção. Apresenta-se a reação de combinação/adsorção química na equação 2.14, conhecida como reação de Tafel e a reação de eletro combinação/dissociação na equação 2.15, chamada de reação de Heyrovsky.



A princípio, somente a partir de um hidrogênio adsorvido que a absorção pode ocorrer através dos sítios ativos, ocorrendo em seguida à difusão para o interior do aço. Tal consideração é chamada de absorção indireta (com um componente adsorvido intermediário) e pode ser representada na equação 2.16. Também se propõe um mecanismo de absorção eletroquímica direta a partir das formas iônicas adsorvidas fisicamente, seguindo a equação 2.17.



Através destas reações básicas, diversos autores propuseram diversos mecanismos para modelagem da penetração do hidrogênio em metais, na Figura 28 os principais modelos são esquematizados.

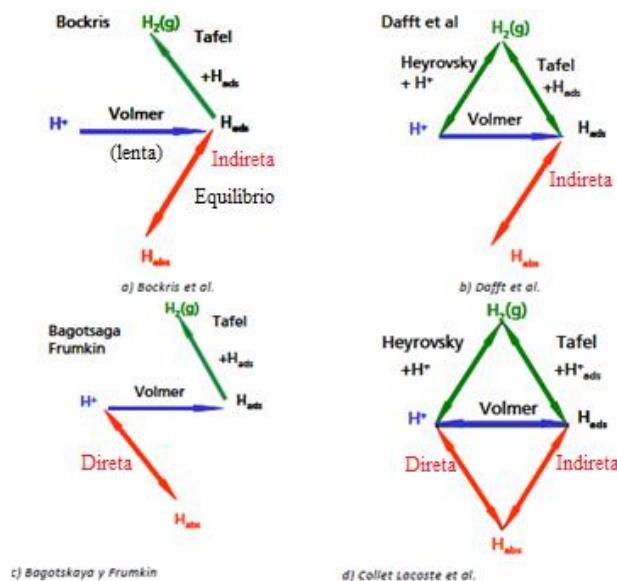


Figura 28: Mecanismos de incorporação do hidrogênio [41]

Dentro da indústria de petróleo e gás, a inserção do hidrogênio advém principalmente da aplicação de proteção catódica prolongada a tubulações e estruturas submersas, com efeitos fragilizante comprovados por diversos trabalhos [43 – 45], e da operação em meios ácidos, sobretudo no caso de presença de H_2S (serviço *sour*). Mesmo no transporte de gás natural a presença do H_2S pode levar a fragilização. Alguns trabalhos [46; 47] indicam que o H_2S tem um papel catalítico na absorção do hidrogênio diminuindo a cinética de recombinação e ativando sítios de aprisionamento, enquanto que a presença de oxigênio e óxidos poderia ter efeito contrário [36], diminuindo a absorção de hidrogênio. O H_2S também tem efeito deletério quando atua em conjunto com tensões trativas, efeito chamado de corrosão sob tensão por sulfeto (“*SSC - Stress Sulfide Corrosion*”), um fenômeno que acopla tensões e corrosão reduzindo a tenacidade dos aços e sendo responsável por muitas falhas em serviço. É por conta desses efeitos que tubulações destinadas à aplicação *sour* possuem requisitos químicos e mecânicos mais estreitos.

Os efeitos deletérios do hidrogênio dependem não apenas de sua absorção superficial, mas também, principalmente, do transporte desse hidrogênio para o seio do material e aprisionamento em sítios específicos (como contornos de segunda fase). Os principais modelos de transporte do hidrogênio são os de Pressuyre [48], que considera que a movimentação do hidrogênio se dá acoplada a das discordâncias, e McNabb y

Foster [49] aprimorado posteriormente por Oriani [50], que considera o transporte por difusão intersticial. Esses fenômenos de transporte variam principalmente com o gradiente de concentração, temperatura, estado de tensões e microestrutura, sendo que para gradientes químicos, temperaturas e tensões trativas maiores tem-se um transporte mais rápido (distorção da rede cristalina facilita a passagem do hidrogênio [41; 47; 48]). Já a relação da difusão com a microestrutura (aqui incluindo os aspectos da rede cristalina) é mais complexa, sendo abordada a seguir.

2.3.2 Influência da Microestrutura no transporte e efeito do hidrogênio

A difusão intersticial é o fenômeno base da movimentação do hidrogênio na rede cristalina dos metais e varia bastante de acordo com a estrutura e parâmetros do retículo cristalino da fase em questão, já que é o que define a quantidade, proximidade, energia e tamanho dos interstícios. Um exemplo deste aspecto é a diferença da difusividade e solubilidade entre as fases γ e α nos aços, exposto na Tabela 4.

Tabela 4: Solubilidade e difusividade da austenita e da ferrita a 20°C [51]

	Solubilidade (S) (átomos H/Fe)	Difusividade (D) (m ² /s)	S_{γ}/S_{α}	D_{γ}/D_{α}
Ferrita	$2,8 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-5}$
Austenita	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-16}$		

Já se demonstra assim impacto fundamental da microestrutura na difusão/solubilidade em termo das fases presentes e suas proporções. Por exemplo, a difusão nos aços superduplex é menor que dos aços ferríticos, justamente pela presença da austenita [52]. A ferrita (estrutura CCC) possui interstícios tetraédricos e octaédricos passíveis a aloca o hidrogênio. A definição experimental de qual destes sítios é mais favorável à alocação do hidrogênio é complexa, mas tem-se como fato aceito que, em presença de tensões elásticas, os sítios octaédricos são os mais favoráveis (fato relacionado com seu maior volume) [41].

Tem-se ainda, no modelo proposto por Pressuyre [48], o transporte do hidrogênio acoplado a movimentação das discordâncias, seguindo estas últimas no que é conhecido como nuvens de Cottrell. Nota-se então que as discordâncias, uma especificidade local

da rede cristalina, teriam um efeito de atração ao hidrogênio, que deixaria assim de ocupar um interstício.

Na verdade, é um fato bem estabelecido que o hidrogênio possa ser mais ou menos atraído a sítios específicos da rede cristalina de um aço, havendo numerosas evidências obtidas através de técnicas de autorradiografia e experimentos de permeação [53]. Esses sítios de maior energia de interação com o hidrogênio são chamados em inglês de *traps*, sendo traduzidos aqui como armadilhas. Essa força de atração do hidrogênio pode ter diferentes origens: eletrônica (átomos e outros defeitos que introduzam vacâncias eletrônicas atraíam o hidrogênio e seu elétron), campo de tensões (distorções trativas da rede facilitam a inserção do hidrogênio), gradiente térmico (a difusividade varia exponencialmente com a temperatura) ou por condições de gradiente de potencial químico não-ideal (afinidade maior com algum elemento de liga), podendo ainda ocorrer por um caráter físico, como a presença uma descontinuidade na rede, onde é mais energeticamente favorável a permanência do hidrogênio (não existe uma força de atração per se, mas o átomo que vier a cair nesta armadilha tende a ficar preso) [53].

Em muitos casos essas fontes de atração se combinam. Assim, as armadilhas na microestrutura podem se apresentar como: átomos em solução sólida (intersticial e substitucional), vacâncias, discordâncias, contornos de grãos, interface coerentes e incoerentes entre fases/ precipitados/ inclusões. A densidade de armadilhas é um fator importante na análise de difusividade e solubilidade de aços, pois o aumento no número de armadilhas repercute em uma diminuição do coeficiente de difusão aparente e aumento da solubilidade em experimentos de permeação [54].

Essas armadilhas são classificadas de acordo com o seu nível de energia de interação com o hidrogênio em reversíveis e irreversíveis. As armadilhas irreversíveis são aquelas de maior energia de interação (maior força de aprisionamento), de forma que o tempo de permanência do hidrogênio é bastante prolongado (suportando temperaturas maiores), e são tidas como insaturáveis, configurando um sumidouro local. Enquanto que as reversíveis possuem menor energia e tempo de permanência do hidrogênio (menor força de aprisionamento), podendo tomar um papel de fonte ou sumidouro de hidrogênio localmente [53; 41]. Apesar de ser uma classificação simples, ela não é de todo absoluta, já que não há um valor crítico por definição para separar as classes, havendo assim armadilhas por vezes classificadas como mistas. A Tabela 5

apresenta para várias armadilhas microestruturais suas energias de interação e sua reversibilidade.

Tabela 5: Classificação de Armadilhas para Hidrogênio em aços de acordo com seu tamanho, adaptado de [53]

Classificação das armadilhas de hidrogênio em aços de acordo com o tamanho (valores de energia para temperatura ambiente)						
Tipo/Classe	Exemplo de Armadilha		Energia de Interação	Caráter (se definido)	Diâmetro de influência	
	Vacância					
Pontual		Ni	0,083	Provavelmente reversível	Poucos espaços interatômicos	
	Mn	Mn	0,090			
	Cr	Cr	0,100			
	V	V	0,160			
		Ce	0,160	Reversível		
		Nb	0,160			
		Ti	Ti	0,270		Aumento de irreversibilidade
		Sc	O	0,710		
		Cs	Ta	0,980		
		K	La	0,980		
		Nd	1,340			
	Elementos a esquerda do ferro	Elementos e _H ⁱ negativo				
Linear	Dicordâncias		0,31 0,25 (valores médios)	Reversível Reversível	30 angstroms para discordância em aresta	
	Interseção de contorno de três grãos		----	Depende da coerência	----	
Planar ou bi-dimensional	Interfaces precipitado-matriz		0,98 0,8-0,98	Irreversível, ficando mais reversível conforme aumenta a coerência do precipitado	Diâmetro do precipitado ou um pouco mais quanto maior a coerência	
	Ex: TiC (incoerente) Ex: Fe ₃ C Ex: MnS					
	Contornos de Grão		0,27 (baixo ângulo) 0,55-0,61 (alto ângulo)	Reversível Tende a irreversível	Similar ao das discordâncias (~30 angstroms)	
	Maclas		----	Reversível	Poucos espaços interatômicos	
	Superfícies internas (vazios)		----	----	----	
Volume	Vazios		> 0,22	----	Dimensão do defeito	
	Trincas		----	----		
	Partículas		depende da exotermicidade da diluição do H na partícula	----		

Como exemplo de armadilhas reversíveis se podem citar átomos de titânio, discordâncias e contornos de grão de baixo ângulo. É importante comentar que os contornos de baixo ângulo podem tanto aumentar a mobilidade do hidrogênio, servindo de caminho rápido à difusão (regiões de curto-circuito), quanto reduzi-la atuando como um sítio reversível, principalmente em seus nós/junções. Já como exemplos de armadilhas irreversíveis se podem citar inclusões como Al₂O₃, (Fe, Mn)S, contornos de alto ângulo e carbonitreos de titânio.

Apesar de não haver um mecanismo aceito universalmente para a fragilização pelo hidrogênio, é possível avaliar o efeito dessas armadilhas sobre a resistência de um aço ao efeito do hidrogênio a partir da premissa bem estabelecida de que uma concentração crítica de hidrogênio deve ser alcançada nos sítios favoráveis a formação e/ou propagação de trinca para que a fratura se inicie [35; 48]. Esta concentração crítica depende de muitos fatores como a natureza, forma, localização e o estado de tensão do sítio favorável à formação e/ou propagação da trinca, sendo que este representa, por si só, uma armadilha para o hidrogênio [48]. Por exemplo, existem estudos que indicam que inclusões de MnS de morfologia alongada iniciam a fratura para concentrações menores de hidrogênio do que na forma mais globular [55].

O ponto inicial da avaliação do efeito das armadilhas sobre a fragilização de um aço é a compreensão do papel desempenhado pela armadilha frente à concentração crítica para iniciação da fratura, isto é, se agirá como sumidouro ou fonte local de hidrogênio, e se é ou não um sítio crítico propenso per si a iniciação da trinca. A definição deste papel depende principalmente da energia da armadilha, da condição de inserção de hidrogênio e da condição e momento do carregamento. No caso de armadilhas de alta energia, fortemente irreversíveis (consideradas então insaturáveis e capazes de reter o hidrogênio mesmo com a formação de campos tensão trativa e outros armadilhas durante o carregamento) a análise é mais simples: primeiramente, se a armadilha é por si só um sítio crítico para início da fratura esta ocorrerá assim que a concentração de hidrogênio chegar ao valor crítico de fratura para o sítio, dependendo então apenas da quantidade de hidrogênio no meio/aço e o tempo de difusão para alcançar a concentração crítica (tendo em vista seu poder de atração). Se, contudo, a armadilha não for um sítio propício à formação e/ou nucleação de trinca, ela agirá como um sumidouro inócuo que previne que tais sítios propícios à formação e/ou nucleação de trinca ao seu redor atinjam a concentração crítica de hidrogênio. Dessa forma, uma armadilha irreversível pode ter tanto um efeito benéfico quanto maléfico, a depender de sua natureza mecânica e posição [48].

No caso de armadilhas reversíveis, que podem atuar tanto como sumidouro ou como fonte local de hidrogênio se torna necessário conhecer as condições químicas e mecânicas do serviço ou ensaio. Considerando o início de uma hidrogenação por fonte externa, o hidrogênio que se move para o interior do aço (seja por movimento acoplado as discordâncias ou difusão intersticial) poderá encontrar essas armadilhas, *a priori*

vazias, ficando assim aprisionado e evitando que pontos favoráveis à fratura alcancem o nível crítico de hidrogênio, tendo a armadilha então um papel benéfico de sumidouro (ainda que possa em longo prazo servir ele mesmo como ponto de iniciação a trinca, caso sua natureza seja favorável a tal). Conforme a hidrogenação interna aumenta e o aço começa a ficar “encharcado” de hidrogênio e as armadilhas reversíveis se aproximam de sua saturação, ela pode começar a ceder hidrogênio a discordâncias e interstícios vazios ao seu redor, facilitando que o hidrogênio chegue aos locais favoráveis à fratura, a despeito da ação das armadilhas irreversíveis, atuando como fonte e aumentando as chances de que o hidrogênio atinja a concentração crítica [48]. Além disso, se durante o carregamento surgirem armadilhas de energia maior (evolução de incoerência em interfases, por exemplo) as reversíveis ao seu redor poderiam fornecer rapidamente uma quantidade importante de hidrogênio, facilitando a fratura sobre essas armadilhas recém-criadas. A velocidade do carregamento também é um parâmetro importante, pois ditará se os fenômenos difusivos conseguiram levar ou não o hidrogênio às armadilhas/sítios críticos conforme evoluem ou são criados, como no caso da propagação de uma trinca, onde existe uma tendência de se formar uma concentração de hidrogênio maior em sua ponta, por conta do estado de tração trativo intensificado, mas que se, contudo, a propagação da trinca for rápida demais, não haverá tempo para que o hidrogênio se concentre de fato em sua ponta, e logo a concentração crítica para exercer seu papel fragilizante não é alcançada.

A interação simultânea dessas armadilhas junto aos diversos parâmetros de ensaio/operação acaba sendo bem complexa e de difícil modelagem, mas esta teoria reitera a importância do estado metalúrgico (oriundo do histórico termomecânico do elemento) do aço sobre os efeitos do hidrogênio e apresenta algumas explicações para resultados a priori contraditórios existentes na bibliografia geral do assunto. Diversos trabalhos têm sido feitos para associar os aspectos microestruturas às propriedades difusionais de um aço e/ou a sua resistência mecânica, caracterizando o volume e energia dessas armadilhas [34; 41; 56; 57; 58]. Pressouyre [57] considera que uma microestrutura que configure uma distribuição uniforme e refinada de armadilhas de alta energia maximizaria a resistência de uma liga ao hidrogênio. Entretanto, Wang *et al.* [56] encontraram que o fator de intensidade de tensões limite (*threshold stress intensity* – K_{ISSC}) para fragilização ao hidrogênio de um aço ultra-alta resistência

aumenta quando o coeficiente de difusão determinado por um experimento de permeação também aumenta, isto é, quando a densidade de armadilhas é baixa.

2.3.3 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

Como já foi dito anteriormente, existem muitas propostas de mecanismos de atuação do hidrogênio na fragilização dos metais, não havendo um modelo unificador completamente estabelecido. Ainda assim, apresentar-se-á aqui os mecanismo de maior aceitação na bibliografia, atentando novamente que este trabalho visa aprofundar no efeito do hidrogênio a temperaturas baixas/moderadas (-40°C e 200°C) onde se tem o FAH, não abordando o que é conhecido como ataque pelo hidrogênio, que se desenvolve a temperaturas mais altas e incluem fenômenos de forte formação de gases internamente (CH_4), descarburização, transformações de fases e geração de lacunas.

Antes, contudo, uma primeira compreensão deve ser estabelecida sobre os possíveis efeitos do hidrogênio que se aloca junto a ponta da trinca, como exposto na Figura 29.

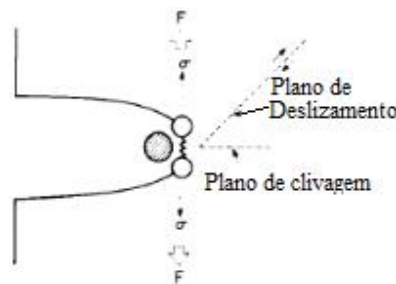


Figura 29: Modelo de interação do hidrogênio com a ponta de trinca de um metal [33]

A tendência para um material tenaz é que ele dissipe bastante energia antes que a trinca se propague por deformação plástica oriunda da movimentação das discordâncias pelos planos de deslizamento, formando ao longo do carregamento microvazios na frente de trinca. Conforme esses microvazios nucleiam e coalescem em *dimples* se tem a estricção e perda de secção resistente local, até que a resistência baixe tanto que possa haver a propagação da trinca (que pode ser de forma estável ou instável, a depender da situação de carregamento e meio). No caso de aços ferríticos, onde se tem a estrutura cristalina CCC existem ainda planos da família $\langle 100 \rangle$ que possuem baixa energia de coesão e a depender da mobilidade das discordâncias poderá ser ativado, iniciando um “descolamento” dos átomos neste plano conhecido como clivagem. A clivagem é um

mecanismo de propagação súbita da trinca com pouca dissipação de energia e logo origina uma fratura do tipo frágil. Assim para os aços de estrutura CCC, temos duas formas principais de propagação da trinca que concorrem, uma dúctil e outra frágil, sendo que aquela que prevalecerá será a de menor energia de ativação, isto é aquela que dá a um menor nível de tensão. Podemos nominar esse nível de tensão como tensão cisalhante necessária ao movimento das discordâncias (τ_c) no caso da fratura dúctil e tensão trativa necessária para clivagem (σ_c) no caso frágil. Consequentemente a razão τ_c/σ_c é um importante parâmetro para compreensão do modo de falha, principalmente para meios que promovem a hidrogenação do aço, pois é a forma como o hidrogênio modifica esses valores (τ_c e σ_c) e sua razão que determina o grau e modo de fragilização.

A maior parte dos mecanismos propostos na bibliografia geral do assunto considera uma redução de σ_c (como as teorias de redução de energia superficial por absorção de hidrogênio, decoesão e a de formação de hidretos, explicadas mais a frente) ou uma ampliação localizada das tensões trativas (como a teoria de pressão por formação de gás H_2 molecular, também explicada em sequência). Já a relação do hidrogênio com a τ_c e mobilidade das discordâncias não é ainda efetivamente estabelecida, separando os pesquisadores em duas vertentes. Kazinczy e Chaudron [60] e alguns outros consideram que o hidrogênio ao se concentrar ao logo das discordâncias atue reduzindo a mobilidade destas, formando nuvens de Cottrell capazes de ancorar seu movimento, favorecendo assim a falha por clivagem/ frágil (assim, aumentaria τ_c). Enquanto que Shivaniuk V. *et al* [61] sugerem que o hidrogênio aumenta a mobilidade das discordância ao ceder seu elétron para a rede (geraria maior repulsão entre átomos, aumentando o espaçamento da rede), diminuindo a resistência (“atrito”) a passagem das discordância, e que na forma protônica não representaria uma ancoragem capaz de diminuir a plasticidade. O efeito preponderante possivelmente depende das características da rede cristalina e da energia de falha de empilhamento das discordâncias no material.

Detalham-se então a seguir os mecanismos de maior aceitação para o efeito fragilizante do hidrogênio nos metais e suas ligas:

a) Formação de hidretos frágeis junto a trincas/ defeitos críticos: Este mecanismo foi primeiramente proposto a partir dos trabalhos de Johnson [62] em 1875, que desenvolveu uma teoria de formação de hidretos em certos metais contaminados por

hidrogênio. Por mais que a simples presença de hidretos não explique diretamente a fragilização desses metais, ao se considerar que o campo de trações ao redor da trinca e possivelmente armadilhas associadas a esta aumentam a concentração de hidrogênio localmente na ponta da trinca, tem-se uma formação favorável desses hidretos (de forma geral frágeis, de pouca tenacidade) na frente da trinca e assim a propagação da trinca é facilitada. Desta forma, a fratura se daria pela repetição deste processo junto à frente da trinca. Têm-se ainda estudos que atestam que o estado triaxial de tensões localizado próximo à ponta da trinca teria um efeito estabilizador destes hidretos [63]. Este mecanismo já foi efetivamente observado em ligas favoráveis à formação de hidretos (de forma, geral ligas não ferrosas), como as de nióbio [64], mas não é significativo para aços ARBL, que não costumam formar hidretos. Outras ligas sujeitas a este mecanismo são as de titânio e zircônio.

b) Elevação de pressão local por formação de hidrogênio molecular gasoso: Esta teoria surge do trabalho de Zapffe e Sims [65] de 1941, nela considera-se que o hidrogênio (seja na forma iônica ou atômica) se difunde preferencialmente para locais de descontinuidade, como porosidades e microvazios, e dentro destes sítios pode se recombinar na forma molecular gasosa H_2 [34]. Como existe uma grande diferença de tamanho da molécula para o átomo/íon, a expansão cria um aumento importante de pressão localmente, somando grandes tensões às já geradas pelo carregamento, facilitando a abertura/propagação da trinca. Desta forma, o hidrogênio agiria mais como um intensificador de tensões do que fragilizando a estrutura cristalina do aço per se. Também chamado de empolamento por hidrogênio, por forma uma aspecto de bolhas dentro do material.

c) Redução de energia superficial por adsorção do hidrogênio: Sugerido por Petch e Stables [66], considera que o hidrogênio adsorvido às superfícies/interfaces reduz a energia superficial, diminuindo a resistência do material a criar nova superfície/propagação de trinca (baseia-se nas formulações de Griffith), de forma que promoveria uma maior susceptibilidade à falha por clivagem (reduz σ_c) ou transgranular [34]. No caso da falha transgranular sem clivagem, Lynch *et al*[67] elaboraram a suposição de que o hidrogênio favoreceria a formação de discordâncias, aumentando assim inicialmente a taxa de encruamento do aço. Contudo assume-se que esta exagerada emissão de discordâncias favoreceria sua combinação em planos específicos não favoráveis ao deslizamento, de forma a se bloquearem mutuamente e

então a fratura se desenvolveria de forma frágil sobre estes planos. Existe evidência fractográfica [67, 68] e resultados experimentais de curvas de tração que corroboram com esse mecanismo [69]. Uma das inconsistências desta teoria é o fato de porque só o hidrogênio adsorvido age como fragilizante, se outros elementos mais facilmente adsorvidos também teriam efeito similar na energia superficial, mas não atuam efetivamente como fragilizantes.

d) Decoção da rede cristalina induzida pelo hidrogênio: Proposto inicialmente por Troiano [70] e aprofundada por Oriani *et al* [71], toma por noção base que a abertura/propagação da trinca se dá quando a tensão na ponta da trinca excede a tensão crítica de coesão entre os átomos metálicos e que tal tensão crítica de coesão é diminuída sobre a presença de hidrogênio [41]. Essa perda de coesão da rede cristalina se dá pela interação eletrônica entre o átomo de hidrogênio e o ferro. Ao encontrar algum ponto mais eletropositivo na rede o hidrogênio cederá seu elétron, tomando sua forma iônica, à nuvem de elétrons da ligação metálica (estudos apontam que a interação se dá no orbital 4s [41]), o que aumentaria a força de repulsão entre os átomos, ampliando a distância entre átomos vizinhos, o que diminuiria a coesão da rede [63]. Assim, quando o hidrogênio se concentra na frente da trinca por conta das tensões trativa e presença de armadilhas, a energia de ligação dos átomos de ferro diminui e o crescimento da trinca pode ser dar a tensões bem inferiores as esperadas. Estudos [72; 73] comprovaram uma queda significativa na energia de coesão dos átomos de ferro, de cerca de 30%, sob os efeitos do hidrogênio.

2.3.4 Estudo do Hidrogênio em Aços ARBL API 5L

Ao longo das últimas duas décadas muitos trabalhos de pesquisa se voltaram ao estudo do hidrogênio em aços de baixa liga, caracterizando as propriedades de difusão e o efeito fragilizante do hidrogênio. Nesta secção destacar-se-ão alguns trabalhos direcionados aos aços ARBL API 5L como embasamento para a posterior análise de resultados.

Primeiramente, sobre os aspectos difusionais dos aços ARBL API 5L se apresenta na Tabela 6 um sumário dos resultados levantados por diferentes autores por meio da permeação de hidrogênio, associando ainda as soluções e técnicas usadas.

Tabela 6: Sumário de parâmetros de permeação de hidrogênio para aços API5L na literatura –Adaptado de [58]

Aço	Solução	Revestimento	Microestrutura	Método	D ($10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	C_{app} (mol H m^{-3})
X70	0.5 M H ₂ SO ₄ +	Ni	F + AF	Time lag	0.263	28.8
X100	250 mg/l NaAsO ₂	Ni	F + B	Time lag	0.01	134
X65	NACE	Pd	DP/AF/B, % M/A, %	Breakthrough	4.05 – 9.4	13–28
			F + AF 8.12 5.73			
			F + B 9.38 4.45			
			F + DP 3.75 1.28			
			F + DP 3.93 0.88			
X70	NACE	Pd	F + DP + AF, F + AF + BF	Breakthrough	0.5–4.3	–
X52	NACE	Pd	F + P, AF + P	Breakthrough	0.15–0.24	2.6×10^5 – 27.41
X65 ^a	0.1 N NaOH	–	Q&T	Time lag	0.9–0.96	–
X65 ^b	NACE	–	F + P	Breakthrough	2.4	5.7
			B + M/A	Breakthrough	1.1	20.1
			F + P	Time lag	2.5	5.5
			B + M/A	Time lag	1.2	15.6
API	NACE	Pd	F + P, F + B, F + AF	Breakthrough	3.5-9.5	–
X80	0.5 M H ₂ SO ₄	Pd	F + BF + M/A	Time lag	0.2	26
X70	0.1 N NaOH	Pd	F + P + M	Time lag	0.73–0.79	–

F- Ferrita, AF - Ferrita Acicular, B - Bainita, DP - Perlita Degenerada, M/A - Martensita/Austenita, P - Perlita, BF - Ferrita bainítica, GB - Bainita Granular, Q&T - Temperado e revenido
a Para amostras com 1mm de espessura
b Para tensionamento zerado

A cerca dos efeitos mais detalhados da microestrutura na permeação temos que Andenna e Torella [74] estudaram o efeito do estado de tensões na permeabilidade de aços X65 e reportaram que não havia efeito aparente para material de base com microestrutura composta por ferrita e perlita, contudo para uma microestrutura típica de resfriamento rápido (tempera) composta por bainita e ilhas de martensita e/ou austenita (MA) o fluxo de hidrogênio diminui conforme o nível de estresse aumenta (possivelmente relacionado à evolução de interfaces com aspecto de armadilhas). Park *et al* [75] investigou a eficiência de aprisionamento por armadilhas nas diferentes microestruturas de um aço X65, reportando um aumento no aprisionamento na seguinte ordem: perlita degenerada, bainita e ferrita acicular. Koh *et al* [76] reportaram em seus estudos que a difusividade do hidrogênio é mais determinada pelo volume de carbonitretos precipitados do que pelas diferentes morfologias de ferrita. Huang *et al* [77] encontraram em suas investigações sobre um aço X120 que a eficiência de aprisionamento irreversível do hidrogênio por armadilhas aumenta com o volume de inclusões não metálicas como Al₂O₃ e MnS. Ayesha *et al* [58] apontaram que para um aço X70 a microestrutura de normalização composta por ferrita e perlita apresenta maior difusividade que as microestrutura naturais da laminação a quente. Kim *et al*

investigaram fatores ambientais como pressão parcial de H₂S e pH na permeação de aços ARBL e encontraram que o nível de aprisionamento reversível é mais afetado pelo H₂S do que pelo pH. Destaca-se ainda o trabalho de Had *et al* [78] de caracterização dos coeficientes de difusão aparente para diferentes pontos de uma junta soldada de aço API X80, para dois aportes, cujos resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficiente de difusão aparente para o hidrogênio em diferentes zonas de uma junta soldada, para dois aportes [78]

Aporte	Posição	$D_{eff} (\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
Baixo Aporte 1.8 kJmm ⁻¹	Metal de base	2.77
	ZTA Grão Fino	2.28
	ZTA Grão Grosso	2.15
	Metal de Solda	1.71
Alto Aporte 2.4 kJmm ⁻¹	ZTA Grão Fino	1.91
	ZTA Grão Grosso	1.73
	Metal de Solda	1.62

Adentrando já nos aspectos do efeito fragilizante do hidrogênio, tem-se no trabalho R. P. Gangloff [78] um levantamento importante do *threshold stress intensity* pelo limite de escoamento para aço carbono e ligados, considerando diferentes meios de hidrogenação, representado na Figura 30, que permite ter uma noção de que ambientes de operação são mais críticos e uma tendência a maior fragilização quanto maior o LE do material.

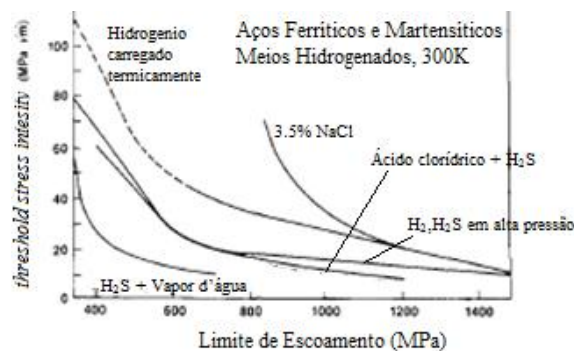


Figura 30: Efeito do hidrogênio no *threshold stress intensity* contra o limite de escoamento para aços carbono e ligados considerando diferentes ambientes de hidrogenação [78]

Cheol-man Kim *et al* [80] estudou a resistência em tubos X65 à hidrogenação, através de CTOD em corpos de prova carregados com hidrogênio por meio de proteção

catódica durante 12 horas, para diferentes direções do tudo e também para o metal de solda (tanto longitudinal quanto circunferencial). Neste trabalho foi reportada uma importante correlação entre os valores de CTOD crítico e o potencial/corrente de proteção catódica e, mais importante, uma relação entre o valor de CTOD com a taxa de carregamento durante o ensaio, mostrando que quanto maior a corrente/potencial catódico e quanto menor a taxa de ensaio, maior a perda de tenacidade do material (menores valores de CTOD), como apresentado na Figura 31.

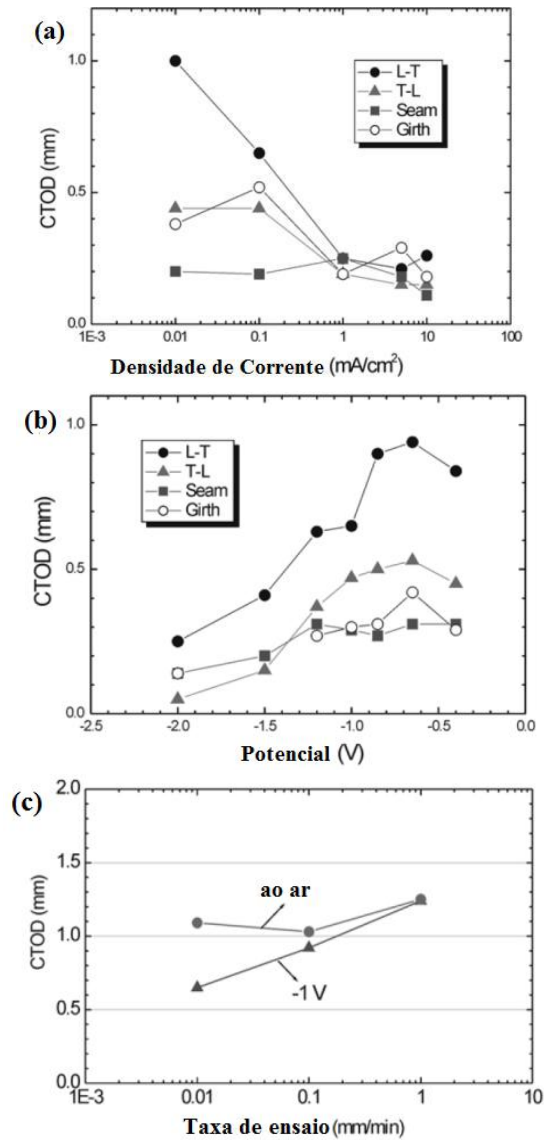


Figura 31: Valores de CTOD crítico para diferentes orientações do tubo X65 e nas regiões de metal de solda longitudinal e circunferencial do tubo variando com (a) a corrente catódica, (b) o potencial catódico e (c) a taxa de carregamento [80]

Além disso, foi observada uma importante mudança na superfície da ponta de trinca, de um aspecto dúctil para um aspecto de fratura frágil/clivagem, comparando um

ensaio com corrente/potencial catódico baixo e outro com corrente/potencial catódico alto. Souza F.[47] estudou também a resistência de tubos de aço API 5L X65 à hidrogenação através do CTOD, porém investigando tubos sem solda longitudinal e hidrogenando através das soluções A e B da norma NACE 284 (soluções utilizadas em teste padrões de resistência a trincamento induzido por hidrogênio sem tensão aplicada – HIC) por 96 e 168 horas e seus resultados, apresentados na Figura 32, mostram uma importante redução do CTOD de carga máximo e CTOD de iniciação (valor para Δa de 0,2 mm) frente a hidrogenação e pequeno aumento no CTOD crítico (definido no trabalho de Souza F. como a parte elástica do CTOD).

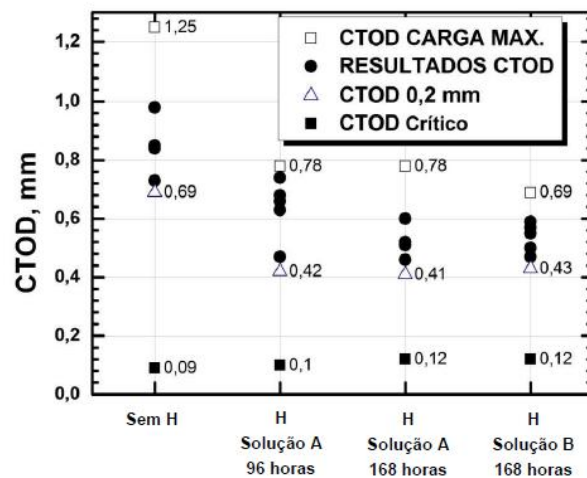


Figura 32: Resultados de CTOD de um tubo sem costura de aço X65 para diferentes condições de hidrogenação [47]

Além disso, este trabalho reporta um importante aumento no crescimento estável de trinca Δa para os ensaios hidrogenados, passando de um valor médio de 0,29 mm para condição de ensaio ao ar para 2,4 mm para condição hidrogenada por 96 horas na solução A da NACE. Importante salientar que a taxa de carregamento deste ensaio foi de 1 mm/mim.

Vianna [81] estudou o efeito do hidrogênio na vida em fadiga de um aço API 5L X60 através de ensaio de flexão em corpos de prova hidrogenados por eletrólise em solução de NaOH, levantando a curva de amplitude de carregamento x número de ciclos, conforme apresentada na Figura 33.

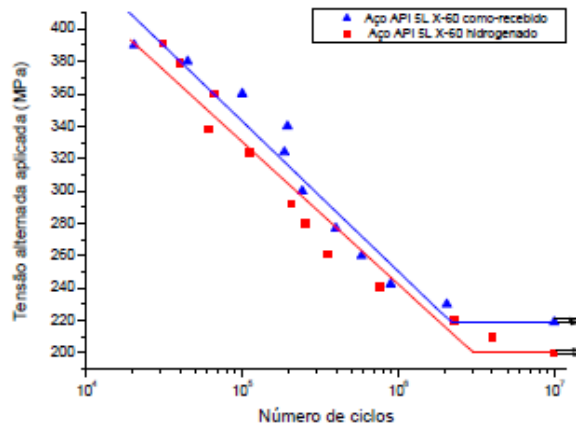


Figura 33: Curva de fadiga tensão aplica x número de ciclos para aço X60 ensaiado ao ar e hidrogenado [81]

Neste estudo Vianna [81] mostrou um efeito moderado, mas ainda significativo da redução da vida em fadiga em meio hidrogenado.

Capelle *et al* [3] também estudaram o efeito do hidrogênio na vida em fadiga para um aço X52 através de ensaio de flexão em corpos-de-prova hidrogenados por eletrólise em solução específica, observando efeito pronunciado da redução de vida para meios hidrogenados, conforme apresentado na Figura 34.

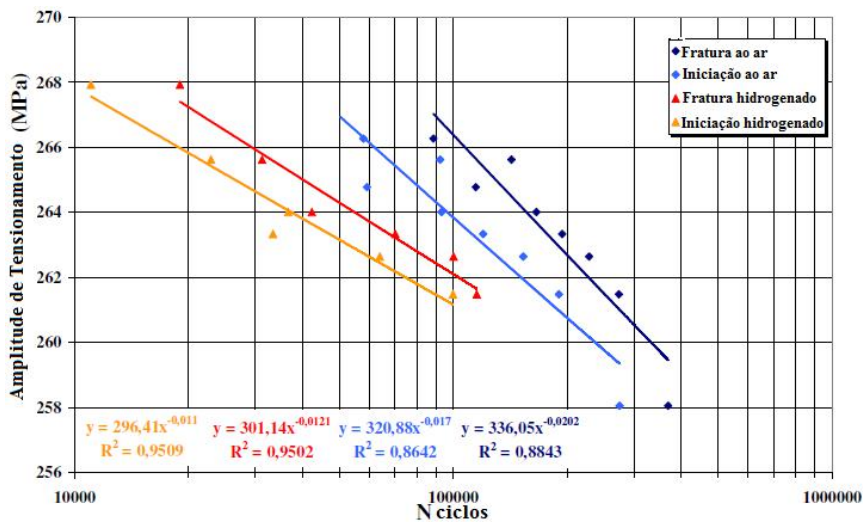


Figura 34: Curva de fadiga tensão aplica x número de ciclos para aço X52 ensaiado ao ar e hidrogenado [3]

No mesmo trabalho Capelle *et al* realizaram ensaios de flexão em três pontos (taxa de carregamento de 0,02 mm/mim) para levantamento de CTOD e do fator de intensidade de tensões para o início da fratura (K_{Ii}) de aços API 5L X52, X70 e X100

para condição de ensaio ao ar e ensaio hidrogenado, mensurando o percentual do efeito do hidrogênio. Estes resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Sumário de resultados de CTOD(δ_i) e K_{Ii} para diferentes graus API comparando condição aerada e hidrogenada [3]

		K_{Ii} (MPa√m)	K_{Ii} médio (MPa√m)	H ₂ efeito (%)	δ_i (mm)	δ_i médio (mm)	H ₂ efeito (%)
API 5L X52	AIR CT1	97,59	95,54	10,46	0,215	0,178	44,70
	AIR CT2	93,49			0,142		
	H ₂ CT1	85,55	85,55		0,098		
	H ₂ CT2	-----			-----		
API 5L X70	AIR CT1	117,99	118,59	4,74	0,102	0,112	19,90
	AIR CT6	119,19			0,123		
	H ₂ CT2	111,10	112,97		0,096		
	H ₂ CT5	114,84			0,083		
API 5L X100	AIR CT1	159,98	151,82	0,80	0,125	0,108	-11,60
	AIR CT5	143,66			0,091		
	H ₂ CT2	155,85	150,61		0,094		
	H ₂ CT3	145,37			0,147		

Hardie *et al* [82] também elaboraram um estudo comparado da resistência à hidrogenação para aços API 5L X60, X80 e X100 através de ensaios de tração em corpos-de-prova hidrogenado por polarização catódica em solução de 0,5 M ácido sulfúrico durante 15 minutos, concluindo que a susceptibilidade a perda de ductilidade aumenta junto com o aumento do grau/resistência do aço para densidades de corrente a cima de 0,44 mA.mm⁻². Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Sumário de resultados de ensaio de tração para diferentes graus API5L e diferentes densidades de corrente [82]

Aço	Densidade de corrente mA mm ⁻²	Limite de escoamento MPa	Limite de Resistência MPa	Tempo p/fratura h	%Elongação	%Redução em área
X60	0	527	560	2.27	20	78
X60	0.11	489	545	1.30	8	28
X60	0.44	497	558	1.40	10	25
X60	0.66	505	567	1.51	11	28
X80	0	614	650	2.31	19	78
X80	0.11	624	660	1.18	6	26
X80	0.44	618	634	0.95	4	25
X80	0.66	594	611	1.03	5	17
X100	0	833	858	2.05	17	76
X100	0.03	848	850	1.69	12	67
X100	0.06	828	841	1.35	9	54
X100	0.11	830	843	1.15	6	32
X100	0.22	814	830	1.25	5	32
X100	0.44	825	839	1.09	4	30
X100	0.66	799	801	1.11	6	11
X100*	0.66	723	816	1.80	15	77

*Mantido uma semana ao ar e em temperatura ambiente antes do ensaio

Também observou que o aço X100 recuperou sua ductilidade ao passar uma semana do momento de hidrogenação.

Huang *et al* [83] estudaram a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio na ausência de tensões (HIC) para diferentes microestruturas de um aço API

5L X80, concluindo que a susceptibilidade aumentava na ordem: ferrita acicular + ilhas de MA (martensita e/ou austenita), ferrita poligonal + bainita, martensita + austenita retida (condição após laminação, normalização e tempera, respectivamente). Enquanto que Carneiro *et al* [84] investigando a susceptibilidade a HIC para diferentes microestruturas de um aço X60, concluiu que a microestrutura temperada e revenida (ferrita refinada distribuição refinada de carbeto) apresenta melhor resistência a HIC que a microestrutura da laminação (ferrita + perlita refinadas) e da normalização (ferrita + perlita).

3. OBJETIVO

Tendo em vista toda a discussão a cerca do efeito do hidrogênio na tenacidade de aços apresentada ao longo da revisão bibliográfica (com diferentes vertentes no que tange aos mecanismos responsáveis pela perda de tenacidade à fratura dos aços com relação a suas microestruturas), este trabalho visa avaliar os efeitos do hidrogênio sobre a tenacidade à fratura do metal de base e da zona termicamente afetada de aço API 5L X80, soldados por MIG/MAG com modo de transferência curto-circuito na raiz + FCAW no enchimento e acabamento. Para tal, adotou-se primeiramente uma forma de hidrogenação que simula as condições típicas de meios ácidos ricos em H₂S (condições em que se encontram as tubulações aplicadas em serviços ácidos), o que se torna cada vez mais comum na indústria do petróleo e gás. No segundo instante adotou-se uma metodologia de hidrogenação por proteção catódica, pois também é uma condição que dutos de O&G, principalmente tubulações enterradas, estão expostos, além de render algumas vantagens experimentais, principalmente no que tange a possibilidade de desenvolvimento de uma metodologia experimental capaz de avaliar o efeito do hidrogênio sobre a degradação da tenacidade sem a utilização de um gás altamente tóxico como o H₂S.

O foco na ZTA da solda circunferencial, em específico da região de grãos grosseiros, é dado por esta ser uma zona inerentemente heterogênea, que apresenta naturalmente menor tenacidade e está comumente associada às falhas em serviço. O metal de solda apesar de também ser uma zona crítica é mais complexo de ser analisado de forma generalista por conta da variedade de metais de adição passíveis de utilização e não é diretamente abordado neste trabalho.

Desta forma, através da comparação dos ensaios de CTOD ao ar e hidrogenados, da análise de superfície de fratura e da análise microestrutural, deseja-se chegar a uma avaliação mais acurada do efeito do hidrogênio na tenacidade das diferentes partes do material, permitindo correlacionar os mecanismos de fragilização com a microestrutura. Podendo assim compreender melhor o papel fragilizante do hidrogênio e suas consequências práticas dentro dos projetos de tubulações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material Utilizado

O material utilizado neste trabalho foi um aço API 5L X80 na forma de secções de tubos (anéis). A composição química segue o padrão determinado pela norma API 5L, como apontado na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10: Composição química do material

	C %	Si %	Mn %	P %	S %	V %	Nb %	Ti %	Outros %	CE _{IW}	CE _{PCM}
X80	0,12	0,45	1,85	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25

g - Nb + V + Ti < 0,16%

h - Cu < 0,5%, Ni < 1,0%, Cr < 0,5% e Mo < 0,5%

4.2 Soldagem

A soldagem se deu em anéis (secções de tubos com costura – processo UOE SAWL) com 19,05 mm de espessura de parede e diâmetro externo de 20 polegadas, utilizando-se o processo MIG curto-circuito para os passes de raiz e FCAW para os demais passes. Foi utilizado um chanfro em meio V, como esquematizado na Figura 35, a fim de facilitar a posterior alocação do entalhe e pré-trinca na de ZTA de grãos grosseiros.

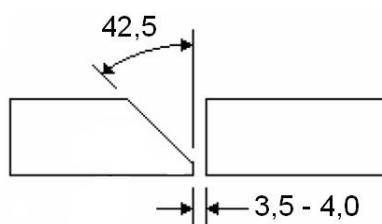


Figura 35: Geometria e dimensões do chanfro

As soldas foram feitas usando dois aportes calor diferentes: 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm, doravante chamados de baixo (LH) e alto aporte (HH) respectivamente. Esses aportes são compatíveis com os utilizados na soldagem em campo ou na pré-fabricação de tubulações de aplicação pipeline. O gás de proteção utilizado era composto de 80% Argônio e 20% CO₂. Como metal de adição empregou-se um arame de classe AWS A5.18 ER 70S-6. Outros parâmetros de soldagem estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de Soldagem

		Corrente $I_{média}$ (A)	Voltagem $V_{média}$ (V)	Velocidade Soldagem $V_s_{média}$ (mm/s)
X80LH	Raiz	120,0	21,0	4,0
	Enchimento	215,0	23,5	6,2
X80HH	Raiz	119,0	21,0	4,0
	Enchimento	220,0	23,8	4,4

4.3 Ensaio de Tração

A fim de caracterizar as propriedades mecânicas necessárias à parametrização do ensaio de CTOD, três testes de tração foram realizados para o material de base e seus resultados estão expostos na primeira parte da Tabela 12, junto a média e desvio padrão. Testes de tração também foram feitos para a região de solda circunferencial (três para cada estado metalúrgico), sendo que o resultado médio de limite de resistência obtido é apresentado na parte inferior da Tabela 12, para baixo e alto aporte.

Tabela 12: Resultados ensaio de tração

X80 corpo do tubo	σ_{LE} (Mpa)	σ_{LR} (Mpa)	%Elong.
CP1	602	676	33,9
CP2	570	669	34,4
CP3	609	682	33,5
Média	593,7	675,7	33,9
Desvio Padrão	17,0	5,3	0,4
X80LH	σ_{LR} (Mpa) médio	662,3	Desvio - 15,62
X80HH	σ_{LR} (Mpa) médio	649,0	Desvio - 21,18

4.4 Caracterização Microestrutural

Os corpos de prova para caracterização microestrutural foram retirados dos anéis soldados em sentido perpendiculares ao cordão de solda circunferencial no formato de paralelepípedos, de forma a compreender todo o metal de solda, a ZTA e parte representativa do metal de base. Estes corpos de prova foram lixados com lixas de granulometria inicial de #120 até #1200, passando posteriormente ao polimento em panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm e finalmente atacadas quimicamente. Este ataque consistiu de imersão em nital 3% por cerca de 7 segundos, com finalidade de revelar as fases constituintes.

Todas as análises foram feitas utilizando microscópio ótico Zeiss acoplado com capturador de imagens e o software Adobe Photoshop CS6. A caracterização microestrutural se deu em três partes:

a) Identificação de fases: Primeiramente se buscou fazer a identificação de fases/microconstituintes e suas morfologias para o metal de base, ZTA e suas regiões (região crítica de grão grosseiro, região crítica de grão fino, região intercrítica e região subcrítica) e o metal de solda.

b) Mensuração de extensão da região de grão grosseiros da ZTA: Para medição da ZTAGG foram usadas 10 micrografias com aumento de 100x, cada uma com duas medições partindo perpendicularmente da linha de fusão até o início da região de grãos finos. Efetuando-se em seguida o cálculo de média, desvio padrão e intervalo de 95% de confiança usas as equações 4.1, 4.2 e 4.3 respectivamente, onde n é o número amostral e t uma f(n) conhecida pelo modelo estatístico t de student.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$95\%IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 4.3}$$

c) Medição de tamanho de grão no MB e ZTAGG: Para a medição do tamanho de grão utilizou-se o método de interceptos sobre 10 micrografias com aumento de 200x (para ZTA de grãos grosseiros) e 1000x (para o metal de base), utilizando para cada uma duas circunferências concêntricas de perímetro conhecido, retirando-se um valor de tamanho de grão pela divisão do perímetro pelo número de interceptos com os contornos. Efetuando-se em seguida o cálculo de média, desvio padrão e intervalo de 95% de confiança usas as Eq. (4.1), (4.2) e (4.3) respectivamente, onde n é o número amostral e t uma conhecida de n pelo modelo estatístico t student n.

4.5 Ensaio de CTOD

Os ensaios de CTOD foram realizados segundo a norma BS7448 parte 1 e 2, utilizando corpos de provas do tipo SEN(B) (flexão em três pontos) com geometria BX2B e orientação em relação á solda circunferencial NP. Para os ensaios de avaliação

da ZTA o entalhe foi posicionado a 0.20 mm da linha de fusão, com auxílio de ataque químico com nital, almejando situar a pré-trinca na região de grãos grosseiros. A configuração do corpo de prova e suas dimensões principais podem ser vistas na Figura 36.

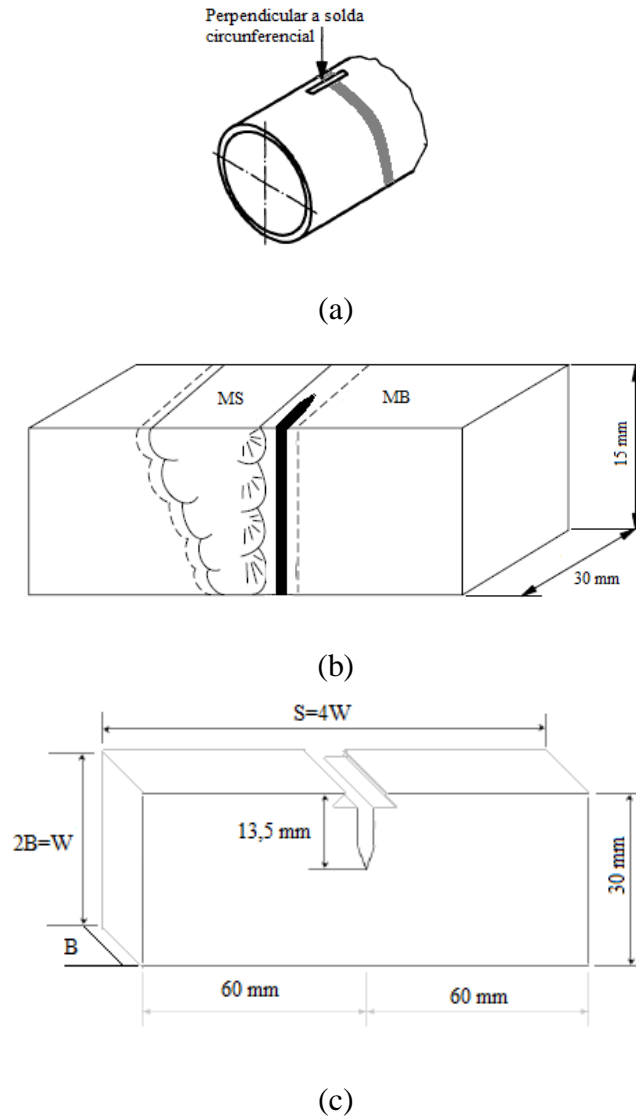


Figura 36: Esquemático com a posição de retirada do corpo de prova, da posição do entalhe e com os dimensionais. (a) orientação do corpo-de-prova em relação a solda circunferencial, (b) posição do entalhe e (c) dimensões do corpo-de-prova

Os ensaios foram realizados na ZTA para dois aportes de calor (baixo-LH e alto-HH) e no metal de base sobre condições ao ar e com hidrogenação por imersão do corpo de prova pré-trincado em solução A da norma NACE 284 por 96 horas. Foram realizados ainda ensaios com hidrogenação por proteção catódica para a ZTA de baixo aporte para diferentes tempos: 2, 96 e 168 horas. Os ensaios de CTOD foram realizados

utilizando uma máquina servo hidráulica da marca Instron modelo 8801 (Figura 37) com uma célula de carga de capacidade máxima de 100 kN. Na Figura 37 é possível ver a servo hidráulica utilizada.

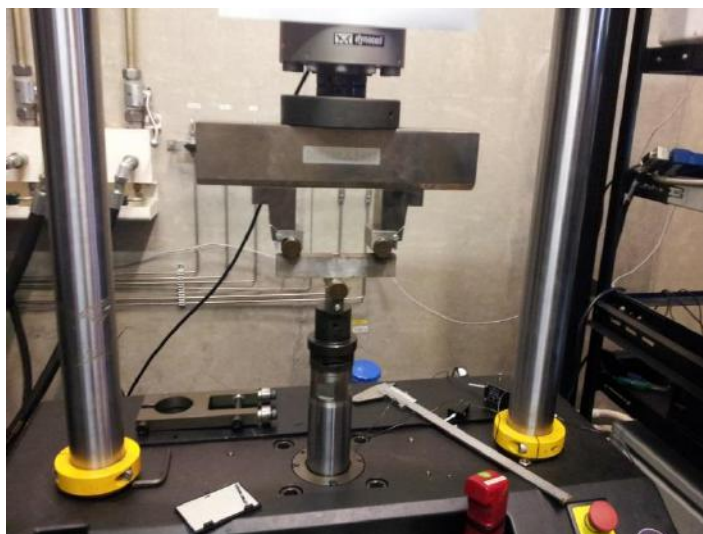


Figura 37: Servo hidráulica Instron modelo 8801 – arranjo de ensaio de flexão em três pontos

4.5.1 Pré-trincamento por Fadiga

Para realização do ensaio de CTOD, uma trinca é criada no material por fadiga na ponta do entalhe com o fim de avaliar a tenacidade em um defeito de dimensões (raio de curvatura) similar aos defeitos internos do material. A norma BS7448 estabelece que o tamanho mínimo desta trinca de fadiga deva ser igual a 1,3 mm ou 2,5% da altura W do corpo de prova (no caso 30 mm), de forma a isolar a ponta da trinca do campo de deformação plástica gerado no processo de usinagem do entalhe. Como esta trinca é gerada antes do ensaio de CTOD é normalmente chamada de pré-trinca. A norma também estabelece que a soma da extensão do entalhe e da pré-trinca (simbolizada por a_0) esteja entre 45% e 70% do valor de W (no caso 30 mm) para ensaio na junta soldada e entre 45% e 55% do valor de W no caso de ensaio em material de base. Ela limita ainda a angulação da pré-trinca a um máximo de 10° (em relação ao plano de entalhe) e estipula que a variação entre as medidas de a_0 (feita em nove pontos, como ilustrado na Figura 41) e o valor médio não deve ser maior que 10%, no caso de avaliação do material base, ou 20%, quando aplicada a junta soldada. Como o crescimento da pré-trinca é acompanhado visualmente, a fim de se controlar sua extensão, a face dos corpos

de prova é lixada (granulometrias 120 e 220) e riscadas com uma linha de orientação a 2 mm da ponta do entalhe, como apresentado na figura 38. Para o acompanhamento visual se usou uma lupa, uma lanterna e um espelho.

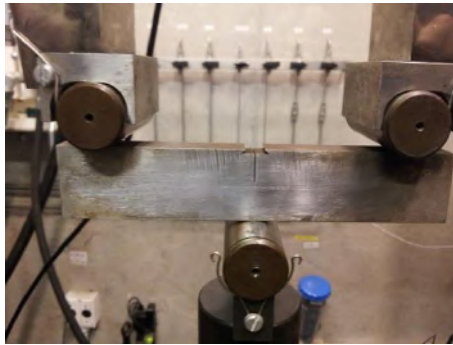


Figura 38: Corpo de prova marcado e pronto para pré-trinca.

Após esta marcação o corpo de prova é colocada na servo hidráulica, aplicando-se um pré-carregamento de 0,6 kN a fim de fixa-lo. Inicia-se então um carregamento cíclico, propagando por fadiga esta pré-trinca até a alcançar a linha marcada. A força máxima e mínima de carregamento devem ser calculadas a partir das equações 4.4 e 4.5.

$$F_{\text{máx}} = \frac{B(W - a)^2(\sigma_{LE} + \sigma_R)}{4S} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$F_{\text{mín}} = 0,1 * F_{\text{máx}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Sendo B a espessura do corpo de prova, W a altura, a o comprimento do entalhe, σ_{LE} o limite de escoamento, σ_R o limite de resistência e S a distância entre os roletes.

4.5.2 O Ensaio

Os ensaios foram realizados na servo hidráulica Instron modelo 8801, com um carregamento de deslocamento controlado, utilizando uma velocidade de travessão de 1 mm/mim para os ensaios realizados ao ar e velocidade de 0,01 mm/mim para os ensaios de material hidrogenado. Esses valores foram definidos a partir dos dados bibliográficos, sobretudo o trabalho de Cheol-man Kim *et al* [80], que demonstrou que para ensaios ao ar o valor de CTOD é pouco influenciado pela taxa de deslocamento, de forma que para acelerar os ensaios se tomou um valor superior. Já no caso do material hidrogenado a menor taxa de deslocamento é fundamental para observar o efeito do

hidrogênio se difundindo para ponta da trinca conforme o ensaio avança, e como mostrado em [80] um carregamento de 0,01 mm/mim demonstra um efeito pronunciado do hidrogênio no resultados. Desta forma os ensaios ao ar duraram menos de uma hora enquanto que os hidrogenados demoraram 3 a 5 horas para terminar. As metodologias de hidrogenação serão discutidas nas seções a frente. A temperatura no ambiente se manteve ao redor de 25°C e a umidade em 60%.

A medição do deslocamento de abertura da boca da trinca é feito com o auxílio de um clip-gauge (extensômetro) calibrado encaixado no corpo de prova como ilustrado pela Figura 39.

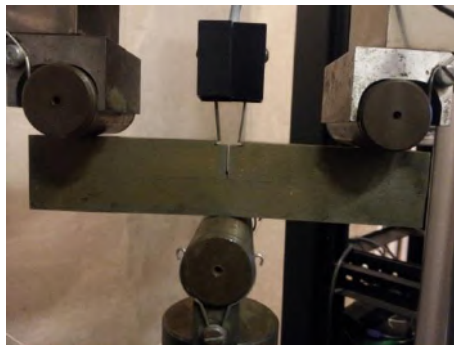


Figura 39: Montagem de corpo de prova para ensaio de CTOD

A carga é medida diretamente pela célula de carga acoplada. Um exemplo de curva Carga x Deslocamento de abertura de boca de trinca pode ser visto na figura 40.

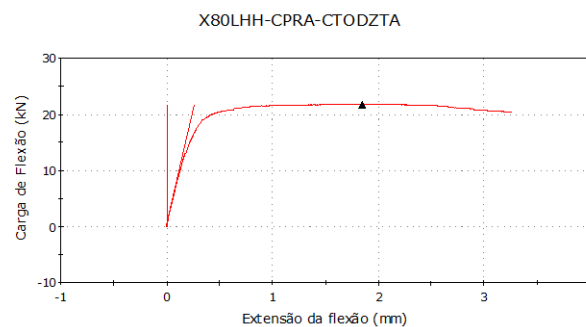


Figura 40: Curva exemplo de Carga x Deslocamento obtida nos ensaios

Ao final do ensaio, submeteram-se os corpos de prova a um tratamento térmico conhecido como “heat tinting”, que consiste em colocar estes em um forno com temperatura fixada em 300°C por cerca de 30 minutos e deixa-los resfriar ao ar. Esse procedimento, baseado na norma ASTM E1820-08, auxilia a identificação do crescimento estável de trinca através da oxidação diferenciada da superfície. Após esta etapa os corpos de prova foram completamente quebrados utilizando-se de um prensa hidráulica manual, liberando assim a superfície de fratura para análise e medição da trinca.

O valor de CTOD é calculado usando o tamanho médio de trinca a_0 (que é a soma do entalhe a pré-trinca de fadiga). A média segue uma ponderação específica definida na norma BS7448, pegando nove pontos igualmente espaçados ignorando primeiro em cada lado 1% da espessura do corpo de prova, seguindo a equação 4.6.

$$a_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{a_1 + a_9}{2} + \sum_{i=2}^{i=8} a_i \right) \quad \text{Equação 4.6}$$

Uma representação desta medição é ilustrada na Figura 41.



Figura 41: (a) Esquema de medição da pré-trinca de fadiga (b) Diferentes regiões da superfície de fratura após ensaio

Estas medições foram feitas com o auxílio de um projetor de perfil, exposto na Figura 42.



Figura 42: Projetor de Perfil usado na medição de pré-trinca

Durante a medição, algumas dificuldades para os corpos de prova hidrogenados foram observadas: para os corpos hidrogenados em solução ácida A da NACE 284 uma forte corrosão foi observada, levantando dúvidas se a superfície da trinca não teria sido modificada em algum nível pela corrosão (maior dificuldade na identificação do crescimento estável), além disso, para ambas as condições de hidrogenação alguns corpos de prova desenvolveram trincamento induzido pelo hidrogênio devido a tensão orientada durante o carregamento nos testes de CTOD (“*SOHIC stress oriented hydrogen induced crack*”) junto à linha de fusão de forma paralela a pré-trinca de fadiga. Durante o ensaio essas trincas de SOHIC e a pré-trinca se uniram, resultando numa superfície de difícil análise do crescimento estável, como apresentado na Figura 43.

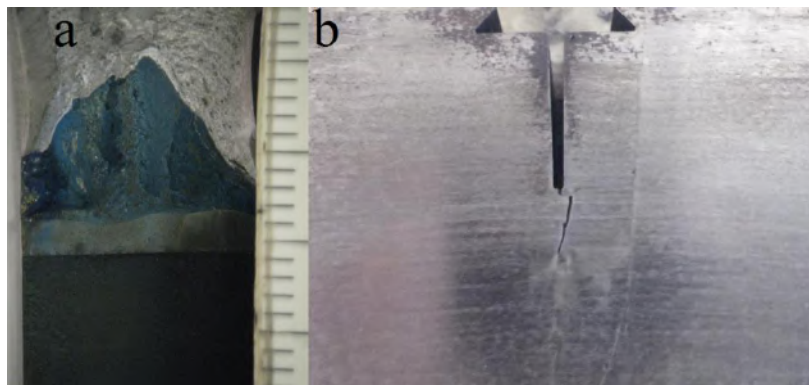


Figura 43: Ocorrência de SOHIC para amostras hidrogenadas durante o ensaio de CTOD: (a) visão da superfície de fratura com “*heat tinting*” (b) visão da face do corpo de prova após o ensaio

Por conta dessa dificuldade considerou-se como crescimento estável àquela região que apresentou caráter contínua à superfície da pré-trinca, que se manteve no mesmo plano que esta e que não apresentou grande variação de nível. Dessa forma, a região na superfície de fratura resultante da união entre a de crescimento estável e àquela devido ao *SOHIC*, altamente heterogênea, não foram contabilizadas como crescimento estável.

4.5.3 Determinação do Valor de CTOD

Do gráfico carga (kN) x deslocamento (mm) da abertura de boca de trinca, exemplificado na Figura 41, retira-se o valor de carga máxima e o deslocamento plástico V_p . Somando essa informação ao valor de a_0 (obtido conforme especificado na figura 42), os aspectos dimensionais do corpo de prova e as propriedades mecânicas do aço é possível calcular o valor de CTOD crítico (em carga máxima) através da equação 4.7.

$$\delta = \left[\frac{FS}{BW^{1.5}} f\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \frac{(1-\nu^2)}{2\sigma_{LE}E} + \frac{0.4(W-a_0)V_p}{0.4W+0.6a_0+z} \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde $f\left(\frac{a_0}{W}\right)$ é descrito pela equação 4.8

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_0}{W}\right)^{0.5} \left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) \left(2.15 - 3.93\left(\frac{a_0}{W}\right) + 2.7\left(\frac{a_0}{W}\right)^2 \right) \right]}{2\left(1 + 2\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{1.5}} \quad \text{Equação 4.8}$$

Neste trabalho, considerou-se também o crescimento estável ao fim de ensaio como parâmetro indireto de tenacidade, usando ainda essa informação de modo acoplada ao CTOD crítico de carga máxima pela razão $\delta/\Delta a$. Isto permitiu diferenciar a tenacidade, que também pode ser vista como um atrito/barreira ao crescimento de trinca (dispersa energia no seu avanço), entre dois materiais com o mesmo valor de CTOD pelo tamanho (extensão) da região de crescimento estável (em função do avanço de ponta de trinca), sendo menos tenaz o que permitirá maior avanço da ponta da trinca ao fim do ensaio. Acredita-se ainda que o crescimento estável seja parte constitutiva da avaliação de tenacidade, sendo apenas o CTOD informação insuficiente.

4.5 Fractografias

Após o ensaio de CTOD os corpos de prova foram quebrados com o auxílio de uma prensa hidráulica para permitir a medição de a_0 e Δa e também documentar e analisar o estado da superfície de fratura. O primeiro registro foi feito com auxílio de estereoscópio da marca Zeiss® Stemi 2000 C, que proporciona avaliações com aumento

de até 50 x da superfície, ainda que se não se tenha utilizado aumentos superiores a 10x. As superfícies de fratura na frente da trinca foram posteriormente analisadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA 25, de forma a avaliar o tipo/mecanismo de fratura predominante.

4.6 Hidrogenação

Para a análise de fragilização por hidrogênio o metal foi exposto a dois tipos de meio para sua hidrogenação após a pré-trinca e pré-ensaio.

4.6.1 Hidrogenação por solução A NACE 0284

A opção pela hidrogenação por solução A da norma NACE 284 se deu pelo propósito de usar um meio ácido com presença de H_2S capaz gerar um paralelo a aplicações de serviço sour em pipelines, condição satisfeita por uma solução já normatizada para ensaios de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC). Além disso, Souza [47] utilizou condição semelhante em seus estudos de fragilização por hidrogênio em aços X65 obtendo resultados pertinentes. A solução é composta por 50 gramas de cloreto de sódio e 5 gramas de ácido acético diluídos em água em solução saturada H_2S na temperatura e pressão ambiente, sendo previamente desoxigenada com nitrogênio. Os corpos de prova foram imersos na solução por 96 horas. Ao serem retirados da cuba de hidrogenação eram levados a um recipiente com álcool e gelo seco, alocado dentro de um congelador, a fim de manter o corpo de prova em temperaturas mais baixas (idealmente -70) de forma a reduzir fortemente os processos difusivos do hidrogênio, evitando assim também sua efusão. Deste recipiente só eram tirados pouco antes do ensaio, permitindo o retorno à temperatura ambiente para então prosseguir com o ensaio de CTOD per si. Esta metodologia foi aplicada para o metal de base e para ZTA dos dois aportes.

4.6.2 Hidrogenação por proteção catódica

A hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3,5% de NaCl foi tomada como segundo opção, pois também representa o caso de muitas aplicações de tubulações expostas a meios moderadamente corrosivos protegidas por corrente impressa ou anodo de sacrifício, como dutos enterrados em solos ácidos ou submarinos. Esta metodologia apresenta algumas facilidades experimentais quando comparado com a solução NACE 284, como superfície limpa de corrosão, mais facilidade de

manipulação/menores riscos (H_2S é altamente tóxico), controle mais direto do grau de hidrogenação por meio da corrente/potencial.

Uma vez que a proteção catódica torna a superfície do metal redutora, torna possível a redução do hidrogênio junto ao metal. Para esta metodologia foi montada uma célula simples de três eletrodos, sendo o corpo de prova o eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado servindo de referência e uma placa de grafite como contra-eletrodo, utilizando uma fonte da OMNIMETRA INSTRUMENTOS modelo PG-05 aplicando um potencial contínuo de $-1,05\text{ V}$, potencial usual na prática de proteção catódica de aços baixo carbono em água do mar. O sistema pode ser visto na composição de fotos na Figura 44.



Figura 44: Fotos do sistema de hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3.5% NaCl com sobretensão aplicada de $-1,05\text{V}$

Corpos-de-prova pré-trincados foram ligados ao sistema por 2, 96 e 168 horas, a fim de estudar o efeito progressivo da hidrogenação, sendo que nos ensaios de 96 horas testou-se o efeito de pintar ou não parte dos corpos de prova com tinta isolante, alterando assim a superfície de evolução do hidrogênio e confiando-a as proximidades da pré-trinca (ver Figura 45). Este método de hidrogenação foi utilizado apenas para ensaios de CTOD na ZTA do baixo aporte. A densidade de corrente variou entre $1,2 \times 10^{-5}$ e $6,5 \times 10^{-5}\text{ A/mm}^2$.



Figura 45: Corpo de prova pintado com tinta isolante para confinar a área de evolução de hidrogênio nas proximidades da pré-trinca

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural

Separou-se a caracterização microestrutural nas seis regiões da junta solda: metal de solda (MS), ZTA de grãos grosseiros (ZTAGG), ZTA de grãos finos (ZTAGF), ZTA intercrítica (ZTAIC), ZTA subcrítica (ZTASC) e metal de base (MB). Essas regiões são indicadas esquematicamente na Figura 46. Maior enfoque foi dado na análise do MB e ZTAGG.

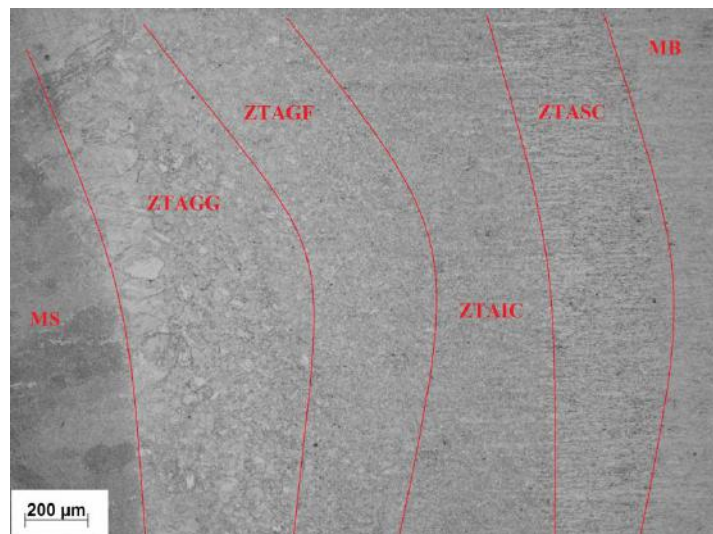


Figura 46: Microscopia de aumento 50x delineando as diferentes regiões da junta soldada

5.1.1 Metal de Base

Na Figura 47 apresentam-se as micrografias obtidas em microscópio ótica do metal de base após ataque com nital 2%. A microestrutura é formada basicamente por ferrita poligonal ou alongada altamente refinada e ilhas menores de perlita e/ou bainita, dificilmente diferenciadas para os aumentos usuais de microscópio ótica.

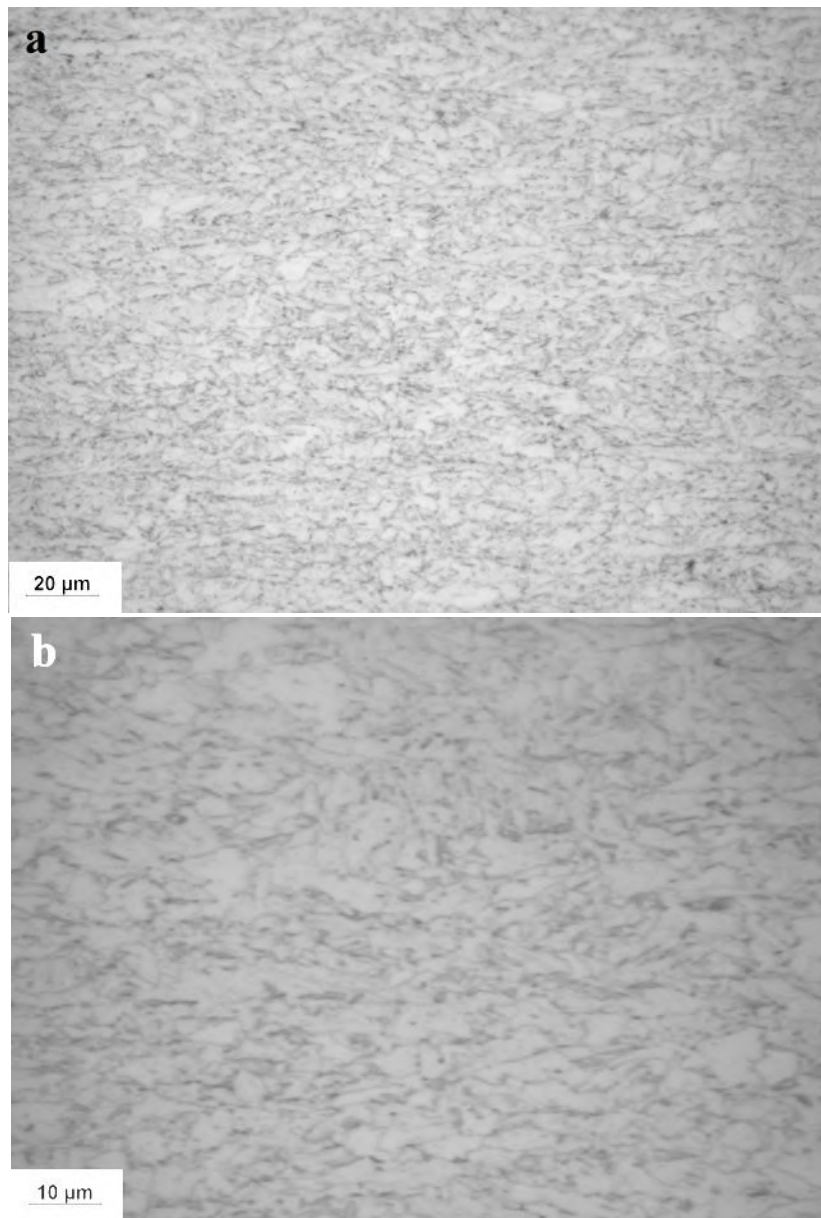


Figura 47: Micrografias do metal de base atacado com nital (a) aumento de 500x (b) aumento de 1000x

O tamanho médio de grão ferrítico foi 2,8 µm, obtido por método de interceptos em 10 imagens com aumento de 1000x utilizando duas circunferências concêntricas, como ilustrado na Figura 49. O desvio padrão foi de 0,41 µm, de forma que o intervalo de 95% de confiança fica entre 2,6 a 2,9 µm.

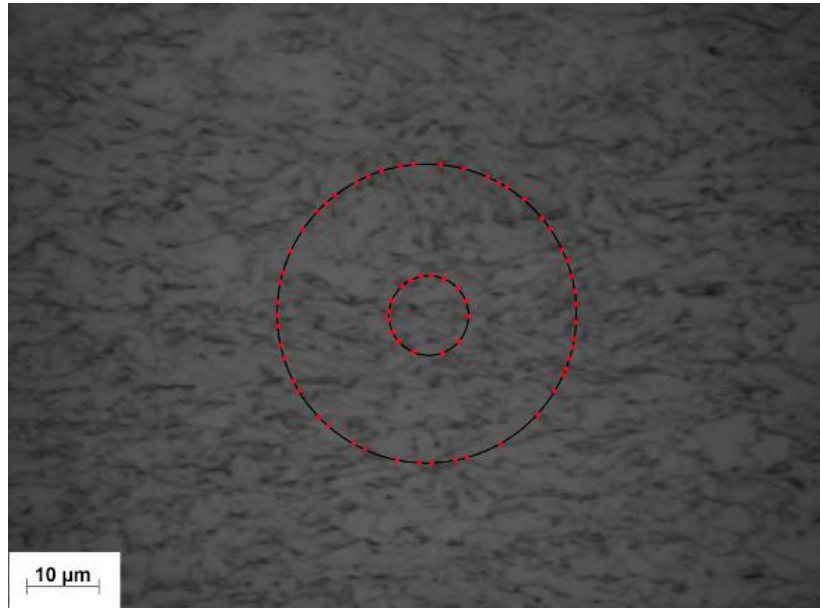
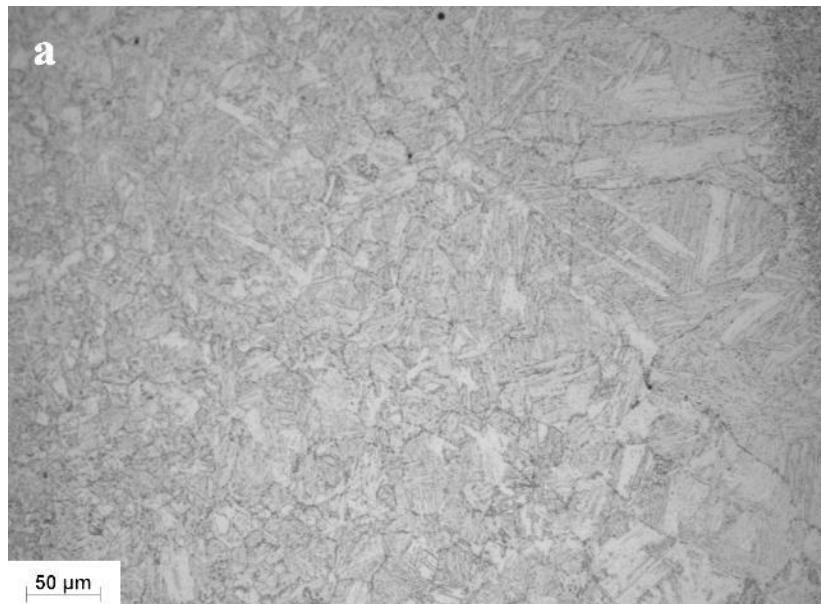


Figura 48: Ilustração do método de interceptos utilizado para medir o tamanho médio dos grãos

5.1.2 ZTA GG

Na Figura 49 apresentam-se as micrografias obtidas em microscópio óptico da ZTA de grão grosseiros, para alto e baixo aporte após ataque com nital 2%.



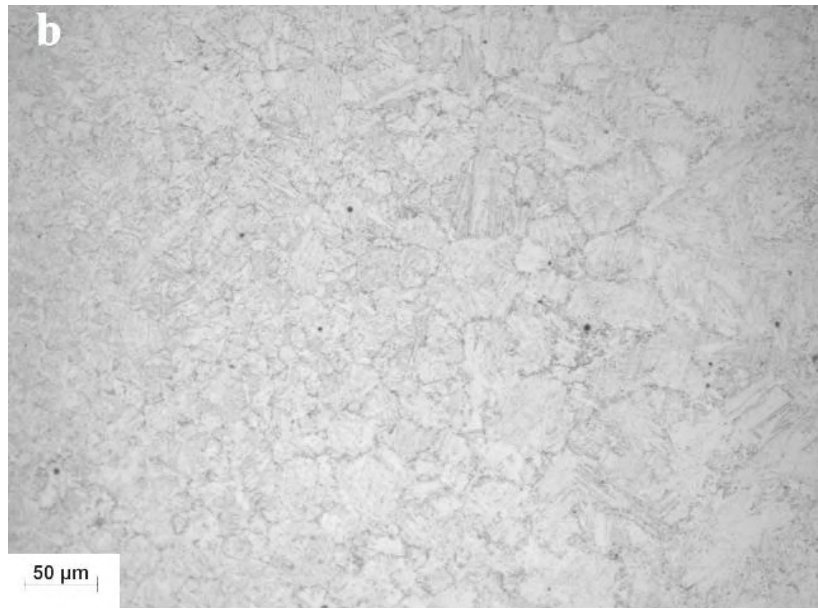


Figura 49: Micrografias da ZTA de grãos grosseiros atacada com nital em aumento de 200x (a) alto aporte (b) baixo aporte

A microestrutura é formada basicamente por grãos grosseiros de ferrita poligonal e constituintes martensita, austenita e carbonetos (MAC) nos contornos de grão. O tamanho médio de grão ferrítico foi 46 μm e 34 μm , para alto e baixo aporte respectivamente, obtido por método de interceptos em 10 imagens com aumento de 200x utilizando duas circunferências concêntricas. O desvio padrão foi de 2,9 μm e 3,2 μm , com intervalos de 95% de confiança de 45,2 a 47,5 μm e de 32,5 a 35,1 μm , para alto e baixo aporte respectivamente.

A extensão da ZTAGG também foi medida, através de retas perpendiculares a suposta linha de fusão até a região de grãos finos, utilizando duas medições em cada uma das 10 imagens de 100x de aumento, como ilustrado na figura 50.

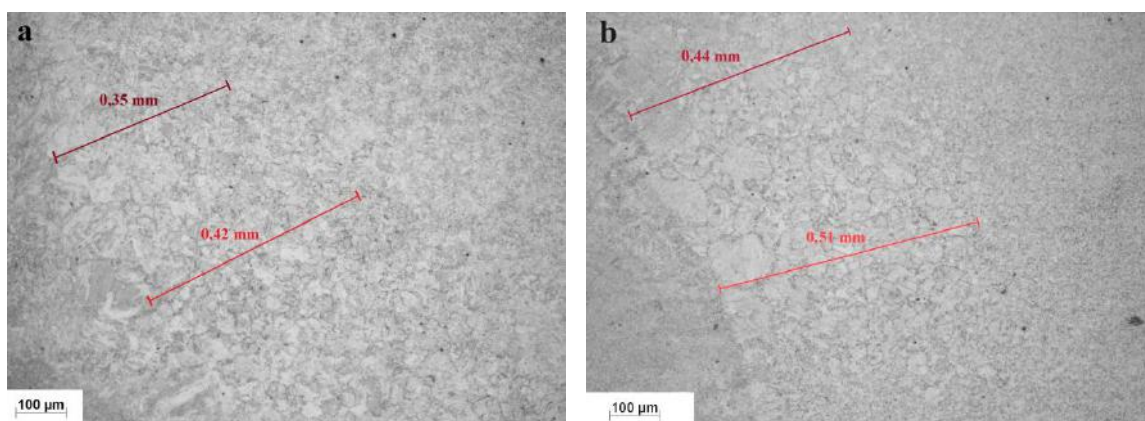


Figura 50: Micrografias da ZTA em aumento de 100x com medição de extensão de região de grãos grosseiros (a) baixo aporte (b) alto aporte

Para o alto aporte se observou uma extensão média de 0,47 mm e para o baixo aporte de 0,42 mm, com desvio padrão de 0,02 e 0,04 mm resultando em intervalos de 95% de confiança de 0,456 a 0,478 mm e de 0,407 a 0,438 mm.

5.1.3 ZTA GF e IC

Essa região é marcada por uma microestrutura muito refinada de ferrita e perlita, por conta do aquecimento a temperaturas ao redor da austenetização com resfriamento rápido, se diferenciando pelo fato de em IC haver austenetização menos significativa da ferrita prévia e logo se ter grãos um pouco maiores (em geral só a perlita é refinada). Existe pouca distinção microestrutural entre os aportes para esta região. Na Figura 51 apresentam-se as micrografias destas duas regiões para o alto aporte.

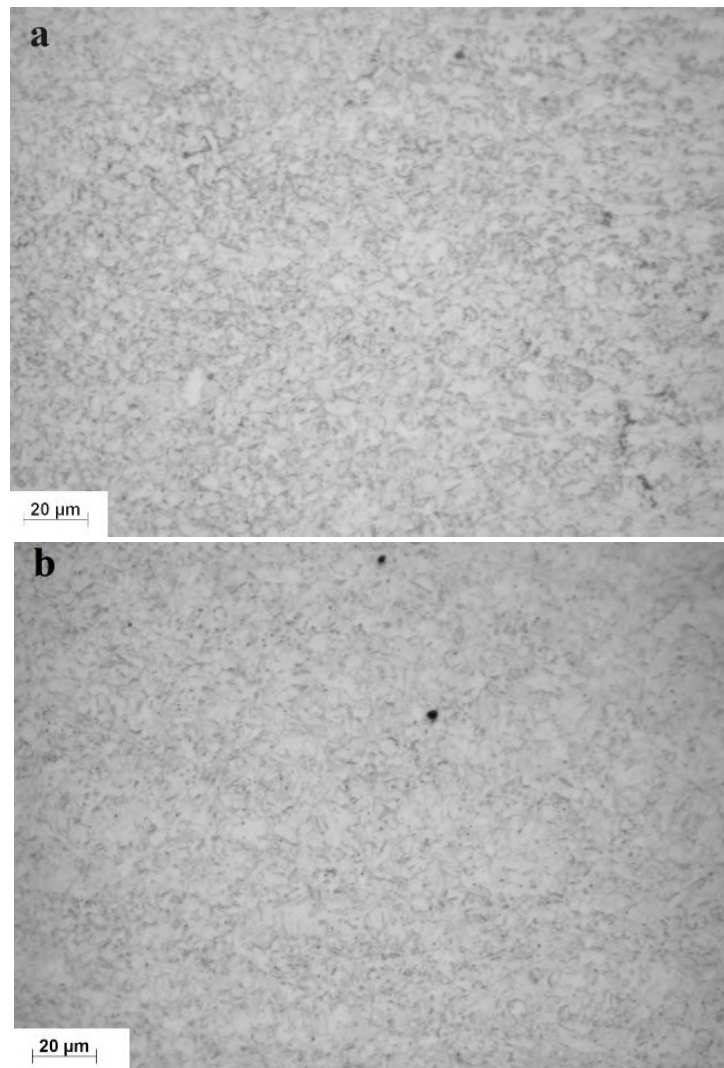


Figura 51: Micrografias da ZTA em aumento de 500x (a) região de grão fino para alto aporte (b) região intercrítica para alto aporte

5.1.4 ZTA SC

Na Figura 52 apresentam-se as micrografias da região subcrítica da ZTA para alto e baixo aporte. Nota-se apenas o esboroamento da cementita, visualizada por um pequeno crescimento/mudança para formas mais globulares. Não há distinção importante entre os aportes

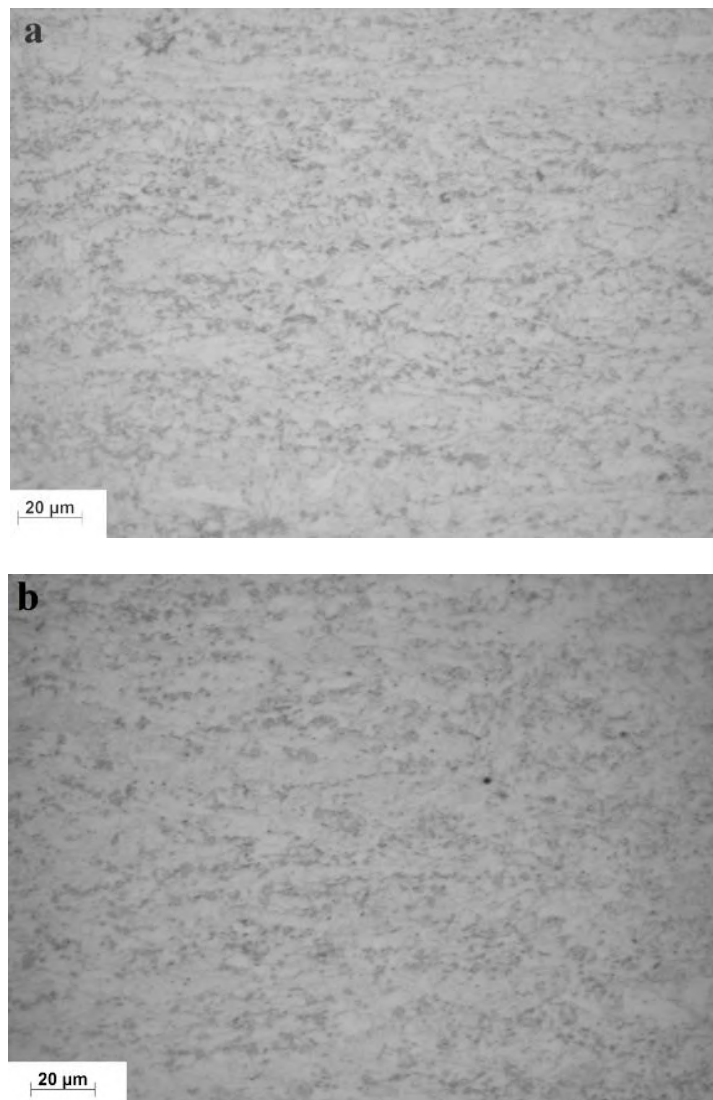


Figura 52: Micrografias da região SC da ZTA em aumento de 500x (a) alto aporte (b) baixo aporte

5.1.5 Metal de Solda

A microestrutura no metal de solda é formada basicamente por ferrita de contorno de grão (GF), ferrita de segunda fase alinha (AC) desenvolvida em geral sobre a ferrita de contorno de grão e ferrita acicular (AF), conforme apresentado na Figura 53, para o baixo aporte. Não houve diferença importante na microestrutura entre os aportes.

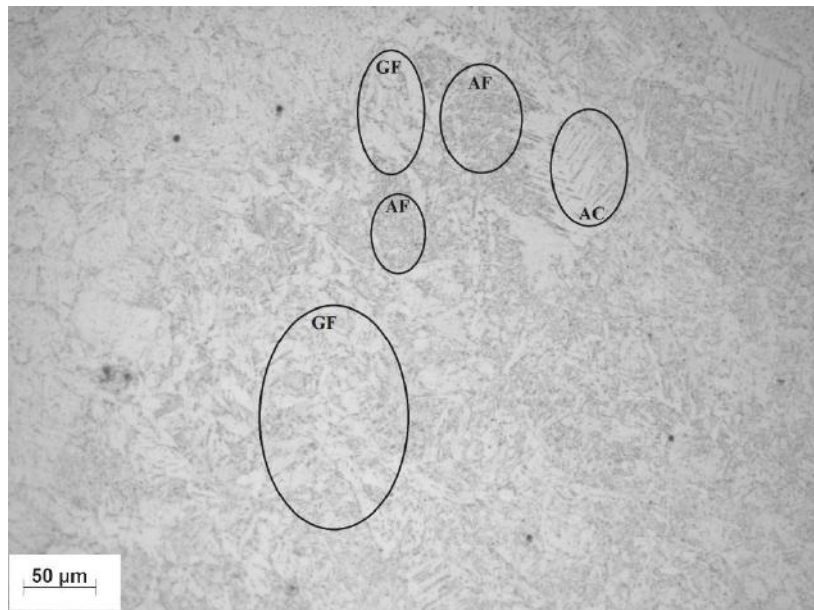


Figura 53: Micrografia do metal de solda baixo aporte em aumento de 200x com microconstituintes identificados

5.2 Ensaio de CTOD e Fractografias

5.2.1 Metal de Base ao ar

Na Tabela 13 são dispostos os resultados dos três ensaios realizados com entalhe no metal de base sem hidrogenação. Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δ_a) e a razão δ_m/Δ_a , proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio.

Tabela 13: Resultados para X80MB ao ar

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_C (mm)	Δa (mm)	$\delta_C/\Delta a$
CP1	15,915	24,390	1,540	0,368	---	---
CP2	16,431	22,996	1,571	0,357	---	---
CP3	15,554	23,020	1,569	0,388	0,166	2,337
Médias	15,967	23,469	1,560	0,371	0,166	2,234

Na Tabela 14 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 14: Sumário de resultados médios de MB ao ar com desvio padrão

δ_C média (mm)	0,371
δ Desvio Padrão	0,013
δ Desvio Padrão %	3,467
$\delta_C/\Delta a$ (média)	2,234

Os resultados ficaram acima do mínimo usual de especificação (0,2 mm). Uma das curvas de Carga x Deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (ausência de pop-ins e CTOD do tipo δ_m) na Figura 54.

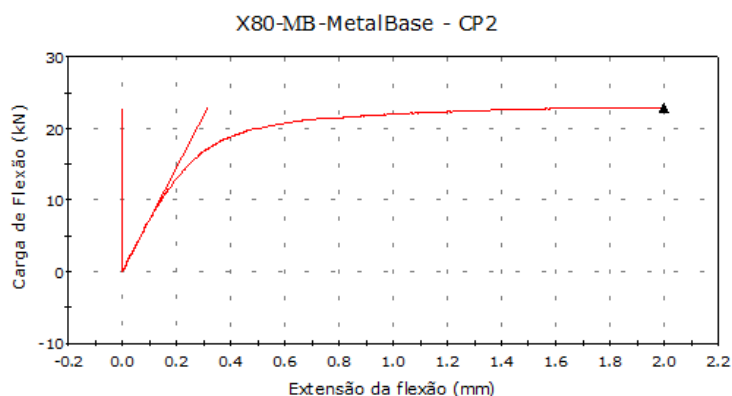


Figura 54: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD ao ar do CP2 – Metal de Base

Na Figura 55 se expõe as imagens de MEV (elétron secundário) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a região da superfície do crescimento estável.

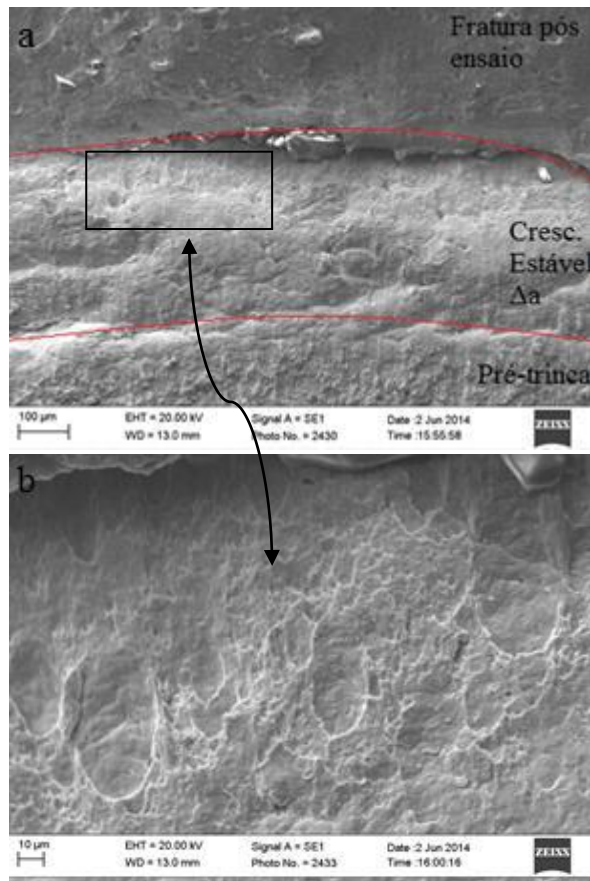


Figura 55: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 100x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta rugosa e com presença de *dimples*, tantos coalescidos de maior dimensão, quanto pequenos e ainda algumas região mais lisas e de topografia tipo *tearing* (TTS). De forma geral, conclui-se que o mecanismo deste crescimento foi preponderantemente dúctil, como esperado para esse material.

5.2.2 Metal de Base Hidrogenação Sol. NACE

Na Tabela 15 são dispostos os resultados dos três ensaios realizados com entalhe no metal de base com hidrogenação por meio de imersão em solução A da NACE 284.

Tabela 15: Resultados para X80MB hidrogenado NACE

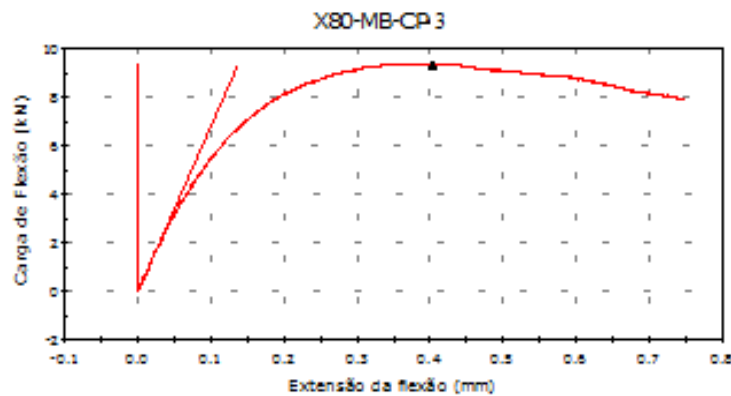
Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	15,271	12,896	0,217	0,055	1,429	0,039
CP2	15,616	12,718	0,252	0,062	1,733	0,036
CP3	15,800	9,377	0,160	0,039	1,650	0,024
Médias	15,562	11,664	0,210	0,052	1,604	0,033

Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio. Na tabela 16 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 16: Sumário de resultados médios MB hidrogenado com desvio padrão

δ_c média (mm)	0,052
δ Desvio Padrão	0,010
δ Desvio Padrão %	18,81
$\delta_c/\Delta a$ (média)	0,03
$\delta_c/\Delta a$ Desvio Padrão	0,01
$\delta_c/\Delta a$ Desvio Padrão %	20,09

Houve uma queda muito expressiva do valor de CTOD e aumento da dispersão dos resultados. Uma das curvas de Carga x Deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (ausência de pop-ins, decaída suave da carga máxima e CTOD do tipo δ_m) na Figura 56.

**Figura 56:** Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD hidrogenado do CP3 – Metal de Base

Na Figura 57 se expõe as imagens de MEV (elétron secundário) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

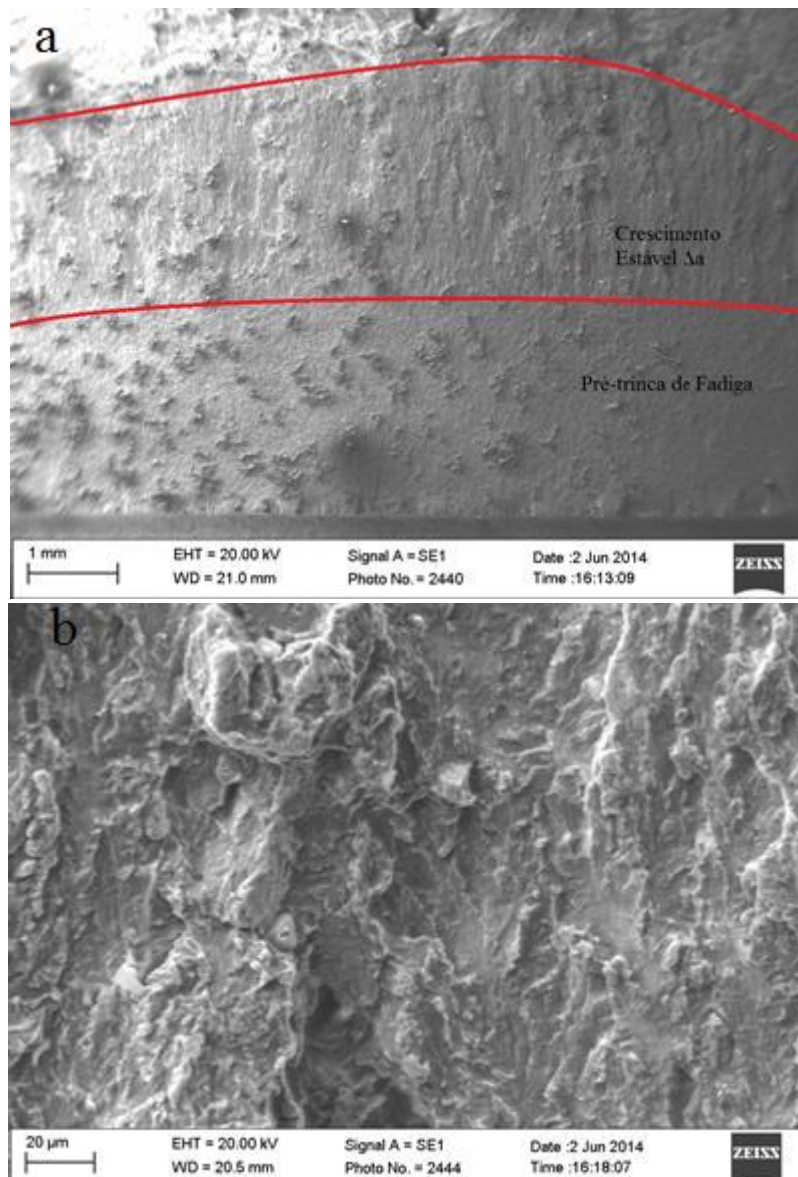


Figura 57: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 13x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Importante notar que o crescimento estável foi muito grande, da ordem de grandeza da pré-trinca e sua superfície se apresenta irregular com aspecto transgranular e de quasi-clivagem e algumas regiões com aspecto topográfico tipo *tearing* (TTS), tendo ausência de *dimples*. De forma geral, conclui-se que o mecanismo deste crescimento foi preponderantemente frágil, com pequenos resquílios de plasticidade limitada.

O crescimento estável elevado para baixas cargas sem uma queda explícita de carga, contudo, indicaria que a plasticidade residual se manteve durante a propagação transgranular gradual, talvez indicando um mecanismo de decoesão tanto em nível de clivagem quanto de fratura transgranular por bloqueio de discordâncias nucleadas em planos específicos proveniente do surgimento de bandas de deformação.

A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura, apresenta-se na Figura 58 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio.



Figura 58: Fractografia do CP2 - MB hidrogenado por estereoscópio.

É interessante notar a grande extensão de crescimento estável e que no centro da ruptura subsequente ao ensaio, junto à ponta da desta região, se tem um aspecto de “bolha estourada”, isto poderia indicar algum grau de empolamento por hidrogênio desenvolvido durante o ensaio, com preenchimento dos microvazios formados na frente da trinca pelo hidrogênio, que lá poderia se recombinar em H_2 .

5.2.3 ZTA Alto aporte (HH) ao ar

Na tabela 17 são dispostos os resultados dos três ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com alto aporte sem hidrogenação. Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de

carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio.

Tabela 17: Resultados para X80HH ao ar

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	15,389	24,389	1,618	0,407	0,461	0,883
CP2	15,754	25,078	1,577	0,383	0,300	1,277
CP3	15,931	23,505	1,042	0,249	0,289	0,861
Médias	15,691	24,324	1,412	0,346	0,350	1,007

Na tabela 18 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 18: Sumário de resultados médios da ZTA HH ao ar com desvio padrão

δ_c média (mm)	0,346
δ Desvio Padrão	0,070
δ Desvio Padrão %	20,085
$\delta_c/\Delta a$ (média)	1,007
$\delta_c/\Delta a$ Desvio Padrão	0,191
$\delta_c/\Delta a$ Desvio Padrão %	18,982

Os resultados são similares ao metal de base ao ar, aumentando um pouco o crescimento estável e dispersão. Uma das curvas de Carga x Deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (leve pop-ins após bastante de tempo de carregamento, com recuperação de parte da carga máxima, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 59.

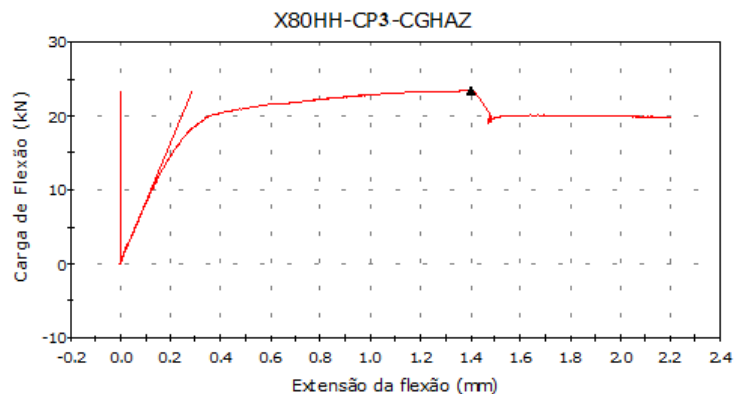


Figura 59: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD ao ar do CP3 – ZTA alto aporte

Na Figura 60 se expõe as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

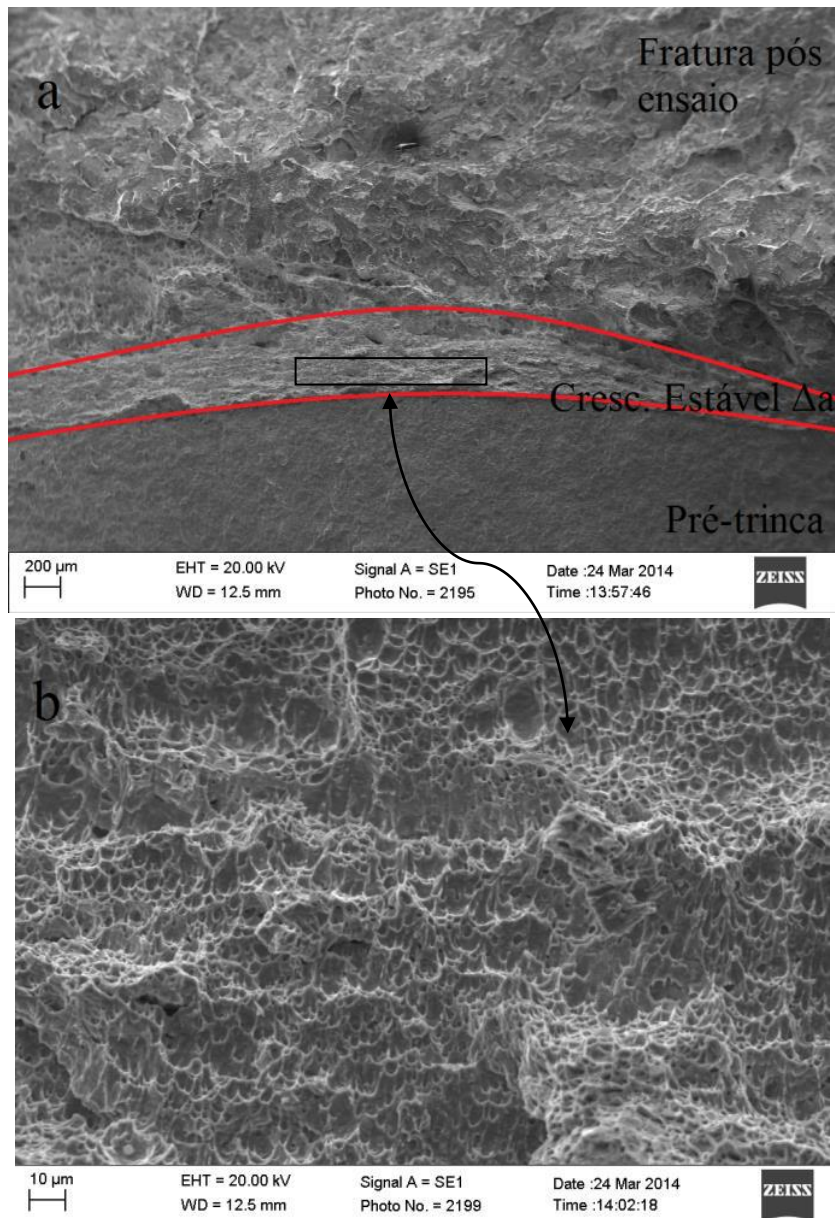


Figura 60: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 25x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta rugosa com uma grande população de *dimples* com, em sua maioria, diâmetro inferior a $10\mu\text{m}$, assim conclui-se claramente que o mecanismo deste crescimento se deu de forma dúctil. A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura apresenta-se na Figura 61 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio.

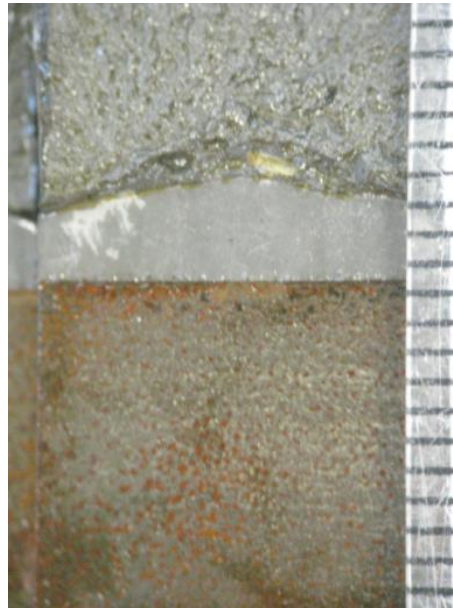


Figura 61: Fractografia do CP1 – X80HH ao ar por estereoscópio.

5.2.4 ZTA Alto Aporte (HH) Hidrogenação Sol. NACE

Na Tabela 19 são dispostos os resultados dos quatro ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com alto aporte com hidrogenação por meio de imersão em solução A da NACE 284.

Tabela 19: Resultados para X80HH hidrogenado NACE

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	16,816	20,897	0,431	0,094	0,175	0,539
CP2	16,478	14,983	0,374	0,085	0,209	0,405
CP3	15,929	10,541	0,075	0,018	0,095	0,188
CP4	16,007	10,113	0,117	0,028	0,148	0,188
Médias	16,307	14,134	0,249	0,056	0,157	0,330

Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio.

Na Tabela 20 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 20: Sumário de resultados médios da ZTA HH hidrogenado com desvio padrão

δ_C média (mm)	0,056
δ Desvio Padrão	0,034
δ Desvio Padrão %	60,025
$\delta_C/\Delta a$ (média)	0,330
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão	0,150
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão %	45,414

Houve uma queda muito significativa no valor de CTOD, diminuição do crescimento estável e aumento da dispersão. Uma das curvas de carga x deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (presença de pop-ins após longo intervalo de tempo de carregamento, com recuperação parcial da carga máxima, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 62.

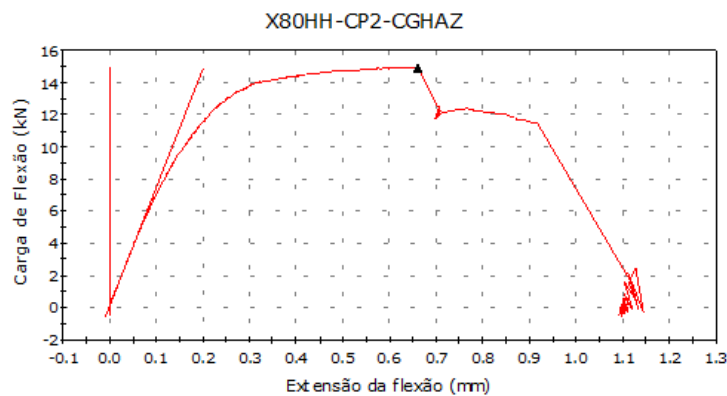


Figura 62: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD hidrogenado do CP2 – ZTA alto aporte

Na Figura 63 estão expostas as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

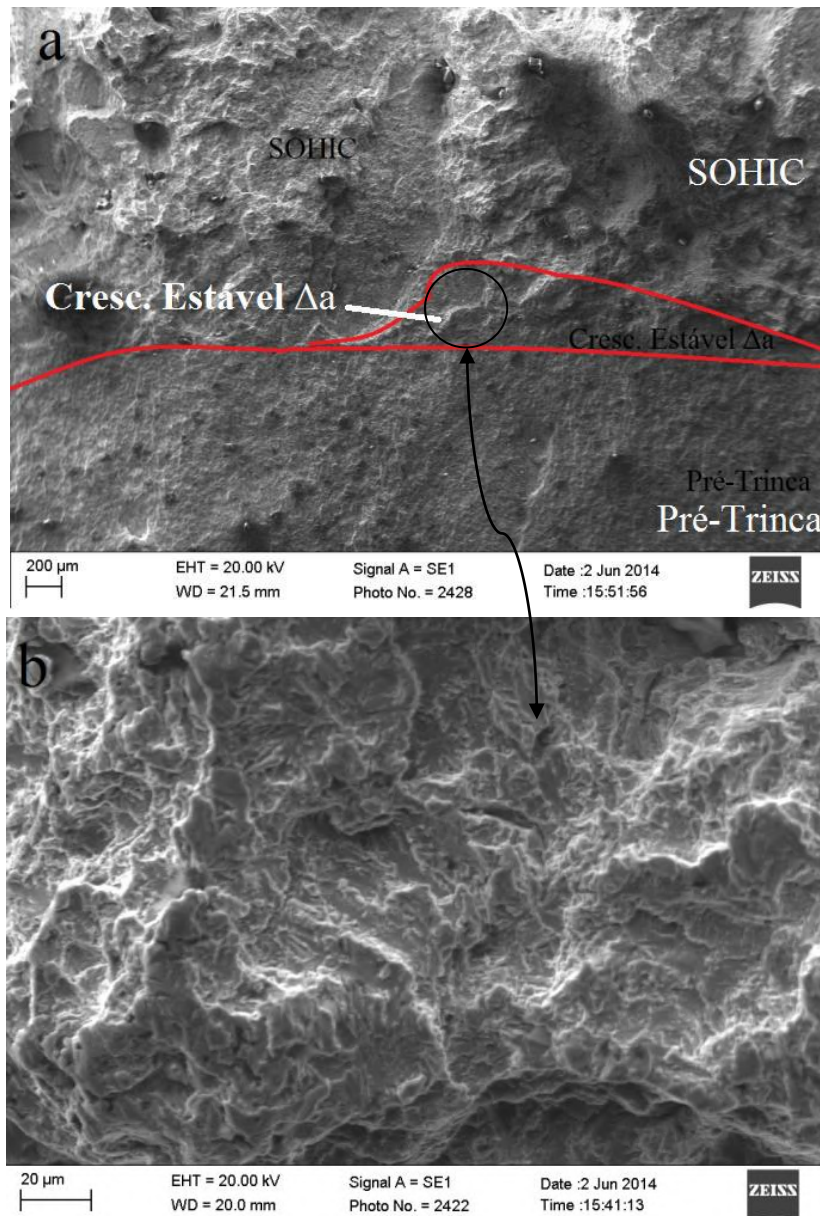


Figura 63: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 25x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta irregular e levemente facetada, com aspecto predominante de quase-clivagem e regiões grandes de clivagem simples. Sendo assim, conclui-se que o mecanismo deste crescimento foi frágil, o que é coerente com o efeito esperado do hidrogênio, neste caso, aparentemente facilitando a ruptura nos planos $\langle 100 \rangle$, possivelmente por mecanismo de decoesão ou adsorção. Além disso, durante o ensaio, conforme já citado anteriormente, alguns corpos de prova desenvolveram uma trinca grande junto à linha de fusão, aqui nominada de *SOHIC*, que apesar de se conectar com a trinca do ensaio não é considerada neste trabalho como crescimento estável, visto sua

grande irregularidade. Ressalta-se que a *SOHIC* pode justificar o importante efeito de *pop-in* observado, contudo, aparentemente não reduziu necessariamente o valor de CTOD. A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura com SOHIC apresenta-se na Figura 64 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio. Aponta-se também que a superfície da *SOHIC* era dominada pelo mecanismo de clivagem.



Figura 64: Fractografia do CP3 – X80HH hidrogenado por estereoscópio.

5.2.5 ZTA Baixo Aporte (LH) ao ar

Na tabela 21 são dispostos os resultados dos três ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com baixo aporte sem hidrogenação.

Tabela 21: Resultados para X80LH ao ar

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	16,661	21,225	2,461	0,547	0,274	1,997
CP2	16,116	21,169	0,475	0,111	0,309	0,361
CP3	16,218	21,759	1,500	0,349	0,241	1,446
Médias	16,332	21,384	1,479	0,336	0,275	1,268

Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho

como critério complementar de tenacidade para o ensaio. Na Tabela 22 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 22: Sumário de resultados médios da ZTA LH ao ar com desvio padrão

δ_C média (mm)	0,336
δ Desvio Padrão	0,178
δ Desvio Padrão %	53,060
$\delta_C/\Delta a$ (média)	1,268
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão	0,680
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão %	53,619

Os resultados são similares ao metal de base ao ar, aumentando um pouco o crescimento estável e dispersão. Uma das curvas de carga x deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (ausência de *pop-ins*, platô após alcançar carga máxima, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 65.

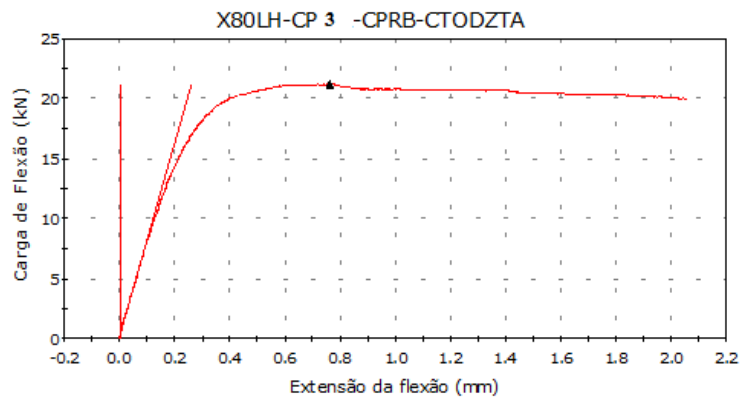


Figura 65: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD ao ar do CP3 – ZTA baixo aporte

Na Figura 66 se expõe as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

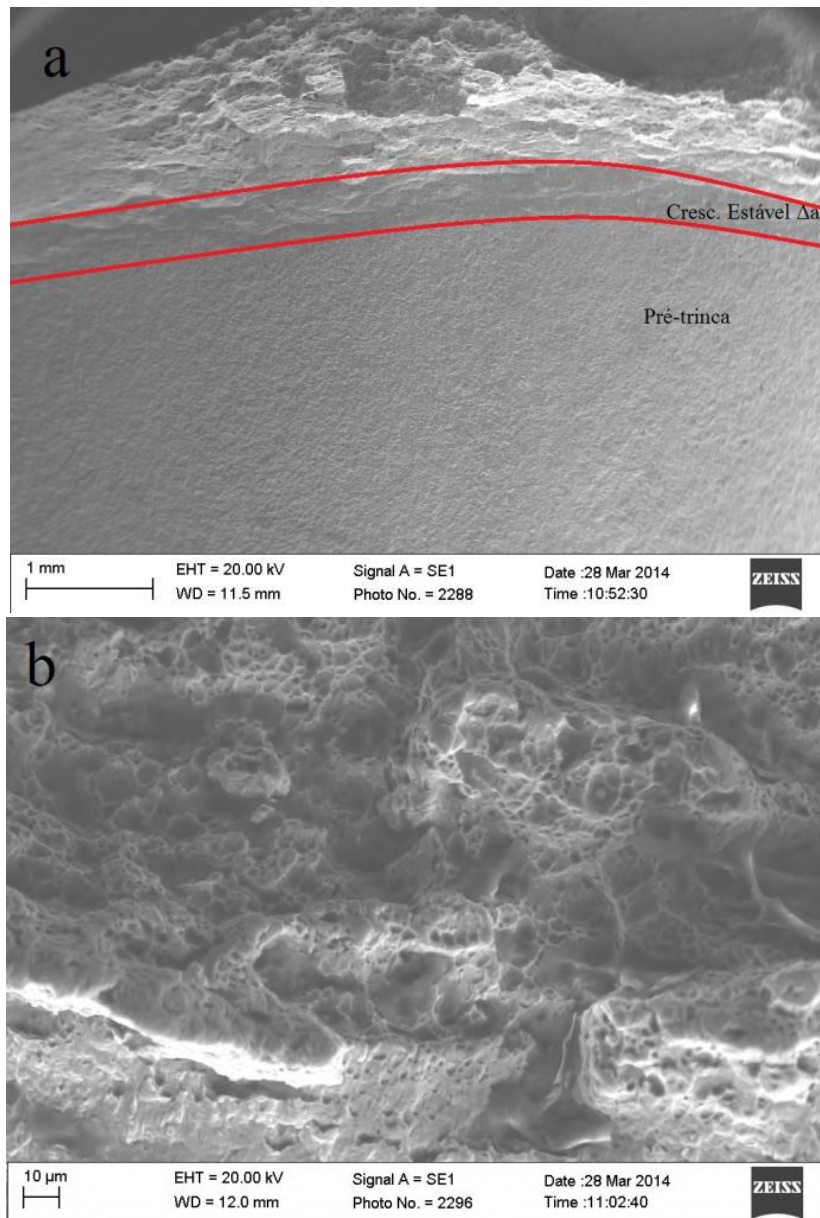


Figura 66: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 18x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta bem irregular, formada de *dimples* com diâmetro inferior a 5 μm e uma topografia tipo *tearing* (TTS). Conclui-se então que o mecanismo deste crescimento foi dúctil. A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura apresenta-se na Figura 67 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio.



Figura 67: Fractografia do CP1 – X80LH ao ar por estereoscópio.

5.2.6 ZTA Baixo Aporte (LH) Hidrogenação Sol. NACE

Na Tabela 23 são dispostos os resultados dos cinco ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com alto com hidrogenação por meio de imersão em solução A da NACE 284.

Tabela 23: Resultados para X80LH hidrogenado NACE

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	15,833	19,056	0,353	0,085	---	---
CP2	15,930	8,689	0,501	0,120	0,166	0,721
CP3	16,094	13,042	0,322	0,076	0,176	0,431
CP4	16,154	10,650	0,100	0,023	0,100	0,235
CP5	15,508	13,346	0,150	0,037	0,162	0,230
Médias	15,904	12,957	0,285	0,068	0,151	0,404

Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio. Na Tabela 24 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 24: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão

δ_C média (mm)	0,068
δ Desvio Padrão	0,035
δ Desvio Padrão %	50,586
$\delta_C/\Delta a$ (média)	0,404
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão	0,200
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão %	49,507

Houve uma queda muito significativa no valor de CTOD e diminuição do crescimento estável. Uma das curvas de carga x deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (ausência de *pop-ins*, decaída suave da carga máxima, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 68.

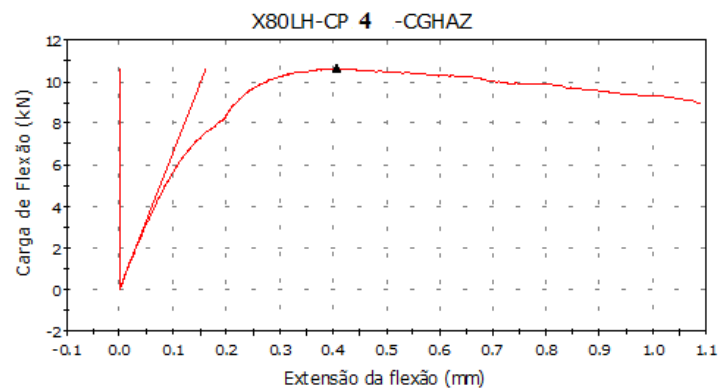


Figura 68: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD hidrogenado do CP4 – ZTA baixo aporte

Na Figura 69 se expõe as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

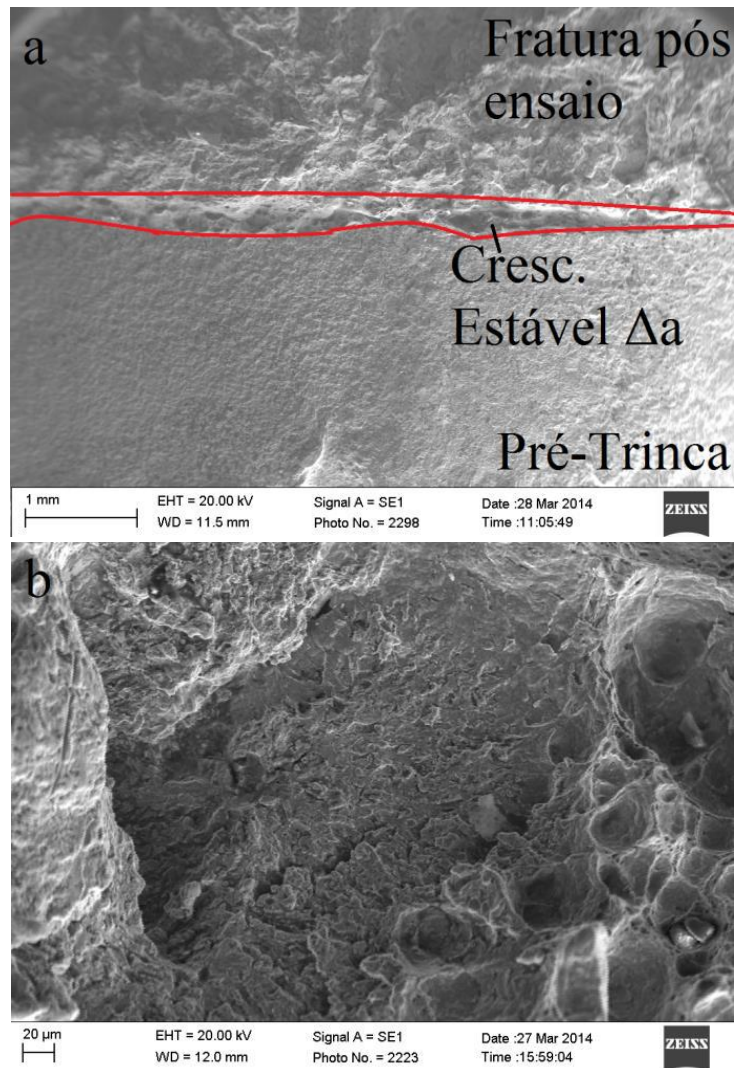


Figura 69: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 18x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 250x de aumento

Esta se apresenta irregular, com zonas grandes dominadas por *dimples* largos com diâmetro maior que 20 μ m e zonas distribuídas de quasi-clivagem. Desta forma, a fratura parece ter se dado de forma mista. O hidrogênio pode ter atuado tornando alguns sítios preferências à nucleação de discordância e coalescimento dos *dimples*, tornando-os mais concentrados e largos, e nos grãos com planos <100> melhor alinhados com a tensão tratativa facilitado a clivagem. A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura apresenta-se na Figura 70 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio.



Figura 70: Fractografia do CP4 – X80LH hidrogenado por estereoscópio

5.2.7 ZTA Baixo Aporte (LH) Hidrogenação Catódica 2h

Na Tabela 25 são dispostos os resultados dos três ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com baixo aporte com hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3.5% NaCl por duas horas.

Tabela 25: Resultados para X80LH hidrogenado proteção catódica por 2h

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_c (mm)	Δa (mm)	$\delta_c/\Delta a$
CP1	16,041	22,935	1,444	0,341	0,386	0,884
CP2	16,114	20,909	1,655	0,388	0,289	1,344
CP3	16,161	21,149	1,207	0,282	0,213	1,324
Médias	16,105	21,664	1,435	0,337	0,296	1,184

Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_m), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_c/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade para o ensaio. Na Tabela 26 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 26: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão

δ_C média (mm)	0,337
δ Desvio Padrão	0,044
δ Desvio Padrão %	12,907
$\delta_C/\Delta a$ (média)	1,184
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão	0,212
$\delta_C/\Delta a$ Desvio Padrão %	17,921

Os resultados são similares ao X80LH ao ar .Uma das curvas de Carga x Deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (carga máxima alcançada no limite do extensômetro, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 71.

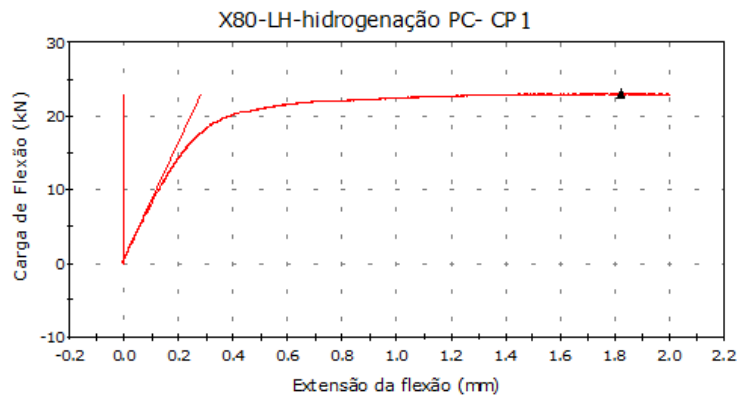


Figura 71: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD hidrogenado 2h do CP1 – ZTA baixo aporte

Na Figura 72 se expõe as imagens de MEV (elétron secundário) da superfície de fratura, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

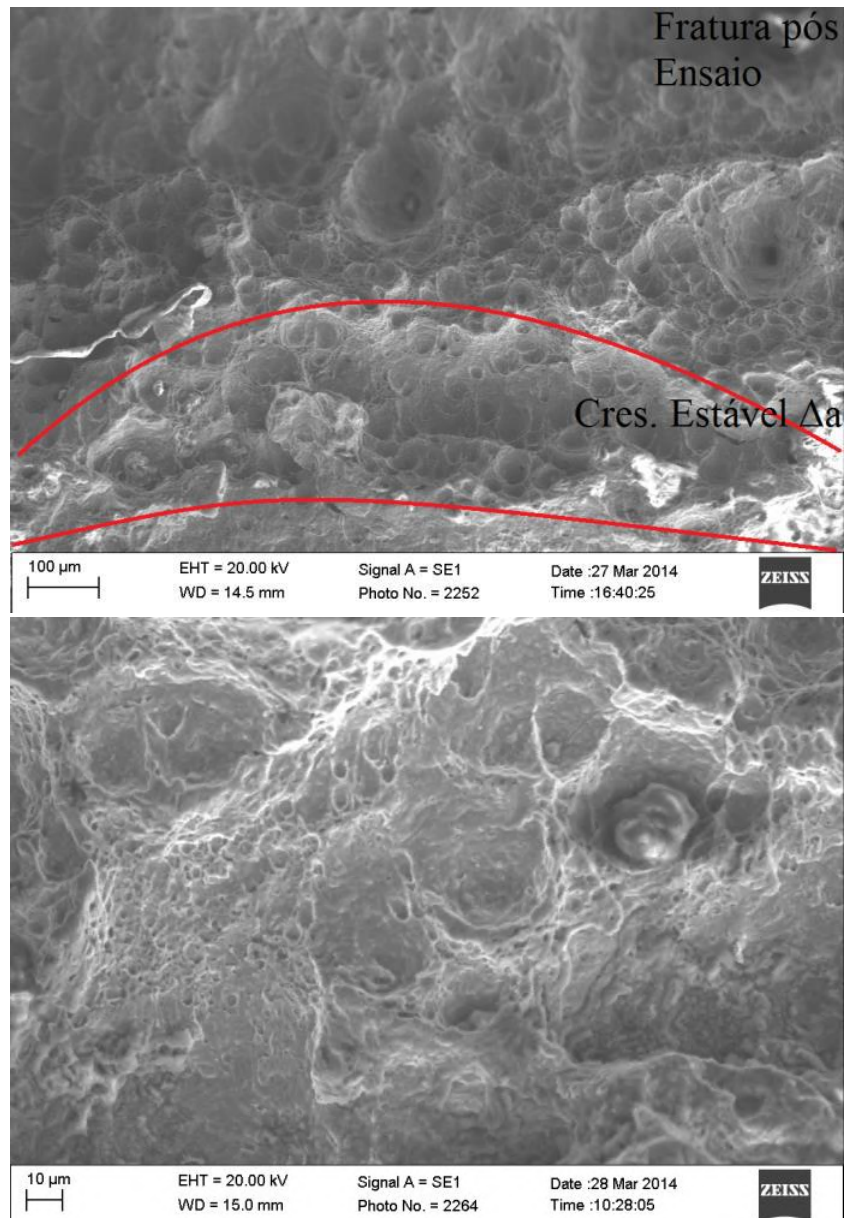


Figura 72: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE (a) visão das diferentes regiões da fratura com 100x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta rugosa e irregular, com topografia tipo *tearing* (TTS), com uma grande população de *dimples*, em sua maioria, de diâmetro superior a 20 μm e bem poucos sítios restritos de superfície mais lisa com aspecto de quasi-clivagem. Assim conclui-se claramente que o mecanismo deste crescimento se deu de forma dúctil, indicando que houve pouco efeito de hidrogênio (por conta de um tempo curto de hidrogenação). A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura apresenta-se na Figura 73 uma fotografia tirada com auxílio de um estereoscópio.



Figura 73: Fractografia do CP2 – X80LH hidrogenado 2h por estereoscópio

5.2.8 ZTA Baixo Aporte Hidrogenação Catódica 96h e 168h

Na Tabela 27 são dispostos os resultados dos quatros ensaios realizados com entalhe na ZTA (com alvo na região de GG) das juntas soldada com baixo aporte com hidrogenação por proteção catódica em solução aquosa 3.5% NaCl por 96 e 168 horas.

Tabela 27: Resultados para X80LH hidrogenado proteção catódica por 96h e 168h

Identificação	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_C (mm)	Δa (mm)	$\delta_C/\Delta a$
96h -CP1	16,219	23,490	1,615	0,375	0,197	1,901
96h - CP2 - Pintado	16,311	21,648	1,620	0,373	0,170	2,190
96h - CP3 - Pintado	16,323	22,230	1,295	0,298	0,224	1,329
Médias	16,284	22,456	1,510	0,349	0,197	1,807
168 horas	a_0 (mm)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	V_p (mm)	δ_C (mm)	Δa (mm)	$\delta_C/\Delta a$
168h - CP1	15,759	22,061	1,660	0,403	0,155	2,601

No caso da hidrogenação de 96 horas, dois corpos de prova foram pintados para avaliar o efeito de restringir a região de hidrogenação. Nela encontram-se os valores de tamanho de trinca (a_0), carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$), deslocamento plástico da boca da trinca para a carga máxima (V_p), o CTOD crítico de carga máxima (δ_C), o crescimento estável (Δa) e a razão $\delta_C/\Delta a$, proposta neste trabalho como critério complementar de tenacidade

para o ensaio. Na Tabela 28 os resultados médios são sumarizados e analisados estatisticamente.

Tabela 28: Sumário de resultados médios da ZTA LH hidrogenado com desvio padrão

X80LH Proteção Catódica 96 horas		X80LH Proteção Catódica 168 horas	
δC média (mm)	0,349	δC média (mm)	0,403
δ Desvio Padrão	0,036	δ Desvio Padrão	0,044
δ Desvio Padrão %	10,326	δ Desvio Padrão %	10,797
$\delta C/\Delta a$ (média)	1,807	$\delta C/\Delta a$ (média)	2,601
$\delta C/\Delta a$ Desvio Padrão	0,358		
$\delta C/\Delta a$ Desvio Padrão %	19,802		

Os valores de CTOD apresentam leve aumento, enquanto o crescimento estável uma gradual redução, ao se comparar com o ensaio X80LH ao ar. Uma das curvas de carga x deslocamento é exposta a título de exemplo do comportamento do material (carga máxima alcançada no limite do extensômetro, tomando CTOD do tipo δ_m) na Figura 74.

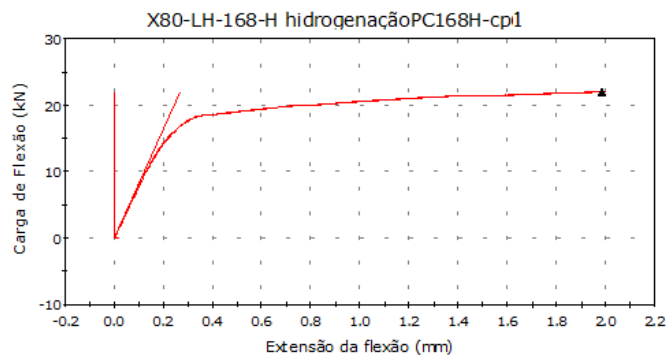


Figura 74: Curva Carga x Deslocamento para ensaio de CTOD hidrogenado 168h do CP1 – ZTA baixo aporte

Na Figura 75 se expõem as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura do CP1 hidrogenado 96 horas, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

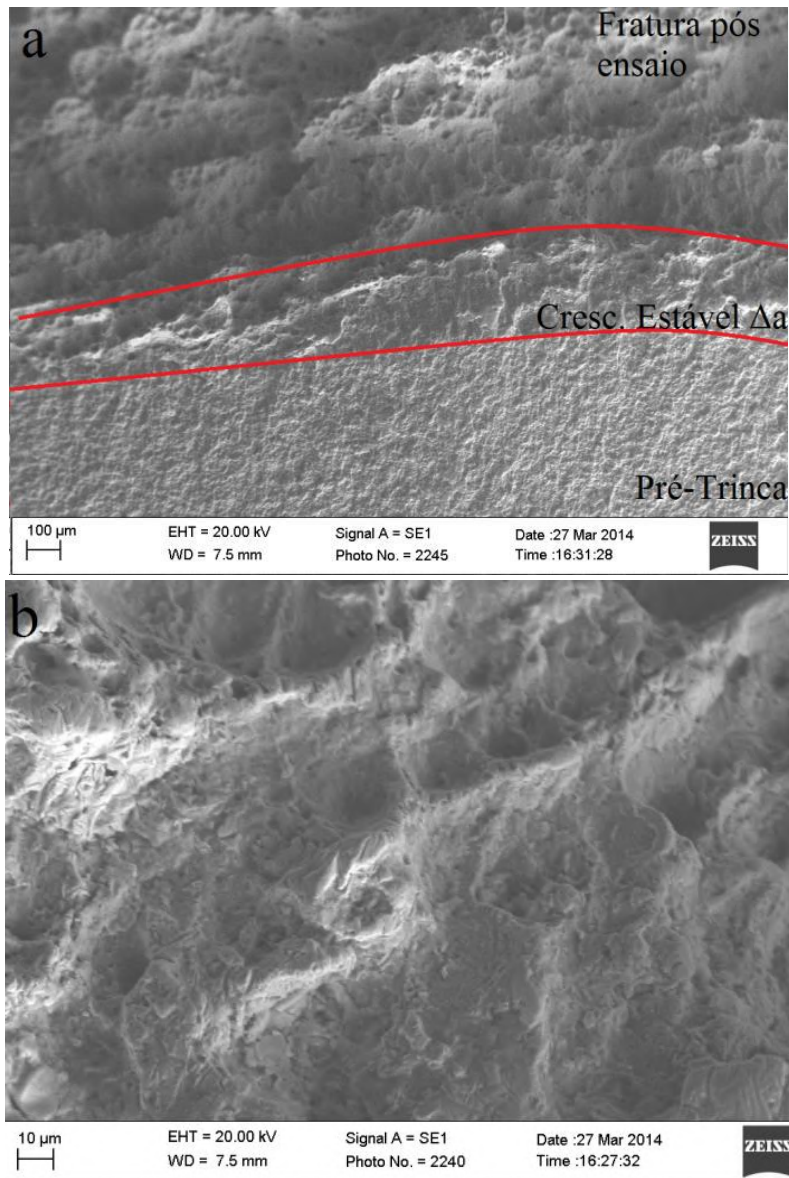


Figura 75: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE do CP1 hidrogenado por 96h (a) visão das diferentes regiões da fratura com 50x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta se apresenta rugosa, com uma topografia fortemente *tearing* (TTS), com poucos *dimples* largos e algumas zonas de quasi-clivagem. Desta forma, conclui-se que o mecanismo deste crescimento foi predominantemente frágil, transparecendo um efeito importante do hidrogênio para este tempo de hidrogenação no mecanismo de propagação de trinca, ainda que o valor de CTOD tenha se mantido alto e a extensão de crescimento de trinca tenha diminuído. Enquanto que na Figura 76 se expõem as imagens de MEV (elétrons secundários) da superfície de fratura do CP1 hidrogenado 168 horas, mostrando as diferentes regiões da trinca e a superfície do crescimento estável.

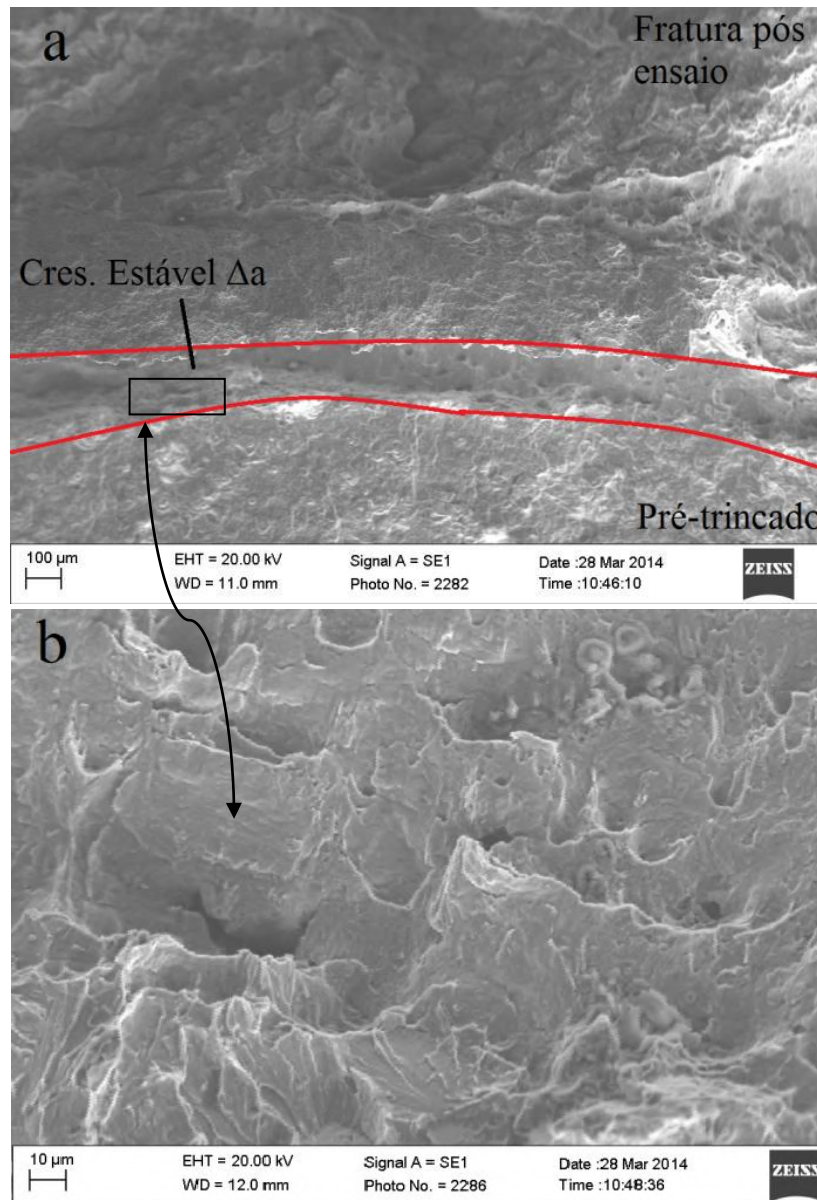


Figura 76: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE do CP1 hidrogenado por 168h (a) visão das diferentes regiões da fratura com 50x de aumento (b) visão da região de crescimento estável em 500x de aumento

Esta passa a ser caracterizada quase que completamente por quase-clivagem, apresentando poucos *dimples* largos e alguns sítios de clivagem total. Assim, o mecanismo de propagação de trinca é claramente frágil, mesmo que o valor de CTOD reste ainda alto e a extensão de crescimento de trinca tenha diminuído ainda mais. A fim de ilustrar melhor o grau de crescimento estável e a superfície de fratura apresenta-se na Figura 77 uma fotografia do corpo de prova 2 hidrogenado por 96 horas, tirada com auxílio de um estereoscópio, que apresentou uma pequena *SOHIC*.



Figura 77: Fractografia do CP2 – X80LH hidrogenado 96h por estereoscópio

5.2.9 Comparações e discussões

Em cima dos resultados expostos nas seções anteriores, discutir-se-á, a luz dos conceitos da bibliografia feita, os efeitos combinados do estado metalúrgico (microestrutura) e do hidrogênio na tenacidade à fratura do aço X80 e sua ZTA, fazendo-se, contudo, antes algumas observações de cunho geral. Os ensaios feitos ao ar tiveram taxa de deslocamento de 1 mm/min enquanto que para as amostras hidrogenadas foi usada uma taxa menor (0,01mm/mim) com o intuito de permitir que houvesse difusão significativa do hidrogênio ao longo do ensaio, principalmente para região de maior concentração de tensões (onde a solubilidade e difusão do hidrogênio são maiores) junto a ponta da trinca. Salienta-se desde já que existe uma “competição” entre a velocidade de propagação da trinca de crescimento estável, a restrição à abertura da ponta da trinca e a difusão do hidrogênio. Logo, para manter uma concentração alta de hidrogênio na frente desta é necessário que o teste seja realizado numa velocidade fora daquela especificada pela norma BS7448-1 ($0,5 \text{ MPa.m}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1}$ - $3,0 \text{ MPa.m}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1}$). Já para o ensaio ao ar, tem-se a taxa de deslocamento como uma variável que influencia pouco no resultado do CTOD, ainda que para materiais dúcteis, que se deformam por movimentação de discordância, exista um caráter difusional, ou seja, dependente do tempo disponível para sua deformação plástica. Além disso, esquematiza-se na Figura 78 o perfil de algumas características importantes ao longo da junta, que serão relacionadas posteriormente com a discussão dos resultados.

Vale ressaltar também que para a metodologia de hidrogenação usada, a inserção de hidrogênio se dá após a pré-trinca e para pouco antes do ensaio. Assim o hidrogênio que difunde, interagindo com os campos de tensão e formação de armadilhas, para os sítios críticos a fratura virá do interior do aço (dos interstícios e armadilhas reversíveis) algo que Pressouyre[53] chama de hidrogenação interna.

Além disso, do ponto de vista microestrutural tem-se um metal de base composto por ferrita poligonal e alongada refinada (tamanho de grão 2,8 μm) com ilhas ainda menores de perlita e/ou bainita, sem presença significativa de inclusões. Para a ZTA, em específico a região de grãos grosseiros, tem-se grãos grandes de ferrita poligonal com constituintes MAC (martensita/austenita/carboneto) nos contornos e alguns grãos isolado de martensita mais junto a linha de fusão. No caso do baixo aporte observou-se uma extensão de região de grãos grosseiros média de 0,42 mm e tamanho médio de grão de 34 μm , enquanto para o alto aporte estes números sobem para 0,47 mm e 46 μm respectivamente.

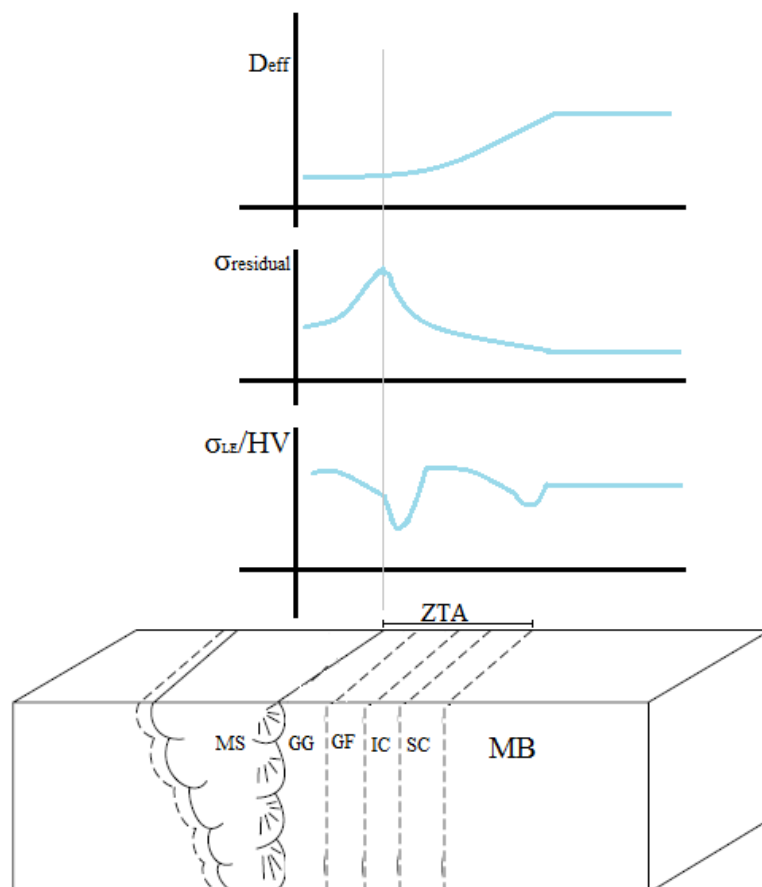


Figura 78: Perfil esquemático de coef. de difusão aparente do hidrogênio, tensões residuais e limite de escoamento/dureza em função das diferentes regiões da junta.

I) Comparação dos estados metalúrgicos ensaiados ao ar

A primeira comparação a ser feita é sobre os resultados sem hidrogenação para os diferentes estados metalúrgicos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 29 para os três estados. O primeiro fato que chama atenção é que os valores médios de CTOD foram muito próximos, caindo um pouco para o caso dos ensaios na ZTA, com pior desempenho para o baixo aporte, o que é inusitado sendo que seus grãos são mais finos que do alto aporte, o que conferiria teoricamente maior tenacidade. De toda forma, os valores podem ser considerados equivalentes, visto a importante dispersão dos resultados individuais para o caso dos ensaios em ZTA, principalmente para o baixo aporte. A grande dispersão para os ensaios na ZTA não é de todo inesperado, considerando-se que é uma zona muito propícia à heterogeneidade local e regional e ainda que o entalhe seja direcionado para região de grãos grosseiros a angulação da pré-trinca pode desviá-la para fora desta região. Na verdade, mesmo que não saia, as áreas vizinhas (metal de solda e região de grãos finos) podem ter efeito (ou mesmo estarem inclusas) no volume ao redor da trinca onde se desenvolve a plasticidade. A dispersão talvez tenha se apresentado pior para o baixo aporte devido a sua ZTA ter menor extensão, aproximando as diferentes regiões desta, propiciando maior efeito das regiões heterogêneas vizinhas. Apesar do valor CTOD crítico não transparecer uma diferença nítida entre os materiais, quando tomamos em conta o crescimento estável outra tendência se apresenta, tendo o menor valor para metal de base e aumentando conforme o aumento do aporte térmico. Assim, ao fazer a razão $\delta_C/\Delta a$ encontramos um resultado que vai mais de encontro à expectativa a partir da microestrutura. O metal de base com sua microestrutura mais refinada alcançado maior tenacidade, e, entre as ZTA, o aporte (relacionado diretamente com o crescimento de grão) definindo uma vantagem em tenacidade para o menor aporte (grãos menores da região GG). Lembrando-se que pela relação de Hall Petch, os contornos de grãos tem papel importante no bloqueio das discordâncias, aumentando a resistência/taxa de encruamento, mas sem prejuízos a tenacidade, o que é ilustrado na Figura 78.

Tabela 29: Sumário de resultados comparados para CTOD sem hidrogenação

	X80 MB ao ar	X80 HH ao ar	X80 LH ao ar
δ_C média (mm)	0,371	0,346	0,336
δ Desvio Padrão %	3,467	20,085	53,060
Δa média (mm)	0,166	0,350	0,275
$\delta_C/\Delta a$ média	2,234	1,007	1,268

Quando passamos à análise das superfícies de fratura, ilustrada na Figura 79, vemos que todas as amostras apresentam grande população de *dimples*, somada a uma topografia de *tearing* (TTS) no caso do metal de base e baixo aporte, configurando um comportamento dúctil. O metal de base ainda apresenta algumas pequenas regiões de aspecto mais liso transgranular. Curioso notar que, com o aumento do grão, o tamanho dos *dimples* aparenta diminuir e sua população aumentar, o que poderia evidenciar uma nucleação de *dimples* favorecida no caso de maior volume de grãos por área de contorno, já que a mobilidade da discordância é maior longe dos contornos.

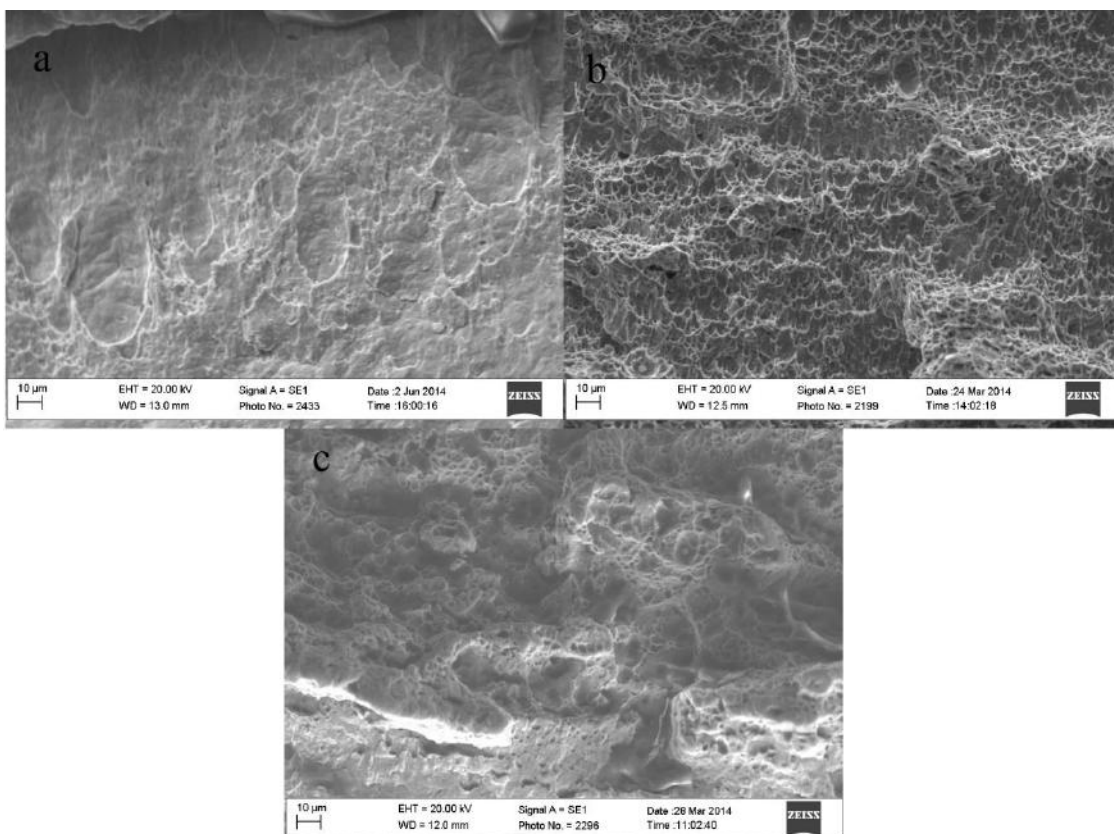


Figura 79: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE de amostras ensaiadas sem hidrogenação com aumento de 500x (a) metal de base (b) ZTA alto aporte (c) ZTA baixo aporte

Na Figura 80 esquematiza-se o desenvolvimento de tensões junto à ponta da trinca, no intuito de compreender o mecanismo plástico envolvido no crescimento estável. No quadro (a) da Figura 80, tem-se a curva de tensões de acordo com a distância da ponta a trinca. Pelos primeiros modelos da mecânica da fratura a tensão tenderia ao infinito quando próxima de uma trinca infinitamente aguda (linha pontilhada), contudo, como foi desenvolvido posteriormente, para materiais plásticos o limite de escoamento limita essa tensão máxima e define ainda o volume de plasticidade, de forma que a priori o material de menor limite de escoamento (a ZTA GG, com exposto na Figura 78) teria maior volume sujeito a escoamento. O crescimento estável de trinca se dá pela transição da etapa de encruamento (nucleação e movimentação de discordâncias) para a de estricção local (sendo a estricção o momento em que a combinação de discordâncias alcança um crítico e começa a desenvolver microvazios e levar a diminuição de secção resistente/tensão) até que esta última alcance seu limite, gerando a superfície de fratura. Poder-se-ia propor inicialmente que a estricção final vai acontecer a uma fração fixa da extensão de deformação plástica para os três estados, limitada pelo o encruamento progressivo do volume plástico total (gera uma tendência a restringir a deformação) até que este como um todo se encontre também em estricção e a carga do ensaio de CTOD caia.

Esta abordagem já explicaria o crescimento estável observado (maior para a ZTA, que tem menor limite de escoamento e logo maior volume/extensão sobre escoamento), mas no quadro (b) da Figura 80, elabora-se em maior detalhe o desenvolvimento da tensão em função da distância para três estados subsequentes e incrementais de deformação (e_n). Para e_1 temos o estado inicial de carregamento onde ainda não se desenvolveu escoamento (nem encruamento, nem estricção), configurando o platô de tensões no limite de escoamento. Conforme o material escoar, e é intuitivo apontar que ele seja mais intenso onde há maior “tensão potencial” (mais próximo à trinca), chegamos à distribuição de tensão para o estado e_2 , com a tensão na ponta da trinca alcançando o máximo de resistência (encruamento máximo), de forma que qualquer incremento na deformação representará para este ponto o início da estricção e queda de tensão. No estado e_3 a ponta da trinca chega ao limite da estricção (tensão no limite de fratura) e um incremento “infinitesimal” da trinca se dá de forma estável e os pontos anteriores ao ponto máximo da curva já estariam todos em estricção, assim, com o incremento da deformação dariam prosseguimento a propagação da trinca. Esse

processo não é infinito porque o encruamento progressivo da região a frente tende a restringir a deformação até o ponto em que a estrição se dá numa área tão grande que reduz a tensão de carregamento/força registrada pela célula de carga como um todo (formação de microvazios aliviando a tensão). Pode-se dizer que a resistência a deformação ou “encruamento líquido” é proporcional a área a baixo da curva de tensão (até o limite de escoamento) integrando desde o ponto que está na carga máxima (limite máximo de resistência) até o último ponto a cima da tensão de escoamento. Para um material com maior resistência a movimentação das discordâncias, como no caso de uma microestrutura refinada (contornos como barreiras), pode-se inferir uma taxa maior e mais homogêna de encruamento, ilustrado na figura pelo estado e_3' (mesma deformação de e_3), que significa uma restrição maior a deformação futura ou uma estrição mais simultânea entre os pontos, resultando na restrição final do crescimento estável ocorrendo mais cedo. Ressalta-se que ambas as abordagens são apenas modelos qualitativos propostos.

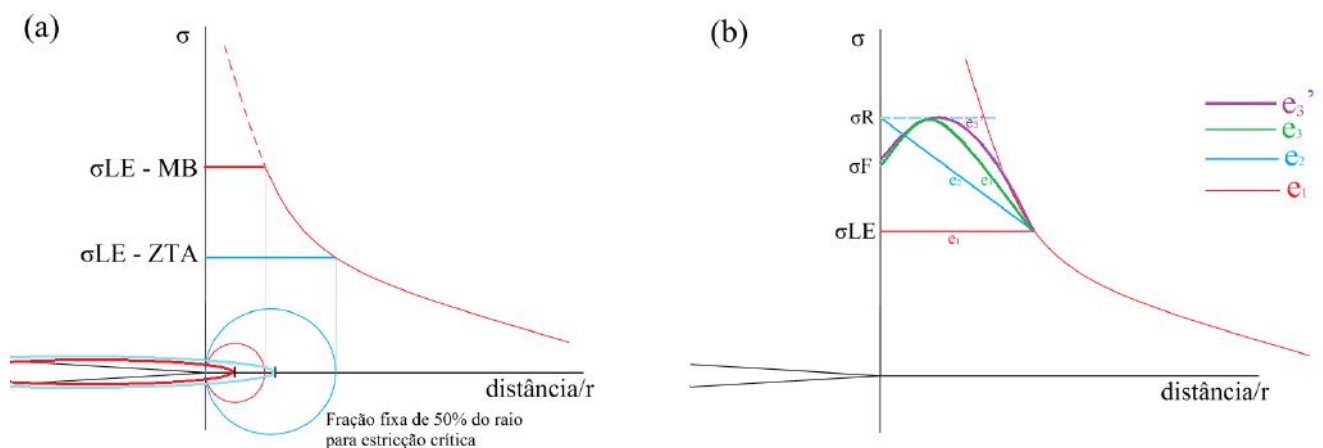


Figura 80: Esquemáticos para modelos de propagação do crescimento estável considerando as tensões desenvolvidas na ponta da trica (a) abordagem de fração fixa do raio do volume de plasticidade (b) abordagem da evolução do perfil de tensões ao longo do desenvolvimento da deformação e_n

As fractografias indicam que realmente a mobilidade das discordâncias seria maior para granulometria mais grosseira (mais marcadas por *dimples*). Importante dizer que o volume plástico está relacionado com o valor de CTOD, mas não o define sozinho, pois há ainda a eficiência de dissipação energia por esse volume, que pode variar por conta das propriedades/microestrutura do material.

II) Comparação dos estados metalúrgicos ensaiados após hidrogenação NACE

Conhecendo os resultados ao ar, passa-se a análise dos ensaios hidrogenados por solução A da norma NACE 284. Os resultados estão sumarizados na Tabela 30 para os três estados.

Tabela 30: Sumário de resultados comparados para CTOD hidrogenados NACE

	X80 MB NACE	X80 HH NACE	X80 LH NACE
δ_C média (mm)	0,052	0,056	0,068
δ Desvio Padrão %	18,810	60,025	50,586
Δa média (mm)	1,604	0,157	0,151
$\delta_C/\Delta a$ média	0,033	0,330	0,404

Nota-se primeiramente que os valores médios de CTOD são próximos, tendo sofrido uma redução muito expressiva, observando-se valores aproximadamente 6 vezes menores do que os resultados de ensaio sem hidrogenação, confirmando o forte efeito fragilizante do hidrogênio. Os valores de CTOD para os diferentes estados metalúrgicos podem a princípio ser considerados equivalentes, tendo em vista o alto nível de dispersão, que apresentou uma forte tendência de aumento para estes ensaios hidrogenados, chegando a ser 6 vezes maior que para o ensaio ao ar no caso do metal base. Então se chega ao ponto mais curioso, observou-se um crescimento estável muito importante para o metal de base, da ordem do tamanho da pré-trinca de fadiga e aproximadamente 10 vezes maior que o observado para o metal base ao ar. Enquanto isso, para os ensaios na ZTA, os valores observados se mantêm pequenos, tendo até diminuído se comparados à condição de ensaio sem hidrogenação. Utilizando então a razão $\delta_C/\Delta a$ como parâmetro, uma inversão de performance em tenacidade entre o metal base e a ZTA (o que bate diretamente contra o senso comum) é percebida, ainda que os resultados de ZTA tenham caído muito. Comparando o alto aporte com o baixo, este último aparente persistir mais tenaz. A fim de tentar explicar este comportamento, apresenta-se primeiro a comparação das fractografias em alto aumento na Figura 81.

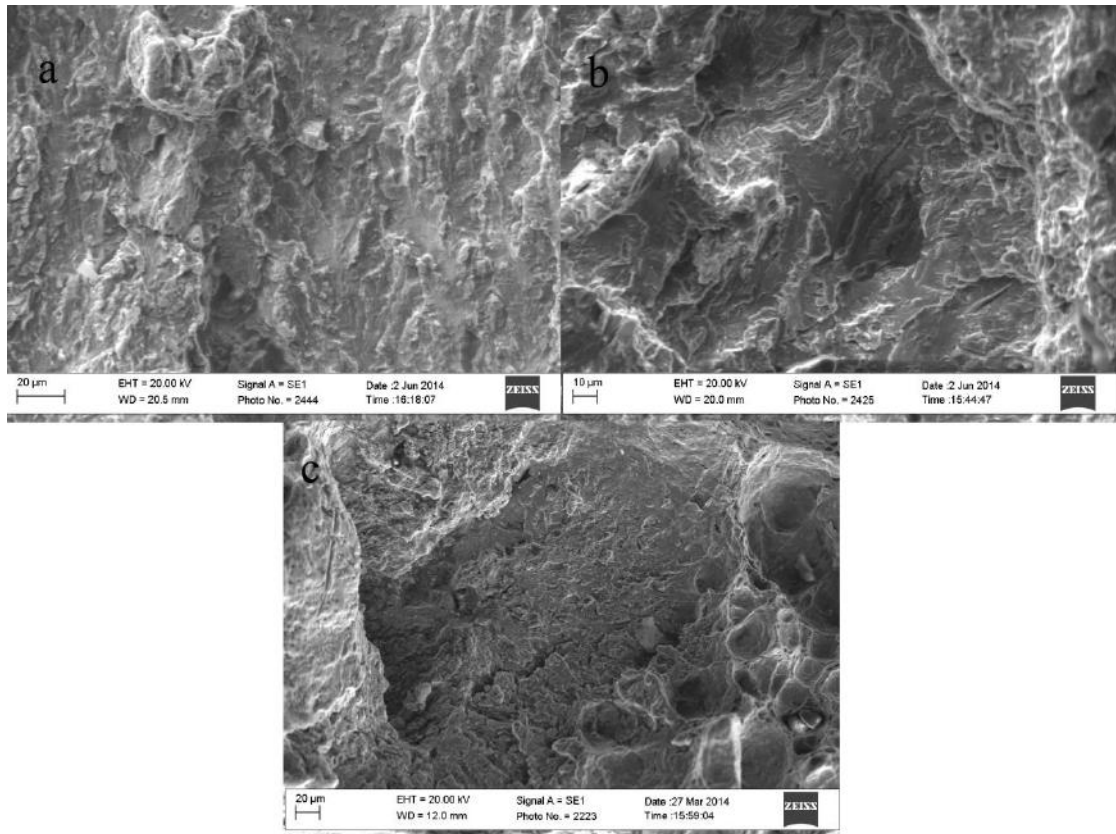


Figura 81: Fractografia da ponta da trinca por MEV SE de amostras hidrogenadas NACE com aumento de 500x (a) metal de base (b) ZTA alto aporte (c) ZTA baixo aporte

Para metal de base se observou uma superfície de fratura predominantemente frágil, com aspecto transgranular e de clivagem, mais ainda com regiões de topografia *tearing* (TTS), que são indícios de plasticidade limitada e possivelmente explicam a progressão gradual da trinca, sem uma queda de carga explícita. Para a ZTA de alto aporte, a superfície era dominada pelo aspecto de quasi-clivagem com zonas distribuídas de clivagem pura, configurando uma superfície de fratura frágil. Já a ZTA de baixo aporte apresentou um caráter mais misto, com *dimples* largos e zonas distribuídas de quasi-clivagem, estas com tendência a se concentrar no meio do crescimento estável, o que é consistente com seu melhor resultado. Pode-se concluir assim que o hidrogênio induz de fato a clivagem e tende a reduzir a plasticidade/elongação do aço.

Do ponto de vista de armadilhas, a microestrutura refinada do metal base apresentaria uma densidade importante de armadilhas reversíveis nos contornos (fontes de hidrogênio no caso de hidrogenação interna), que podem agir ainda como caminhos facilitados de difusão. Enquanto que a ZTA na região de grãos grosseiros teria menor

densidade de contornos e armadilhas de caráter menos reversível (mais sumidouros que fonte) junto aos constituintes MAC (seja na interface, ou no interior para caso da austenita). Comprovadamente temos pelo trabalho Had *et al*[78] que o coeficiente de difusão no metal base é maior que na ZTA de grãos grosseiros (isto é, mais caminhos de difusão facilitada e/ou menor densidade de armadilhas de caráter insaturável/irreversíveis)

A partir da conclusão que de fato houve redução importante da plasticidade do aço, os valores baixos de CTOD são explicados (menor plasticidade, menor dissipação de energia, menor tenacidade) e pode-se propor a substituição do crescimento estável dúctil com estricção e formação grande de *dimples*, pelo crescimento estável por clivagem (ainda que no caso de ZTA baixo aporte esta substituição tenha sido parcial). Já que não houve necessariamente queda súbita da carga no ponto máximo, considera-se a princípio que a propagação súbita da clivagem foi ancorada por algum nível de plasticidade nos arredores da trinca. Com o intuito de tentar explicar o comportamento curioso do crescimento estável de trinca, ilustra-se na Figura 82 um esquema do perfil de tensões e concentração de hidrogênio em função da distância da ponta da trinca, servindo cada quadro ((a), (b), (c) e (d)) a um instante/condição do carregamento. Como exposto na revisão bibliográfica, é um fato aceito que existe uma concentração crítica de hidrogênio para que ele exerça seu caráter deletério e pode-se dizer que este valor varia de acordo com a tensão, isto é, existe uma $f_{clivage}([H],\sigma)$ que se alcançar um valor limite conflagrará na fratura. Aqui assumir-se-á que o efeito do hidrogênio tem dois níveis, um primeiro crítico que leva a clivagem e um segundo deletério que limita a plasticidade, seja por limitar a movimentação de discordâncias ou incentivar seu bloqueio mútuo. Assim temos duas funções $f_{clivage}([H],\sigma)$ e $f_{fragil}([H],\sigma)$, para as quais a cima de um limite o papel fragilizante do hidrogênio é exercido. Esta suposição permite conciliar a presença importante de mecanismos de clivagem sem que haja necessariamente queda brusca do carregamento ao atingir o ponto máximo e a presença de alguma plasticidade nas superfícies de fratura, principalmente para o baixo aporte.

No quadro (a) da Figura 82 temos ilustrado o perfil da concentração de hidrogênio [H] após o período de hidrogenação e antes do carregamento, apresentando um patamar contínuo ao longe da frente da trinca (considera-se tempo suficiente na hidrogenação para ocorrer a homogeneização) quebrado ao se aproximar da trinca, que apresenta tensões residuais e possíveis armadilhas desenvolvidas nas proximidades de sua ponta

durante a formação por fadiga, o que aumenta a solubilidade/atratividade localmente. No quadro (b) já se tem a evolução do perfil de hidrogênio frente ao carregamento e a distribuição das tensões (esta segue o discutido na secção de ensaios ao ar), marcando o volume plástico. O hidrogênio irá se concentrar nos pontos de maior tensão (tomando aspecto similar ao perfil de tensões), saindo de armadilhas reversíveis e interstícios dos arredores e difundindo no sentido crescente da tensão trativa. Com as funções $f_{clivagem}([H],\sigma)/f_{fragil}([H],\sigma)$ e conhecendo a distribuição de tensões, pode-se delimitar curvas de concentração críticas com relação a distância da ponta da trinca (nominadas como [H]clivagem e [H]deletério, respectivamente), tornado possível delimitar o volume afetado por cada efeito. A região marcada como propagação crítica é a extensão do crescimento estável por clivagem propiciado pela presença do hidrogênio e ancorado pela região de plasticidade limitada e plasticidade normal.

Nos quadros (c) e (d) esquematiza-se a evolução dos perfis de tensão e concentração de hidrogênio mediante o avanço da ponta da trinca por conta do crescimento estável gerado pela primeira região de propagação crítica, distinguindo-se entre si basicamente pela velocidade de difusão do hidrogênio/translação do perfil de concentração. No caso de (c) a difusão/translação é lenta de forma que demora muito para o hidrogênio se deslocar para a nova frente da trinca e assim a concentração crítica para clivagem não é alcançada e apenas o efeito de redução da plasticidade é observado. A propagação da trinca de crescimento estável por plasticidade não se daria, pois a taxa de encruamento no volume plástico é muito alta (ou o regime plástico é muito reduzido), passando-se rapidamente para estricção global da região, formando microvazios, diminuindo a secção resistente, caindo a força registrada no ensaio de CTOD. No quadro (d) a difusão/translação do perfil é mais rápida, conseguindo acompanhar melhor o avanço do frente da trinca, havendo ainda regiões com concentração a cima do limite [H]clivagem, permitindo novamente o crescimento estável de trinca por clivagem ancorada pela plasticidade dos arredores. Este processo pode se repetir enquanto o hidrogênio não ficar muito para trás do avanço da trinca e não houver um esgotamento do hidrogênio para outros pontos/meio externo.

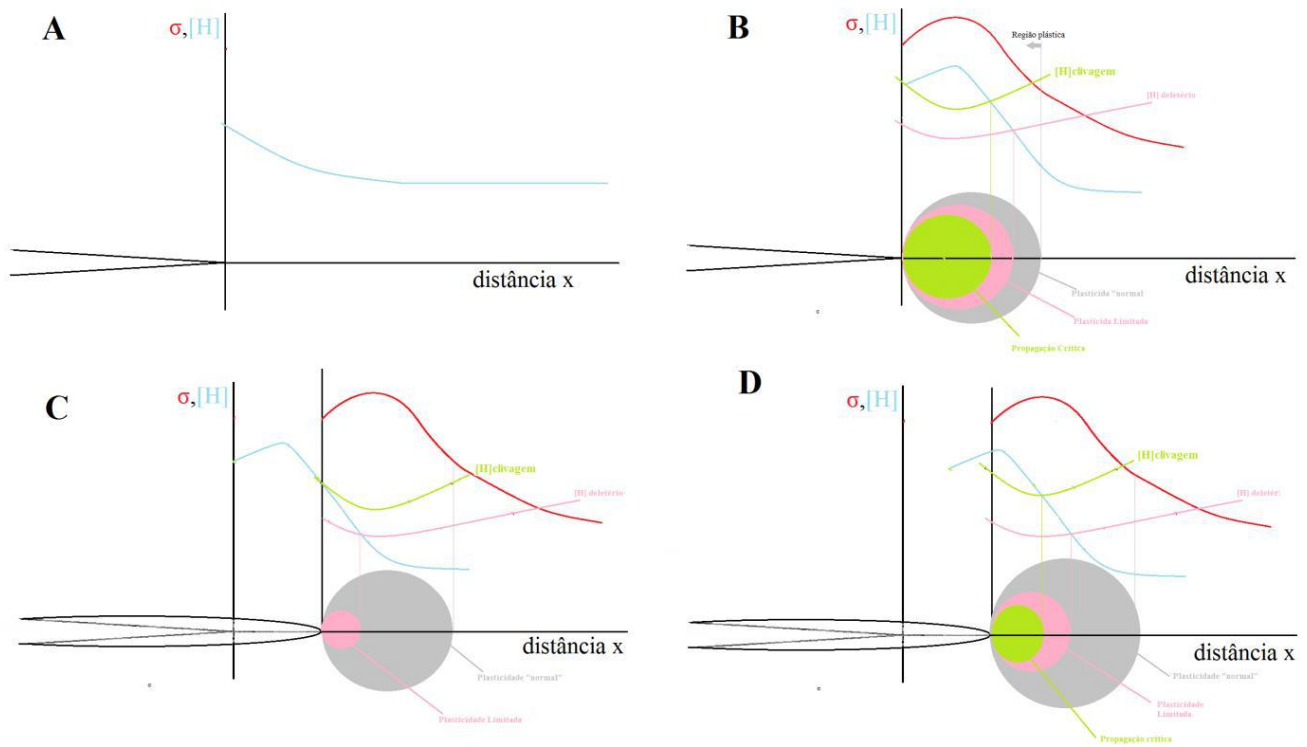


Figura 82: Esquemas do desenvolvimento do perfil de tensão e concentração do hidrogênio em função da distância para diferentes instantes/condições (a) instante logo após a hidrogenação (b) momento de carregamento durante o ensaio (c) evolução dos perfis para uma difusão pequena do hidrogênio (d) evolução dos perfis para uma difusão significativa do hidrogênio

Se considerarmos o coeficiente de difusão, como ilustrado na Figura 78, e a estrutura de armadilhas discutidas anteriormente, vê-se que o caso ilustrado no quadro (d) se aplicaria muito bem ao metal de base, explicando seu crescimento estável tão grande. Para justificar a redução do crescimento estável para o caso de ZTA poder-se-ia supor que a concentração para clivagem é muito alta, se restringindo a pequenas distâncias da ponta da trinca e que, sem a translação do perfil para se repetir progressivamente, resulta num avanço bem menor se comparado ao mecanismo plástico do ensaio sem hidrogenação, ou ainda pode-se considerar que a estrição/perda de secção resistente no volume plástico é tão intensa/rápida que a força registrada cai antes que tensões maiores se desenvolvam na região, diferentemente do caso ao ar.

III) Comparando o efeito das metodologias de hidrogenação para o X80LH

Os ensaios por proteção catódica parecem ter tido um comportamento intermediário entre a condição sem e com hidrogenação, apresentando resultados de CTOD alto, mas com um crescimento estável de trinca reduzindo à medida que o tempo de hidrogenação aumentava e uma transição da superfície de fratura junto à ponta da trinca de dúctil para frágil. Os resultados das quatro condições de ensaios (uma ao ar, três de proteção catódica e uma NACE) estão sumarizados na Tabela 31 para a ZTA de baixo aporte.

Tabela 31: Sumário de resultados comparados para as amostras ZTA baixo aporte para diferentes condições de CTOD

	X80 LH ao ar	X80 LH Prot. Cat. 2h	X80 LH Prot. Cat. 96h	X80 LH Prot. Cat. 168h	X80 LH NACE
δ_C média (mm)	0,336	0,337	0,349	0,403	0,068
δ Desvio Padrão %	53,060	12,907	10,326	12,907	50,586
Δa média (mm)	0,275	0,296	0,197	0,155	0,151
$\delta_C/\Delta a$ média	1,268	1,184	1,807	2,601	0,404

Nota-se primeiramente que os valores de CTOD para hidrogenação via proteção catódica não apenas se mantêm altos, como apresentam uma leve tendência a aumentar com o tempo de hidrogenação. A dispersão dos dados curiosamente se apresenta bem reduzida para os ensaios com hidrogenação catódica (possivelmente relacionado com a menor taxa de ensaio, se comparado ao ensaio ao ar). Observa-se também uma redução progressiva do crescimento estável à medida que se aumenta o tempo de hidrogenação, chegando para 168 horas a um valor bem próximo do observado no ensaio hidrogenado NACE. Ao atentar para o parâmetro razão $\delta_C/\Delta a_{m\acute{e}dia}$ a tendência de aumento da tenacidade se torna ainda mais expressiva. Antes de tentar explicar estes resultados apresenta-se na Figura 83 um extenso comparativo entre as superfícies de fratura observadas com auxílio do MEV.

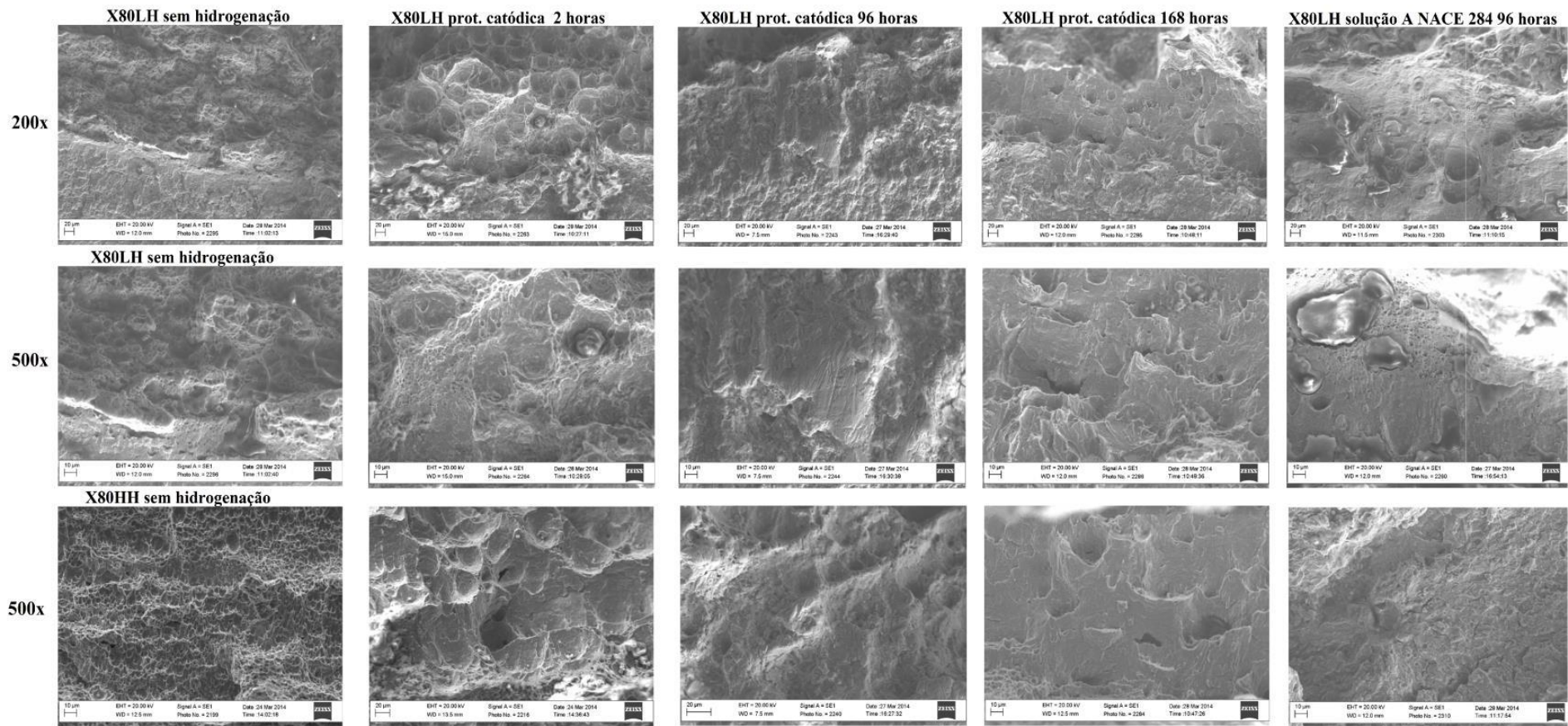


Figura 83: Quadro comparativo de Fractografias da ponta da trinca para diferentes condições de ensaio, mostrando a progressão da superfície mediante aumento da hidrogenação

Percebe-se que com o incremento da hidrogenação ocorre a diminuição de região com *dimples* e estes parecem se alargar, dando se lugar as superfície de clivagem. Contudo é necessário ter atenção ao fazer está observação, pois tem-se uma diferença importante entre a taxa de carregamento dos ensaios ao ar e hidrogenado (1 mm/min e 0,01mm/mim, respectivamente), de forma que uma taxa mais lenta promove maior tempo útil para o coalescimento dos *dimples*, mesmo que a priori não altere consideravelmente o valor de CTOD. Este efeito pode se misturar ao do hidrogênio, principalmente para o caso de 2 horas de hidrogenação, onde temos uma condição de muito pouco hidrogênio para uma mudança tão grande na morfologia dos *dimples*. No caso dos ensaios de 96 e 168 horas, contudo os mecanismos de clivagem parecem ter predominando independente da taxa de carregamento, tendo uma superfície de quasi-clivagem e clivagem respectivamente.

Vê-se novamente que quando o mecanismo do crescimento estável passa-se a se dar de forma frágil este tem sua extensão reduzida, quando comparado ao ensaio sem hidrogenação, ocorrendo a transposição de crescimento estável dúctil para frágil gradual com o aumento de hidrogênio, assim como sua redução. Aparentemente, a concentração de hidrogênio na região mais próxima da ponta da trinca para condição de 168 horas alcança valores próximos da hidrogenação NACE, tomando o tamanho similar de crescimento estável como evidência. Apesar disso, visto os resultados altos de CTOD é intuitivo afirmar que a concentração de hidrogênio é bem reduzida fora das imediações mais próximas da trinca, de forma a não ter efeito deletério na plasticidade na maior parte do volume que sofre deformação plástica.

Na Figura 84 os perfis de concentração do hidrogênio e tensão σ pela distância da ponta da trinca são esquematizados de forma similar a Figura 82, a fim de explicar como a superfície da trinca pode passar ao aspecto frágil enquanto o material se comporta de forma tenaz. A fim de explicar a tendência de aumento do CTOD aqui se inclui uma terceira função, $f_{\text{plast}}([\text{H}],\sigma)$, que corresponde à teoria de que o hidrogênio possa aumentar a mobilidade da discordância na rede ao infligir nessa uma distorção que faz os átomos ficarem mais espaçado. Aqui propõe-se que para concentrações bem pequenas esse efeito seria positivo para tenacidade e ocorreria na verdade para uma faixa de resultados da $f_{\text{plast}}([\text{H}],\sigma)$, tendo limite máximo e mínimo como exposto na Figura 84 (nominado como $[\text{H}]_{\text{plast.máx}}$ e $[\text{H}]_{\text{plast. mim}}$). Seria o volume desta área de plasticidade favorecida que aumentaria levemente a energia de dissipação e a

tenacidade/valor de CTOD. A justificativa para o crescimento estável é similar ao caso de hidrogenação NACE, só que havendo uma mistura com os fenômenos plásticos de crescimento estável, descritos para o ensaio ao ar, conforme a hidrogenação diminui. O quadro (c) da Figura 82 explica porque o crescimento estável logo é paralisado para a ZTA que tem menor difusividade para o hidrogênio e o argumento para o crescimento estável menor na clivagem seria a região bem limitada na qual a concentração de hidrogênio crítica para clivagem é alcançada, válida para todas as condições de hidrogenação.

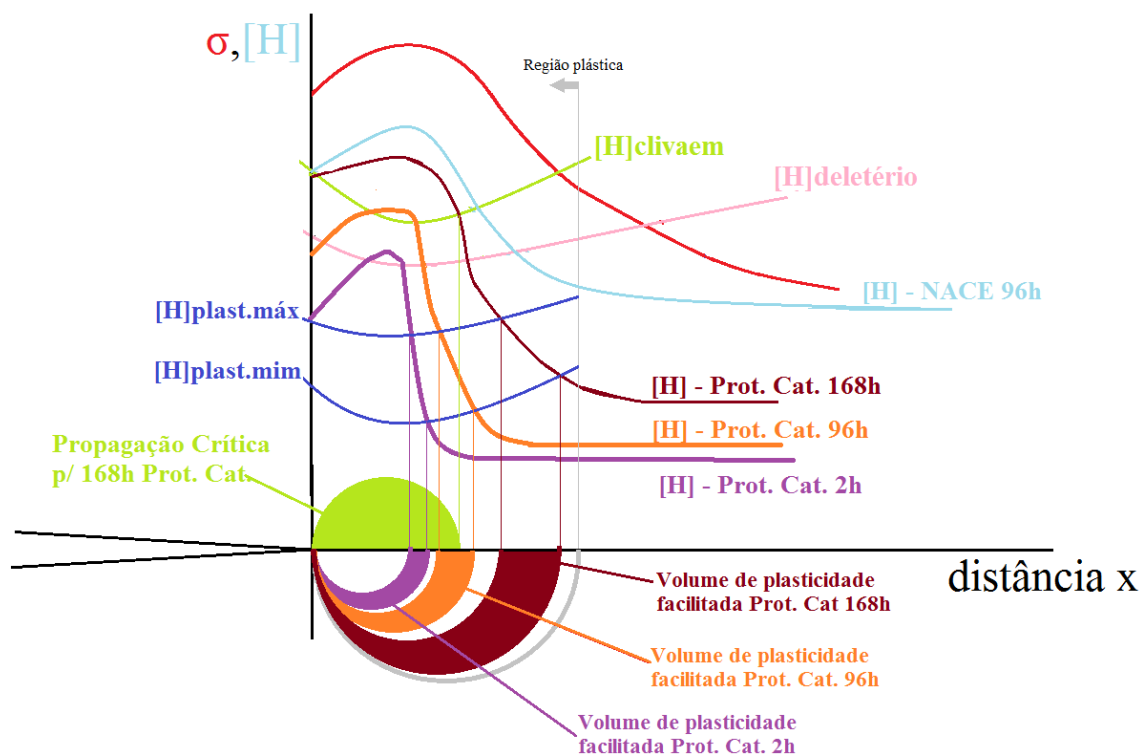


Figura 84: Esquema dos perfis de tensão e de concentração de hidrogênio para diferentes condições de ensaio em função da distância da ponta da trinca, com zonas de crescimento estável propagado criticamente por clivagem e zonas de plasticidade facilitada assinaladas

Aponta-se que, a priori, o que determinará se haverá uma região ou não de plasticidade facilitada é a distribuição do hidrogênio e principalmente a concentração no patamar “constante” longe da trinca, fato ilustrado na Figura 84 pelo perfil $[H]$ da curva de hidrogenação NACE 96h, que passa por cima da região de plasticidade facilitada. Salienta-se que este é apenas um modelo qualitativo proposto para explicar os resultados obtidos.

IV) Discussão SOHIC e corrosão na ponta da trinca

Por fim, chama-se a atenção para dois fenômenos paralelos aos ensaios que dificultaram a análise mais linear da problemática de fragilização do hidrogênio na ponta da trinca: a corrosão na ponta da trinca para os ensaios realizados em meio hidrogenado ácido (solução A NACE 284) e a trinca orientada pelo estresse induzida pelo hidrogênio (SOHIC) que se deu para ambos os meios de hidrogenação.

Na Figura 85 são expostas duas imagens de alto magnificação, obtidas por MEV SE, da região intermediária pré-trinca de fadiga/crescimento estável, onde se vê claramente regiões de orifícios com “cascas”, supostamente, de óxidos. Esses orifícios são considerados inicialmente como *dimples*, mas sua definição é dúbia ao considerar que tenham ocorrido fenômenos importantes de dissolução anódica do metal. Para um extremo de corrosão poderia se imaginar que o orifício foi totalmente formado pelo ataque químico, mas ainda que o ataque seja moderado, este pode ter aprofundado os *dimples* alterando as propriedades mecânicas locais e mascarando um aspecto plástico maior que o devido (em geral tem-se que *dimples* pouco profundos demarcam fragilização por hidrogênio/plasticidade limitada). A corrosão generalizada agiria ainda, teoricamente, no ângulo de abertura da trinca: podendo tanto “abrir” o ângulo, ao consumir o material no entorno da trinca, quanto “fechando” o ângulo, se houver uma evolução de pH restrita a ponta da trinca iniciando uma corrosão preferencial quanto mais fechada/sem circulação for a região e aprofundando assim a trinca. A corrosão pode ainda formar filmes e dissolver armadilhas, alterando o perfil de concentração de hidrogênio e logo comportamento mecânico e alterar o estado de tensões nas regiões mais superficiais. Todas essas considerações evidenciam como a corrosão configura uma incerteza importante nos resultados, dificultando o estudo isolado do papel do hidrogênio, mesmo que, a bem da verdade, se equipare a condições importantes de trabalho.

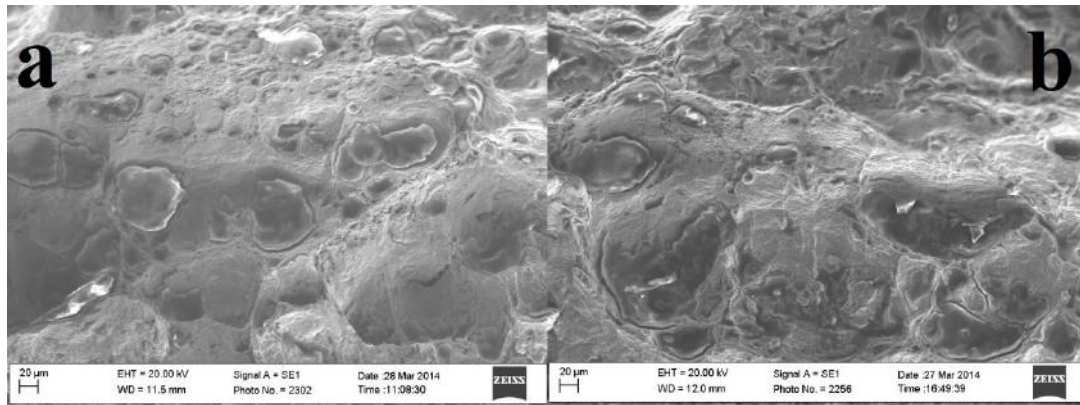


Figura 85: Fractografias da região intermediária da trinca por MEV SE de amostras de baixo aporte hidrogenadas NACE com aumento de 200x

Na Figura 86 documenta-se a ocorrência de importantes trincas desenvolvidas sobre a linha de fusão durante o ensaio de CTOD para ambos os meios de hidrogenação e aportes térmicos, chamadas aqui de SOHIC.

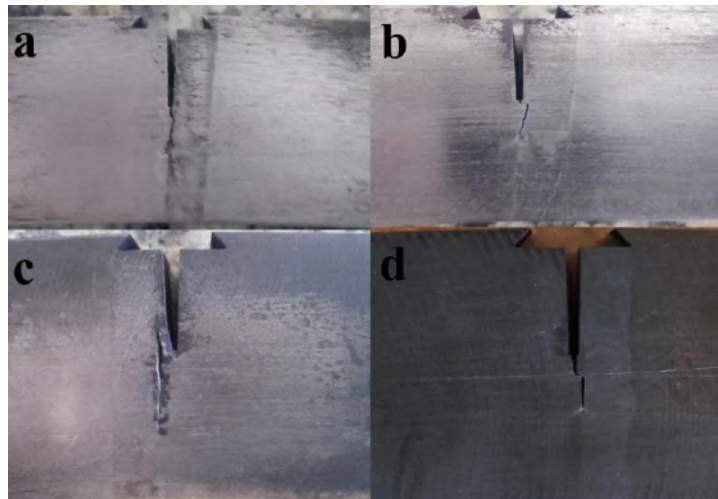


Figura 86: Fotografias exibindo a presença de SOHIC sobre a linha de fusão (a) CP X80 HH (NACE) (b) CP X80 LH (NACE) (c) X80HH (NACE) (d) CP X80 LH (Prot.Cat. 96h)

O fenômeno de SOHIC não necessariamente ocasionou em queda súbita da força de carregamento durante o ensaio, mas quando o fez delimitou nitidamente a carga máxima. O material mostrou ainda alguma recuperação de carga posteriormente à queda. Provavelmente o efeito da SOHIC na estabilidade do carregamento depende da distância entre as trincas e o modo como se conectam, se de modo frágil ou dúctil. O posicionamento da SOHIC na linha de fusão pode ser explicado pela maior concentração de tensões trativas residuais na esta área (como ilustrado na Figura 78), tendência a formar microestrutura frágil/pouco tenaz como martensita e maior

incidência de defeitos de solda em seus arredores, como falta de fusão ou escória retida. Os fatos de que a maioria das amostras não apresentou SOHIC e que no caso da proteção catódica esta não foi observada para o maior tempo de hidrogenação, são evidências que apontam que, apesar de ser uma zona claramente susceptível ao fenômeno de SOHIC, provavelmente a ocorrência desta foi conflagrada por alguma heterogeneidade/defeito específico da amostra relacionada à prática de soldagem.

Em termos do ensaio de CTOD, a presença da SOHIC causa uma modificação no campo de tensões e deformação de região próxima a pré-trinca de fadiga podendo afetar/mascarar diretamente o resultado final, aumentando a dispersão. A SOHIC também representa um problema na medição do crescimento estável, pois a divisória entre as duas não é completamente clara, atribuindo-se aqui um critério de exclusão de regiões que apresentassem irregularidade de plano excessiva.

A superfície de fratura da SOHIC apresentou aspecto predominantemente frágil, com mecanismo de clivagem bem marcado, como ilustrado na Figura 87.

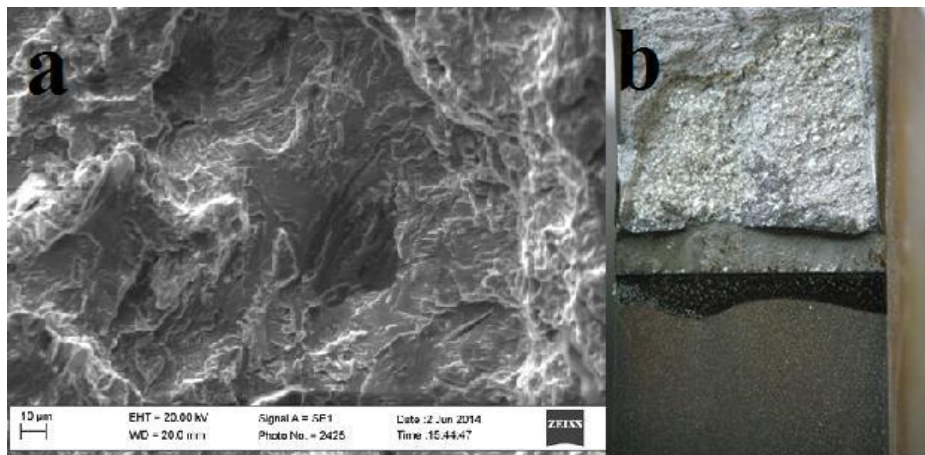


Figura 87: Superfície de fratura exemplo de SOHIC (a) imagem de MEV SE 500x (b) imagem de estereoscópio

V) Resumo de resultados

Para finalizar, apresentam-se nas Figuras 88 e 89 os gráficos comparativos de resultados de todos os estados metalúrgicos e condições de ensaio para CTOD (δ) e razão CTOD/ crescimento estável ($\delta C/\Delta a$), respectivamente. Usou-se o desvio padrão como “barra de erro”, delimitando uma faixa de valores para cada grupamento, a fim de ressaltar a importância da dispersão. Estes gráficos permitem uma visão geral do

comportamento do material frente a hidrogenação, conforme foi discutido ao longo de todo o trabalho.

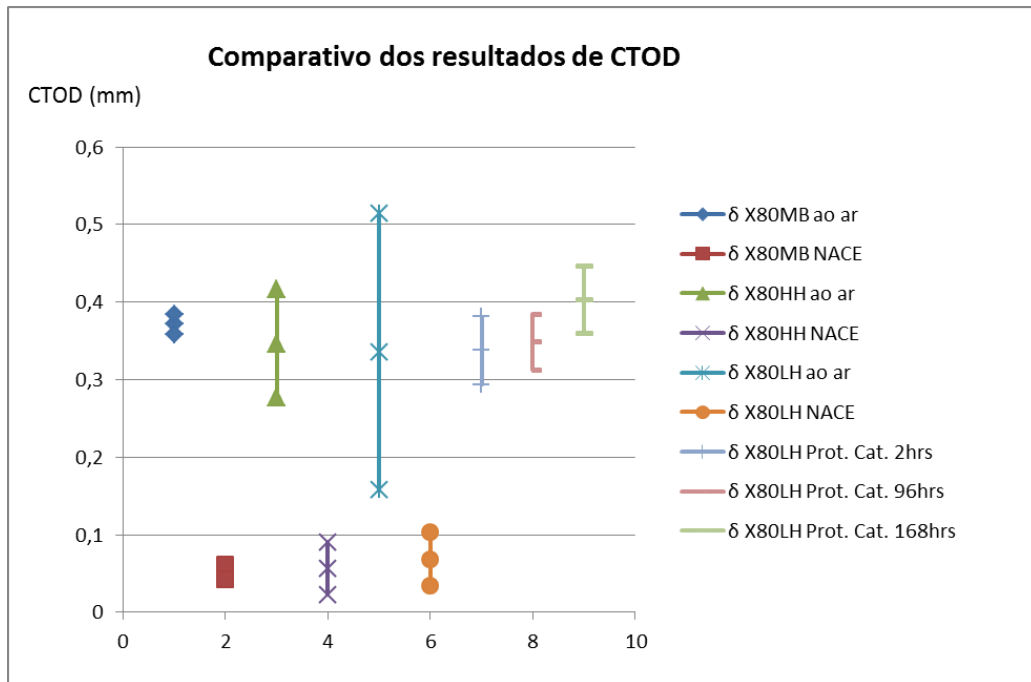


Figura 88: Gráfico comparativo dos resultados de CTOD para todos os grupamentos de ensaio

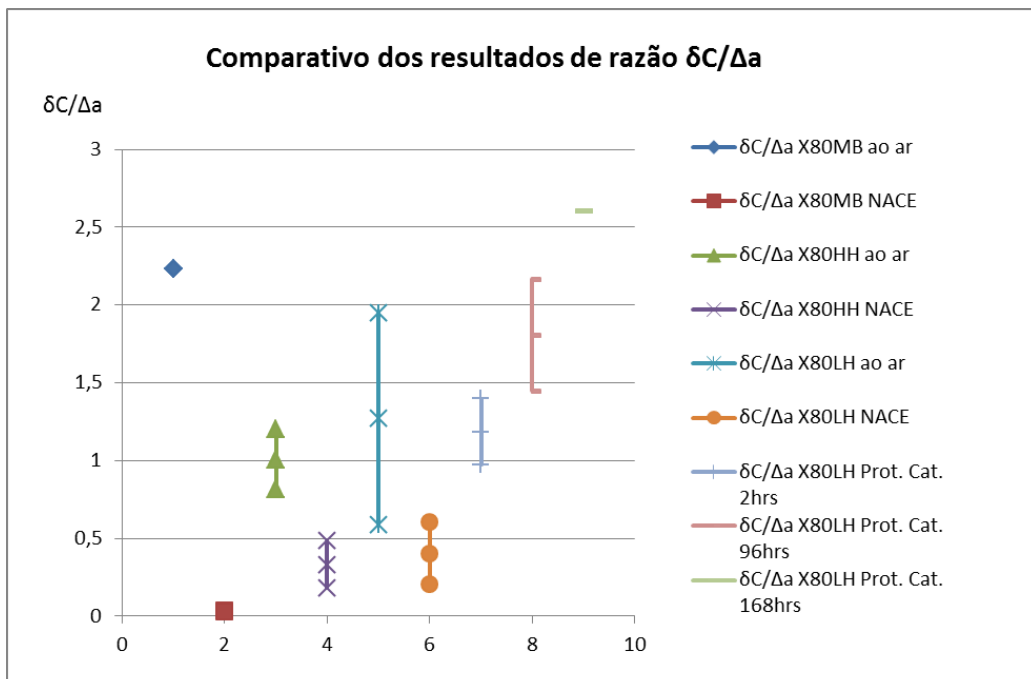


Figure 89: Gráfico comparativo dos resultados considerando a razão CTOD/crescimento estável para todos os grupamentos de ensaio

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os avanços tecnológicos no seguimento energético movido a hidrogênio e o cenário atual da indústria de petróleo, onde as reservas começam a conter teores cada vez mais expressivos de H₂S em meios cada vez mais corrosivos, é fundamental a compreensão do efeito do hidrogênio na propriedade dos aços. Através deste trabalho se confirmou o forte papel fragilizante do hidrogênio em aços do tipo ARBL, em específico um aço de grau X80, observando-se uma redução de até seis vezes no parâmetro de CTOD. Atualmente a qualificação de aços destinados a serviço “sour” inclui ensaios de resistência a HIC (onde não há tensão aplicada), SSCC (onde se aplica uma carga de flexão em meio ácido) e CTOD a baixas temperaturas (em geral -20°C). Dado os efeitos críticos observados nos ensaios de CTOD com hidrogenação, não se acredita que um ensaio a baixas temperaturas represente factualmente um parâmetro para resistência ao hidrogênio, atentando-se aqui para a importância da adoção de uma metodologia que inclua não apenas a interação do hidrogênio com um carregamento (caso do SSCC), mas também com um defeito intensificador de tensões, como uma trinca, na qualificação desses tubos. A razão CTOD de carga crítica sobre crescimento estável ao fim de ensaio apontou tendências de comportamento que levam a dizer que o parâmetro $\delta/\Delta a$ seria melhor para delinear e comparar os resultados de ensaios de CTOD, sobretudo para condições hidrogenadas, ainda que seja mais significativo usar o crescimento estável até o momento de carga máxima. Outro ponto observado foi a tendência a um desempenho pior da microestrutura refinada do metal de base comparado a ZTA (tanto de baixo e alto aporte) para condições de hidrogenação, ponto que vai à contramão do consenso usual de que refino de grão representa em definitivo melhor tenacidade e levanta ainda uma preocupação para possível maior susceptibilidade a fragilização por hidrogênio de aços de grau maior, que alcançam suas altas propriedades mecânicas principalmente pelo refino de grão. Trabalhos como o de Hardie *et al* [82] também apontam para esta problemática.

A análise acoplada do crescimento estável de trinca às fractografias, junto à hidrogenação gradual por via de proteção catódica, permitiu delinear que não existe de fato um mecanismo único capaz de explicar todos os resultados, mas sim que o hidrogênio atuaria através de diferentes mecanismos para fragilizar o aço, sendo que cada um se ativaria para uma faixa de valores da combinação $\sigma \times [H]$ (tensão \times concentração de hidrogênio), isto é, uma $f(\sigma, [H])$, havendo indícios ainda que essas

faixas podem se sobrepor umas as outras e ocorrer mais de um mecanismo simultaneamente. Assim, se observou nos ensaios uma diminuição da plasticidade e incremento de mecanismos frágeis de fratura como clivagem para o material fortemente hidrogenado. No caso da hidrogenação gradual, foi observada uma tendência de aumento da tenacidade mesmo com a superfície de aspecto frágil no crescimento estável, de forma que se imagina que em pequenas concentrações o hidrogênio pode na verdade aumentar a dissipação de energia, incrementando a mobilidade ou formação das discordâncias, o que vai de encontro ao observado em alguns trabalhos na bibliografia do assunto.

O material apresentou ainda susceptibilidade importante à trinca orientada ao estresse induzida por hidrogênio (SOHIC) na linha de fusão, provavelmente reforçada pela maior presença de defeitos, fases frágeis e tensões residuais nesta região, ressaltando a importância de otimizar a prática de soldagem e/ou adotar tratamentos térmicos de alívio de tensão após a soldagem.

Resultados iniciais de ensaios realizados para o metal de solda apontaram para uma tenacidade/CTOD menor para ensaios ao ar, comparado ao metal base e ZTA. Já para condição hidrogenada, o metal de solda teria desempenho melhor que o metal de base e ZTA. Tal comportamento pode estar associado a uma disseminação bem distribuída de armadilhas de caráter irreversível na forma dos contornos de alto ângulo da ferrita acicular, configuração de boa resistência ao efeito de hidrogênio segundo Pressouyre [57]. Tanto para ensaios com e sem hidrogenação o metal de solda para alto aporte apresentou pior desempenho.

A metodologia de hidrogenação por imersão em solução A da NACE 284 por 96 horas aparenta ser demasiadamente conservadora, tendo outros trabalhos [47] indicando que para esse tempo se chegaria à saturação de hidrogênio no aço, o que representaria uma condição bem extrema de operação. Além disso, ressalta-se a importância de ponderar os efeitos dos fenômenos anódicos em meio corrosivo e seu possível papel na alteração da geometria da ponta da trinca, do estado de tensões e perfil de concentração de hidrogênio, sendo necessário incluir na análise da mecânica da fratura a interação entre velocidade e tipo de corrosão, carregamento e crescimento de trinca para melhor compreensão e definição do modo de fratura. A metodologia de hidrogenação por proteção catódica se mostrou como sendo mais simples em termos de ferramental e manipulação experimental, muito útil para caracterizar o efeito gradual do hidrogênio variando o tempo de exposição.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Dado ao alto nível de dispersão dos resultados seria importante aumentar a amostragem por meio de mais ensaios para cada condição. Afim de usar o parâmetro $\delta/\Delta a$ de forma mais significativa se torna necessário tomar o crescimento estável no momento de carga máxima. Além disso, a realização de ensaios de permeação de hidrogênio para as diferentes condições metalúrgicas e ensaio de tração aplicando as diferentes metodologias de hidrogenação permitiriam maior embasamento aos modelos propostos para explicação dos resultados. A finalização da análise de CTOD para o metal de solda também é importante para a caracterização total da junta. Seria interessante ainda incluir em estudos futuros juntas soldadas com maior aporte e com aços de maior grau, a fim de melhor delinear a relação do tamanho de grão com a tenacidade para condições de hidrogenação.

No intuito de melhor compreender os mecanismos pelo qual o hidrogênio fragiliza os aços ARBL, recomenda-se o prosseguimento de ensaios com hidrogenação por proteção catódica para maior gama de tempos de exposição, observando assim a fragilização gradual do material, e testar o efeito de hidrogenação durante o ensaio de CTOD a baixa taxa de deformação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, M. C., *Determinação Experimental da Tenacidade à fratura da zona termicamente afetada de junta soldada de aço API 5l X80*. Tese de D. Sc., Escola politécnica de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2009.
- [2] FELBER , S., “Mechanical-Technological and Fracture Mechanical Properties of the High Grade Pipeline-Steel X80 with Results of Different Pipeline Projects”, **Welding in the World**, vol. 52, n. 5/6, 2008.
- [3] CAPELLE, J. ,GILGERT, J., PLUVINAGE, G., “Hydrogen Effect on Fatigue and Fracture of pipe steels”, **Relatório LaBPS**, École Nationale d’ingénieurs de metz, France, 2000.
- [4] Retirado do site SteelUniversity acessado em 06/2014, disponível em: <<http://www.steeluniversity.org/content/html/por/default.asp?catid=199&pageid=2081272066>>
- [5] Retirado do site da Associação Internacional do Molibdênio (IMOA) acessado em 06/2014, disponível em: <<http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-alloy-steels-irons/oil-country-tubular-goods.php>>
- [6] Retirado do site da empresa Shell, acessado em 06/2014, disponível em: <<http://www.shell.no/products-services/ep/ormenlange/en.html>>
- [7] Retirado do site da empresa Genesis, acessado em 06/2014, disponível em: <<http://www.genesisoilandgas.com/our-business/subsea/Pages/default.aspx>>
- [8] Retirado do site da empresa Tata Steel, acessado em 06/2014, disponível em: <http://www.tatasteelenergy.com/file_source/Sectors/Energy/Brochures/Tata%20Steel%20EP%20HFI%20datasheet.pdf>
- [9] Retirado do site da empresa Tata Steel, acessado em 06/2014, disponível em: <http://www.tatasteelenergy.com/file_source/Sectors/Energy/Brochures/Tata%20Steel%20EP%20UOE%20datasheet.pdf>
- [10] LLEWELLYN, T., HUDD R.C., **Steels: Metallurgy and Applications**, 3^a ed., Butterworth, Heinemann, Oxford, 1998.

- [11] ÉDITH, C., *The Fracture Behavior of Girth Welds in High Strength High Yield-to Tensile Ratio Linepipe Steels*, In: Report for Science Research Development European Comission, 2002.
- [12] ASM, I. H. C. *ASM Metals Handbook*, v. 1A. ASM International, 2003.
- [13] Retirado do site da Associação Internacional do Molibdênio (IMOA); disponível em:<<http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-alloy-steels-rons/high-strength-low-alloy-steel.php>>
- [14] ZAJAC, S., SIWECKI, T., HUTCHISON, B. *et al*, “Recrystallization Controlled Rolling and Accelerated Cooling for High Strength and Toughness in V-Ti-N Steels” November 1991.
- [15] SHIGA, C., KAMADA, A., HATOMURA, T. *et al*, “Development of large diameter high strength line pipes for low temperatures services”, In: Kawasaki Steel Technical Report, n.4, Dec. 1981.
- [16] SAROJ, K., BISWAS, SHIH J., SATYANARAYANA, A., “Optimal Temperature Tracking for Accelerated Cooling Process in Hot Rolling of Steel”, **Dynamics and Control**, vol. 7, n. 4, pp. 327 – 340, Outubro 1997.
- [17] MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A.Q., **Soldagem: Fundamentos e Tecnologia**, 2^a ed., Editora UFMG, 2007.
- [18] KOU, S., **Welding Metallurgy**, 2^a ed., Wiley Interscience editor, 2002.
- [19] BROEK, D., **Elementary Engineering Fracture Mechanics**, 3^a ed., Martinus Nijhoff Publishers, 1982.
- [20] ANDERSON, T.L., **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**, 2nd Edition, CRC Press llc, 1995.
- [21] GRIFFITH, A.A., “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids”, **Philosophical Transactions**, Series A, vol. 221, pp. 163-198, 1920.
- [22] PEREZ, N., **Fracture Mechanics**, Kluwer Academic Publishers , Boston, 2004.
- [23] POKLUDA, J., SANDERA, P., **Micromechanisms of Fracture and Fatigue: In multiscale context**, Springer 2010.

- [24] JUA, J.B., KIMB, W.S., JANGE, J.I., “Variations in DBTT and CTOD within weld heat-affected zone of API X65 pipeline steel”, **Materials Science and Engineering A**, vol. 546, pp. 258–262, 2012.
- [25] ZHU, X.K, JOYCE, J.A., “Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization”, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 85, pp. 1-46, February 2012.
- [26] INGLIS, C.E., “Stresses in a Plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners”, **Transactions of the Institu of Naval Architects**, vol. 55, pp. 219-241, 1913.
- [27] IRWIN, G.R., “Fracture Dynamics”, **Fracturing of Metals**, American Society for Metals Cleveland, pp. 147-166, 1948.
- [28] OROWAN, E., “Fracture and Strehngth of Solids”, **Reports on Progress in Physics**, vol. XII, p. 185, 1948.
- [29] WELLS, A.A., “Unstable Crack Propagation in Metals: Cleavage and Fast Fracture”, **Proceedings of the Crack Propagation Symposium**, vol, 1, paper 84, Cranfield, UK, 1961.
- [30] RICE, J.R., “A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks”, **Journal of Applied Mechanics**, vol. 35, pp. 379-386, 1968.
- [31] SHIH, C.F., AND HUTCHINSON, J.W., “Fully Plastic Solutions and Large-Scale Yielding Estimates for Plane Stress Crack Problems”, **Journal of Engineering Materials and Technology**, vol. 98, pp. 289-295, 1976.
- [32] BRITISH STANDARDS INSTITUTION, **Fracture Mechanics Toughness tests**, BS7448 part 1 e 2, 1991.
- [33] MCLELLAN, R.B., HARKINS, C.G., “Hydrogen Interactions with Metals”, **Materials Science and Engeneering**, vol. 18, pp. 5 -35, 1975.
- [34] REIS, C.M., *Análise Microestrutural Correlacionada Ao Problema De Fragilização Por Hidrogênio Em Aço*, Tese de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

- [35] OLIVEIRA, S. P., *Concentração crítica para a fragilização por hidrogênio em aço*, Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [36] BERNSTEIN, I. M., “The Role of Hydrogen in the Embrittlement of Iron and Steel”, **Materials Science and Engineering**, 1969.
- [37] LOUTHAN, M.R., CASKEY, G.R., DONOVAN, J.A. *et al* “*Hydrogen Embrittlement of Metals*”, **Materials Science and Engineering**, vol. 10, 1972
- [38] SHIM, I. O. AND BYRNE, J. G., “A study of hydrogen embrittlement in 4340 steel I: Mechanical aspects”, **Materials Science Engineering A**, vol 123, n. 2, pp. 169 – 180, February 1990.
- [39] MIRANDA P.E., COUTINHO, J., E MESQUISTA, A., “Characterization of hydrogen in metallic glasses by the use of Hall effect measurements”, **Journal of alloys and compounds**, vols. 356-367, pp. 575-578, 2003.
- [40] FUKAI, Y., **The Metal–Hydrogen System Basic Bulk Properties**, 2^a ed., Springer 2004.
- [41] CANCIO, M.J., *Fragilización por hidrógeno en hierro y aceros de alta resistencia. Estudio de los mecanismos de descarga y transporte del hidrogeno*, Tese de doutorado - Universidad Nacional De General San Martín, Argentina, Abril 2011.
- [42] TURKDOGAN, E. T., **Fundamentals of steel making**, The institute of metals, 1996.
- [43] TIWARI, G.P., CHAKRAVARTTY, J.K., WADEKAR, S.L. *et al*, “A Study Of Internal Hydrogen Embrittlement Of Steels”, **Materials Science and Engineering A**, vol. 286, pp. 269-281, 2000.
- [44] DEY, S., MANDHYAN, A.K., SONDHI, S.K. *et al*, “Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media”, **Corrosion Science**, 48, pp. 2676 – 2688, 2006.
- [45] SHIPILOV, SA, MAY, I.L., “Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection”, **Engineering Failure Analysis**, vol. 13, pp.1159–1176, 2006.
- [46] CANCIO, M.J., PEREZ T.E., “Hydrogen insertion mechanisms in iron in sulfide media”, In: Eurocorr, Germany 2007.

- [47] SOUZA, F.H., *Avaliação Da Tenacidade À Fratura Pela Técnica De CTOD Para O Tubo De Aço X65Q API 5L Hidrogenado Em Ambiente Com H₂S*, Tese Mestrado - PUC Minas Gerais, 2011.
- [48] PRESSOUYRE, G. M., **Acta Metall**, 28, 895 (1980).
- [49] MCNABB, A., FOSTER, R. P., *Trans. Metall. Soc. AIME* 227, 618 (1963)
- [50] ORIANI, R. A., **Acta Metall**, 18, 147 (1970).
- [51] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., “Analysis of hydrogen atom transport in a twophase alloy”, **Materials Science and Engineering**, 1994.
- [52] LAJE, M.A., *Avaliação Da Tenacidade À Fratura De Juntas Soldadas Do Aço Inoxidável Superduplex Uns S32750, Com Diferentes Aportes Térmicos, Na Presença De Hidrogênio*, Tese de Graduação Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [53] PRESSOUYRE, G.M, “Hydrogen Traps, Repellers and Obstacles in Steel; Consequences on Hydrogen Diffusion, Solubility, and Embrittlement”, **Metallurgical Transactions A**, Volume 14a, pp. 2189 – 2193, October 1983.
- [54] SVOBODA, J., MORI, G., PRETHALER, A., “Determination of trapping parameters and the chemical diffusion/coefficiente from hydrogen permeation experiments”, **Corrosion Science**, January 2014.
- [55] PRESSOUYRE, G.M., C.L., **Tech. Rep.** No 79505 (1979).
- [56] WANG, G., YAN, Y., LI, J., HUANG, J. *et al*, “Hydrogen embrittlement assessment of ultra-high strength steel 30CrMnSiNi₂”, **Corrosion Science**, vol. 77, pp. 273 -280, 2013.
- [57] HAN, Y.D., JING, H.Y., XU, L.Y., “Welding heat input effect on the hydrogen permeation in the X80 steel welded joints”, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 132, pp.216-222, 2012.
- [58] HAQ, J.A., “Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in x70 pipeline steels”, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, pp 2544-2556, 2013.

- [59] PRESSOUYRE, G.M., “A Classification of Hydrogen Traps in Steels”, **Metallurgical Transactions A**, vol.10a, pp. 1571-1573, 1979.
- [60] KAZINCZY, F., “A Theory of Hydrogen Embrittlement”, **Journal of iron and steel institute**, pp. 85-92, 1954.
- [61] SHIVANIUK, V.N., FOCT, J., GRAVILJUK, V.G., “Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels, *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 1293-1305, 2003.
- [62] JOHNSON, W. H., “On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids”, **Proceedings of the Royal Society of London**, pp. 168-179, 1875.
- [63] MIRANDA P. E. V., *Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico*, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987.
- [64] BIRNBAUM, H. K., GROSSBECK, M. L., “Hydrogen embrittlement of Nb I-macroscopic behavior at low temperatures”, **Acta Met.**, vol. 25, pp. 125-134, 1977.
- [65] ZAPFFE, C. A. e SIMS, C. E., “Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and defects in steel”, **Trans. AIME**, vol. 145, pp. 225-261, 1941
- [66] STABLES, P., PETCH, N. J., “Delayed fracture of metals under static load”, **Nature**, vol. 169, pp. 842-843, 1952.
- [67] LYNCH, S. P., Swann, R. R., Ford, F. P. *et al*, “Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials”, **The Metal Society**, London (1977).
- [68] S. P. Lynch, **Acta Metall** 32, 79 (1984).
- [69] TIWARI, G.P., BOSE, A., Chakravartty, J.K. *et al*, “A study of internal hydrogen embrittlement of steels”, **Materials Science and Engineering A**, vol. 286, pp. 269 – 281, 2000.
- [70] TROIANO, A. R., “The role of hydrogen and other interstitial in mechanical behaviour of metals”, **Trans. AIME**, vol. 52, pp. 54-80, 1960.
- [71] ORIANI, R. A., GANGLOFF, R. P., IVES, M. B., “Environmental Induced Cracking of Metals”, **NACE**, Houston pp 439, 1990.

- [72] PRONSATO, M.E., BRIZUELA G., JUAN A., “The Electronic Structure and Location of H pairs in BCC Fe edge dislocation”, **Applied surface science**, vol. 173, pp. 368-379, 2001.
- [73] IRIGOYEN B., GESARI, S., JUAN A., “Electronic structure and bonding of hydrogen in a screw dislocation BCC Fe”, **Applied surface science**, vol. 172, pp. 8-17, 2001.
- [74] ANDENNA, C., TORELLA, R. “A study of hydrogen permeation on API X65 TMCP steel under stress conditions” In: Hydrogen transport and cracking in metals. Proceedings of a conference, Teddington UK, pp. 240 – 252, 1995.
- [75] PARK, G.T., KOH, S.U., JUNG, H.G. *et al*, “Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel”, **Corrosion Science**, vol. 50, pp. 1865-1871, 2008.
- [76] KOH, S.U., KIM, J.S., YANG, B.Y. *et al*, “Effect of line pipe steel microstructure on susceptibility to sulfide stress cracking”, **Corrosion Science**, 60, pp. 244 – 254, 2004.
- [77] HUANG, F., LIU, J., DENG, Z.J. *et al*, “Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel”, **Materials Science and Engineering A**, 527, pp. 6997 – 7001, 2010.
- [78] HANA, Y.D., JING, H.Y., XUA, L.Y., “Welding Heat Input Effect On The Hydrogen Permeation In The X80 Steel Welded Joints”, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 132, pp. 216 – 222, 2012.
- [79] GANGLOFF, R. P., “Corrosion Prevention and Control”, In: *Proc. 33rd Sagamore Army Materials Research Conf.*, U.S. Army Materials Technology Laboratory, 1987.
- [80] KIM, C.M., KIM, W.S., KHO, Y.T., “The Effects of Hydrogen Embrittlement by Cathodic Protection on the CTOD of Buried Natural Gas Pipeline”, **Metals And Materials International**, Vol. 8, No. 2, pp. 197 – 202, 2002.
- [81] VIANNA, C.S., *Comportamento Mecânico Do Aço Api 5l X-60 Com E Sem Hidrogênio*, Tese de mestrado UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [82] HARDIE, D., CHARLES, E.A., LOPEZ, A.H., “Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels”, **Corrosion Science**, 48, pp. 4378–4385, 2006.

[83] HUANG, F., LI, X.G., LIU, J. *et al*, “Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel”, **Journal of Materials Science**, vol. 46, n. 3, pp. 715 – 722, 2011

[84] CARNEIRO, R.G., RATNAPULI, R.C., LINS, V.F.C., “The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking”, **Materials Science and Engineering A**, 357, pp. 104 – 110, 2003.