



## ESTUDO DO $K_{ISSC}$ EM AÇO API 5L X70 ATRAVÉS DA NORMA NACE-TM-0177 MÉTODO D

Fernando Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Outubro de 2017

ESTUDO DO  $K_{ISSC}$  EM AÇO API 5L X70 ATRAVÉS DA NORMA NACE-TM-0177 MÉTODO D

Fernando Miranda

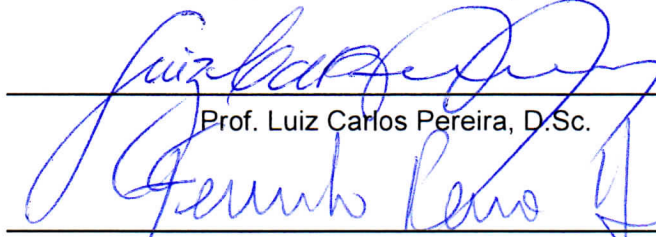
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



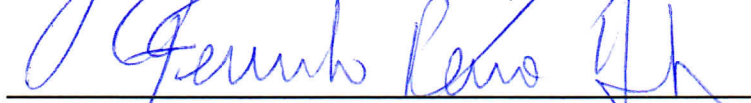
---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



---

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



---

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
OUTUBRO DE 2017

Miranda, Fernando

Estudo do  $K_{ISSC}$  em API 5L X70 através da norma NACE-TM-0177 MÉTODO D / Fernando Miranda. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 72-77.

1. Double Cantilever Beam. 2. DCB. 3. Fragilização Pelo Hidrogênio. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **Agradecimentos**

A minha família por todo o apoio.

Aos meus orientadores professor Oscar Rosa Mattos pela oportunidade e orientação e Kioshy Santos de Assis pela orientação e suporte.

Aos colegas de laboratório pela ajuda na realização dos experimentos.

A equipe do LNDC pela ajuda na realização do trabalho.

Ao LNDC pela infraestrutura oferecida.

A CAPES pela bolsa durante o período de tempo integral.

A Nuclebrás Equipamentos Pesados - NUCLEP pelo tempo cedido.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

ESTUDO DO  $K_{ISSC}$  EM AÇO API 5L X70 ATRAVÉS DA NORMA NACE-TM-0177  
MÉTODO D

Fernando Miranda

Outubro/2017

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo avaliar a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio do aço API 5L X70 utilizando diferentes níveis de  $K_I$  aplicados e duas pressões de  $H_2S$  através da norma NACE-TM-0177 método D. Os resultados mostraram um comportamento não esperado para a variação na pressão parcial de  $H_2S$ , esse comportamento foi atribuído a uma imprecisão na metodologia do ensaio em especial na equação de  $K_{ISSC}$  fornecida pela norma.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

$K_{ISSC}$  STUDY IN STEEL API 5L X70 USING NACE-TM-0177 METHOD D STANDARD

Fernando Miranda

October /2017

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The This study aims to evaluate the susceptibility to hydrogen embrittlement of API 5L X70 steel, steel using different levels of KI applied and two pressures of H<sub>2</sub>S using the NACE-TM-0177 method D standard. The results showed an unexpected behavior for the variation in partial pressure of H<sub>2</sub>S, this behavior was attributed to an imprecision in the test methodology in particular in the  $K_{ISSC}$  equation provided by the standard.

## Sumário

1	Introdução .....	1
2	Revisão bibliográfica .....	2
2.1	Aços API.....	2
2.1.1	Aço alta resistência baixa liga.....	6
2.1.2	Tubos com especificação API.....	9
2.2	Hidrogênio nos metais .....	14
2.2.1	Ingresso do hidrogênio em metais .....	14
2.2.2	O Hidrogênio na Estrutura Cristalina de um Metal .....	15
2.2.3	Fragilização por Hidrogênio .....	17
2.2.4	Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio .....	19
2.2.5	Danos Causados Pelo Hidrogênio .....	22
2.3	Mecânica da Fratura.....	26
2.3.1	Mecânica da Fratura Linear Elástica.....	26
2.3.2	Mecânica da Fratura Assistida Pelo Ambiente.....	30
2.4	NACE TM 0177 .....	37
2.4.1	NACE TM0177 Método D .....	37
3	Materiais e Métodos .....	51
4	Resultados e discussão .....	58
5	Conclusões .....	70
6	Trabalhos Futuros .....	71
7	Bibliografia .....	72

## Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução metalúrgica ocorrida nos processos de laminação (GRIMPE, MEIMETH, <i>et al.</i> , 2005). .....	2
Figura 2 – Evolução da austenita e nucleação da ferrita em diferentes processos de laminação (KOZASU, 1992).....	3
Figura 3 - Comparação entre o tamanho de grão obtido pelas diferentes técnicas de laminação (KALWA e HILLENBRAND, 2002). .....	5
Figura 4 – Efeito de diferentes elementos de liga no crescimento de grão austenítico durante o reaquecimento (ASM, 2005). .....	6
Figura 5 – Curvas de produto de solubilidade x temperatura de vários precipitados (ASM, 2005). .....	7
Figura 6 – Esquema da sequência de laminação controlada.....	9
Figura 7 - Rota de fabricação UOE de soldagem de tubos com costura longitudinal (HIPPERT, 2004).....	10
Figura 8 - a) Representação esquemática mostrando o posicionamento do indutor, dos rolos de soldagem e do movimento do tubo no processo ERW; b) realização da “costura” no tubo (BARBOSA, 2012).....	11
Figura 9 - Processo de fabricação de tubos com costura helicoidal (TENARISCONFAB, 20/05/2015). .....	11
Figura 10 - Representação esquemática do laminador oblíquo Mannesmann para fabricação de tubos por laminação (BARBOSA, 2012). .....	12
Figura 11 - Laminadores de acabamento no processo de fabricação de tubos por laminação (BARBOSA, 2012). .....	13
Figura 12 - Trincamento HIC e SWC (ALVISI, 2010). .....	22
Figura 13 - Chapa de aço com múltiplos empolamentos (ALVISI, 2010). .....	23



([HTTP://WWW2.MTEC.OR.TH/TH/RESEARCH/FAMD/CORRO/HIC.HTM](http://www2.mtec.or.th/th/research/famd/corro/hic.htm), 10/04/2015)

.....	24
Figura 15 - Representação esquemática do trincamento induzido pelo hidrogênio (ALVISI, 2010). .....	24
Figura 16 - Trincamento SSC em aço A-516 resistente ao HIC (ver item 4). A trinca nucleada na ZTA propaga no metal base (ALVISI, 2010).....	25
Figura 17 – Modos de carregamento básicos de uma trinca, I Tração, II cisalhamento puro e III cisalhamento fora do plano (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004). .....	26
Figura 18 – Zona plástica de Irwin (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).27	
Figura 19 - Círculo de Mohr para deformação plana (a) e tensão plana (b) na ponta de uma trinca. ....	28
Figura 20 – Variação do tamanho da zona plástica ao longo da espessura de um corpo de prova (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004). .....	29
Figura 21 – Variação de $K_c$ com a espessura do material (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).....	30
Figura 22 – Corpo de prova liso em célula de ensaio (NACE-TM0177, 2005). 31	
Figura 23 – curva tensão x deformação de um aço SUS 304 em dois meios com diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1979).....	32
Figura 24 – a: Corpo de prova tipo viga em balanço utilizado por Brown; Esquema do ensaio (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004). .....	33
Figura 25 – Gráfico de $K_I$ x tempo para fratura, liga Ti-6Al-4V (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).....	34
Figura 26 – Alteração do valor de $K$ com a propagação da trinca (STROHAECKER, 1989). .....	35

Figura 27 - viga dupla em balanço modificada (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).....	35
Figura 28 - comparação entre os ensaios com k crescente e decrescente (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004). ....	36
Figura 29 - cálculo de a. ....	38
Figura 30 – Esquema do corpo de prova com a cunha inserida entre os braços (KONDO, AMAYA, <i>et al.</i> , 2014). ....	39
Figura 31 – Esquema da carga verdadeira da cunha x carga do “ lift-off” (SZKLARZ, 2008). ....	41
Figura 32 – corpos de prova com trincas de aresta, esquerda com iluminação normal; direita iluminação de baixo ângulo de ambos os lados (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003). ....	41
Figura 33 – corpo de prova com braço rompido, adaptado de (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003). ....	42
Figura 34 – Relação entre dureza/conformação e ocorrência de corpo de prova invalido, adaptado de (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003). ....	43
Figura 35 - Efeito da dureza no $K_{ISSC}$ (MODERER, HOLZER, <i>et al.</i> , 2013). ....	44
Figura 36 - Efeito da temperatura no $K_{ISSC}$ (KOBAYASHI, OMURA, <i>et al.</i> , 2006). ....	45
Figura 37 – Efeito da temperatura na absorção de hidrogênio (KOBAYASHI, OMURA, <i>et al.</i> , 2006).....	46
Figura 38 – Efeito da temperatura no coeficiente de difusão, $H_B$ é a energia de ligação entre o hidrogênio e os defeitos da rede (KOBAYASHI, OMURA, <i>et al.</i> , 2006). ....	47
Figura 39 – Evolução do pH durante o teste (ERNST, BRAVO, <i>et al.</i> , 2005)...	47
Figura 40 – Efeito do pH e da pressão parcial de $H_2S$ na concentração de hidrogênio no material em diferentes tempos (ASAHI e NOSE, 1999).....	48

Figura 41 - Tempo para fratura em função da pressão parcial de H <sub>2</sub> S e do pH (ASAHI e NOSE, 1999).....	49
Figura 42 – Efeito da pressão parcial de H <sub>2</sub> S no K <sub>ISSC</sub> para diferentes valores de pH (ASAHI e NOSE, 1999).....	50
Figura 43 - Dimensões do corpo de prova DCB (NACE-TM0177, 2005). .....	51
Figura 44 – Foto do corpo de prova, do detalhe e do “chevron” .....	52
Figura 45 – projetor de perfis paquímetro e micrometro. ....	52
Figura 46 - Máquina servo hidráulica e garra utilizada para prender os corpos de prova na máquina. ....	53
Figura 47 – corpos de prova dentro dos vasos.....	55
Figura 48 – vasos utilizados no ensaio, a direita o vaso com os corpos de prova e a esquerda o vaso utilizado para purgar a solução. ....	56
Figura 49 – corpos de prova após o ensaio.....	56
Figura 50 - lupa estereoscópica.....	57
Figura 51 – Gráfico de K <sub>ISSC</sub> x K <sub>Iaplicado</sub> a 10% de pressão parcial de H <sub>2</sub> S. ....	60
Figura 52 – Exemplo de corpo de prova sem ocorrência de corrosão sobre tensão.....	61
Figura 53 – Exemplo de corpo de prova com trinca de corrosão sobre tensão. ....	61
Figura 54 – Gráfico de K <sub>ISSC</sub> x K <sub>Iaplicado</sub> a 100% de pressão parcial de H <sub>2</sub> S. ....	62
Figura 55 - Comparação entre os resultados das duas condições.....	63
Figura 56 - Comparação entre os tamanhos de defeito. ....	64
Figura 57 – Efeito da variação do tamanho do defeito no K <sub>ISSC</sub> , variação de 29,4% na trinca de SSC resulta em apenas 2 MPa.m <sup>0,5</sup> de variação em K <sub>ISSC</sub> .....	65
Figura 58 - Comparação entre a dispersão e a variação do tamanho do defeito. ....	65
Figura 59 – K <sub>Iaplicado</sub> x Tamando de Defeito.....	66

Figura 60 – Figura do corpo de prova CNT (AGBOOLA, SARIOGLU e KIZILORS, 2013). .....	67
Figura 61 – Resultados do ensaio CNT (AGBOOLA, SARIOGLU e KIZILORS, 2013). .....	68

## 1 Introdução

A corrosão sobre tensão por sulfetos (SSC) é um fenômeno que ocorre devido a ação conjunta da tensão aplicada no material e do meio, esse fenômeno foi reconhecido como um problema responsável pela falha de materiais em meios contendo  $H_2S$  em 1952 de acordo com (NACE-TM0177, 2005) e desde então vários estudos vêm sendo feitos para entender melhor o problema. A necessidade para entender melhor esse problema levou ao desenvolvimento de várias técnicas experimentais.

Esse desenvolvimento de técnicas para o estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos dos materiais que vão trabalhar em meios contendo  $H_2S$  levou a criação da norma NACE-TM-0177 que foi criada em 1977 e desde então vem sendo aprimorada. Em 1990 novos métodos foram introduzidos à norma entre eles o método D, que fornece um valor para o fator de intensidade de tensões em meio corrosivo, possibilitando a aplicação dos conceitos clássicos da mecânica da fratura na análise da susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio, em ambientes contendo  $H_2S$ . Entretanto esse método foi muito pouco utilizado desde então. Alguns trabalhos demonstram que a norma ainda precisa ser aprimorada para garantir uma maior credibilidade aos resultados obtidos.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a fragilização do aço API 5L X70 pelo hidrogênio em meios contendo diferentes pressões parciais de  $H_2S$ , utilizando diferentes carregamentos iniciais e duas pressões parciais de  $H_2S$  através da norma NACE-TM-0177 método D.

Durante o trabalho foi constatado que a equação fornecida pela norma para o cálculo do  $K_{ISSC}$  leva a resultados que não demonstram o comportamento esperado para o material constatado por outras técnicas de avaliação.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Aços API

A busca por materiais mais resistentes e menos susceptíveis a corrosão sobre tensão levou ao desenvolvimento de técnicas de fabricação capazes produzir matérias mais resistentes com menor teor de elementos de liga, pois alguns elementos como o carbono podem aumentar a susceptibilidade a corrosão sob tensão. Tendo em vista que a única forma de aumentar a resistência mecânica sem afetar a tenacidade é o refino do tamanho de grão as pesquisas para se obter aços com melhor relação resistência/espessura e com menor adição de elementos possível se concentraram na busca por microestruturas mais refinadas, alterando os processamentos termomecânicos.

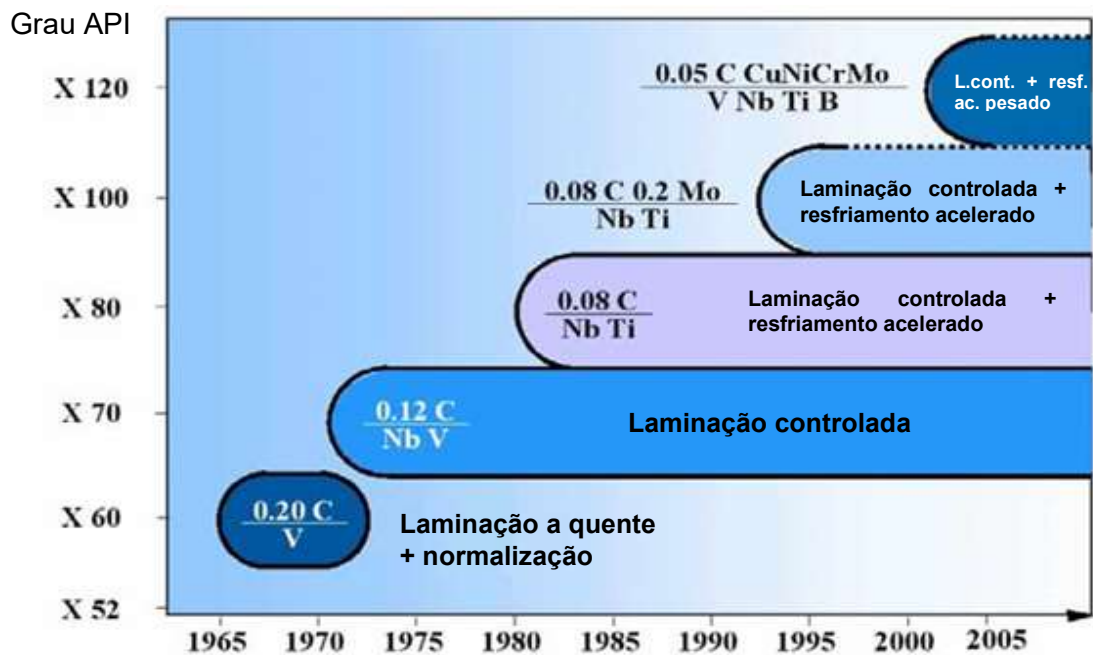


Figura 1 – Evolução metalúrgica ocorrida nos processos de laminação (GRIMPE, MEIMETH, et al., 2005).

A Figura 1 mostra a evolução metalúrgica ocorrida nos processos termomecânicos (laminação e resfriamento controlado) de chapas grossas de aço

usadas para a fabricação de tubos para transporte de petróleo e seus derivados. Pode se observar que há mais de 40 anos já eram produzidas chapas de aço para a produção de tubos com especificação API 5L-X60 com teor de carbono relativamente alto (0,20% C) e contendo também vanádio para aumentar sua resistência mecânica (através da precipitação). Este processo tinha como objetivo somente obter as dimensões necessárias para a chapa e suas propriedades mecânicas eram definidas posteriormente pelo tratamento térmico de normalização, conforme descrito na figura 2 (GRIMPE, MEIMETH, *et al.*, 2005).

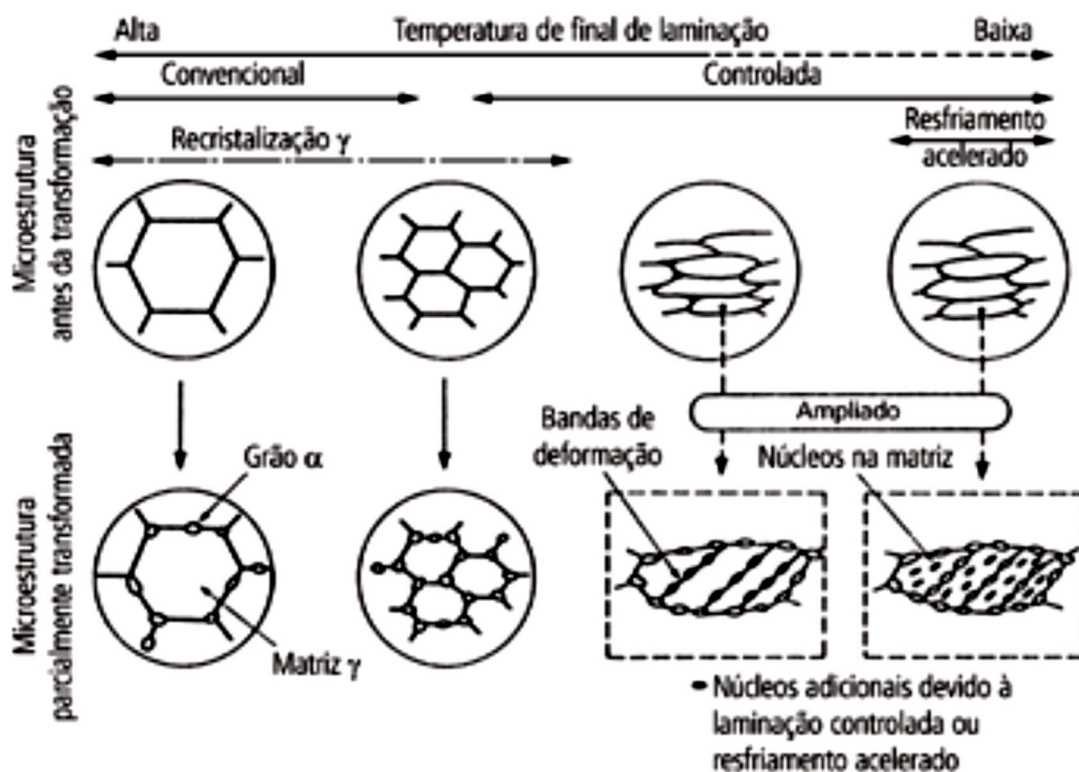


Figura 2 – Evolução da austenita e nucleação da ferrita em diferentes processos de laminação (KOZASU, 1992).

Como o tratamento térmico posterior impacta diretamente nos custos e o teor elevado de carbono dificultavam a soldagem e prejudicava outras propriedades do material, na década de 1960 foram desenvolvidos os aços microligados de alta resistência e baixa liga (ARBL), contendo teores muito pequenos de nióbio, titânio e/ou vanádio.

Como se sabe, os aços convencionais submetidos a deformação se recristalizam rapidamente após cada passe de laminação. Isso também ocorre no caso dos aços microligados, mas somente até certa temperatura, denominada Temperatura de Não-Recristalização (TNR) onde parte dos elementos microligantes, especialmente o nióbio, precipita na austenita ancorando os contornos evitando a recristalização após a deformação. Dessa forma, como a austenita não mais se recristaliza entre os passes de laminação, ela acumula o encruamento, formando grãos achatados (ou “panquecados”). A transformação dessa austenita encruada em ferrita, que ocorre durante o resfriamento após sua laminação, resulta numa microestrutura muito refinada.

Na Figura 2 é possível observar que na laminação convencional (os dois casos à esquerda) a nucleação da ferrita ocorre exclusivamente nos contornos de grão prévios da austenita. Já a laminação controlada dos aços microligados (terceiro caso) a nucleação da ferrita também ocorre nas bandas de deformação intragranulares, devido ao encruamento da austenita, refinando ainda mais a microestrutura final (KOZASU, 1992). Isso permitiu reduzir os teores de carbono melhorando a soldabilidade e outras propriedades e eliminou o tratamento térmico posterior, pois a chapa já sai da laminação com as propriedades mecânicas desejada (PAXTON, June 1980). Esta rota de fabricação foi viabilizada industrialmente a partir da década de 1970, conforme pode ser observado na Figura 1, possibilitando a obtenção de chapas com maior resistência mecânica, conforme a especificação API 5L-X70, a partir de aços microligados ao Nb-V contendo 0,12% de C (GRIMPE, MEIMETH, *et al.*, 2005).

A contínua busca por aços com níveis mais elevados de resistência mecânica e tenacidade, e com teores ainda menores de carbono e elementos de liga, levou a pesquisas sobre novas abordagens para refinar ainda mais o tamanho de grão do material. Uma das maneiras de alcançar isso é o resfriamento acelerado. Isso pode ser obtido resfriando-se a chapa com jatos de água logo após sua laminação a quente. Na Figura 2 pode-se observar que a laminação controlada seguida de resfriamento acelerado (último exemplo) faz com que a nucleação da ferrita também passe a ocorrer



em toda a área dos grãos austeníticos prévios, e não somente em suas bandas de deformação e contornos de grão. Isso resulta em microestruturas ainda mais refinadas.

Esse novo processo viabilizou a fabricação de chapas grossas para tubos conforme a especificação API 5L X80, usando aços com teores de C ainda menores, da ordem de 0,08%, no início da década de 1980, conforme observado na Figura 1.

A Figura 1 também mostra que a contínua evolução dos projetos de liga ocorrida desde então viabilizou o surgimento do grau X100 em meados da década de 1990. O aperfeiçoamento dos sistemas de resfriamento acelerado, que elevou as taxas de resfriamento possíveis e viabilizou a execução de têmpera direta após a laminação, permitiu que o grau X120 fosse alcançado no início do novo milênio (GORNI, SILVEIRA e REIS, 2010).

A Figura 3 apresenta uma comparação entre os tamanhos de grão ASTM obtidos por diferentes técnicas de fabricação, resultando em diferentes graus de aço com especificação API 5L.

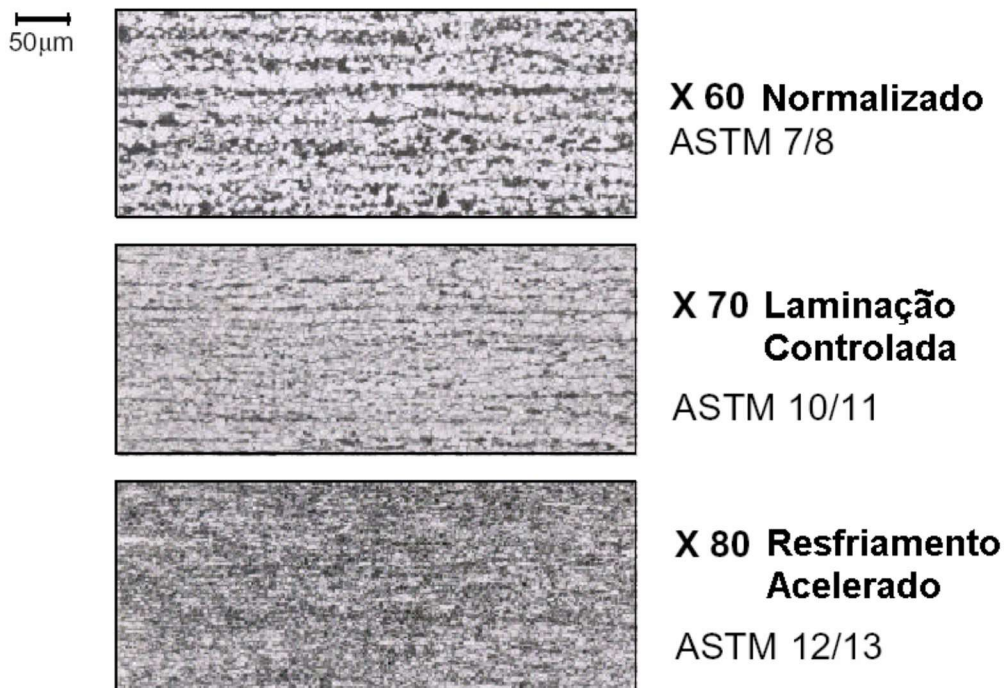


Figura 3 - Comparação entre o tamanho de grão obtido pelas diferentes técnicas de laminação (KALWA e HILLENBRAND, 2002).

### 2.1.1 Aço alta resistência baixa liga

As boas propriedades dos aços ARBL são obtidas principalmente através de refino de grão, precipitação e dispersão de carbonetos resultante de um tratamento termomecânico controlado, sendo a laminação controlada a rota de fabricação mais comum (STANISLAW, TADEUSZ, *et al.*, 1991). O processamento termomecânico pode consistir em várias etapas, dependendo do grau de aço que se deseja obter e da técnica utilizada.

Após o processo de lingotamento contínuo, as placas são cortadas e resfriadas e antes de ir para o processo de laminação, a placa passa pelo forno de reaquecimento. Esta etapa tem por finalidade fazer com que os elementos microligantes tenham o efeito desejado através da dissolução dos mesmos na matriz antes da laminação. Entretanto também é desejável que não ocorra crescimento do grão austenítico, pois quanto menor for o tamanho de grão inicial da austenita menor será o tamanho de grão final da ferrita. Para isso, alguns precipitados podem permanecer no aço, como por exemplo, o Ti (C,N) que promove o “ancoramento” dos contornos de grão da austenita de forma mais eficiente que outras partículas conforme Figura 4.

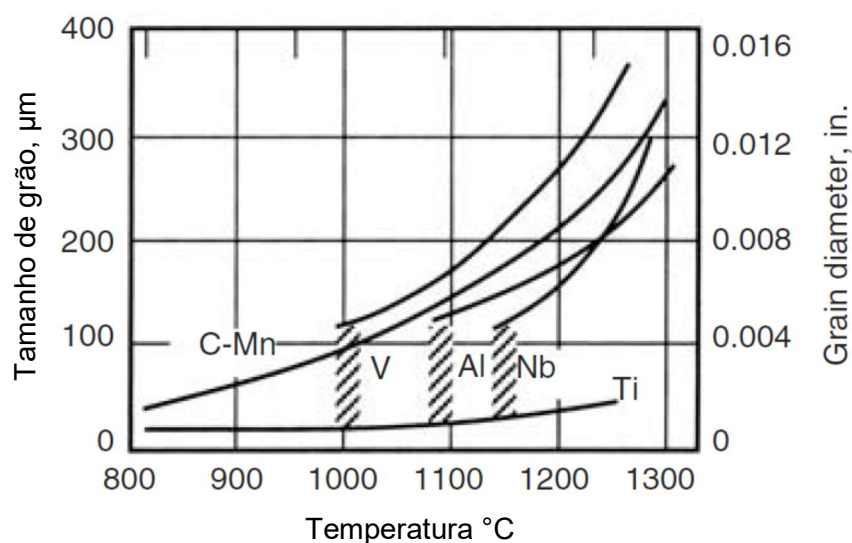


Figura 4 – Efeito de diferentes elementos de liga no crescimento de grão austenítico durante o reaquecimento (ASM, 2005).

Através das curvas de solubilidade de diferentes precipitados (Figura 5) podemos escolher uma temperatura de solubilização apropriada (ASM, 2005) na qual apenas o TiN esteja precipitado.

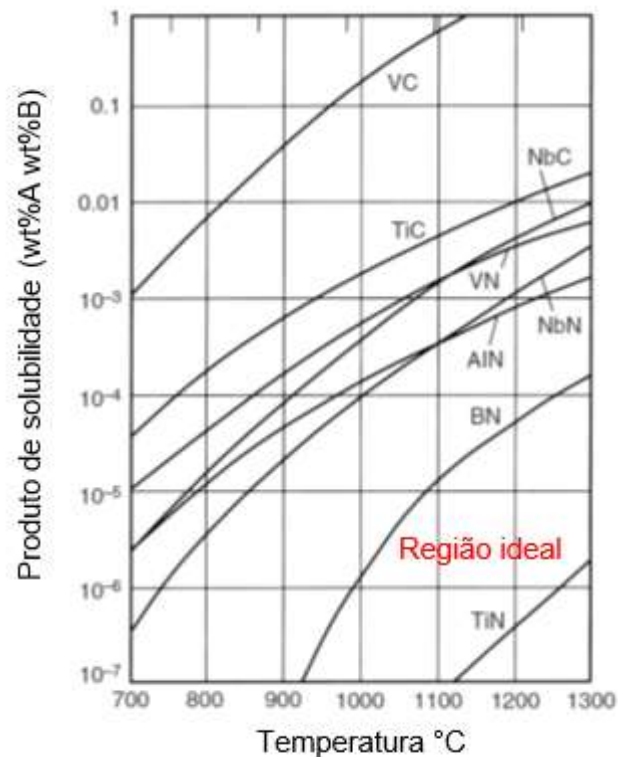


Figura 5 – Curvas de produto de solubilidade x temperatura de vários precipitados (ASM, 2005).

Após o reaquecimento temos a Laminação convencional da austenita, acima da temperatura de não recristalização, esta é a etapa em que ocorre a maior parte da redução de espessura. O principal evento microestrutural que ocorre nessa etapa é a recristalização estática. É importante saber o quanto de recristalização ocorreu entre os passes de laminação. Se a recristalização for incompleta a deformação será mantida para o próximo passe, isso vai efetivamente aumentar a tensão neste passe e com isso alterar características da deformação a quente. Se a recristalização for completa então será necessário controlar o tempo disponível entre os passes para evitar o

coalescimento dos grãos entre os passes. Para os aços que não contêm elementos que inibam o crescimento do grão (como titânio e nióbio) isso se torna mais crítico.

Após a primeira etapa de laminação temos o tempo de espera. É nesse intervalo de temperaturas que os elementos de liga (principalmente o nióbio) começa a restringir a recristalização. Durante esse tempo a recristalização é heterogênea e pode resultar em microestrutura mista.

A segunda etapa de laminação ocorre após o tempo de espera abaixo da temperatura de não recristalização e acima de  $A_{r3}$ . Nessa etapa ocorre a formação da austenita panquecada (acumulo de deformação) provocando o aumento do número de sítios para nucleação o que influenciará fortemente no refino do grão de ferrita e com isso as propriedades do aço, pois, quanto maior a redução dada ao aço nessa etapa maior será o refino. A recristalização pode ser inibida pela precipitação do Nb que pode ser obtida com concentrações muito pequenas do mesmo (0,03%) ou pelo arraste de soluto (ASM, 2005). Isso pode ser obtido com valores de Nb ainda menores se for adicionado V ao aço. Já para concentrações bem altas de V (0,45%) o nióbio pode não ser necessário (BATISTA, 2005).

Após a laminação temos a etapa de resfriamento acelerado, essa técnica permite o aumento do refino de grão da ferrita e oferece a possibilidade de se evitar o uso de Nb. Isso ocorre porque com o resfriamento acelerado a transformação da austenita ocorre em temperaturas mais baixas, aumentando a força motriz para nucleação de novos grãos. Após o resfriamento os aços ARBL podem apresentar diferentes microestruturas tais como ferrita-perlita, Bainita, austenita e martensita, dependendo do processo de fabricação e da composição. O resfriamento acelerado possibilita a obtenção de aços com limites de escoamento maiores que 80 Ksi (GORNI, SILVEIRA e REIS, 2010).

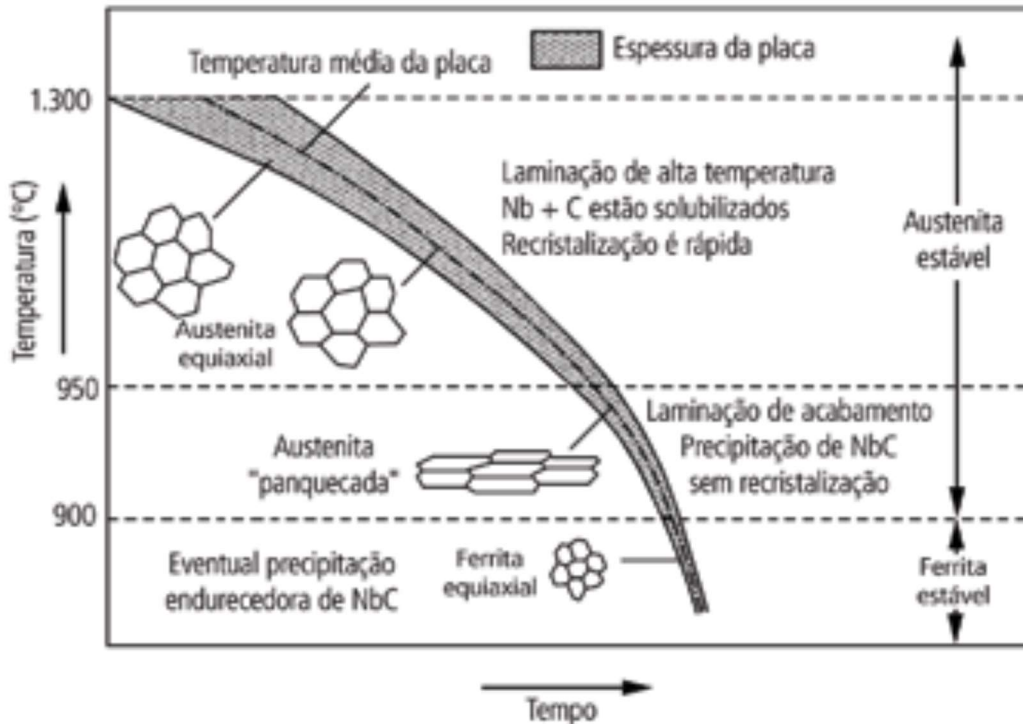


Figura 6 – Esquema da sequência de laminação controlada.

### 2.1.2 Tubos com especificação API

Os tubos com especificação API são utilizados em diversas aplicações dentro da indústria de petróleo e gás, tais como: tubos para perfuração (“Drill Pipes”), tubos para estruturas de poços (“Casing”) e tubos para o transporte de óleo e gás (“Tubing pipe”).

Para atender as diferentes necessidades de cada aplicação vários processos de fabricação foram desenvolvidos. Os processos de fabricação podem ser divididos em dois grupos, tubos com costura e tubos sem costura. Os tubos sem costura possuem diâmetro externo reduzido e grande espessura e em geral são submetidos a grandes esforços em operação (“Casing”). Os tubos com costura podem apresentar diâmetros externos maiores e normalmente são utilizados para o transporte de óleo de gás (“Tubing pipe”). A seguir apresentaremos uma abordagem mais detalhada acerca dos diferentes tubos API com relação ao modo de fabricação.

### 2.1.2.1 Tubos com costura

Tubos com solda longitudinal podem ser fabricados a partir de bobinas ou chapas. Os processos mais utilizados para produção dos tubos são:

Processo UOE, onde uma chapa é inicialmente dobrada em forma de “U” e em seguida conformada para o fechamento das abas laterais formando um cilindro com chanfro longitudinal. Este cilindro é submetido à soldagem por arco submerso ao longo de seu comprimento e expandido pela aplicação de pressão interna para ajuste das dimensões / geometria do produto (HIPPERT, 2004).

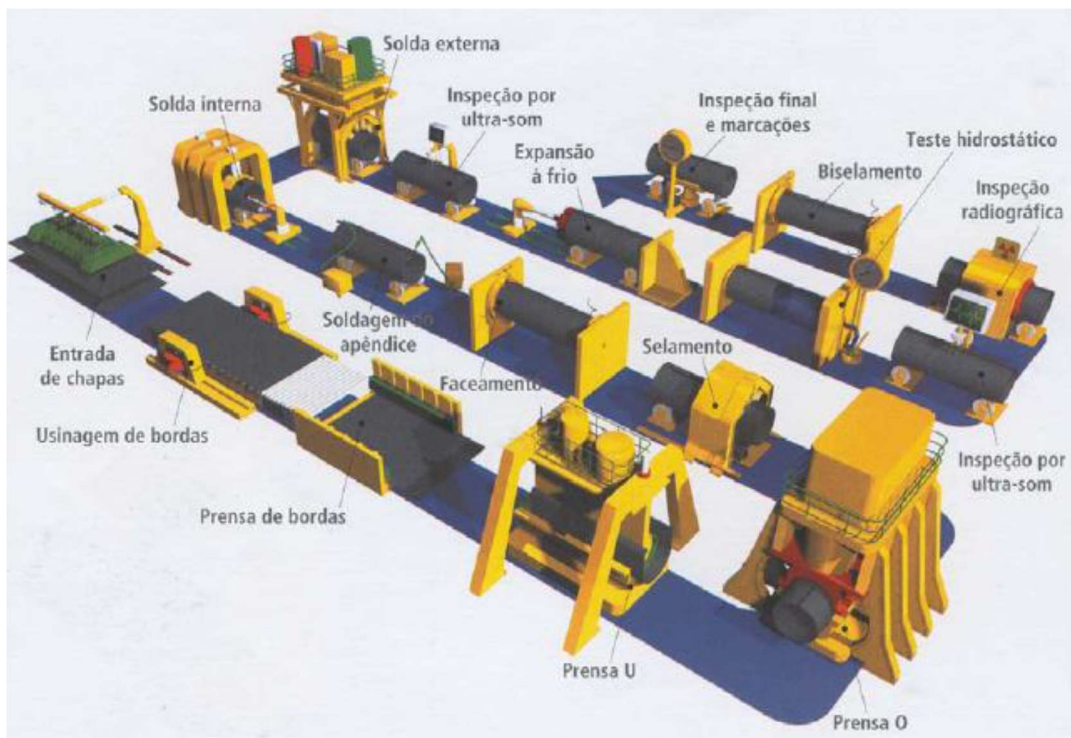


Figura 7 - Rota de fabricação UOE de soldagem de tubos com costura longitudinal (HIPPERT, 2004).

Processo ERW, “Electric Resistance Welding”. Neste método vários rolos conformam a chapa dando o formato próximo ao de um tubo, deixando apenas um pequeno espaço entre as duas extremidades da chapa formando um vértice V. Então a bobina induz uma corrente de alta frequência. O caminho da corrente induzida tende a conformar-se ao formato da bobina, a maior parte da corrente completa seu caminho



em torno do tubo concentrando-se no vértice V. A densidade de corrente de alta frequência é maior nas bordas próximas ao vértice, então um aquecimento rápido ocorre levando as bordas da chapa a temperatura de caldeamento, em seguida os rolos de soldagem forçam a união das bordas completando a soldagem.

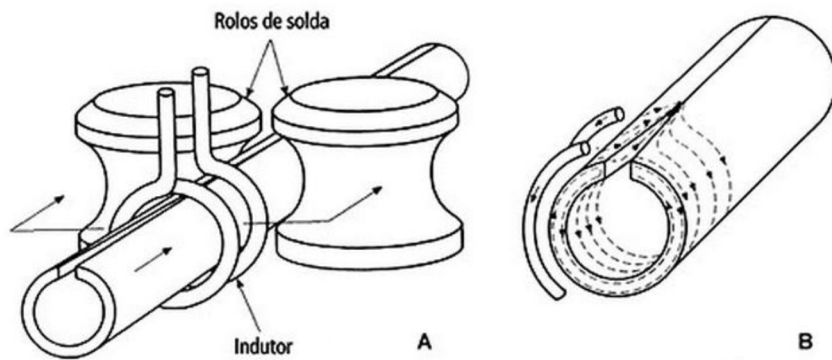


Figura 8 - a) Representação esquemática mostrando o posicionamento do indutor, dos rolos de soldagem e do movimento do tubo no processo ERW; b) realização da “costura” no tubo (BARBOSA, 2012).

Processo SAW (Submerged arc welding) Espiral Helicoidal Contínuo. Neste processo uma chapa proveniente de uma bobina é enrolada na forma de uma espiral continuamente e em seguida soldada pelo processo de arco submerso Figura 9.

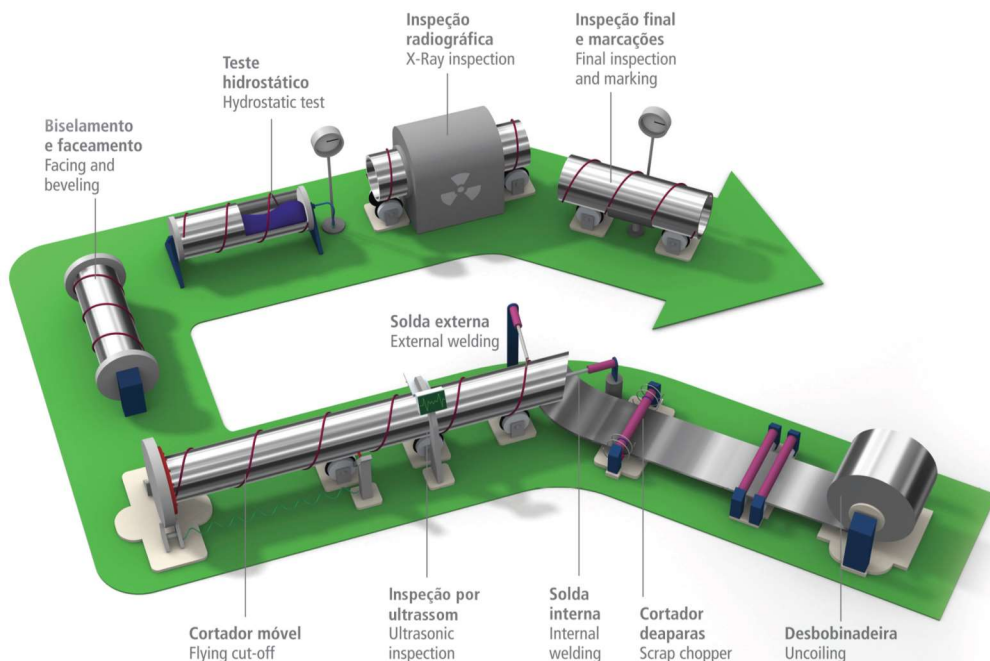


Figura 9 - Processo de fabricação de tubos com costura helicoidal (TENARISCONFAB, 20/05/2015).

### 2.1.2.2 Tubos sem costura

O processo mais conhecido para a fabricação de tubos sem solda longitudinal é o processo Mannesmann. Este método consiste basicamente das seguintes etapas:

Um lingote cilíndrico de aço, com o diâmetro externo aproximado do tubo que se deseja fabricar, é aquecido e levado ao laminador oblíquo.

O laminador oblíquo possui dois rolos com formato de cone duplo, cujos eixos fazem entre si um pequeno ângulo. O lingote é colocado entre os dois rolos, que o pressionam fortemente e lhe imprimem ao mesmo tempo um movimento helicoidal de rotação e translação. Em consequência do movimento de translação o lingote é pressionado contra o mandril cônico que se encontra entre os dois rolos. O mandril abre um furo no centro do lingote transformando-o em tubo, Figura 10 (BARBOSA, 2012).

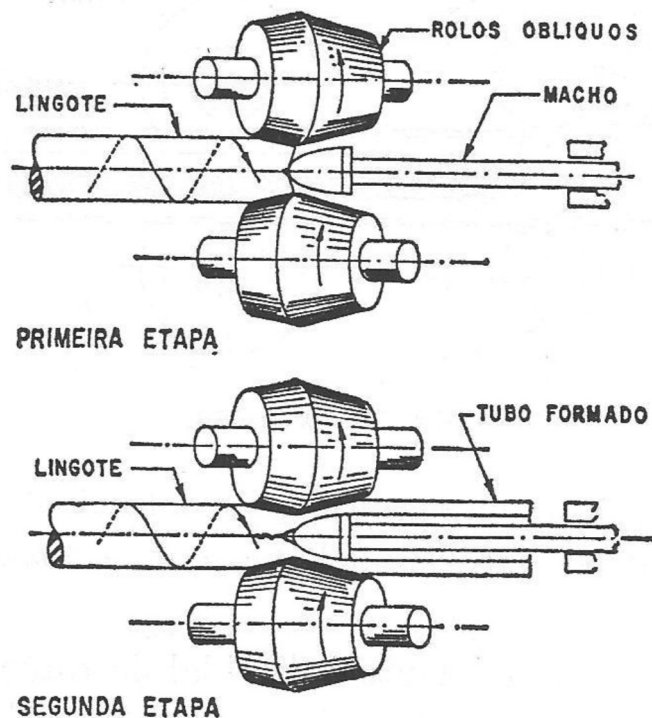


Figura 10 - Representação esquemática do laminador oblíquo Mannesmann para fabricação de tubos por laminação (BARBOSA, 2012).



O tubo conformado nessa primeira operação tem paredes muito grossas. O mandril é então retirado e o tubo, ainda em alta temperatura é levado para o segundo laminador oblíquo, com um mandril de diâmetro um pouco maior, afinado as paredes do tubo e ajustando outras dimensões. Depois dessas duas passagens pelos laminadores oblíquos, o tubo estará bastante empenado. Essa correção é realizada em máquinas desempenadoras.

Por fim, o tubo sofre uma série de operações de calibragem dos diâmetros externo e interno, bem como o alisamento das superfícies em várias passagens por laminadores com mandris e em laminadores calibradores Figura 11.

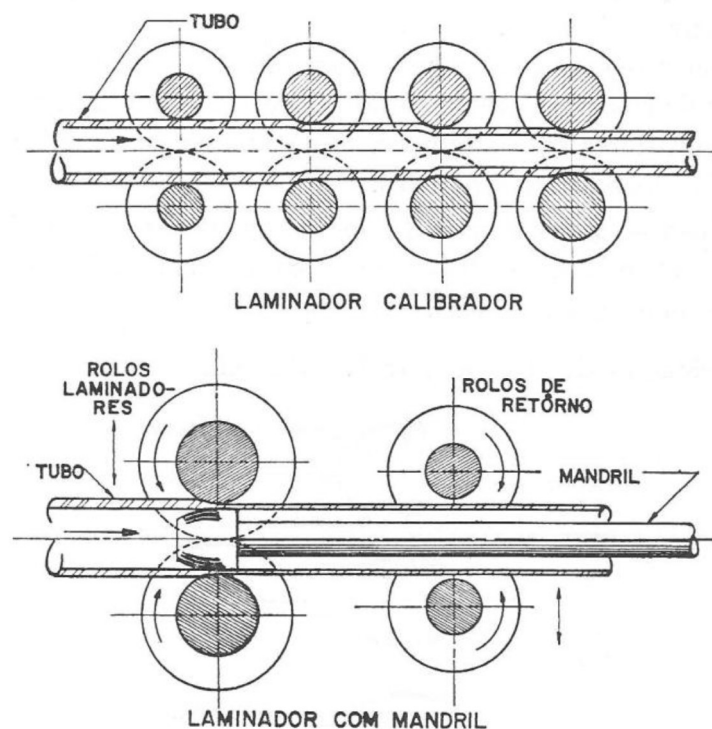


Figura 11 - Laminadores de acabamento no processo de fabricação de tubos por laminação (BARBOSA, 2012).

## 2.2 Hidrogênio nos metais

### 2.2.1 Ingresso do hidrogênio em metais

O ingresso do hidrogênio no metal ocorre através de uma série de etapas: Primeiro temos o transporte do próton hidratado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) até a superfície do metal. Em seguida ocorre a separação do íon  $\text{H}^+$  e a adsorção física do mesmo na superfície do metal, depois temos a eletroadsorção ocorrendo a descarga do íon representada pela equação de Volmer (VIANNA, OLIVEIRA e MIRANDA, 2001).



Uma parte do hidrogênio será adsorvido e a outra servirá para forma moléculas de  $\text{H}_2$ , pois em paralelo a absorção ocorrem outras duas reações, a reação de combinação química de dois átomos de hidrogênio adjacentes para formar uma molécula de  $\text{H}_2$ : reação seguindo a equação 2 (chamada de equação de Tafel); e a reação eletroquímica seguindo a equação 3, de combinação de um átomo adsorvido e um próton para forma uma molécula de  $\text{H}_2$  (chama de equação de Heyrovsky) (VIANNA, OLIVEIRA e MIRANDA, 2001).



Onde: ads = a espécie química está na forma adsorvida

Na indústria as principais origens para o hidrogênio são a aplicação de proteção catódica (TIWARI, CHAKRAVARTTY e WADEKAR, 2000) nos equipamentos e a corrosão, especialmente em meios contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . O gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), especificamente, é muito comum na indústria de petróleo e gás. A presença do  $\text{H}_2\text{S}$

pode resultar na diminuição da cinética de recombinação do hidrogênio, ou seja, dificultando a formação de  $H_2$  fazendo com que mais hidrogênio fique adsorvido favorecendo sua absorção (BERNSTEIN, 1969). A presença do  $H_2S$  em conjunto com tensões trativas resulta no fenômeno chamado de corrosão sob tensão por sulfeto. Nesse fenômeno a ação conjunta da tensão é maior que as ações individuais de cada fenômeno somados, o que explica a necessidade de estudar a atuação dos materiais destinados a operar em meios contendo sulfeto.

A atuação do  $H_2S$  no material sofre influência dos parâmetros do meio como pH, concentração e temperatura. Com o aumento do pH a taxa de permeação através de membranas de aço em meios contendo  $H_2S$  diminui (KIMURA, KURISU, *et al.*). O efeito do aumento do pH na redução das taxas de absorção de hidrogênio e seu efeito fragilizador, está em concordância com experiências práticas relatadas na indústria do petróleo (TRESEDER, 1977). O aumento da concentração de  $H_2S$  diminui o tempo e a tensão limite para ruptura do aço. O fato está ligado ao aumento da taxa de permeação de hidrogênio no aço em função da pressão parcial de  $H_2S$  (ASAHI, UENO e YONEZAWA, 1993). Com o aumento da temperatura temos a diminuição da solubilidade do  $H_2S$  contribuindo para a diminuição das taxas de corrosão na superfície do metal (SILVA, 1994). Outro aspecto interessante é que, o aumento da temperatura diminui a susceptibilidade a fragilização, efeito observado em vários sistemas com proteção catódica, nesse caso o efeito da temperatura estaria relacionado a fenômenos no interior do material tais como difusão e aprisionamento do hidrogênio (SILVA, 1994).

### **2.2.2 O Hidrogênio na Estrutura Cristalina de um Metal**

O átomo de hidrogênio, após ser adsorvido, superficialmente, é absorvido e se difunde rapidamente na rede cristalina (em temperaturas próximas à ambiente). Em função de ser um elemento químico de diâmetro muito pequeno e de grande mobilidade, este se difunde no estado sólido pelo reticulado (FELBER, 2008) e o fenômeno possui

cinética acelerada em estruturas cúbicas de corpo centrado (por exemplo aço carbono) (MIRANDA, COUTINHO e MESQUISTA, 2003).

A solubilidade e difusividade do hidrogênio nos metais estão muito relacionadas aos parâmetros da rede cristalina e ao tipo de estrutura cristalina. O hidrogênio se dissolve na rede cristalina ocupando seus interstícios. Nos aços o hidrogênio se localiza preferencialmente nos interstícios tetraédricos da ferrita e nos interstícios octaédricos da austenita devido ao seu maior volume (MIRANDA e RODRIGUES, 1994). A presença do hidrogênio em metais cúbico de faces centradas (CFC) provoca uma distorção localizada da rede cristalina de aproximadamente 4% já em metais cúbicos de corpo centrado (CCC) de aproximadamente 13% (ELIAZ, SHACHAR, *et al.*, 2002). O hidrogênio pode estar dissolvido no ferro tanto na forma protônica quanto atômica. Isso é possível pois o ferro é um metal de transição com a camada 3d incompleta que é capaz de receber o elétron da camada 1s do átomo de hidrogênio (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Tabela 1- Propriedades das estruturas cristalinas CCC e CFC do ferro (MIRANDA e RODRIGUES, 1994).

Estrutura cristalina	Raios dos interstícios		Solubilidade a 20°C (H/Fe)	Difusividade a 20°C (m <sup>2</sup> /s)
	Tetraédricos	Octaédricos		
CCC	r = 0,29 Å	r = 0,14 Å	2,8 x 10 <sup>-8</sup>	6,0 x 10 <sup>-12</sup>
CFC	r = 0,28 Å	r = 0,51 Å	7,0 x 10 <sup>-5</sup>	3,3 x 10 <sup>-16</sup>

Dentro do metal o hidrogênio também pode ser atraído para sítios específicos da rede cristalina conhecidos como armadilhas. A ocupação dos aprisionadores é determinada pela concentração e energia de ligação dos átomos de hidrogênio ao redor destes sítios da rede (TURNBULL, HUTCHINGS e FERRIS, 1997). As armadilhas de hidrogênio podem ser introduzidas por outros átomos, tensões trativas da rede, a maior afinidade com outros elementos ou fases e descontinuidades da rede (contornos de grão discordâncias, etc.) (PRESSOUYRE, 1983). O aumento da concentração de armadilhas no metal pode aumentar a solubilidade do hidrogênio e diminuir a sua

difusividade, pois o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é maior do que em sítios normais de difusão (TURNBULL, HUTCHINGS e FERRIS, 1997).

O transporte de hidrogênio no metal também pode ser feito através da movimentação de discordâncias através de atmosferas de Cottrell (PRESSOUYRE, 1983). Nesse caso o campo de tensões ao redor da discordância atrai o hidrogênio fazendo com que ele se desloque pela rede seguindo o movimento das discordâncias.

### **2.2.3 Fragilização por Hidrogênio**

Quando o hidrogênio está presente em um material, a fratura do material pode ocorrer em níveis de tensão menores do que os observados quando os materiais não contêm hidrogênio dissolvido. A fragilização por hidrogênio pode restringir o uso de vários metais e ligas em ambientes aquosos, especialmente devido a ação de H<sub>2</sub>S e/ou meios ácidos devido a degradação das propriedades mecânicas. Esse fato toma uma importância ainda maior no caso de aços de alta resistência, pois quanto maior a resistência mecânica maior a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio (LUKITO e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1997).

A forma como o hidrogênio fragiliza o material depende da forma como ele interage com as descontinuidades da rede, ou seja, dos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio atuando no material. A fragilização pode ser manifestada pela diminuição da ductilidade, ou seja, afetando a movimentação das discordâncias, ou pela diminuição da tensão necessária para clivagem, que pode ocorrer devido a forma de tensões internas ou pela diminuição da energia de ligação dos planos cristalinos. Existem vários mecanismos de fragilização pelo hidrogênio que serão discutidos mais à frente.

Para ocorrer fragilização do material o hidrogênio não precisa estar presente em concentrações acima do limite de solubilidade do material (ELIAZ, SHACHAR, *et al.*, 2002). Pequenas quantidades de átomos de hidrogênio presentes em um material,

poucas partes por milhão, podem causar uma perda importante nas propriedades mecânicas dos materiais pela propagação de trincas e corrosão (PRONSATO, BRIZUELA e JUAN, 2001). Outro exemplo disso são os processos de soldagem onde uma quantidade pequena de hidrogênio proveniente dos próprios consumíveis de soldagem (eletrodos e fluxo) ou de óleos e graxas sobre a peça, combinada com tensões residuais pode levar o material a fratura, fenômeno chamado de trincamento à frio e que pode ocorrer mesmo horas após a soldagem. Em alguns casos o próprio hidrogênio pode gerar as tensões necessárias a fratura, não sendo necessário a atuação de forças externas.

Como dito anteriormente a interação do hidrogênio com as heterogeneidades da rede cristalina influenciam na susceptibilidade à fragilização (POUND, 1991). As heterogeneidades são sítios aprisionadores para o hidrogênio difusivo, e a forma como o hidrogênio interage com estes sítios afeta a resistência do metal à fragilização por hidrogênio. Interações locais na microestrutura entre hidrogênio e heterogeneidades podem iniciar uma série de fenômenos que levam à fratura e por isso há a necessidade de se estudar essas interações. O hidrogênio solubiliza-se em sítios intersticiais através dos quais movimenta-se por difusão. Além disso, os átomos de hidrogênio também podem ser encontrados em solução sólida e aprisionados em armadilhas da microestrutura. A ocupação dos aprisionadores é determinada pela concentração e energia de ligação dos átomos de hidrogênio ao redor destes sítios da rede (TURNBULL, HUTCHINGS e FERRIS, 1997).

Os aprisionadores que possuem alta energia de ligação e alta solubilidade específica possuem a maior ocupação, em função da alta taxa de captura e baixa taxa de liberação de átomos de hidrogênio, e são os que mais irão contribuir para a fragilização por hidrogênio (LUKITO e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1997). Já metais contendo uma alta densidade de aprisionadores bem distribuídos, alta energia de ligação e que têm uma baixa solubilidade específica exibem pequena susceptibilidade a fragilização por hidrogênio. A identificação dos tipos dominantes de aprisionadores é

essencial para a determinação da susceptibilidade à fragilização (LUKITO e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1997). Um aprisionador de hidrogênio é caracterizado pela: energia de ativação para o escape do hidrogênio, energia de ligação do hidrogênio, densidade de aprisionadores e a fração de ocupação dos aprisionadores. Também é importante conhecer os fatores que influenciam a solubilidade e as propriedades de transporte do hidrogênio para o entendimento do mecanismo de fragilização (LEE e LEE, 1986). A energia de ligação dos aprisionadores de hidrogênio, a uma dada temperatura, define as características do aprisionamento: reversível ou irreversível. Um sítio de aprisionamento reversível é definido quando a ativação térmica é suficiente para vencer a energia de ligação com o aprisionador, liberando o átomo de hidrogênio para difundir-se (fontes de hidrogênio). Já o sítio de aprisionamento é irreversível no caso contrário, situação em que o átomo de hidrogênio é mantido aprisionado (sumidouros), deixando de contribuir para o processo difusivo (TURNBULL, HUTCHINGS e FERRIS, 1997). Os aprisionadores de hidrogênio têm sido examinados por meio de técnicas experimentais, por exemplo, medidas de permeação (OLIVEIRA, 2002), e métodos de análises térmicas (LEE e LEE, 1986).

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca. A nucleação da microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a ambientes ricos neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada (VIANNA, 2005).

#### **2.2.4 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio**

Ainda hoje não existe uma teoria universalmente aceita para explicar a fragilização de metais pelo hidrogênio. O entendimento dos diferentes mecanismos depende de um sistema material/meio específico (TURNBULL, 1993). O presente

trabalho foca os mecanismos de fragilização mais estudados em aços em temperaturas entre  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , mas não serão discutidos o que é conhecido como ataque pelo hidrogênio, que se desenvolve a temperaturas mais elevadas e incluem fenômenos de forte formação de gases internamente ( $\text{CH}_4$ ), descarburização, transformações de fases e geração de lacunas, também, a fragilização pelo hidrogênio devido a formação de hidretos frágeis, que normalmente ocorre em ligas não ferrosas.

Os principais mecanismos de fragilização de metais pelo hidrogênio são descritos abaixo.

i) Mecanismo da pressurização: Zapffe e Sims propuseram que o hidrogênio se difunde para cavidades pré-existentes (porosidades e micro vazios, interfaces matriz/precipitados) e dentro dessas cavidades ocorre a recombinação do hidrogênio atômico formando hidrogênio molecular, que possui maior volume, acarretando em aumento da pressão local que somada às tensões externas pode acelerar o crescimento de vazios e a propagação de trincas. Esse mecanismo conhecido como empolamento por hidrogênio pode ser observado em aços de baixa resistência e alta ductilidade : (ZAPFFE e SIMS, 1941).

ii) Mecanismo da redução da energia superficial: Petch e Stables baseados nas equações de adsorção de Gibbs, as teorias de Griffith e a teoria das discordâncias, sugeriram que o hidrogênio adsorvido nas superfícies livres criadas pela propagação da trinca diminui a energia superficial do ferro, com isso a energia necessária para formação de novas superfícies (programação da trinca) diminui. Dessa forma o material se torna mais susceptível a fratura por clivagem ou transgranular (PETCH e STABLES, 1952).

iii) Mecanismo da decoesão: Troiano desenvolveu uma teoria baseada na interação eletrônica do átomo de hidrogênio com a rede cristalina do ferro, nesta interação o hidrogênio cede seu elétron para a nuvem de elétrons do ferro. Isso aumenta a concentração de elétrons na camada eletrônica do ferro aumentando a repulsão entre os átomos de ferro, resultando na redução das forças Interatômicas de coesão e com



isso diminuindo a resistência a fratura. Como a ponta da trinca apresenta tensões hidrostáticas esta região acumula hidrogênio. Com a propagação da trinca o hidrogênio tem que se difundir novamente para a ponta da trinca apresentando assim uma propagação intermitente da trinca (TROIANO, 1960). Oriani propôs uma modificação desse modelo sugerindo que a propagação da trinca induzida seria um fenômeno contínuo e que qualquer descontinuidade seria resultado de descontinuidades do próprio material. Entretanto, é uma teoria que ainda requer melhores esclarecimentos, principalmente, pelo argumento de que o hidrogênio, que está se difundindo pelo reticulado na forma atômica, “cede” um elétron para o ferro (ORIANI, 1972).

iv) Mecanismo da plasticidade induzida: o mecanismo inicialmente proposto por Beachem teve base em evidências fractográficas de deformação plástica em muitos casos de trincamento induzido pelo hidrogênio e no rebaixamento da tensão de escoamento sob torção de um aço AIS1 1020. Foi proposto que o hidrogênio ao se concentrar ao redor da ponta da trinca reduziria localmente a tensão de escoamento do material melhorando a mobilidade de discordâncias através de um plano cristalográfico preferencial na ponta da trinca, ou seja, reduzindo a resistência ao cisalhamento localmente. O resultado desse amolecimento local é a formação de uma zona amolecida na ponta da trinca rodeada de uma zona não amolecida, com isso tensões inferiores ao limite de escoamento seriam capazes gerar e movimentar as discordâncias pela zona amolecida, ao chegarem a região não amolecida as discordâncias tem sua mobilidade reduzida, resultando num empilhamento de discordâncias, esse empilhamento aumenta a tensão local e quando  $K_{IC}$  (em função das tensões desenvolvidas, defeito e geometria) local é atingido (o hidrogênio diminui a energia de coesão) ocorre a formação de uma trinca. Mesmo a trinca sendo formada por deformações severas e localizadas na ponta da trinca as superfícies produzidas são planas, frágeis (BEACHEM, 1972).

### 2.2.5 Danos Causados Pelo Hidrogênio

Os mecanismos de fragilização citados anteriormente podem resultar em diferentes formas de danos causados ao material que serão discutidos a seguir.

O trincamento induzido pelo hidrogênio, “HYDROGEN INDUCED CRACKING – HIC”, ocorre quando a recombinação do átomo de hidrogênio e a formação do gás  $H_2$  produz um tensionamento interno que seria capaz de promover a deformação e o trincamento do aço. Devido à microestrutura típica dos aços laminados, o hidrogênio absorvido pode ser retido em interfaces existentes entre a matriz metálica e as inclusões alongadas de sulfeto de manganês, ou nas interfaces que se formam entre a cementita e a ferrita, ambas orientadas paralelamente à superfície da chapa ou à direção de laminação (STROE, 2006; ALVISI, 2010).

Na medida em que as inclusões se distribuem ao longo da espessura da chapa, o campo de tensões produzido pela pressurização de uma dada HIC pode interagir com o de outra vizinha levando a fratura do material remanescente entre as HICs que se encontra fragilizado pelo hidrogênio. A repetição desse processo leva ao trincamento em degrau, “Stepwise Cracking – SWC” (STROE, 2006; ALVISI, 2010).

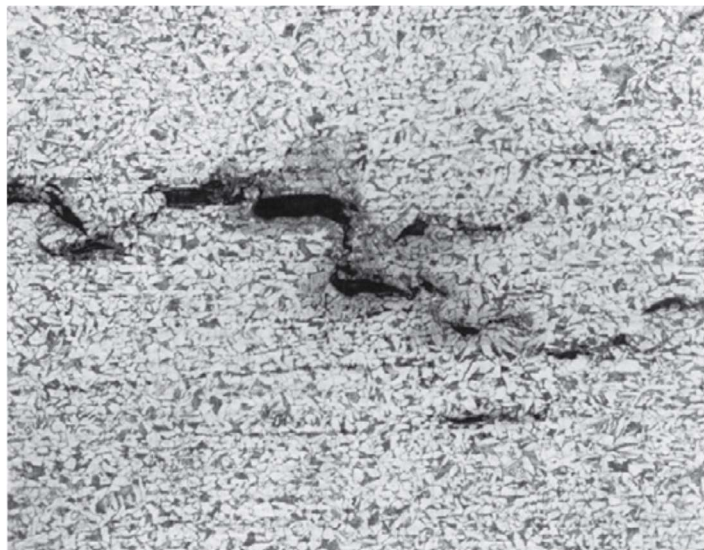


Figura 12 - Trincamento HIC e SWC (ALVISI, 2010).

Por sua vez, SWCs e HICs podem dar origem a empolamentos (“Hydrogen Blistering – HB”) com dimensões significativas, que pode ser facilmente visualizado por acarretar a deformação convexa localizada na superfície da chapa. Empolamentos ocorrem mais facilmente em chapas finas, ou próximos à superfície livre de chapas grossas (STROE, 2006; ALVISI, 2010), principalmente pelo fato de o hidrogênio se recombinar próximo da superfície formando a molécula de hidrogênio na região sub superficial (Figura 13).

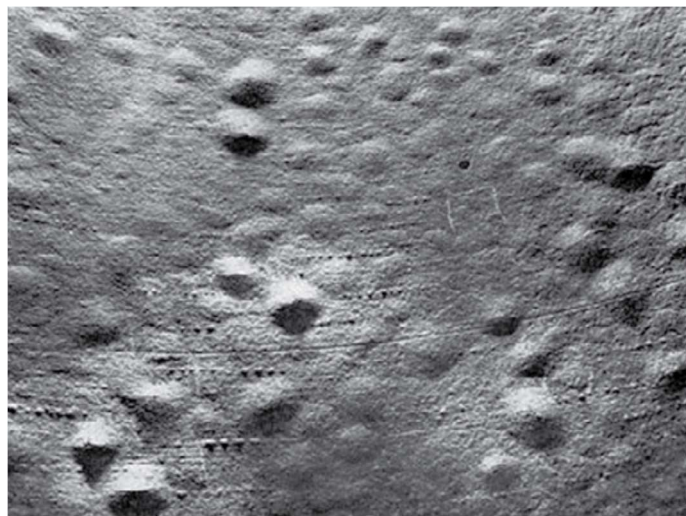


Figura 13 - Chapa de aço com múltiplos empolamentos (ALVISI, 2010).

Uma ocorrência de maior gravidade existirá se o HIC nuclear em regiões onde são aplicadas tensões externas. Neste caso, ao invés de gerar um SWC, a interligação entre HICs ocorrerá perpendicularmente à superfície da chapa, dando origem a um “trincamento induzido pelo hidrogênio e orientado por tensão”, SOHIC (STROE, 2006; ALVISI, 2010).

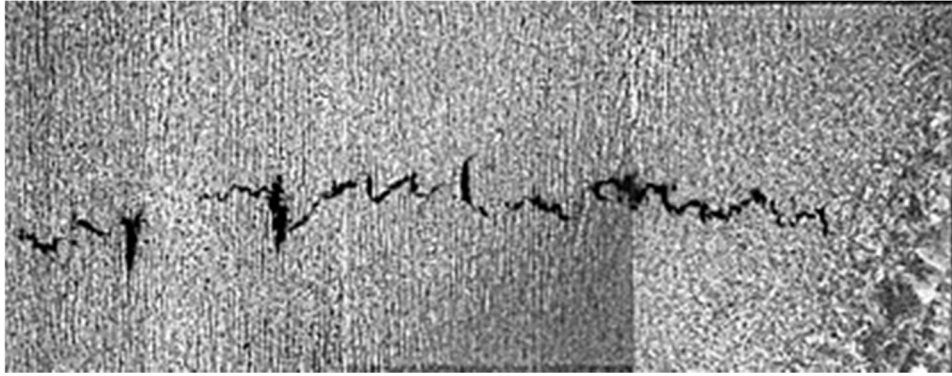


Figura 14 - SOHIC ([HTTP://WWW2.MTEC.OR.TH/TH/RESEARCH/FAMD/CORRO/HIC.HTM](http://www2.mtec.or.th/th/research/famd/corro/hic.htm), 10/04/2015)

A Figura 15 apresenta um esquema do trincamento induzido pelo hidrogênio ocorrido a partir do acúmulo do hidrogênio em interfaces tais como são as inclusões alongadas de sulfeto de manganês, juntamente com as formas de trincamento que resultam da interação entre HICs: o trincamento em degrau, o empolamento e o trincamento induzido pelo hidrogênio e orientado por tensão SOHIC.

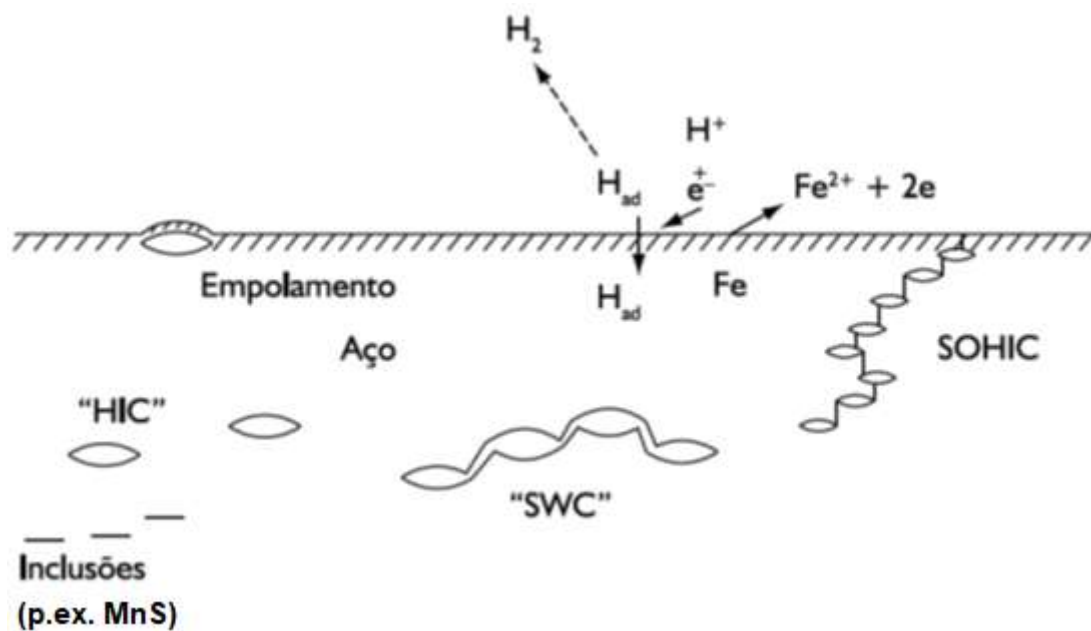


Figura 15 - Representação esquemática do trincamento induzido pelo hidrogênio (ALVISI, 2010).

Também é importante mencionar a interação do hidrogênio nos aços de alta resistência, trabalhados a frio e zonas termicamente afetadas (ZTA) de juntas soldadas

contendo microestrutura frágeis. Dessa interação pode resultar a nucleação e a propagação de fissuras por corrosão sob tensão por sulfetos (SSC).



Figura 16 - Trincamento SSC em aço A-516 resistente ao HIC (ver item 4). A trinca nucleada na ZTA propaga no metal base (ALVISI, 2010).

Os aços resistentes ao HIC devem ser produzidos com práticas específicas. Métodos de fabricação que incorporem a normalização de modo a resultar em uma microestrutura refinada, homogeneizada e pouco bandeada, afim de modificar a morfologia das inclusões, também é importante reduzir os teores de enxofre, elemento gerador de inclusões do tipo MnS, e do fósforo, que favorece a formação de microestruturas segregadas. Essas alterações microestruturais devem aumentar a resistência do material ao HIC, ao SWC e ao HB, porém, com menor eficiência ao SOHIC, uma vez que esse depende também dos níveis da tensão aplicada ou residual (ALVISI, 2010).

No que diz respeito às ações mitigadoras do SSC, além de impor limites ao carbono equivalente do aço, recomenda-se que a dureza em juntas soldadas, ZTAs e das regiões deformadas a frio se mantenham limitadas (NORMA-N-1706C, 2007). É ainda possível aplicar procedimentos de soldagem que sejam capazes de assegurar os níveis de dureza recomendados e tratamentos térmicos pós soldagem afim de evitar microestruturas muito frágeis.

## 2.3 Mecânica da Fratura

### 2.3.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica

Irwin demonstrou que o campo de tensões na ponta de uma trinca pode ser representado pelo fator de intensidade de tensões  $K$ , dado por:

$$K_i = Y \cdot \sigma (\pi \cdot a)^{0,5} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:  $K_i$  é fator de intensidade de tensões para um dado modo de carregamento (Figura 17),  $a$  é metade do comprimento da trinca,  $Y$  é o fator geométrico e  $\sigma$  a tensão aplicada.

Numa estrutura em regime elástico a distribuição de tensões em torno de qualquer trinca em um dado modo de carregamento é completamente descrita por  $K$  que é governado pela geometria, nível e modo de carregamento aplicado (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

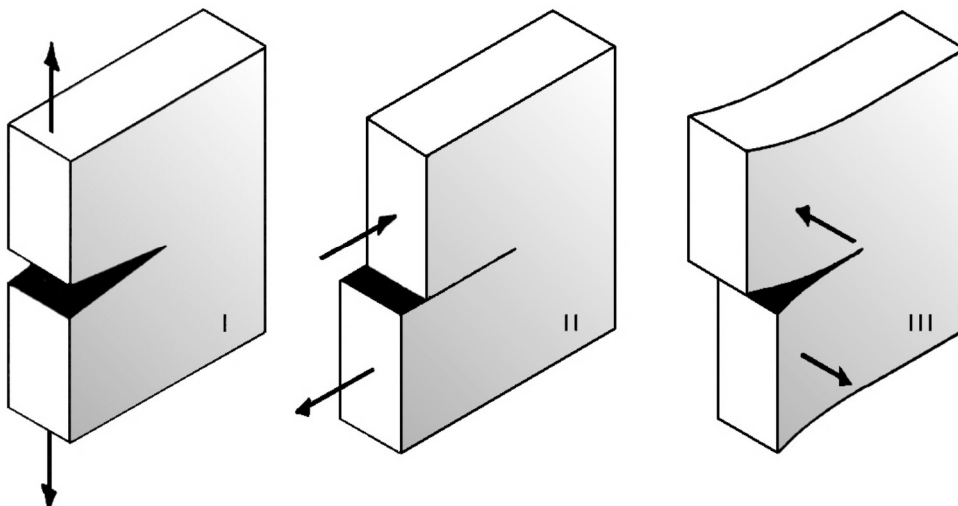


Figura 17 – Modos de carregamento básicos de uma trinca, I Tração, II cisalhamento puro e III cisalhamento fora do plano (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

O valor de  $K_i$  aumenta em função de  $a$  e/ou  $\sigma$  até chegar a um valor crítico onde ocorre a fratura do material, esse valor é conhecido como  $K_{Ic}$ . Esse valor crítico é

chamado de tenacidade à fratura do material e é uma propriedade intrínseca do material para uma dada temperatura, taxa de carregamento e meio. Por ser uma propriedade intrínseca do material esse valor pode ser utilizado para análise de qualquer geometria de trinca e corpo de prova.

Observando a Figura 18 vemos a linha pontilhada que representa curva de tensões na ponta da trinca, podemos ver que quando  $r$  tende a zero as tensões tendem ao infinito, entretanto em materiais reais (especialmente os metais) essas tensões são limitadas pelo escoamento local dos materiais que ocorre em uma região limitada à frente da ponta da trinca conhecida como zona plástica.

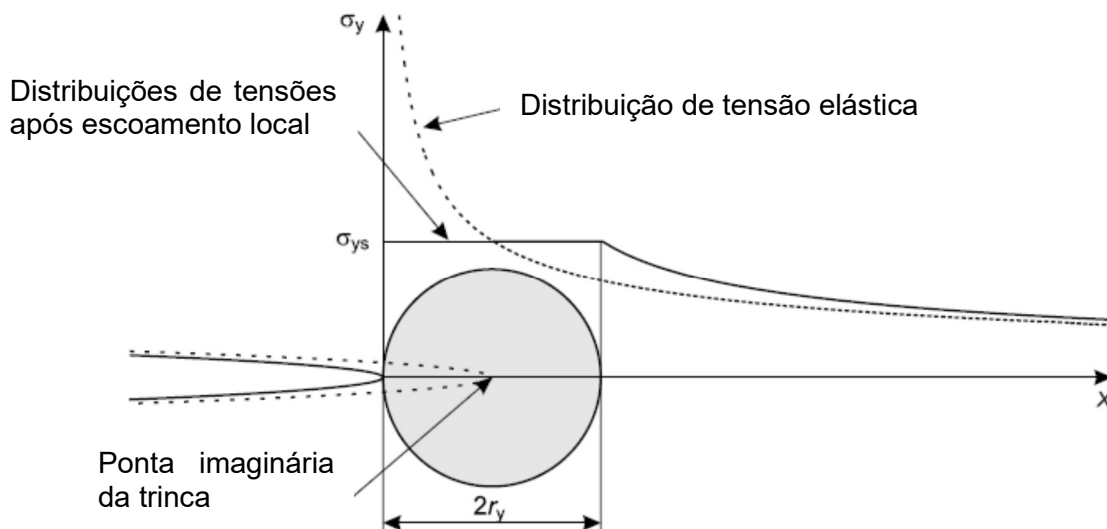


Figura 18 – Zona plástica de Irwin (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

Uma estimativa para o tamanho da zona plástica foi feita por Irwin, nesse modelo o tamanho da zona plástica seria a distância da ponta da trinca (onde a tensão não ultrapassa o limite de escoamento  $\sigma_{Le}$ ) a  $2r_y$ , sendo  $r_y$  o raio da zona plástica e pode ser definido por:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} * \left(\frac{K_I}{\sigma_{Le}}\right)^2 \quad (\text{Estado plano de tensão}) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$r_y = \frac{1}{6\pi} * \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{Le}}\right)^2 \quad (\text{Estado plano de deformação}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Dessa forma podemos modificar a equação de K para que pequenas deformações na ponta da trinca sejam consideradas conforme a equação 7, isso é valido se o tamanho da zona plástica for pequeno se comparado com o campo governado pelo fator de intensidades de tensões  $K_I$ .

$$K_I = Y \cdot \sigma \cdot (\pi \cdot (a + r_y))^{0.5} \quad (\text{Eq. 7})$$

O tamanho da zona plástica depende do modo de carregamento e da geometria do corpo de prova. Pelas equações acima podemos observar que o tamanho da zona plástica de uma peça em estado plano de tensão é maior que no estado plano de deformação (triaxial de tensão). Isso pode ser facilmente visualizado pelo Círculo de Mohr, onde, sabendo que apenas a tensão cisalhante ( $\tau$ ) provoca deformação e comparando o tamanho da tensão cisalhante máxima ( $\tau_{\text{máx}}$ ) vemos que a deformação na ponta da trinca em corpos de prova em deformação plana é maior.

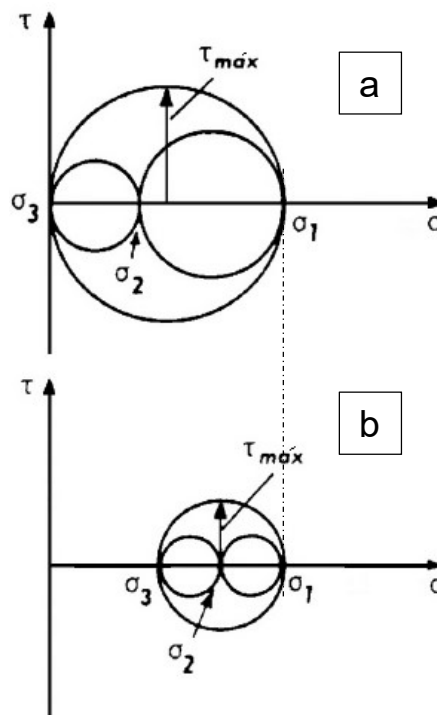


Figura 19 - Círculo de Mohr para deformação plana (a) e tensão plana (b) na ponta de uma trinca.



Em um corpo de prova espesso podemos verificar a mudança do estado de tensões variando de tensão plana nas superfícies livres do material até deformação plana no seu interior (Figura 20), se o corpo de prova for suficientemente espesso o estado de deformação plana será predominante.

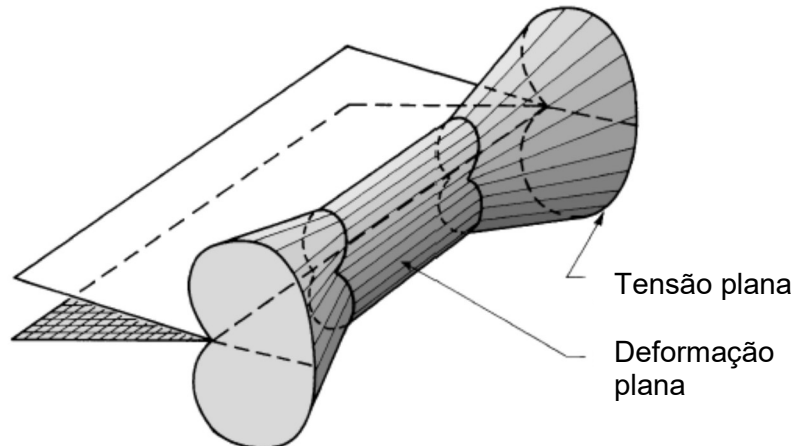


Figura 20 – Variação do tamanho da zona plástica ao longo da espessura de um corpo de prova (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

A variação no tamanho da zona plástica resulta em variações no valor de  $K_c$ . Observando a Figura 21 vemos que no estado plano de deformação temos valores de  $K_c$  maiores que diminuem ao longo da região mista até um valor constante ( $K_{IC}$ , valor intrínseco do material). Foi verificado experimentalmente que a condição de pequena zona plástica está assegurada quando a espessura mínima obedece a relação (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004):

$$B_0 \geq 2,5 (K_{IC} / \sigma_{Le})^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:  $B_0$  é a espessura mínima do corpo de prova,  $K_{IC}$  é a tenacidade a fratura do material e  $\sigma_{Le}$  é o limite de escoamento.

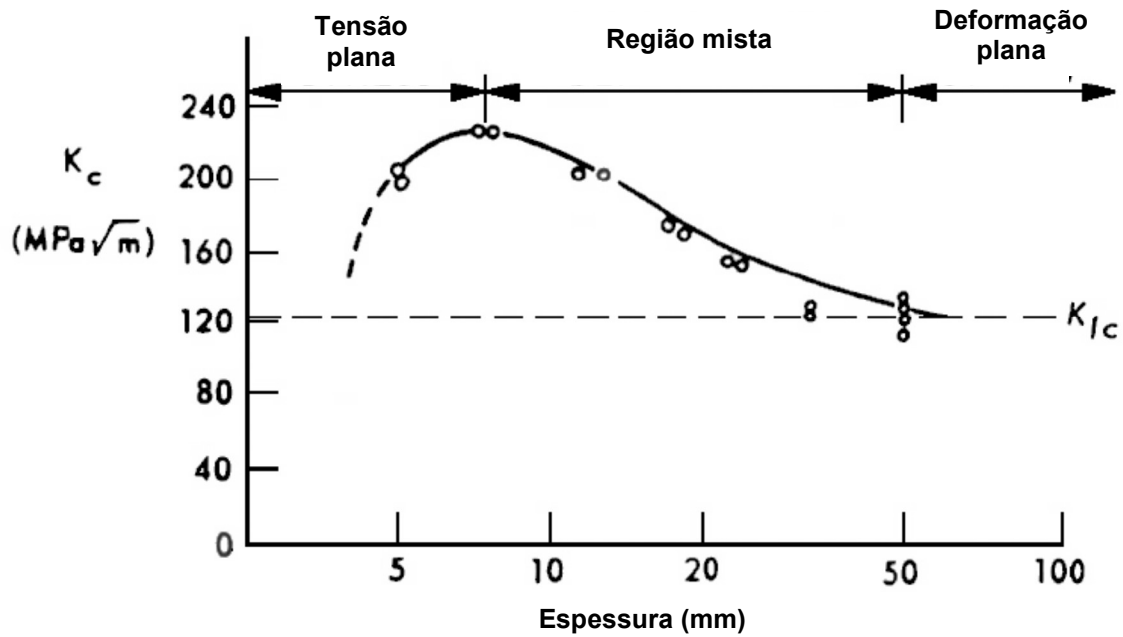


Figura 21 – Variação de  $K_c$  com a espessura do material (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

### 2.3.2 Mecânica da Fratura Assistida Pelo Ambiente.

O fenômeno da fratura assistida pelo ambiente é um fenômeno dependente do tempo e consiste da ação conjunta de dois fatores que isoladamente não levariam o material a falhar: o meio agressivo e a tensão aplicada (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

Diferentes métodos podem avaliar a resistência à fratura assistida pelo meio. Os diferentes ensaios visam definir limites operacionais seguros para utilização dos materiais ou a comparação entre a susceptibilidade de diferentes materiais candidatos ao uso em meios contendo, por exemplo,  $H_2S$ . Cada método apresenta suas vantagens e desvantagens, sendo necessário uma análise prévia a sua escolha (SILVA, 1994).

Em ensaios com corpos de prova sem pré-trinca o tempo para a falha ocorrer é dividido em duas etapas, a etapa de iniciação da trinca e a etapa de crescimento. Não sendo possível separar as duas etapas, diferentes materiais podem apresentar tempos idênticos para a fratura, mas com comportamentos completamente diferentes em termos de iniciação e crescimento.

Alguns materiais podem apresentar logos tempos de iniciação e rápida propagação enquanto outros materiais podem ser resistentes à iniciação e não a propagação. Isso pode levar a conclusões equivocadas, pois um material resistente à iniciação e não a propagação quando ensaiado com corpo de prova liso pode apresentar baixa susceptibilidade a fratura assistida pelo meio, mas quando ensaiado em um corpo de prova com entalhe apresenta alta susceptibilidade.

Um caso clássico é a liga de titânio Ti-8Al-1Mo-1V. Como na prática a existência de defeitos é praticamente inevitável o uso de corpos de prova lisos para prever o comportamento de materiais em campo é questionável (STROHAECKER, 1989).

A Figura 22 apresenta um exemplo de corpo de prova liso, muito semelhante ao utilizado em ensaios de tração, imerso na solução de teste.

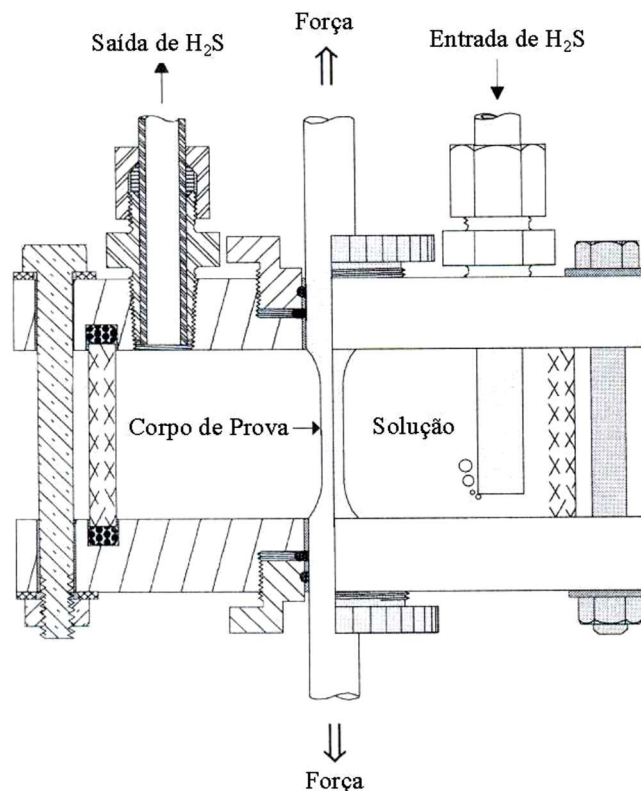


Figura 22 – Corpo de prova liso em célula de ensaio (NACE-TM0177, 2005).

Apesar de não ser recomendado o uso de corpos de prova lisos para prever o comportamento de um material em campo, podemos citar a favor dos corpos de prova

lisos a técnica de baixa taxa de carregamento (STROHAECKER, 1989) capaz de fornecer dados sobre a passivação e a repassivação do material no meio e também sobre suas propriedades mecânicas. A Figura 23 apresenta uma curva tensão-deformação em dois meios diferentes comparando suas propriedades mecânicas, um resultado típico desse tipo de ensaio.

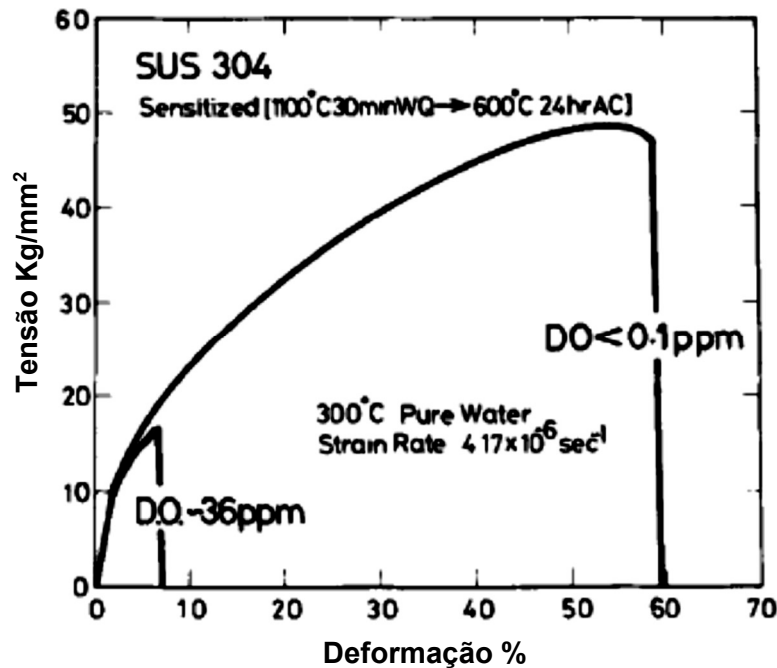


Figura 23 – curva tensão x deformação de um aço SUS 304 em dois meios com diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1979).

Como materiais atuando em campo estão sujeitos inevitavelmente a formação de defeitos, seja por fadiga, processos de corrosão como Pites, ou oriundos de processos de fabricação, como usinagem e soldagem, os corpos de prova lisos não simulam de forma confiável as situações encontradas em campo, criando a necessidade de se desenvolver técnicas capazes de avaliar de forma mais realista os materiais operando em campo.

A utilização de corpos de prova pré-trincados na análise da susceptibilidade a fratura em meio agressivo possibilita a reprodução mais confiável das situações encontradas em campo, levando-se em consideração a geometria e orientação dos

defeitos encontrados, tornando possível a utilização dos conceitos da mecânica da fratura linear elástica (MFLE) no estudo da fratura assistida pelo meio. Adaptando os conceitos clássicos da MFLE foi possível determinar um fator crítico de intensidade de tensões em meio agressivo (SILVA, 1994).

Em 1966 Brown testou um corpo de prova pré-trincado do tipo viga em balanço (Figura 24 a), usando carga constante, envolvido em uma célula contendo o meio agressivo. Nesta a tensão aplicada pelo braço de carregamento ligado a um peso morto (Figura 24 b) provocava a propagação subcrítica da trinca.

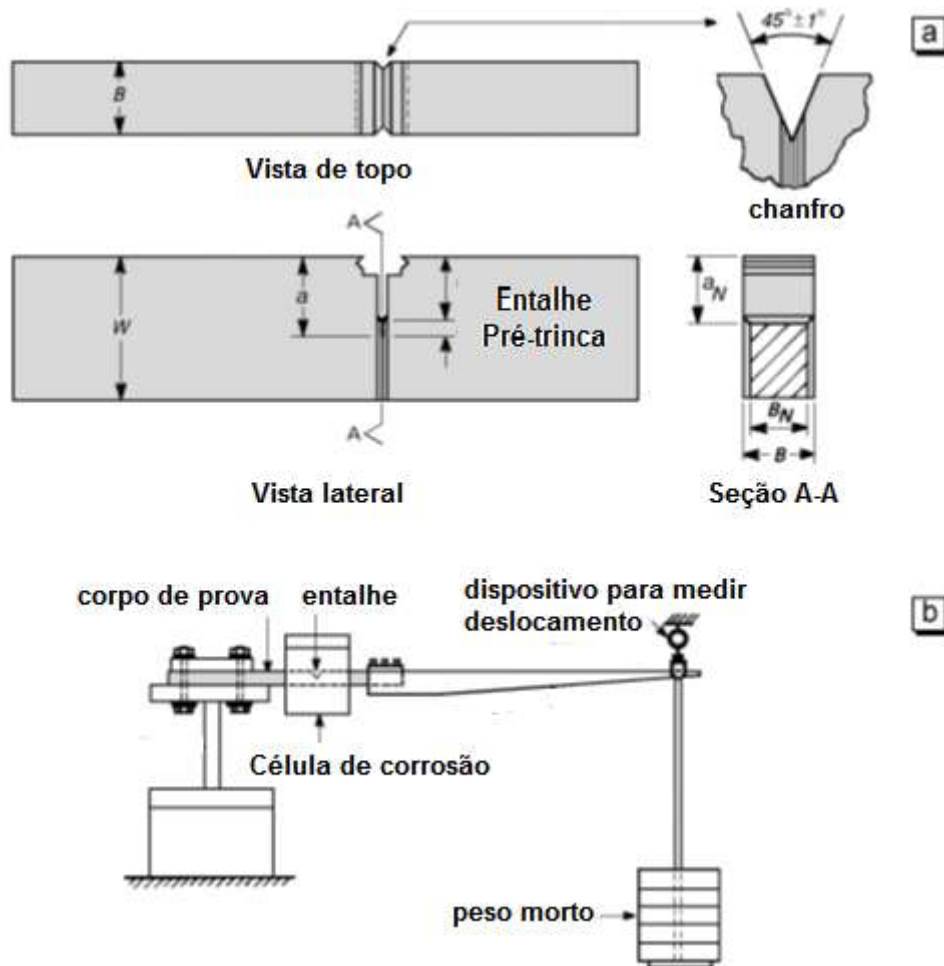


Figura 24 – a: Corpo de prova tipo viga em balanço utilizado por Brown; Esquema do ensaio (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

Vários corpos de prova com diferentes valores iniciais de  $K_I$  foram ensaiados. Os valores de  $K_I$  e o tempo para fratura (caso essa viesse a ocorrer) foram plotados

conforma Figura 25. Nesta  $K_{I_{max}}$  representa o maior valor de  $K_I$  inicial (próximo a  $K_{IC}$ ) e  $K_{I_{th}}$  é o liminar de  $K_I$  (“threshold”) a partir do qual não ocorre propagação subcrítica da trinca (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

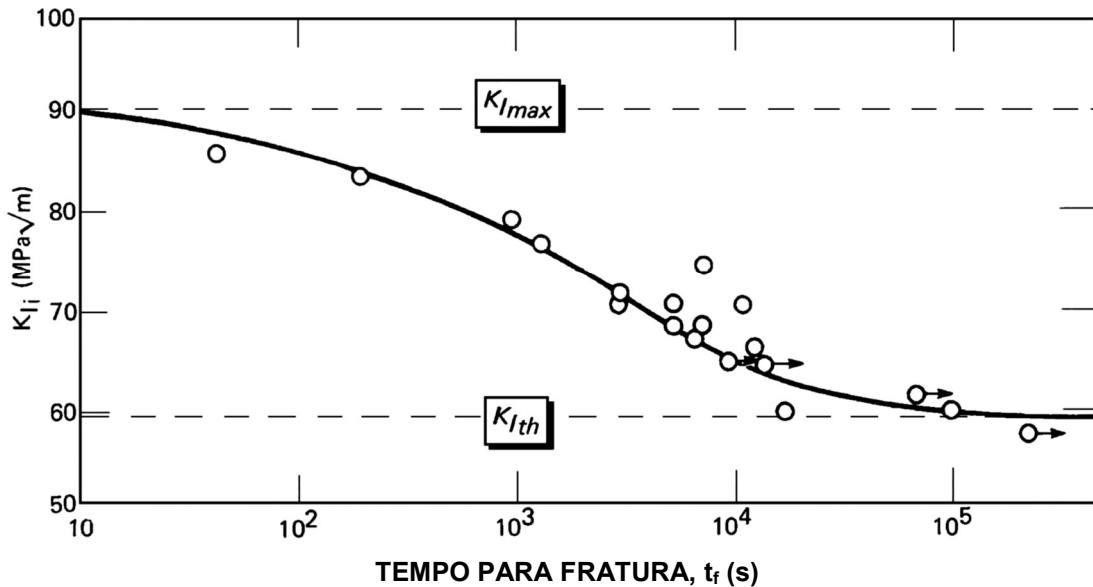


Figura 25 – Gráfico de  $K_I$  x tempo para fratura, liga Ti-6Al-4V (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

Podemos observa na Figura 25 que o corpo de prova rompe com um valor de  $K_I$  bem inferior ao de  $K_{IC}$ . Entretanto, o valor de  $K_{IC}$  pode permanecer inalterado, isso é possível porque com a propagação da trinca o tamanho da seção remanescente do material vai diminuindo e com isso o valor de  $K$  efetivo ( $K_{ef}$ ) aumenta até chegar ao valor crítico ( $K_{IC}$ ) conforme Figura 26. Observando a mesma figura vemos que quanto maior o  $K$  inicial menor o tempo para fratura, vemos também que existe um valor de  $K$  a partir do qual não ocorre fratura, este é o valor de  $K_{IEAC}$  (STROHAECKER, 1989).

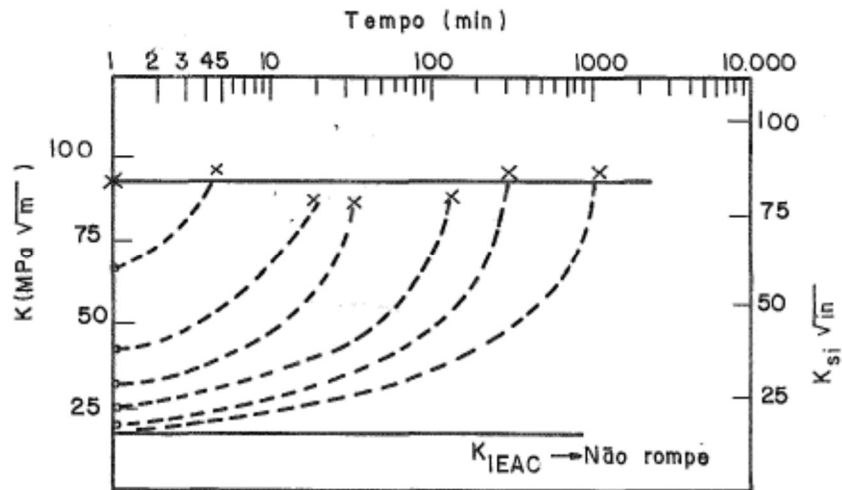


Figura 26 – Alteração do valor de K com a propagação da trinca (STROHAECKER, 1989).

O valor de  $K_{IEAC}$  também pode ser obtido utilizando ensaios com deformação constante, esses ensaios podem ser realizados utilizando corpos de prova do tipo “double cantilever beam” modificado que utiliza um parafuso para aplicar a deformação inicial desejada (e com isso a tensão), também pode ser utilizada uma cunha com tamanho previamente calculado conforme a norma NACE TM 0177. Nesse tipo de ensaio o valor de  $K_I$  diminui com a propagação da trinca, isso ocorre porque com o aumento da trinca a rigidez diminui e com isso a tensão inicial diminui até chegar a um valor a partir do qual não há mais tensão suficiente para a trinca crescer. Nesse ponto temos o valor de  $K_{IEAC}$ . A Figura 28 apresenta uma comparação entre os ensaios com K crescente e decrescente (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

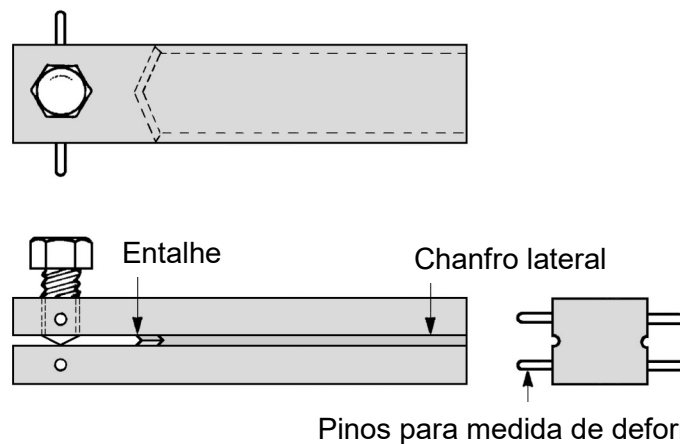


Figura 27 - viga dupla em balanço modificada (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).

A vantagem dos ensaios com  $K$  decrescente é que não se tem um dispositivo de ensaio incorporado ao corpo de prova (STROHAECKER, 1989), isso permite que uma grande quantidade de corpos de prova seja ensaiada sendo necessário apenas uma célula contendo o meio agressivo (como na norma NACE TM 0177). Existe ainda a possibilidade de se obter um valor de  $K_{IEAC}$  a partir de um único corpo de prova. A desvantagem do ensaio com  $K$  crescente é necessitar de um dispositivo para aplicação da carga durante todo o ensaio, apesar desta desvantagem o ensaio com carregamento constante tem a vantagem de representar uma situação mais realista, isso porque a grande maioria dos equipamentos em campo operam sobre tensão constante e não deformação constante.

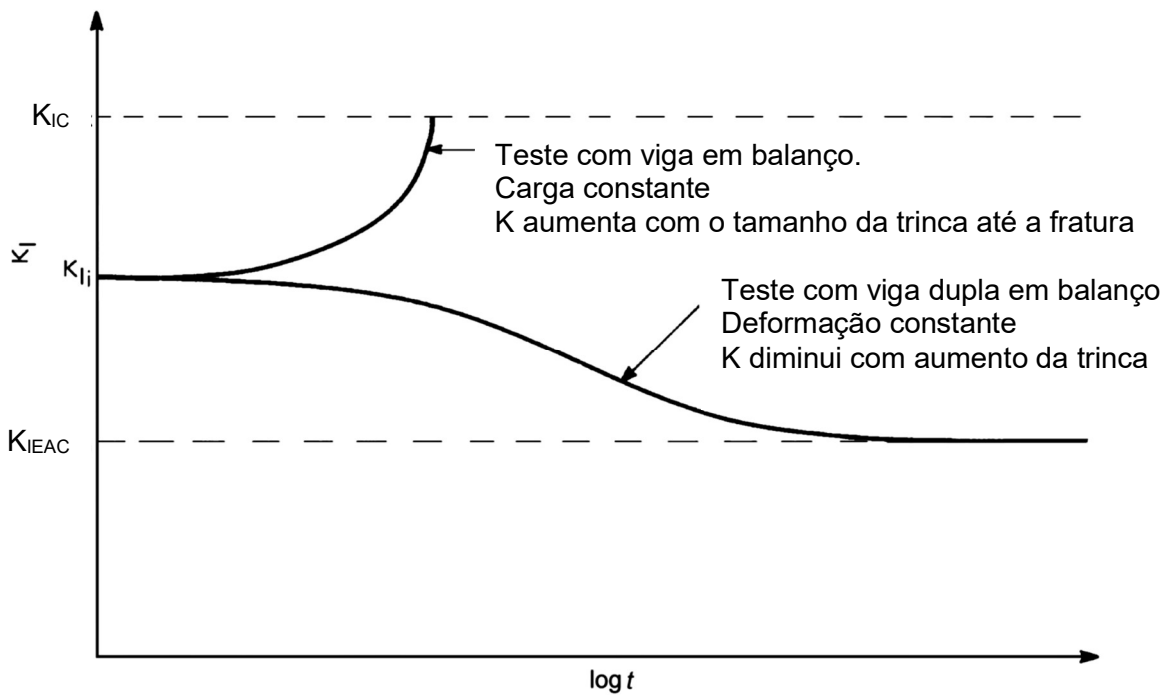


Figura 28 - comparação entre os ensaios com  $k$  crescente e decrescente (JANSSEN, ZUIDEMA e WANHILL, 2004).



## **2.4 NACE TM 0177**

Algumas das técnicas mais utilizadas para a avaliação da susceptibilidade à fratura em meios agressivos estão na norma NACE TM 0177. Esta norma evoluiu de forma intimamente ligada ao desenvolvimento de aços para indústria de petróleo. A primeira versão dessa norma de 1977 consistia de um único ensaio no qual era aplicada uma tensão uniaxial pré-determinada em um corpo de prova sem pré-trinca de pequenas dimensões imerso em um meio contendo H<sub>2</sub>S, o resultado obtido consistia numa tensão crítica abaixo da qual não eram observadas trincas após 720 horas (SILVA, 1994).

Reconhecendo as limitações dos corpos de prova sem pré-trinca e a necessidade de se aplicar os conceitos clássicos de mecânica da fratura no estudo da fratura assistida pelo meio, foram acrescentados em 1990 três novos métodos, entre eles o método D que é o único dentre os quatro métodos que é capaz de fornecer um valor para fator de intensidade de tensões em meio corrosivo (SILVA, 1994), em outras palavras permite uma avaliação quantitativa da susceptibilidade ao trincamento por corrosão sob tensão de sulfetos.

O método D permite medir o quão frágil é o material ao invés de fazer uma análise qualitativa como os demais métodos. Entretanto a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura ainda consistem em analisar o método em si e não na aplicação do método no estudo de materiais. Isso indica que o método D da norma NACE TM 0177 ainda demanda muito desenvolvimento.

### **2.4.1 NACE TM0177 Método D**

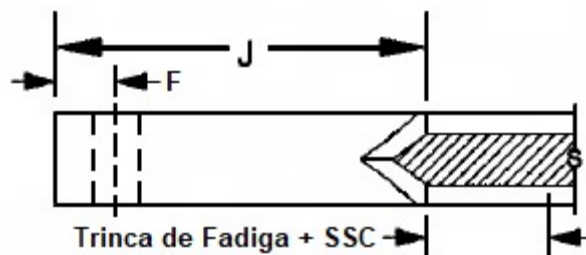
A norma NACE TM0177 método D foi inicialmente proposta por Heady em 1977 como um teste para especificar a performance de aços em meios corrosivos fornecendo um valor da resistência do material nesse meio ao invés de fornecer um simples

resultado passa ou não passa como é caso do método A (deformação constante). O método D também conhecido como teste DBC (“double cantilever beam”) vem sendo modificado desde sua criação, em geral essas modificações restringem os parâmetros do teste que poderiam resultar em variações dos resultados (SZKLARZ, 2008). Uma mistura de parâmetros físico-químicos pode influenciar no teste e serão discutidos mais à frente. A equação para o fator de intensidade de tensões do DCB obtida experimentalmente por Heady (NACE-TM0177, 2005) e a equação da compliance obtida por (SZKLARZ e PEREZ, 1995) são apresentadas a seguir.

$$K_{ISSC} = \frac{Pa(2\sqrt{3} + 2.38h/a)(B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{1.5}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

- $K_{ISSC}$  = fator de intensidade de tensões no meio
- P = carga N
- a = conforme Figura 29
- B = largura
- $B_n$  = largura no entalhe
- h = metade da altura



$$a = J - f + \text{Trinca de Fadiga} + \text{SSC}$$

Figura 29 - cálculo de a.

$$CEB = f(a/h) = - 9.5168 + 105.71 a/h - 20.447 (a/h)^2 + 12.054 (a/h)^3 \quad \text{Equação 10}$$

Onde C é a compliance, E é o limite de escoamento e a o tamanho da trinca.

O método consiste em aplicar um deslocamento entre os braços do corpo de prova e depois mantê-lo fixo introduzindo uma cunha entre os braços conforme a Figura 30, em seguida o corpo de prova é exposto ao meio corrosivo contendo  $H_2S$ , onde o processo corrosivo resulta na geração de hidrogênio que é absorvido pelo material. Com isso o material se fragiliza fazendo com a trinca de corrosão sobre tensão se propague. A medida que a trinca propaga a tensão diminui fazendo com que a trinca pare de propagar.

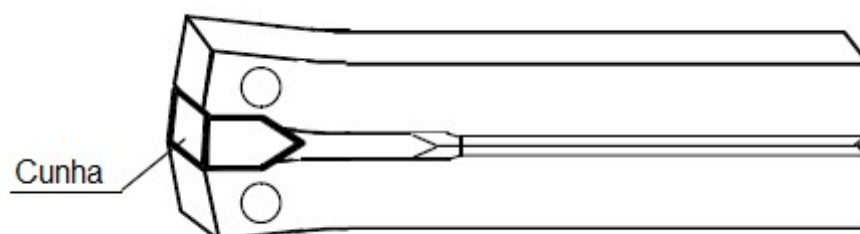


Figura 30 – Esquema do corpo de prova com a cunha inserida entre os braços (KONDO, AMAYA, *et al.*, 2014).

Este método avalia a resistência a propagação de trincas de materiais susceptíveis a CST na presença de  $H_2S$ . O resultado é expresso em termos da intensidade de tensão crítica,  $K_{ISSC}$ . O teste independe da inicialização da trinca, pois a mesma já existe no corpo de prova (pré-trinca). Uma característica interessante para este teste é o tempo de execução bastante curto, quando comparado a outros métodos, apenas 14 dias contra 30 no método A.

Diversos fatores como temperatura, deslocamento dos braços, microestrutura, propriedades mecânicas e etc. podem influenciar nos valores de  $K_{ISSC}$  obtidos por esse método.

O deslocamento dos braços tem grande influência sobre o valor de  $K_{ISSC}$  pois está diretamente relacionado a carga aplicada, alguns aços de alta resistência como T95, C100 e C110 apresentam uma variação entre 1,5 a 2,5  $MPa \cdot mm^{1/2} / 0,1mm$  (SUTTER, LEYER, *et al.*, 2006).

A norma NACE apresenta duas tabelas contendo poucos materiais e uma equação válida apenas para materiais com limite de escoamento de inferior a 80 Ksi para ajudar na escolha do deslocamento dos braços. Nesse ponto a norma se mostra pouco informativa, podendo resultar, em muitas ocasiões, na necessidade de se realizar testes preliminares para definir melhor os parâmetros iniciais do ensaio.

Na prática a utilização do deslocamento para determinar o  $K_{I\text{aplicado}}$  antes do ensaio é muito difícil devido a aspectos práticos do ensaio e devido à presença pré-trinca (MODERER, HOLZER, *et al.*, 2013). Um aspecto prático do ensaio que resulta em um erro significativo no valor do deslocamento é o tamanho dos furos utilizados para fixar os corpos de prova à máquina (Figura 43) que possuem apenas 4,85 mm. Durante a aplicação do carregamento fica nítido a deformação dos pinos utilizados para prender os corpos de prova à máquina.

Segundo (SZKLARZ, 2008) o valor medido da carga do “lift-off” usado para calcular o  $K_{I\text{SSC}}$  não é o valor real da carga aplicada pela cunha, e sim um valor aproximadamente de 1 a 5 % maior porque este inclui o valor da carga necessária para remover a compressão da cunha (Figura 31). Vemos ainda que esse efeito é maior para tamanhos de trinca pequenos devido a menor “compliance”. Além disso é importante citar que a curva do “lift-off” não pode ser usada para determinar o deslocamento aplicado pela cunha pois essa curva inclui os efeitos da rigidez da máquina de teste utilizada, para isso é necessário medir diretamente o movimento dos braços do corpo de prova.

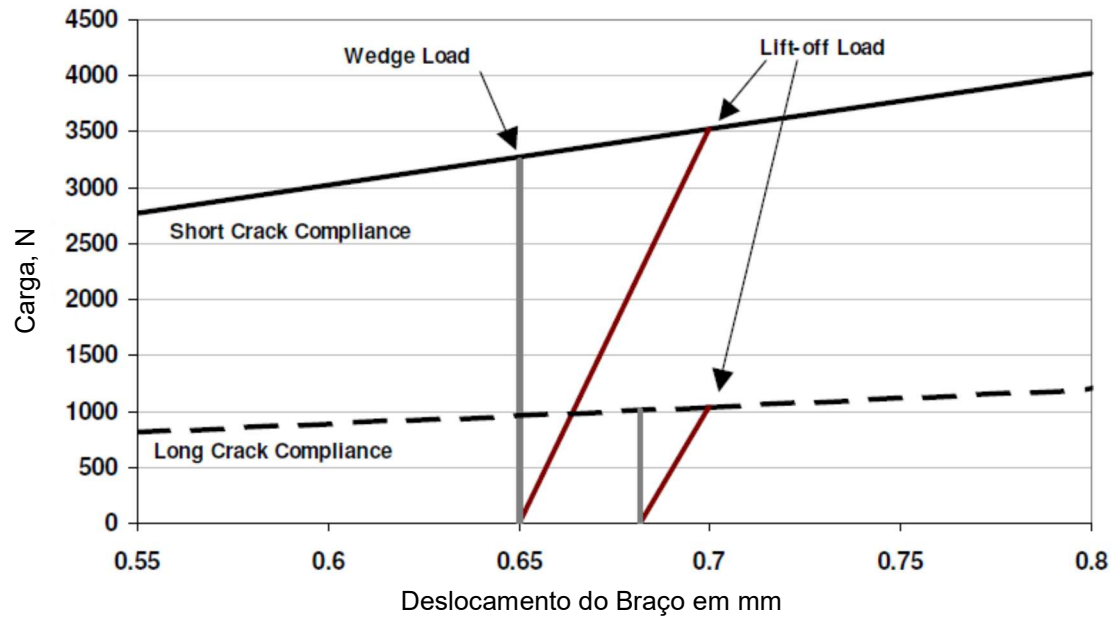


Figura 31 – Esquema da carga verdadeira da cunha x carga do “lift-off” (SZKLARZ, 2008).

Um defeito comumente relatado durante o ensaio DCB são as “Edge cracks” ou trincas de aresta. Esse defeito ocorre quando a trinca sai do plano do entalhe e depois retorna, as trincas de aresta ocorrem nas extremidades do corpo de prova e tem um formato triangular e por isso em alguns trabalhos foram chamadas de “shark’s teeth” ou dente de tubarão. Tais trincas resultam em valores errados de  $K_{I,SSC}$ , levando sempre a valores maiores  $K_{I,SSC}$ .

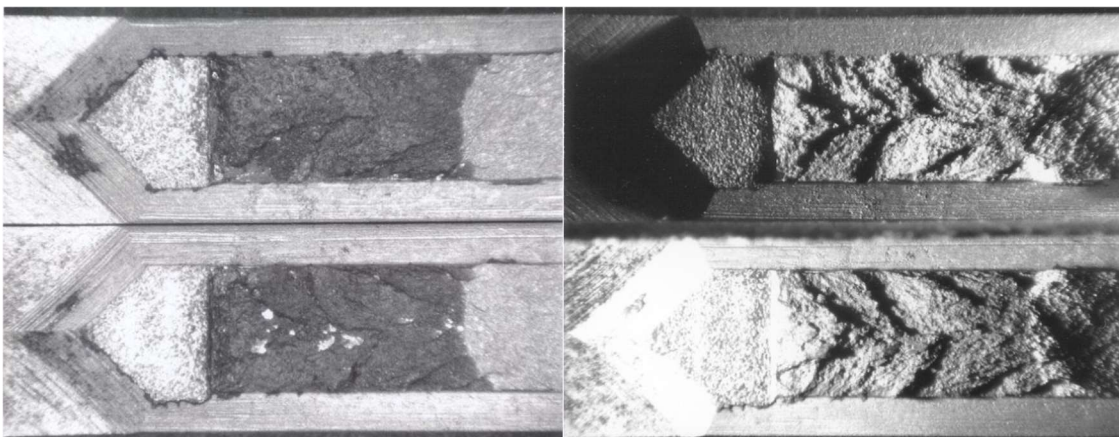


Figura 32 – corpos de prova com trincas de aresta, esquerda com iluminação normal; direita iluminação de baixo ângulo de ambos os lados (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003).

A Figura 32 mostra dois corpos de prova contendo trincas de aresta com diferentes iluminações, a esquerda temos a iluminação normal onde podem ser visualizadas linhas na superfície do material que não indicam claramente a presença de trincas de arestas e a direita utilizando iluminação de baixo ângulo podemos visualizar mais facilmente.

Esses desvios podem levar a resultados ainda mais incomuns, Segundo (SZKLARZ e PEREZ, 1995) a tensão necessária para fraturar o corpo de prova na direção do comprimento do chanfro é ligeiramente menor que a necessária para fraturá-lo perpendicularmente, ou seja no sentido de quebrar o braço do corpo de prova, tal diferença se torna ainda menor em materiais de maior resistência, então uma vez que a trinca é desviada para fora do plano central do chanfro ela pode continuar caminhando para fora no sentido de romper o braço do corpo de prova (Figura 33).

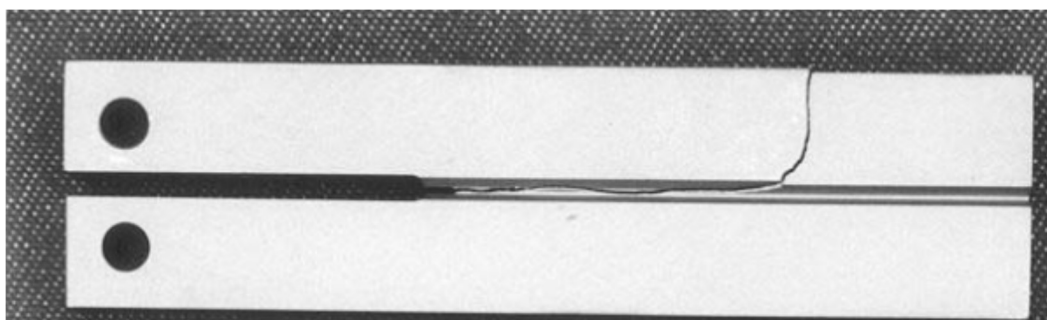


Figura 33 – corpo de prova com braço rompido, adaptado de (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003).

(SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003) Sugeriram que fatores metalúrgicos, tais como segregações resultantes de fabricação e inclusões alongadas, seriam responsáveis por levar a trinca para fora do plano central do chanfro e depois de volta ao mesmo, criando as trincas de aresta.

A Figura 34 mostra uma relação das trincas de aresta com a dureza e a quantidade de redução a quente durante a fabricação. Podemos observar que a ocorrência de trincas de arestas diminui com o aumento da redução a quente e a diminuição da dureza. O autor sugere que quanto maior for o grau de segregação maior

será a tendência de ocorrer desvios na propagação da trinca e com isso maior será a ocorrência de trincas de aresta.

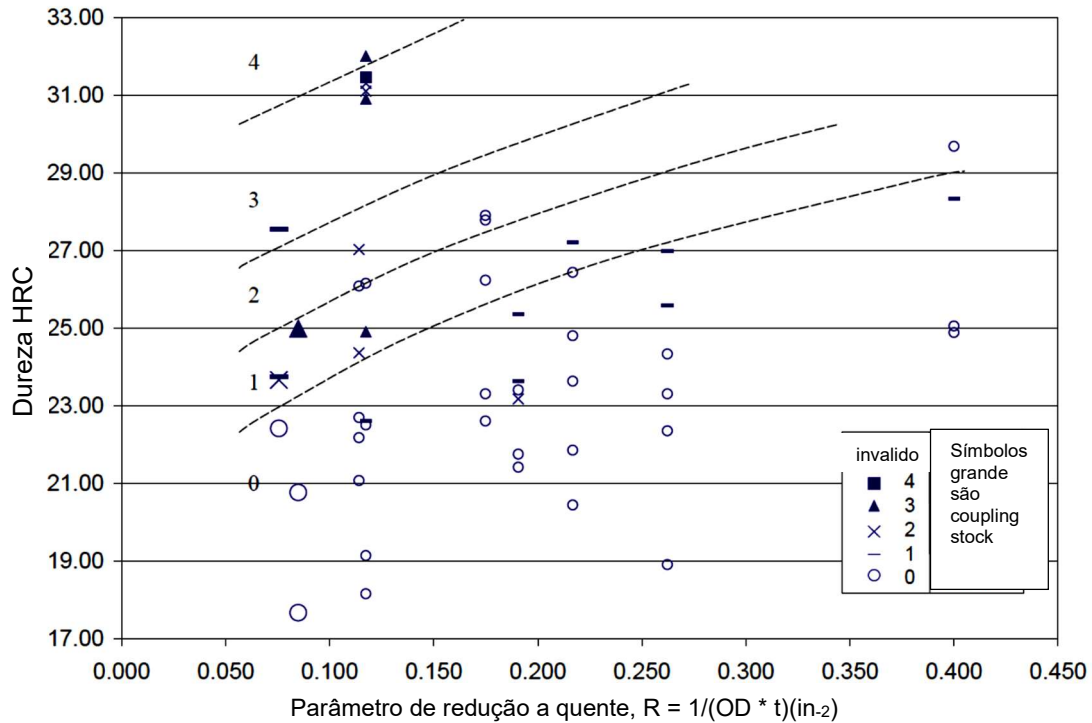


Figura 34 – Relação entre dureza/conformação e ocorrência de corpo de prova invalido, adaptado de (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003).

Outros trabalhos já adotam uma linha de pensamento diferente. (MODERER, HOLZER, *et al.*, 2013) cita que as trincas de aresta aparecem com mais frequência em materiais com maior limite de escoamento e maior dureza, ou seja relacionado as trincas de aresta com as propriedades mecânicas do material.

O trabalho de (SPONSELLER, PADFIELD e URBAND, 2003) mostra ainda que aumentando a profundidade do entalhe e diminuindo o seu raio a ocorrência de trincas de aresta diminui, isso ocorre pois ao aumentar a profundidade do entalhe aumentamos a concentração da tensão no plano do entalhe. Ou seja, aumenta a diferença entre a força necessária para propagar a trinca no plano do entalhe e força necessária para romper o braço do corpo de prova citada anteriormente.

Isso reforça a ideia de que as trincas de aresta estão relacionadas a aspectos mecânicos tais como limite de escoamento, dureza e geometria do corpo de prova o que contradiz a afirmação do autor sobre as segregações.

Infelizmente como a norma não permite alterações na geometria do corpo de prova a alteração da profundidade do entalhe não é uma alternativa viável para solucionar o problema.

As propriedades mecânicas do material também são muito importantes, (MODERER, HOLZER, *et al.*, 2013) relataram que o aumento da dureza do material diminui o  $K_{ISSC}$  em aproximadamente  $-1,28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{HRC}$  (Figura 35). Segundo os autores a dureza está diretamente ligada ao limite de resistência do material e como quase todos os aços para indústria petroquímica são especificados com base no limite de escoamento e de resistência é importante levar em consideração a razão entre limite de escoamento e o limite de resistência no desenvolvimento de aços para operar sobre o risco de ocorrer corrosão sobre tensão.

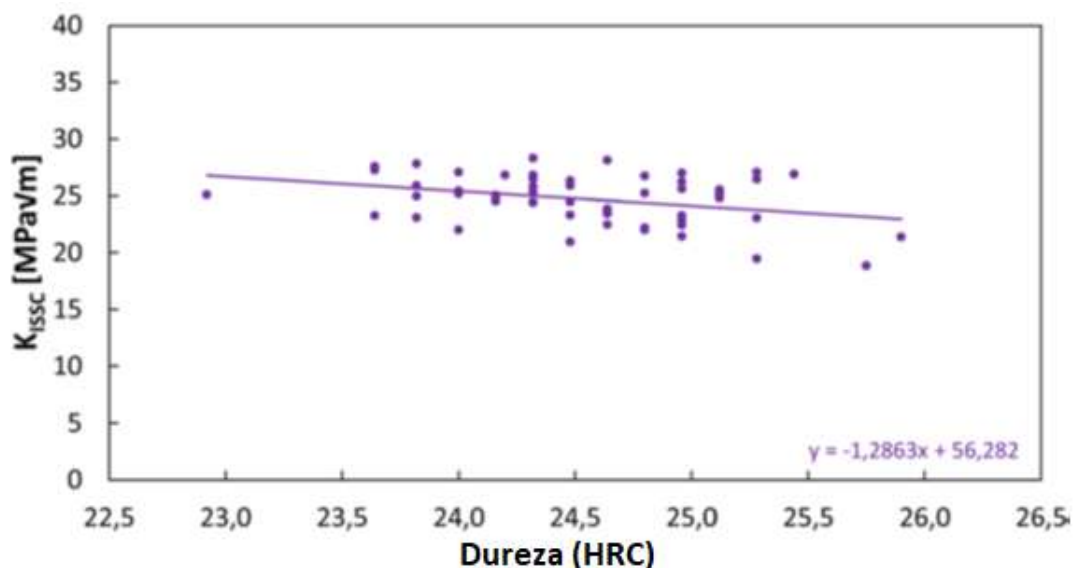


Figura 35 - Efeito da dureza no  $K_{ISSC}$  (MODERER, HOLZER, *et al.*, 2013).

O meio utilizado também é uma variável muito importante, parâmetros como pH, temperatura, concentração das espécies químicas e etc. afetam fortemente os resultados.



A norma recomenda duas soluções diferentes para ensaios em aços ARBL no método D, solução A que consiste em uma solução acidificada saturada de H<sub>2</sub>S, o pH desta solução antes do contato com o corpo de prova deve estar na faixa de 2,6 a 2,8 sendo que durante o teste o pH pode crescer, mas nunca deve exceder o valor de 4,0. A solução B consiste em uma solução acidificada com uma solução compensadora e saturada com H<sub>2</sub>S, o pH dessa solução antes do contato com o corpo de prova deve estar na faixa de 3,4 a 3,6 sendo que durante o teste o pH pode crescer, mas nunca deve exceder o valor de 4,0 (NACE-TM0177, 2005).

(KOBAYASHI, OMURA, *et al.*, 2006) Recomendam a utilização da solução B, pois esta apresenta uma menor dispersão dos resultados (Figura 36 e Figura 37), tal recomendação também foi defendida por (SZKLARZ, 2008).

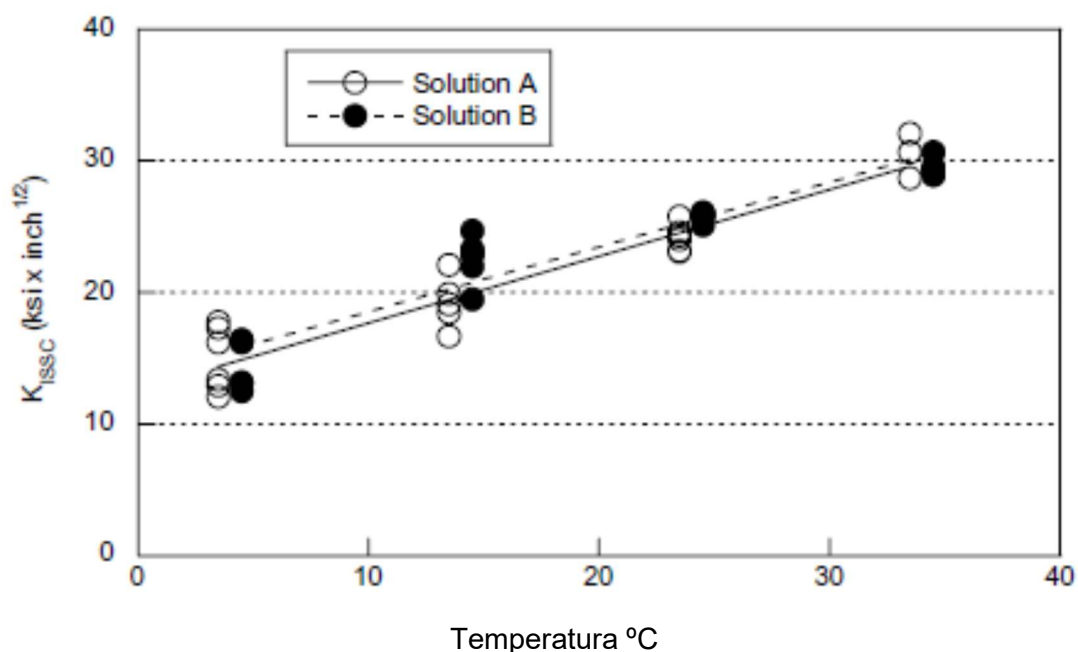


Figura 36 - Efeito da temperatura no K<sub>ISSC</sub> (KOBAYASHI, OMURA, *et al.*, 2006).

O valor de K<sub>ISSC</sub> depende fortemente da temperatura (Figura 36 e Figura 37). A diminuição da temperatura aumenta a concentração de hidrogênio no material e diminui os valores de K<sub>ISSC</sub> (Figura 43). Isso ocorre porque na ponta da trinca são produzidos defeitos na rede cristalina tais com campos de tensão trativos e discordâncias. Esses

defeitos próximos a ponta da trinca podem prender muito hidrogênio pois são armadilha de hidrogênio. Com aumento da temperatura a difusividade do hidrogênio aumenta (Figura 38) e com isso o tempo de residência do hidrogênio nessas armadilhas diminui reduzindo a concentração de hidrogênio na ponta da trinca, resultando em maiores valores  $K_{ISSC}$  (KOBAYASHI, OMURA, *et al.*, 2006).

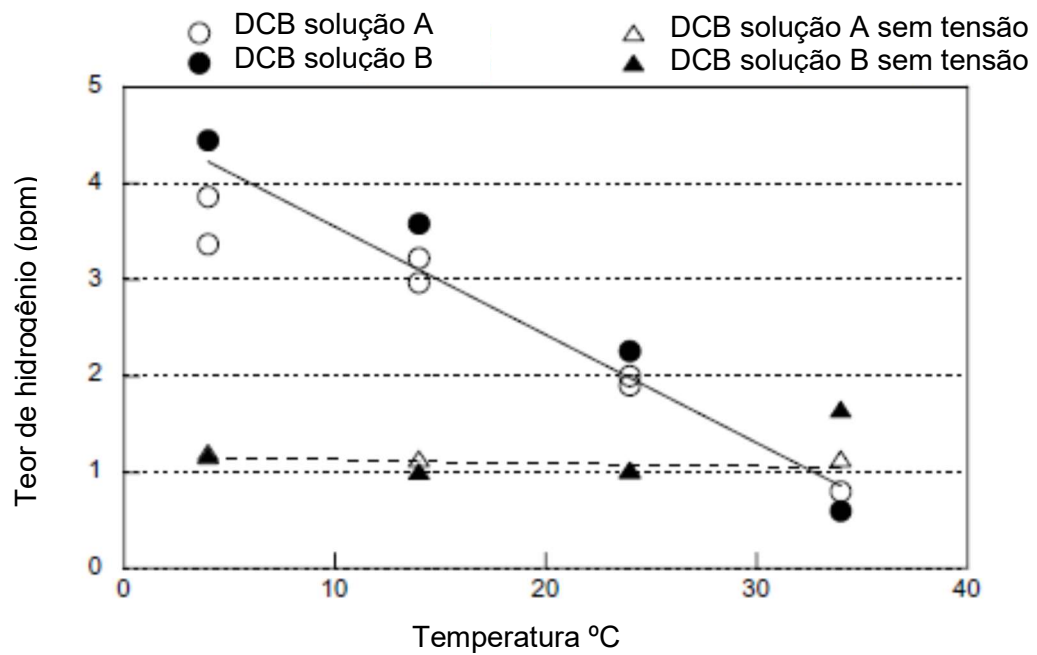


Figura 37 – Efeito da temperatura na absorção de hidrogênio (KOBAYASHI, OMURA, *et al.*, 2006).

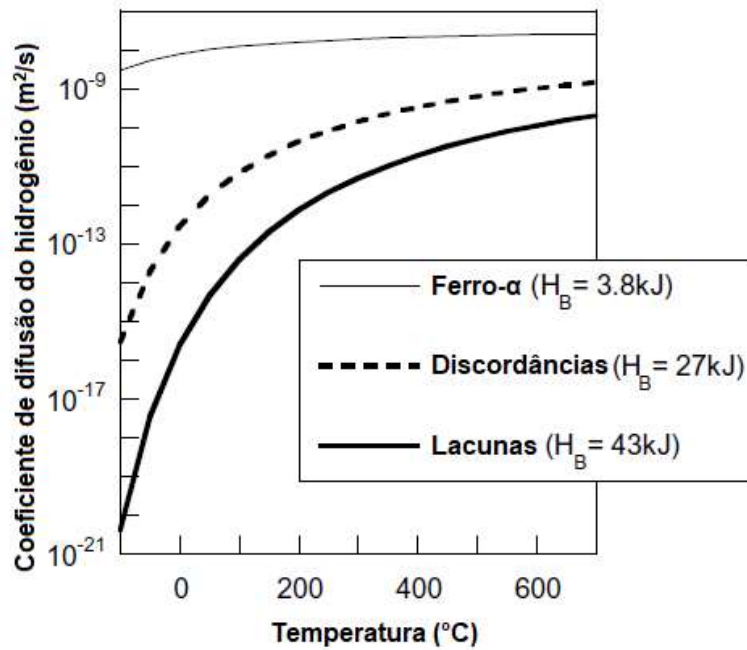


Figura 38 – Efeito da temperatura no coeficiente de difusão,  $H_B$  é a energia de ligação entre o hidrogênio e os defeitos da rede (KOBAYASHI, OMURA, *et al.*, 2006).

Segundo (ERNST, BRAVO, *et al.*, 2005) em um teste realizado utilizando a solução A o pH variou de 2,7 a 3,6 em cerca de três dias e depois se manteve constante durante o restante do ensaio (Figura 39). De acordo com os autores um maior valor de pH geralmente resulta em menos corrosão e com isso menos geração de hidrogênio, diminuindo assim a severidade do teste alguns dias após o início do teste.

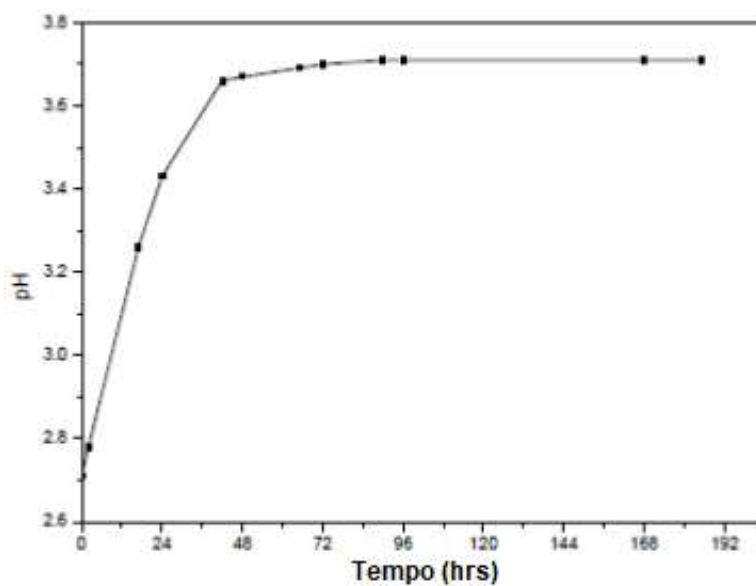


Figura 39 – Evolução do pH durante o teste (ERNST, BRAVO, *et al.*, 2005).

(ASAHI e NOSE, 1999) Mostraram que a concentração de hidrogênio no aço diminui com o aumento do pH e com a diminuição da pressão parcial de H<sub>2</sub>S conforme a Figura 40. Para valores bem elevados de pH a concentração de hidrogênio aproxima-se de zero independente da pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Podemos observar ainda que com o aumento do tempo de exposição a concentração de hidrogênio diminui. Como é esperado que com uma menor concentração de hidrogênio temos menos fragilização do material então estes resultados corroboram com as afirmações feitas anteriormente por (ERNST, BRAVO, *et al.*, 2005).

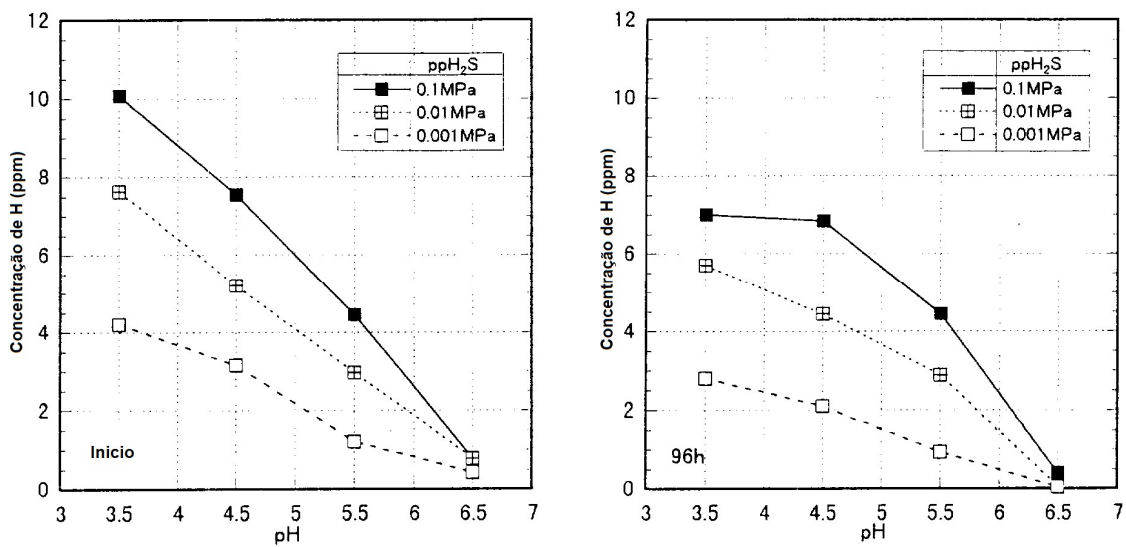


Figura 40 – Efeito do pH e da pressão parcial de H<sub>2</sub>S na concentração de hidrogênio no material em diferentes tempos (ASAHI e NOSE, 1999).

Podemos observa que inicialmente o pH tem um efeito sobre a concentração de hidrogênio no material maior que a pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Entretanto, como o efeito do pH reduz mais rapidamente, especialmente para valores de pH de 3.5, para longos períodos de exposição a pressão parcial de H<sub>2</sub>S se torna mais importante.

Além dos ensaios de permeação de hidrogênio (ASAHI e NOSE, 1999) realizaram ensaios de corrosão sobre tensão por sulfetos pelos métodos A e D da norma NACE TM0177.

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos pelo método A que consistem em um ensaio de SSC em tração. Os resultados são expressos em função do tempo para

fraturar e das pressões parciais de H<sub>2</sub>S utilizadas. Para uma pressão parcial de 0,1 MPa a variação de pH só apresentou alteração no tempo para valores bem altos de pH. Para uma pressão parcial de 0,01 MPa a variação do pH foi mais abrupta. Para uma pressão parcial de H<sub>2</sub>S de 0,001 MPa não ou fratura.

Se compararmos esses resultados com os obtidos nos ensaios de permeação utilizando a equação para a concentração de hidrogênio no material (Equação 11) podemos visualizar que os resultados do ensaio de SSC estão de acordo com os ensaios de permeação.

$$C_H = 9,98([H^+] + [H_2S])^{0,26} \quad \text{Equação 11}$$

Podemos observa na Equação 11 que para valores de [H<sub>2</sub>S] menores o pH se torna predominante e para valores de [H<sup>+</sup>] menores a [H<sub>2</sub>S] é quem assume o controle.

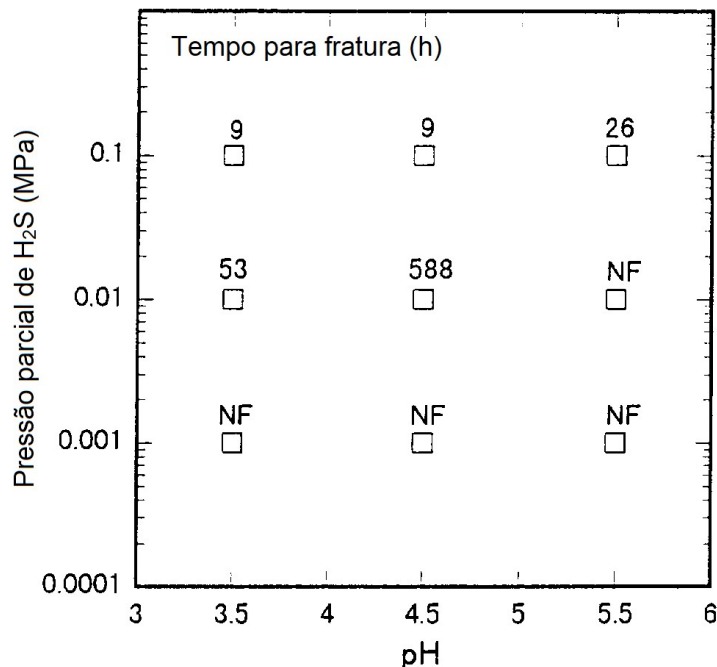


Figura 41 - Tempo para fratura em função da pressão parcial de H<sub>2</sub>S e do pH (ASAHI e NOSE, 1999).

Ao contrário dos resultados obtidos pelo método A os resultados obtidos pelo método D não apresentaram comportamento nenhum com a variação da pressão parcial de H<sub>2</sub>S como pode ser visto na Figura 42.

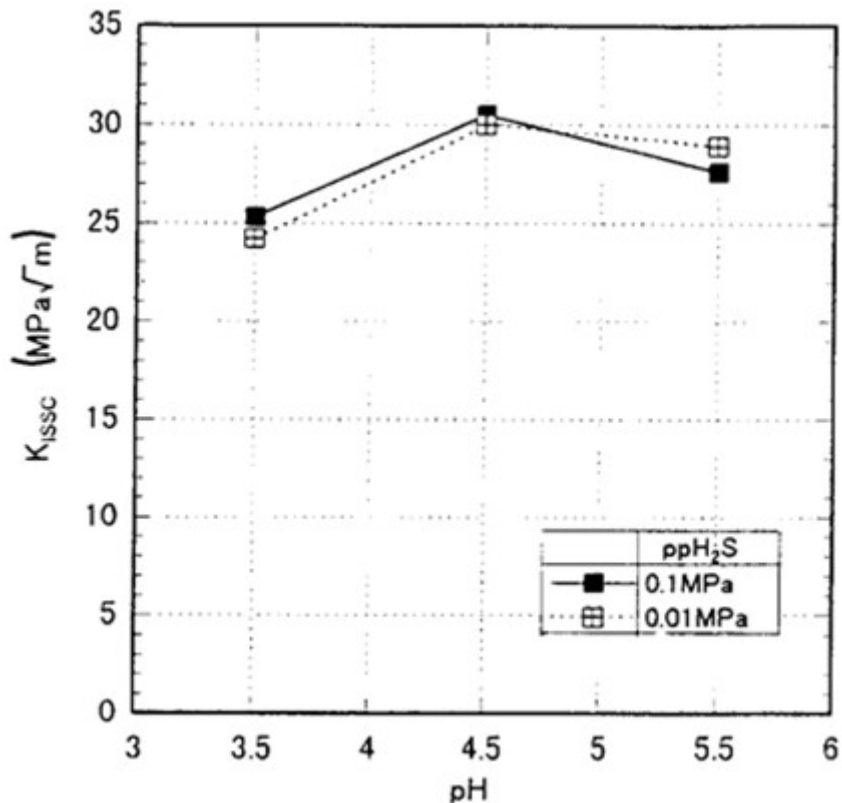


Figura 42 – Efeito da pressão parcial de H<sub>2</sub>S no  $K_{I_{SSC}}$  para diferentes valores de pH (ASAHI e NOSE, 1999).

Neste trabalho será avaliada a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio de um aço com especificação API 5L X70 variando a pressão parcial de H<sub>2</sub>S e os níveis de carregamento aplicados através da metodologia da norma NACE TM0177 método D. Será feita uma comparação dos resultados obtidos com os resultados encontrados na literatura para o mesmo método e para outras metodologias.

### 3 Materiais e Métodos

Os corpos de prova foram retirados de um tubo de aço com especificação API 5L X70, com o plano do entalhe (plano de propagação da trinca) perpendicular a direção longitudinal do tubo. Estes corpos de prova foram usinados conforme a Figura 43, foi utilizado usinagem convencional (fresa, serra e etc.), exceto para o entalhe que foi produzido por eletro erosão afim de se obter melhor acabamento (Figura 44) e garantir as dimensões exigidas pela norma. A qualidade do acabamento no entalhe é muito importante para se evitar que a trinca saia para fora do plano do entalhe. Foram utilizados 26 corpos de prova.

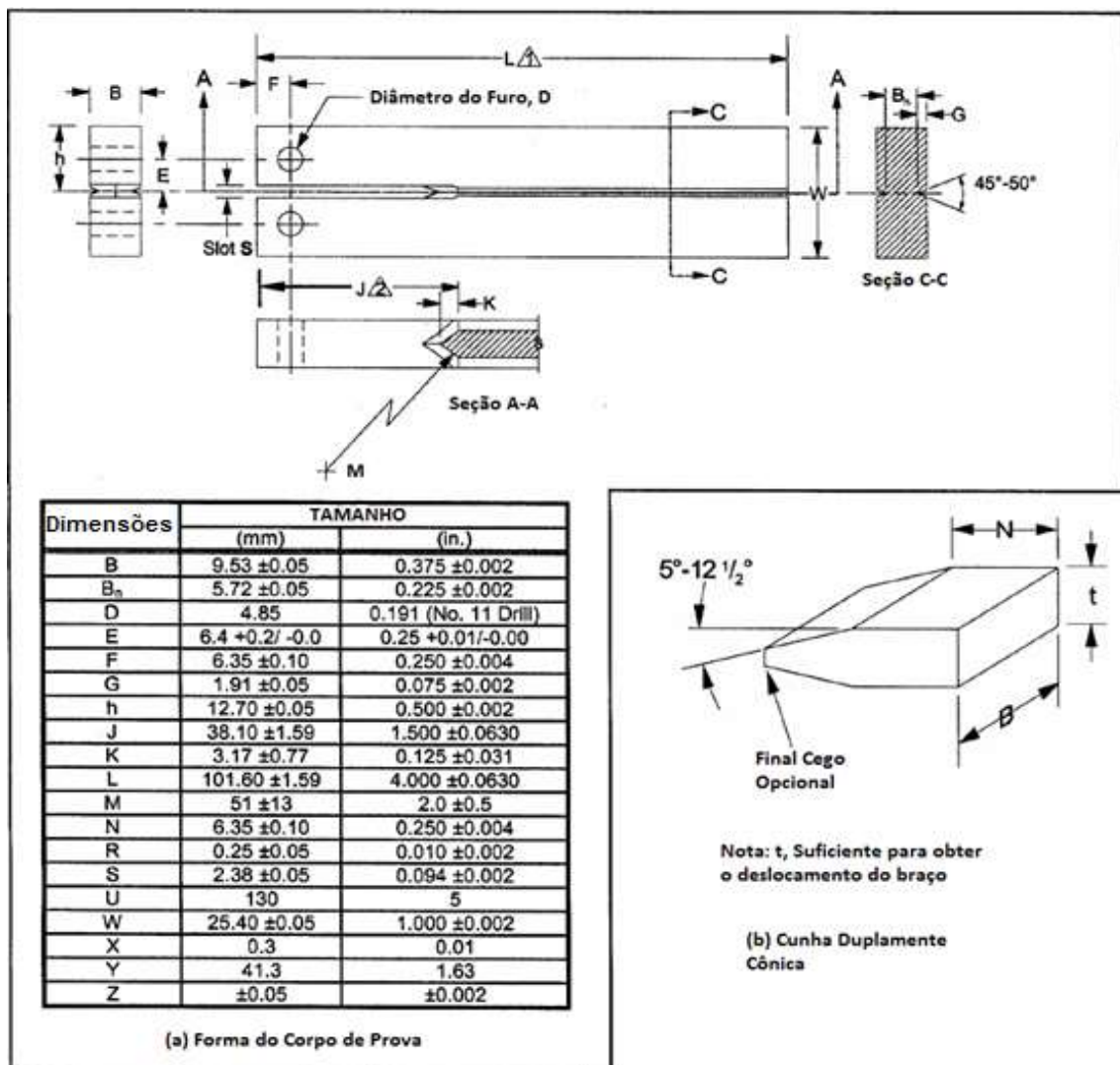


Figura 43 - Dimensões do corpo de prova DCB (NACE-TM0177, 2005).

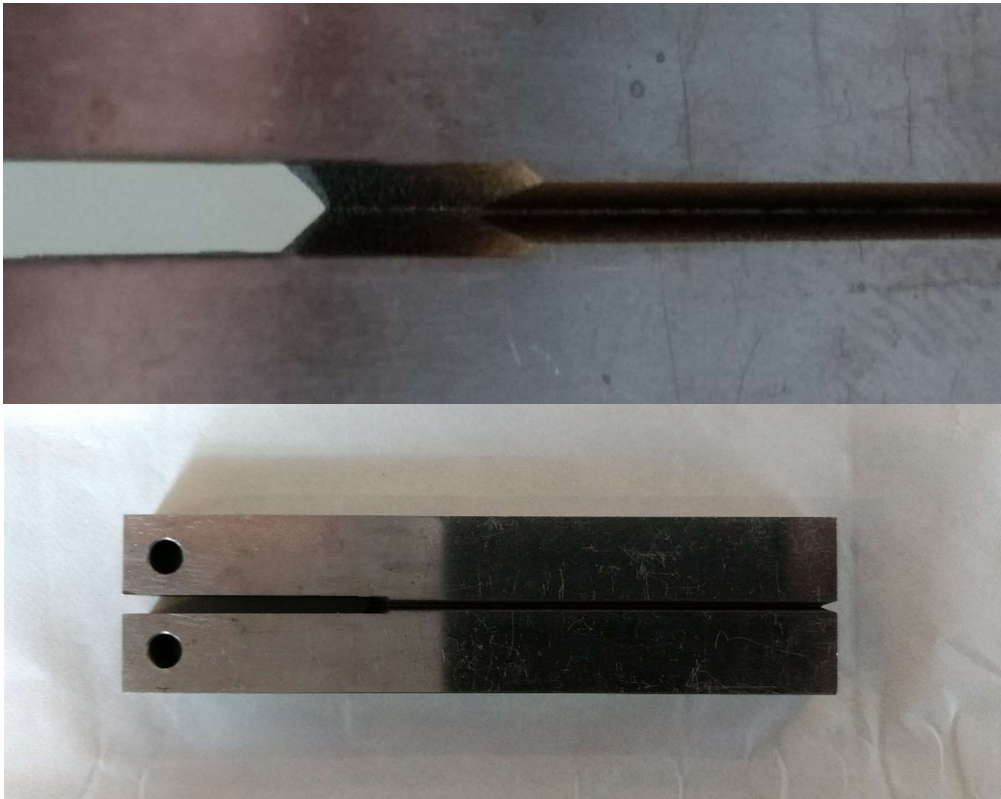


Figura 44 – Foto do corpo de prova, do detalhe e do “chevron”.

Para verificar se as medidas dos corpos de prova estavam dentro das tolerâncias da norma foram feitas medidas com projetor de perfis, paquímetro e micrometro Figura 45.



Figura 45 – projetor de perfis paquímetro e micrometro.



Para produzir as cunhas foi utilizado o mesmo material para evitar a formação de par galvânico e com isso alguma alteração dos resultados. As cunhas foram usinadas por usinagem convencional conforme a Figura 42 com diferentes espessuras ( $t$ ) para podermos obter diferentes carregamentos.

Os corpos de prova foram pré-trincados de acordo com a norma NACE-TM0177. Que sugere que a pré-trinca seja feita com 70% do  $K_I$  aplicado, o que não será possível de atender quando forem utilizados valores baixos de  $K_I$  aplicado. A razão entre as cargas aplicadas deve ficar entre 0,1 e 0,2 e a pré-trinca deve ter de 1 a 3 mm. Foi utilizado uma máquina servo hidráulica da Instron com o programa Station Manager da MTS para controlá-la, Figura 46.



Figura 46 - Máquina servo hidráulica e garra utilizada para prender os corpos de prova na máquina.

Para definir o número de ciclos para se obter um comprimento de trinca apropriado os ciclos foram aplicados gradativamente seguidos de observação no microscópio óptico para verificar o quanto a trinca propagou.

A medida das pré-trincas foi dificultada pelo entalhe e pelo fato da trinca ser muito fina, apenas com aumentos de 200x no microscópio óptico é que foi possível visualizar a pré-trinca.

As pré-trincas foram produzidas dentro do que determina a norma NACE TM0177 2005, foram utilizadas cargas variando de 0,3 kN a 2,5 kN com um R de 0,12 por 30,000 ciclos com uma frequência de 15 Hz. Foram obtidas pré-trinca com em média 2,3 mm de comprimento.

As soluções utilizadas nos testes consistiam em uma solução de 5,0 wt% de cloreto de sódio mais 0,5 wt% de ácido acético glacial dissolvido em água destilada, as soluções foram saturadas com dois gases diferentes, uma solução com 100% H<sub>2</sub>S e outro com 10% H<sub>2</sub>S + 90% CO<sub>2</sub>. O pH das soluções foi medido no início do ensaio e no final do ensaio e a concentração de H<sub>2</sub>S do meio também.

Para se introduzir as cunhas entre os braços do corpo de prova a carga foi aplicada lentamente até se obter o carregamento desejado utilizando a máquina da Figura 46, uma vez que a carga desejada é atingida a cunha é inserida e mantida firme para evitar que ela recue quando a carga for removida. A carga aplicada deve ser registrada para se calcular o  $K_{I \text{ aplicado}}$ .

Depois de inserir as cunhas os corpos de prova foram limpos primeiramente com água e detergente e depois com acetona. Em seguida os corpos de prova foram posicionados dentro dos vasos sobre hastes de material polimérico para garantir que praticamente toda área superficial do corpo de prova estivesse exposta a solução (Figura 47).



Figura 47 – corpos de prova dentro dos vasos.

Para cada ensaio foram utilizados dois vasos conforme a Figura 48, inicialmente a solução e os corpos de prova devem estar separados, a solução no vaso da esquerda e os corpos de prova no vaso da direita. Em seguida ambos os vasos devem ser purgados com gás inerte (nitrogênio) para remover todo o oxigênio antes passar o  $H_2S$  pela solução, esse procedimento é necessário para garantir que o pH da solução fique abaixo de 4 ao final do ensaio como determina a norma.



Figura 48 – vasos utilizados no ensaio, a direita o vaso com os corpos de prova e a esquerda o vaso utilizado para purgar a solução.

Os corpos de prova ficaram expostos a solução por um período de 14 dias, durante todo esse período a pressão do gás foi mantida constante. Após esse período os corpos de prova foram removidos, para isso os vasos devem ser purgados com gás inerte novamente, pois o  $H_2S$  é um gás tóxico e por isso os vasos não podem ser abertos imediatamente.

Depois de serem removidos do vaso os corpos de prova precisam ser limpos para remover o excesso de óxidos da superfície (Figura 49), para isso os corpos de prova foram esfregados com uma esponja umedecida com água e detergente e depois com papel toalha e acetona, os corpos de prova não devem ser imersos nas soluções utilizadas na limpeza.



Figura 49 – corpos de prova após o ensaio.

Em seguida as cunhas devem ser removidas. Utilizando a máquina da Figura 46 a carga é aplicada gradativamente, enquanto isso utilizando uma haste de metal fina uma leve pressão deve ser mantida sobre as cunhas no sentido de empurrá-las para fora do corpo de prova. Quando a cunha se mover a carga deve ser registrada para calcular o valor do  $K_{ISSC}$ .

Para expor a superfície de fratura os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido para serem fragilizados e em seguida fraturados utilizando a máquina da Figura 46. Depois a superfície da fratura é fotografada com ajuda de uma lupa estereoscópica e o comprimento da trinca é medido.

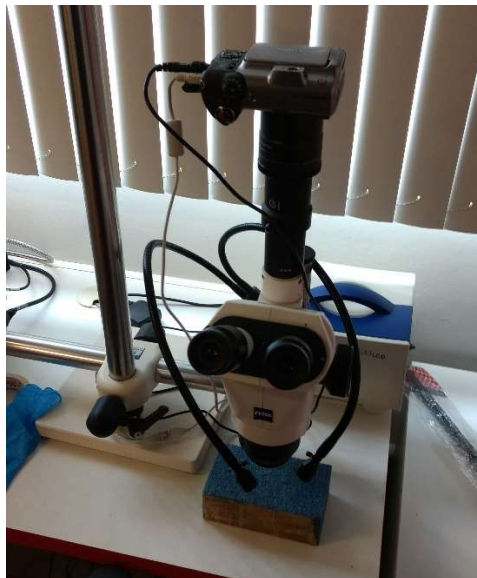


Figura 50 - lupa estereoscópica.

De posse dos valores de carga e tamanho de trinca, inicial e final, calculamos o  $K_{Iaplicado}$  e o  $K_{ISSC}$  com a fórmula fornecida pela norma NACE TM0177 método D (Equação 9).

#### 4 Resultados e discussão

A composição química e as propriedades mecânicas do material podem ser vistas nas Tabela 2 e Tabela 3 respectivamente. Todos os valores de composição química e propriedades mecânicas estão de acordo com a norma API 5L 2007.

Tabela 2 – Composição química do material.

Elemento	% em peso	Des.Pad.	Elemento	% em peso	Des.Pad.
Fe	97,1	0,058	Mo	0,105	0,001
C	0,033	0,003	Al	0,035	0,003
Si	0,326	0,009	Cu	0,236	0,011
Mn	1,71	0,059	Nb	0,035	0,008
P	0,003	0,002	Ti	0,014	0,004
S	0,001	0,001	V	0,017	0
Cr	0,05	0,004	B	0,0001	0
Ni	0,27	0,011	---	---	---

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do material

Limite de escoamento	Dureza
482 MPa	227,5 ± 1,8

As mediadas realizadas nos corpos de prova mostraram que as suas dimensões estavam dentro das tolerâncias da norma NACE TM0177 método D 2005. As medidas utilizadas para o cálculo dos valores  $K_{ISSC}$  e  $K_{aplicado}$  podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4 – Medidas dos corpos de prova.

B	Bn	h	J	f
9,54	5,73	12,7	38,26	6,41

Os valores de pH obtidos no início do ensaio, após 24h de exposição e após 14 dias de ensaio podem ser vistos na Tabela 5. Os valores estão de acordo com o que determina a NACE TM0177 método D, com isso podemos concluir que os procedimentos adotados na preparação do ensaio, em especial o procedimento de purga, estão corretos.

Podemos observar que o pH sobe rapidamente nas primeiras 24 h chegando quase ao valor final, isso está de acordo com a literatura que mostra o pH estabilizando após aproximadamente 3 dias.

Tabela 5 – Valores de pH para cada ensaio

Pressão parcial de H <sub>2</sub> S	pH inicial	pH 24 h	pH 14 dias
100%	2,65	3,47	3,83
100%	2,61	3,65	3,78
10%	2,68	3,00	4,00
10%	2,78	3,35	3,90

Os resultados obtidos a partir das titulações de H<sub>2</sub>S foram apresentados na Tabela 6, é possível observar que a concentração de H<sub>2</sub>S na solução sofreu uma redução ao longo do ensaio.

Como já era esperado a concentração de H<sub>2</sub>S na solução para 10% de pressão parcial ficou bem inferior à de 100%, de acordo com a literatura apresentada anteriormente isso reflete na quantidade de corrosão que ocorre nos corpos de prova e por sua vez na geração de hidrogênio, uma evidencia de que ocorreu mais corrosão no ensaio a 100% de pressão parcial de H<sub>2</sub>S é a maior quantidade de produto de corrosão encontrada no vaso após os ensaios.

Tabela 6 – Concentração de H<sub>2</sub>S na solução em cada ensaio

Pressão parcial de H <sub>2</sub> S	ppm H <sub>2</sub> S inicial na solução	ppm H <sub>2</sub> S final na solução
100%	2268,2	2006,84
100%	1962,455	1591,75
10%	304,06	207,36
10%	222,04	166,285

É importante ressaltar que durante a análise das fraturas não foram observadas trincas de arestas. Esse fenômeno é citado na literatura, como sendo mais comuns em materiais de alta resistência.

Os valores de  $K_{ISSC} \times K_{aplicado}$  dos ensaios com 10% e 100% de pressão parcial de H<sub>2</sub>S foram plotados nas Figura 51 e Figura 54 respectivamente.

Observando a Figura 51 vemos que os valores de  $K_{ISSC}$  se mantêm aproximadamente iguais ao de  $K_{Iaplicado}$ , durante esse intervalo nenhuma trinca de corrosão sobre tensão foi encontrada nos corpos de prova como observado na Figura 52. Conforme o valor de  $K_{Iaplicado}$  aumenta observamos uma mudança abrupta no comportamento da curva em aproximadamente  $52 \text{ Mpa.m}^{0,5}$ , ou seja, nesse ponto encontramos o valor de  $K_{ISSC}$  crítico para o material nessas condições. Observando a fratura dos corpos de prova como na Figura 53 podemos constatar que ocorreu corrosão sobre tensão.

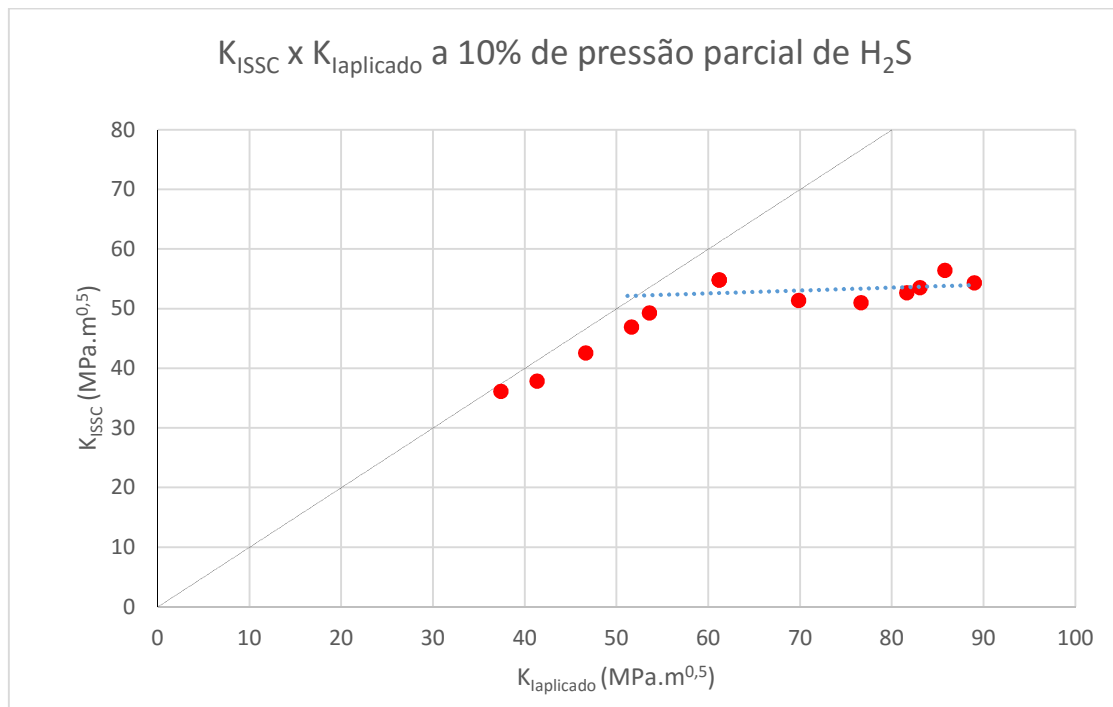


Figura 51 – Gráfico de  $K_{ISSC}$  x  $K_{Iaplicado}$  a 10% de pressão parcial de  $H_2S$ .





Figura 52 – Exemplo de corpo de prova sem ocorrência de corrosão sobre tensão.



Figura 53 – Exemplo de corpo de prova com trinca de corrosão sobre tensão.

Na Figura 54 foram apresentados os resultados dos ensaios com 100% de pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Podemos observar que os resultados têm um comportamento muito semelhante quando comparados aos resultados apresentados para o ensaio com 10% de H<sub>2</sub>S. Isto porque, o valor de K<sub>ISSC</sub> crítico encontrado para o material nessa condição foi de aproximadamente 52 MPa.m<sup>0,5</sup>, o mesmo valor do ensaio anterior.

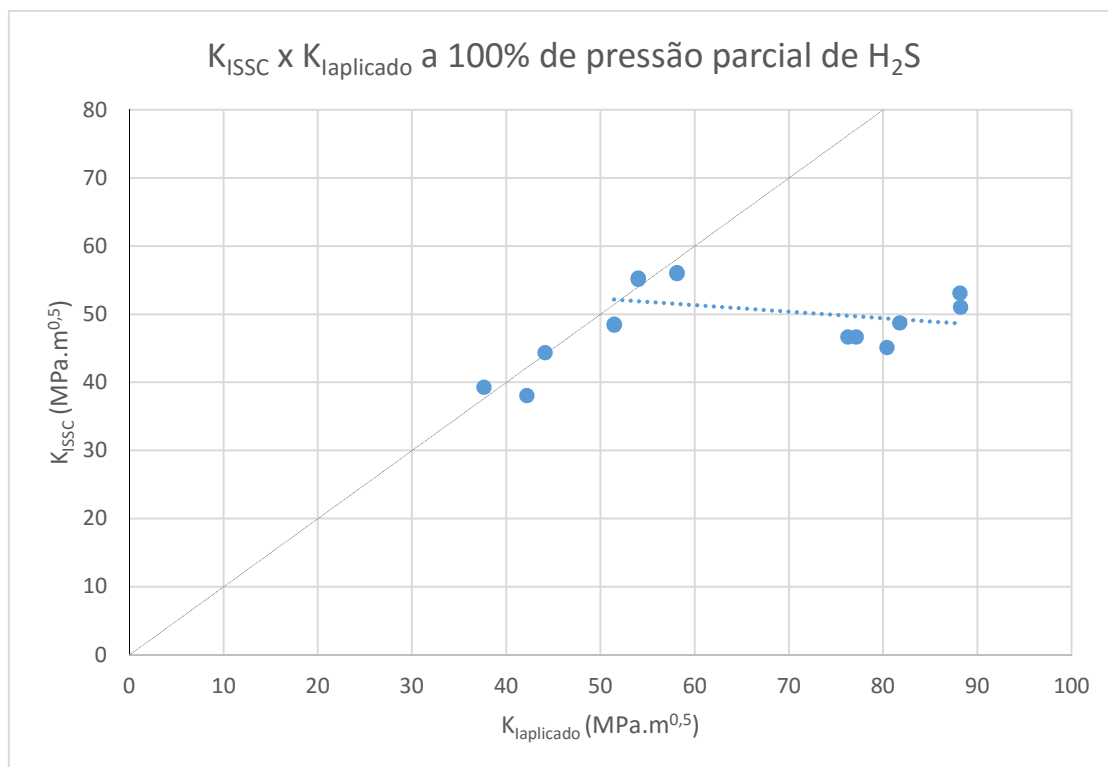


Figura 54 – Gráfico de K<sub>ISSC</sub> x K<sub>aplicado</sub> a 100% de pressão parcial de H<sub>2</sub>S.

De acordo com (ASAHI e NOSE, 1999) o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S resulta no aumento da concentração de hidrogênio no material, com isso o material testado no meio com 100% de pressão parcial de H<sub>2</sub>S deveria apresentar uma fragilização maior que o material testado com 10%, entretanto os resultados de K<sub>ISSC</sub> apresentados por (ASAHI e NOSE, 1999) na Figura 42 não mostram nenhuma mudança na fragilização do material.

Quando sobrepomos os resultados obtidos para as duas condições (Figura 55) também não fica claro a mudança na fragilização do material.

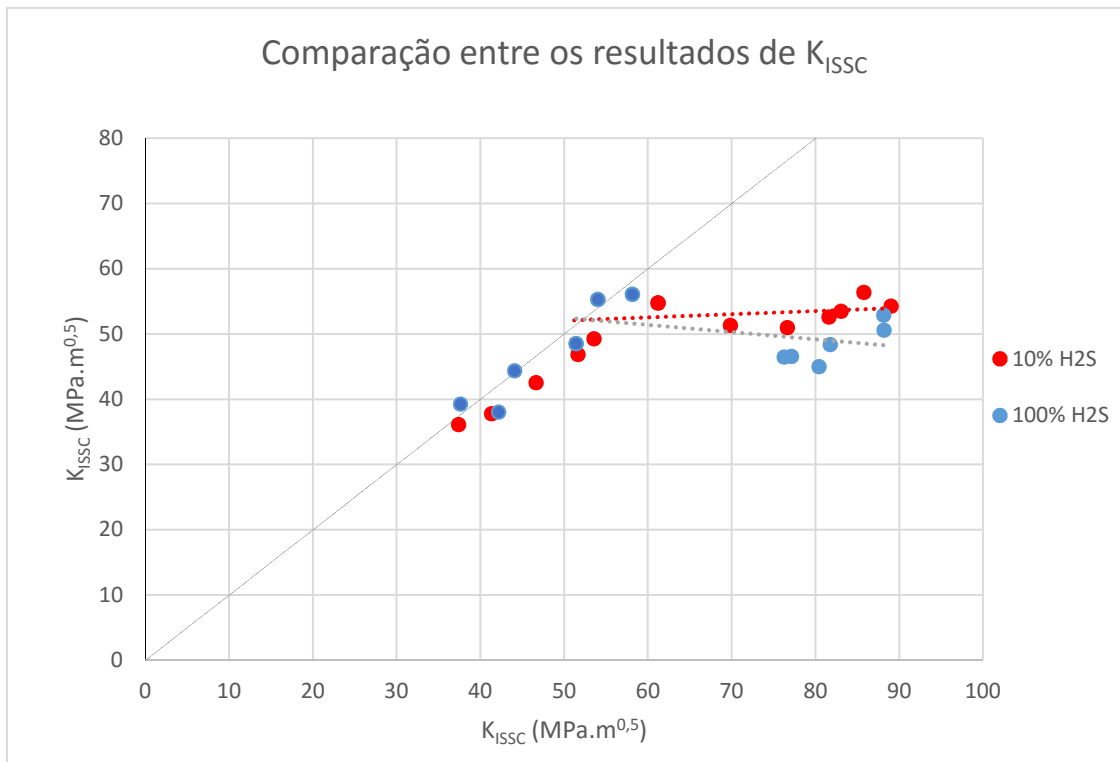


Figura 55 - Comparação entre os resultados das duas condições.

Embora os valores de  $K_{ISSC}$  não deixem clara a diferença de fragilização do material, quando foram analisadas as fraturas e compara-se o comprimento das trincas para valores próximos de  $K_{Iaplicado}$  (Figura 56) percebe-se que existe uma diferença de pelo menos 2 mm no comprimento do defeito obtido em cada condição. Nota-se ainda que todas as trincas propagadas no meio com 100% de pressão parcial de  $H_2S$  ficaram maiores que as trincas obtidas no meio com 10% de  $H_2S$ .

Verifica-se assim que existe uma inconsistência entre os resultados obtidos utilizando os valores de  $K_{ISSC}$  como referência e os resultados obtidos a partir da análise das fraturas.

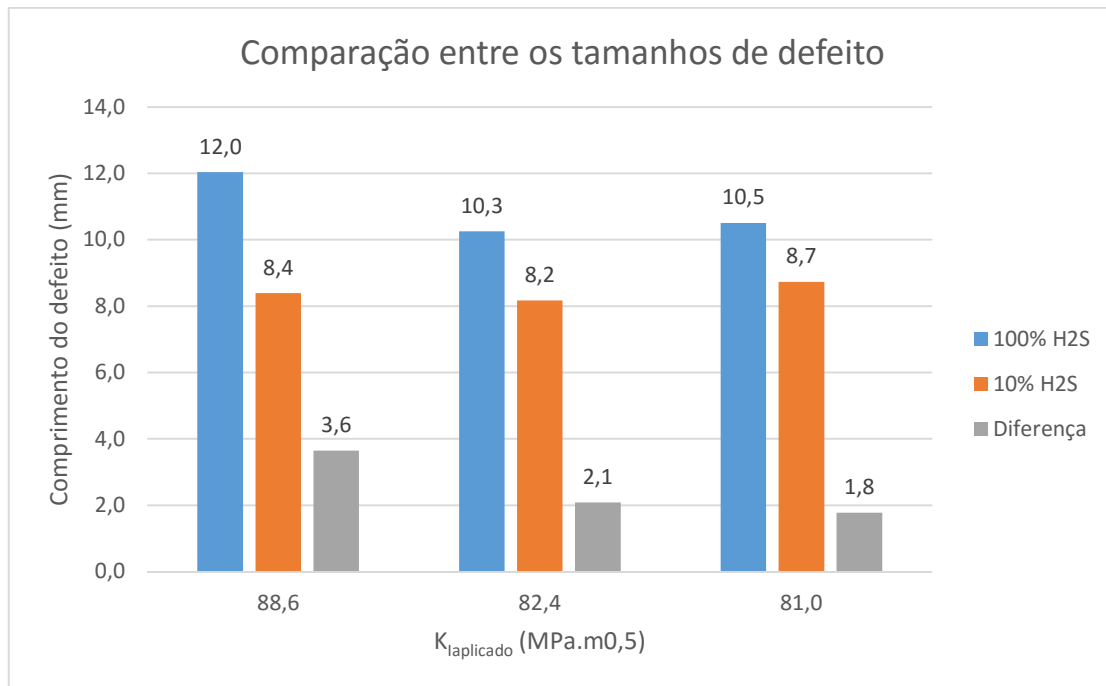


Figura 56 - Comparação entre os tamanhos de defeito.

Verificando os cálculos de  $K_{ISSC}$  nota-se que os valores do tamanho de defeito (a) levam em consideração o comprimento do braço do corpo de prova, que é muito longo. Com isso tomando como exemplo um defeito de 8,4 mm ao variar o seu tamanho em 2 mm (uma variação de aproximadamente 20%) corresponde a uma variação do tamanho total do defeito (a) de 40,48 mm (Figura 29) para 42,48 mm o que corresponde a uma variação de 4,7% que por sua vez corresponde a uma variação em  $K_{ISSC}$  de 51,0 para 53,1 MPa.m<sup>0,5</sup> ou seja 3,9% de variação (Figura 57).

Nota-se assim que o comprimento muito longo do braço que é levado em consideração no cálculo de  $K_{ISSC}$  causa um efeito no sentido de diluir a influência da variação do tamanho do defeito real, o que se torna crítico do ponto de vista de integridade e qualificação para operação em ambientes contendo H<sub>2</sub>S.

Esse efeito de diluição somado a dispersão dos resultados dificulta ou impossibilita a visualização dos efeitos da variação da pressão parcial de H<sub>2</sub>S. A Figura 58 mostra uma comparação entre a dispersão dos resultados e a variação do tamanho de defeito para um defeito de 6,8 mm. Nota-se que a mudança de posição do ponto é muito pequena em comparação a dispersão dos resultados.

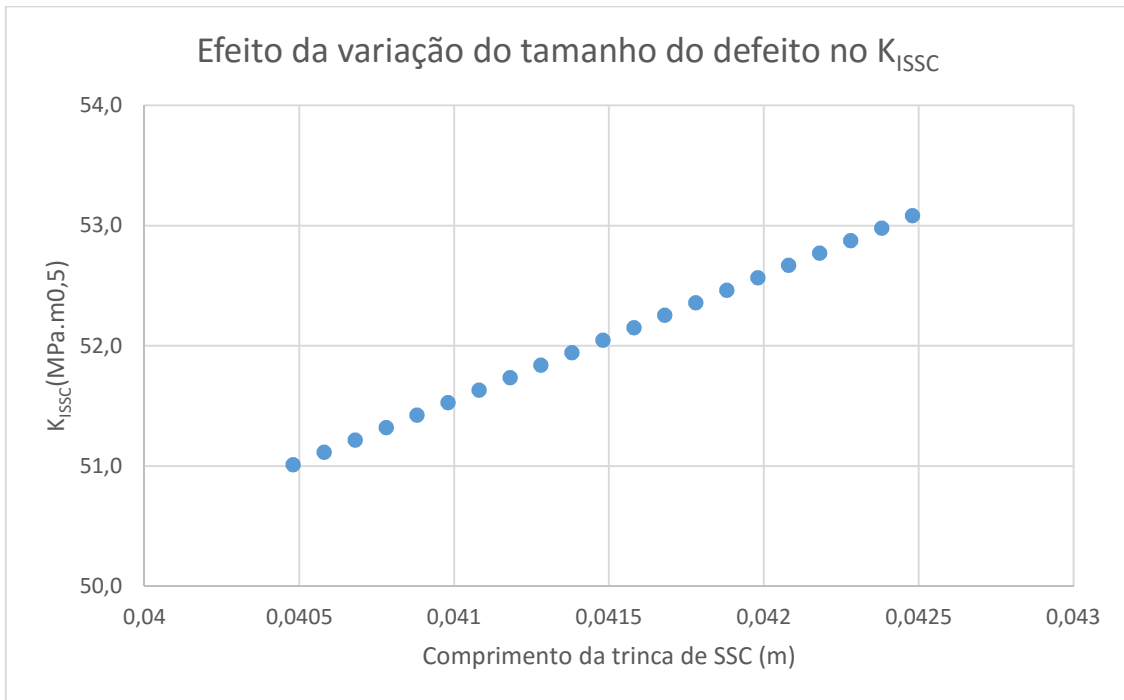


Figura 57 – Efeito da variação do tamanho do defeito no  $K_{ISSC}$ , variação de 29,4% na trinca de SSC resulta em apenas 2 MPa.m<sup>0,5</sup> de variação em  $K_{ISSC}$ .

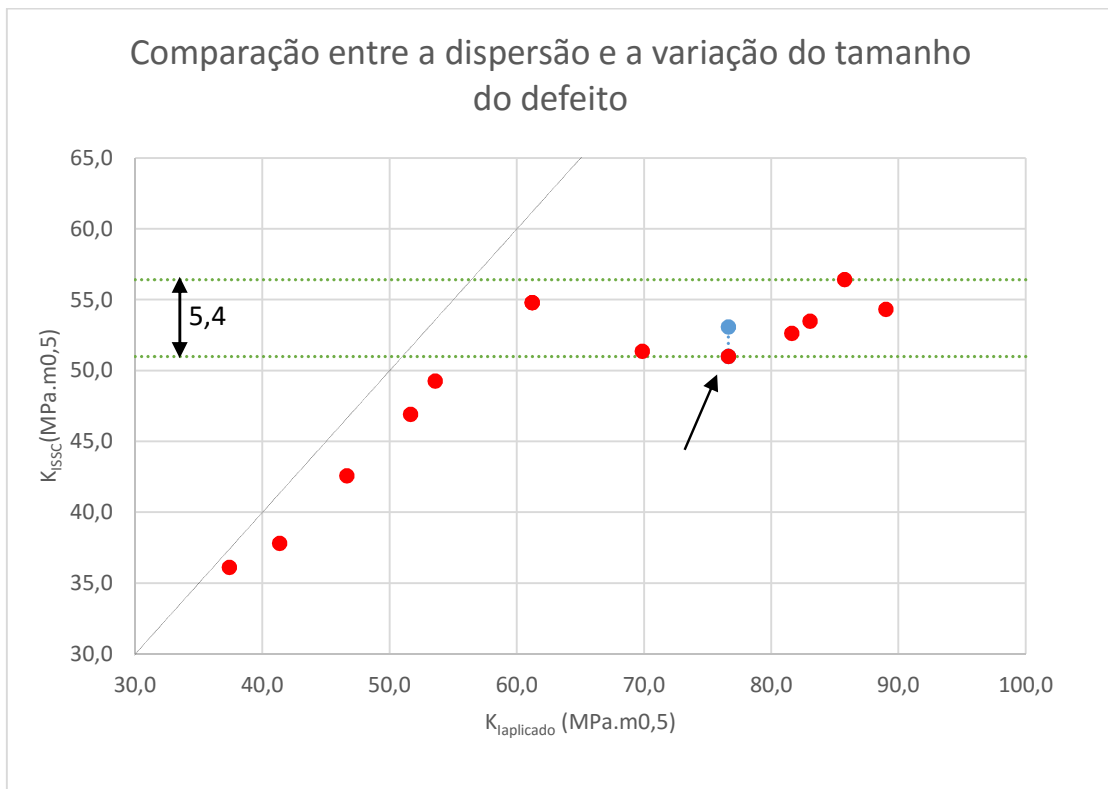


Figura 58 - Comparação entre a dispersão e a variação do tamanho do defeito.

Isso indica que a Equação 9 utilizada para calcular o  $K_{ISSC}$  pode estar levando a um resultado contraditório indicando que um mesmo material em dois meios diferentes apresenta valores de  $K_{ISSC}$  muito próximos ou iguais, o que não é esperado devido a grande diferença na concentração de hidrogênio no material como citado na literatura.

Na Figura 59 podemos observar que quando se compara o tamanho dos defeitos com o  $K_{Iaplicado}$  o efeito de fragilização fica mais claro.

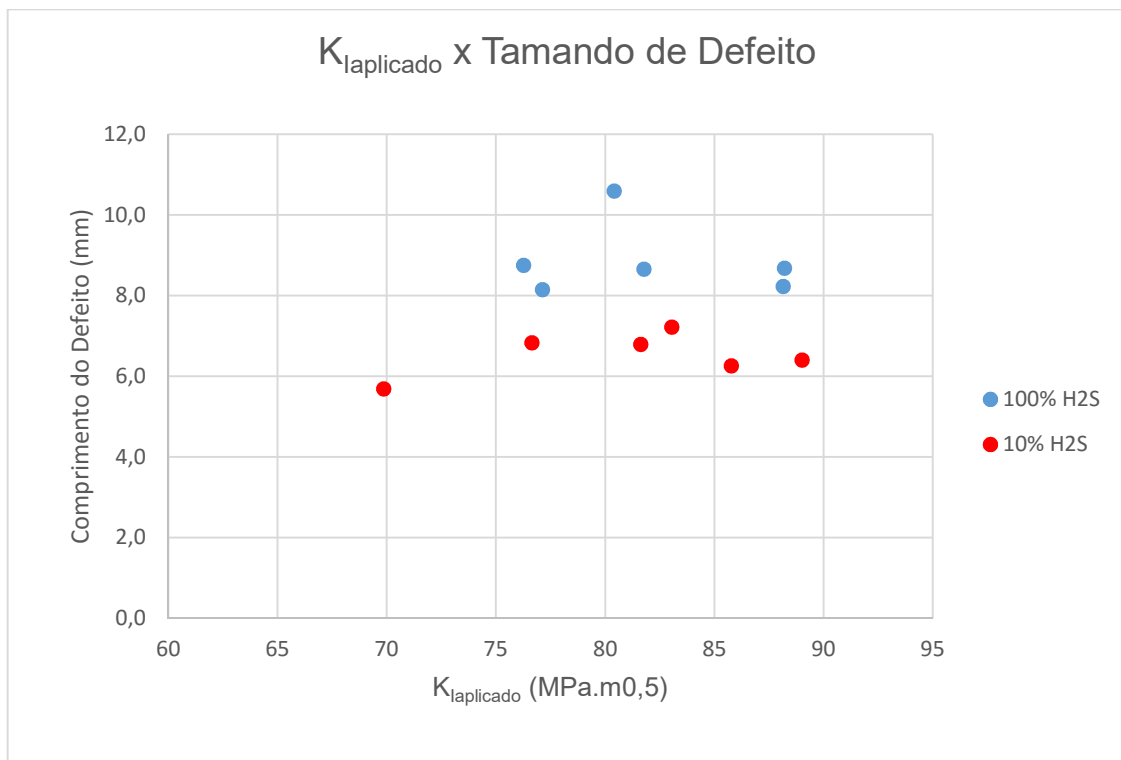


Figura 59 –  $K_{Iaplicado}$  x Tamando de Defeito.

Os resultados apresentados nesse trabalho e na literatura mostram que o teste DCB pode não ser capaz de avaliar corretamente a susceptibilidade do material a fragilização por hidrogênio em meios contendo sulfetos devido a sua baixa sensibilidade à variação do tamanho de defeito. Para contornar esse problema pode-se tentar aprimorar o método DCB no sentido de torna-lo mais sensível tentando obter uma nova equação que não leve em conta o comprimento do braço no tamanho do defeito, ou que essa influência do comprimento do braço seja minimizada. Entretanto essa solução seria muito difícil, trabalhosa e seriam necessários diversos experimentos para a sua

validação, levantando a incerteza experimental e, conseqüentemente, a dispersão associada aos resultados.

Outra alternativa seria a utilização de outro ensaio para se obter o valor de  $K_{ISSC}$ . Recentemente na literatura um ensaio chamado de “Circunferencial Notch tensile testing” ou CNT vem sendo utilizado para obter o valor de  $K_{ISSC}$  (AGBOOLA, SARIOGLU e KIZILORS, 2013). Esse ensaio consiste em um corpo de prova cilíndrico, contendo um entalhe e/ou uma pré-trinca, submetido a um carregamento constante (Figura 60).



Figura 60 – Figura do corpo de prova CNT (AGBOOLA, SARIOGLU e KIZILORS, 2013).

Os resultados do ensaio são expressos por meio do  $K_{\text{aplicado}}$  e o tempo para fratura. Observando a Figura 61 vemos que com a diminuição dos valores de  $K_{\text{aplicado}}$  o tempo para fraturar aumenta até chegar a um patamar onde encontramos o candidato a  $K_{ISSC}$  crítico. A validação do valor crítico de  $K_{ISSC}$  será comprovado pela reprodutibilidade dos valores obtidos e a conseqüente determinação da dispersão em torno desse valor.



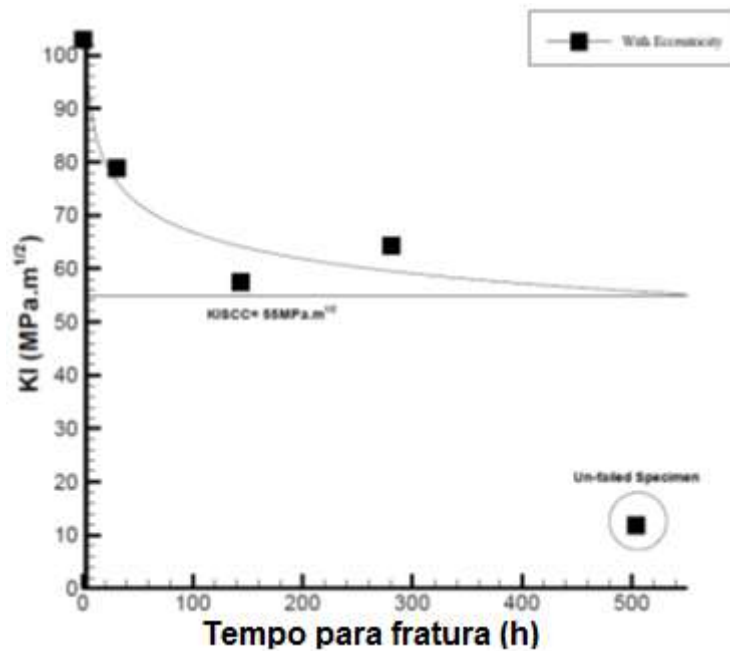


Figura 61 – Resultados do ensaio CNT (AGBOOLA, SARIOGLU e KIZILORS, 2013).

Esse ensaio é uma alternativa promissora ao ensaio DCB, mas ainda não foi normalizado o que dificulta a comparação de resultados de diferentes laboratórios e praticamente impossibilita a sua utilização na indústria, pois, devido à ausência de uma norma não há garantia da qualidade e reprodutibilidade. Além disso, devido ao carregamento constante, esse ensaio pode ser muito mais severo (conservador) que o DCB, e assim restringir o uso de materiais para aplicações em situações contendo H<sub>2</sub>S. De fato, o uso deste teste poderia ocasionar a reprovação de materiais que hoje são utilizados levando em consideração a qualificação seguindo as metodologias vigentes. Contudo, em se tratando de evolução e novas demandas por materiais que apresentem melhores relações entre custo, peso (espessuras) e resistência à corrosão sob tensão, há necessidade de se adequar e/ou desenvolver novas metodologias que sejam suficientemente capazes de detectar de forma confiável a real susceptibilidade a corrosão sob tensão em diferentes meios e níveis de carregamentos.

Devido à falta de confiança nos resultados dos ensaios de  $K_{ISSC}$  e as dificuldades experimentais para utilização desta metodologia experimental, explica-se o fato de que os ensaios qualitativos como os métodos A, B e C da norma NACE TM-0177 são muito utilizados. Apesar das suas limitações (ausência de pré-trinca por exemplo) os ensaios



qualitativos podem chegar a resultados satisfatórios quando usados com cuidado, mesmo apresentando pontos questionáveis. Por exemplo, seguindo a metodologia A da norma NACE TM 0177 o modo de carregamento se dá através de deformação constante. Neste sentido, caso surjam trincas na superfície útil de teste, ocasionará a relaxação da tensão aplicada. Com isso, poderá não haver a ruptura completa do corpo de prova e, experimentalmente, para reprovar terá que ser comprovado que tais trincas resultam em perda de resistência mecânica, o que não é comumente feito como critério de qualificação.

Outro teste que pode se tornar uma alternativa viável para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão em meios contendo  $H_2S$  em diferentes pressões parciais e diferentes pressões totais é o chamado teste em baixa taxa de deformação ("*Slow Strain Rate Test*") seguindo procedimento da norma ASTM G129. Este teste vem sendo utilizado de forma "modificada" (LOUBACK, 2017), visando avaliar conjuntamente aspectos relacionados com a razão de redução de área, de alongação e de tempo para falha e de permeação (difusividade, permeabilidade e solubilidade).

Segundo (LOUBACK, 2017), utilizando esta metodologia será possível avaliar a influência de diferentes pressões parciais de  $H_2S$  na susceptibilidade à corrosão sob tensão, pois, uma vez que o a solução de interesse passa pelo interior do corpo de prova e pelo lado de fora é feita a detecção do hidrogênio permeado em função das reações de adsorção e desorção que ocorrem no interior devido a corrosão do material, e tudo isto ocorre concomitantemente ao carregamento aplicado, será possível detectar a real influência do  $H_2S$  da perda de ductilidade e susceptibilidade a corrosão sob tensão. Além disso, poderá ser extraído, no momento da falha, a concentração de hidrogênio no interior do material, aumento ainda mais a confiabilidade do teste.

## 5 Conclusões

O aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S resulta no aumento da fragilização do material. Essa conclusão foi feita com base nos tamanhos de defeitos.

Os valores de  $K_{ISSC}$  para o material nas duas concentrações foi de 52 MPa.m<sup>0,5</sup>, entretanto comportamento não está dentro do esperado pois com o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S o material se fragiliza mais.

É possível que a equação de  $K_{ISSC}$  não tenha sensibilidade para analisar o efeito da pressão parcial de H<sub>2</sub>S por levar em conta o tamanho do braço (que é muito comprido) no cálculo do  $K_{ISSC}$ .

Há indícios de que as trincas de aresta estão ligadas a resistência do material.

Novas metodologias quantitativas devem ser utilizadas para aumentar a confiabilidade dos testes de qualificação para materiais a serem utilizados em meios contendo H<sub>2</sub>S.

## 6 Trabalhos Futuros

Desenvolver através de elementos finitos uma equação de  $K_{I_{SSC}}$  que não inclua o tamanho do braço no cálculo do defeito afim de obter um resultado mais sensível.

Realizar ensaios CNT e comparar com os resultados encontrados no ensaio DCB e com os demais ensaios de corrosão sob tensão.

Avaliar a ocorrência das trincas de arrestas variando o limite de escoamento do material.

## 7 Bibliografia

AGBOOLA, P.; SARIOGLU, F.; KIZILORS, C. **Validation of Circumferential Notched Tensile (CNT) Test Procedure for KISCC Determination**. World Congress on Engineering. London: [s.n.]. 2013.

ALVISI, P. P. **NOTA SOBRE A SELEÇÃO DO AÇO PARA O SERVIÇO COM H2S**. Tecnol. Metal. Mater. Miner. São Paulo: [s.n.]. 2010. p. 192-200.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **STRESS CORROSION CRACKING--THE SLOW STRAIN-RATE TECHNIQUE**. [S.l.]: [s.n.], 1979.

API. **API Especification 5L**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

ASAHI, H.; NOSE, K. **EFFECTS OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON SSC RESISTANCE OF C125 OCTG**. CORROSION99. [S.l.]: [s.n.]. 1999.

ASAHI, H.; UENO, M.; YONEZAWA, T. **EFFECT OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON SULFIDE STRESS CRACKING OF HIGH STRENGTH TUBULARS**. NACE ANNUAL CONFERENCE. [S.l.]: [s.n.]. 1993.

ASM. **ASM Handbook**. [S.l.]: American Society for Metal, v. 14A, 2005.

BARBOSA, L. H. S. **Efeito da Espessura na Tenacidade à Fratura e no Crescimento de Trinca por Fadiga em um Aço do Tipo API 5L-X70**. UEMG. MG. 2012.

BATISTA, G. Z. **Curvamento por Indução de Tubo da Classe API 5L X80**. Rio de Janeiro. 2005.

BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking. **Met. Trans.**, v. 3A, p. 437-451, fevereiro 1972.

BERNSTEIN, I. M. The Role of Hydrogen in the Embrittlement of Iron and Steel. **Materials Science and Engineering**, 1969.

ELIAZ, N. et al. Characteristics of Hydrogen Embrittlement Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, p. 167-184, 2002.

ERNST, H. A. et al. **ASSESSMENT OF THE EFFECT OF DIFFERENT TEST VARIABLES ON THE MEASURED KISSC VALUE**. CORROSION2005. [S.l.]: [s.n.]. 2005.

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**, v. 52, 2008.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D. D.; REIS, J. S. D. S. Metalurgia dos aços microligados usados em tubos soldados de grande diâmetro. **Corte & Conformação de Metais**, Março 2010.

GRIMPE, F. et al. **Development, production and application of heavy plates in grades up to X120**. International Conference Super-High Strength Steels. Rome: [s.n.]. 2005.

HEADY, R. B. Evaluation of Sulfide Corrosion Cracking Resistance in Low Alloy Steels. **CORROSION/33**, 1977.

HIPPERT, E. **INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DO COPORTAMENTO DÚCTIL DA AÇOS API-X70 E APLICAÇÃO DE CURVAS DE RESISTÊNCIA J PARA PREVISÃO DE COLAPSO DE DUTOS**. USP. SÃO PAULO. 2004.

[HTTP://WWW2.MTEC.OR.TH/TH/RESEARCH/FAMD/CORRO/HIC.HTM](http://www2.mtec.or.th/th/research/famd/corro/hic.htm). [S.l.]: [s.n.], 10/04/2015.

JANSSEN, M.; ZUIDEMA, J.; WANHILL, R. J. H. **Fracture Mechanics**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: [s.n.], 2004.

KALWA, C.; HILLENBRAND, H. G. **Production and Service Behaviour of High Strength Large Diameter Pipe**. International Conference on Application and Evaluation of High Grade Linepipes in Hostile Environments. Yokohama, Japan: [s.n.]. November 2002. p. 8-9.

KIMURA, M. et al. EFFECT OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON HYDROGEN PERMEATION IN LINE PIPE STEEL. **CORROSION**, v. 44, n. 10, p. 738-774.

KOBAYASHI, K. et al. **EFFECT OF TESTING TEMPERATURE ON SSC PROPERTIES OF LOW ALLOY STEEL**. Corrosion NACEExpo. [S.I.]: NACE. 2006.

KONDO, K. et al. Effect of Crack Starter on K1ssc and Compliance for DCB test. **CORROSION 2014**, 2014.

KOZASU, I. **Processing – Thermomechanical Controlled Processing**. In: Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment: Constitution and Properties of Steels. [S.I.]: [s.n.], v. 7, 1992.

LEE, J. Y.; LEE, M. S. Hydrogen Trapping Phenomena In Metals With B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures By The Desorption Thermal Analysis Technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, p. 301 – 314, 1986.

LOUBACK, C. H. AVALIAÇÃO DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CÉLULA MULTITESTE E SUSCEPTIBILIDADE A CORROSÃO SOB TENSÃO EM PRESENÇA DE SULFETOS DO AÇO API 5L X70, Rio de Janeiro, Setembro 2017.

LUKITO, H.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Susceptibility of Medium-Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking. **Corrosion Science**, v. 39, p. 2151-2169, 1997.

MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. **Gases em Metais e Ligas - Fundamentos e Aplicações na Engenharia**. Rio de Janeiro: Editora Didática e Científica Ltda, 1994.

MIRANDA, P. E.; COUTINHO, J.; MESQUISTA, A. Characterization of hydrogen in metallic glasses by the use of Hall effect measurements. **Journal of alloys and compounds**, p. 575-578, 2003.

MODERER, L. et al. Influence of Key Parameters on NACE Standard TM0177 DCB Sour Gas Test. **BHM**, v. 158, p. 348-354, 2013.

NACE-TM0177. Laboratory Testing of Metal for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. **NACE International**, Houston, TX, 2005.

NORMA-N-1706C. **Projeto de vaso de pressão para o serviço com H<sub>2</sub>S**. PETROBRAS. Rio de Janeiro. 2007.

OLIVEIRA, S. P. **Concentração Crítica para Fragilização por Hidrogênio em Aço**. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2002.

ORIANI, R. A. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie**, v. 76, p. 848-857, 1972.

PAXTON, H. W. **The Metallurgy of Steels for Large Diameter Linepipe**. In: Alloys for the Eighties. Proceedings. Climax Molybdenum Co. Ann Arbor: [s.n.]. June 1980. p. 185-211.

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

PETROBRAS. [www.petrobras.com/pt/magazine](http://www.petrobras.com/pt/magazine). [S.l.]. 12/05/2015.

POUND, B. G. Hydrogen Trapping In Work-Hardened Alloys. **Acta Metallurgical Materials**, v. 39, p. 2099-2105, 1991.

PRESSOUYRE, G. M. Hydrogen Traps, Repellers and Obstacles in Steel; Consequences on Hydrogen Diffusion, Solubility, and Embrittlement. **Metallurgical Transactions A**, v. 14a, p. 2189 – 2193, October 1983.

PRONSATO, M. E.; BRIZUELA, G.; JUAN, A. The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation. **Applied Surface Science**, v. 173, p. 378 – 379, 2001.

SILVA, I. B. D. UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE CARREGAMENTO CONTINUO GRADUAL NA AVALIAÇÃO DA TENACIDADE Á FRATURA DE AÇOS BAIXA LIGA EM MEIOS AGUOSOS CONTENDO H<sub>2</sub>S, 1994.

SPONSELLER, D.; PADFIELD, C.; URBAND, B. Factors Affecting Crack Path, Edge Cracking, and Klssc Rating during Testing of Low-Alloy Steels by the NACE Double-Cantilever-Beam Method of TM0177-96(D). **NACE CORROSION**, Houston, TX, 2003.

STANISLAW, Z. et al. Recrystallization Controlled Rolling and Accelerated Cooling for High Strength and Toughness in V-Ti-N Steels. **METALLURGICAL TRANSACTIONS A**, v. 22A, NOVEMBER 1991.

STROE, M. E. **HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF FERROUS MATERIALS**. [S.I.]: Université Libre de Bruxelles, 2006.

STROHAECKER, T. R. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 1989.

SUTTER, P. et al. **UNDERSTANDING AND CONTROLLING VARIATIONS IN DCB TEST RESULTS**. CORROSION NACEExpo. [S.I.]: NACE. 2006.

SVOBODA, J.; MORI, G.; PRETHALER, A. Determination of trapping parameters and the chemical diffusion/coefficiente from hydrogen permeation experiments. **Corrosion Science**, January 2014.

SZKLARZ, K. E. Interpreting And Using The NACE Double Cantilever Beam (DCB) Test. **NACE International**, 2008.

SZKLARZ, K.; PEREZ, T. Observations on the Use of the Double Cantilever Beam Specimen for Sulfide Stress Corrosion Tests. **NACE CORROSION**, Houston, TX, 1995.

TENARISCONFAB. [www.tenaris.com/tenarisconfab/pt/](http://www.tenaris.com/tenarisconfab/pt/). [S.I.]. 20/05/2015.

TIWARI, G. P.; CHAKRAVARTTY, J. K.; WADEKAR, S. L. A Study Of Internal Hydrogen Embrittlement Of Steels, v. 286, p. 269-281, 2000.

TRESEDER, R. S. OIL INSDUTRY EXPERIENCE WITH HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND STRESS CORROSION CRACKING, 1977.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Trans. AIME**, v. 52, p. 54-80, 1960.

TURNBULL, A. MODELLING OF ENVIRONMENT ASSISTED CRACKING. **Corrosion Science**, v. 34, n. 6, p. 921-960, 1993.

TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; FERRIS, D. H. Modelling of Thermal Desorption of Hydrogen from Metals. **Materials Science and Engineering**, v. A238, p. 317-328, 1997.



VIANNA, C. D. S. COMPORTAMENTO MECÂNICO DO AÇO API 5L X-60 COM E SEM HIDROGÊNIO, RIO DE JANEIRO, 2005.

VIANNA, C. S.; OLIVEIRA, S. P.; MIRANDA, P. E. V. Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P – 110, 5, n. 1, 2001.

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