

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MISAELO SOUTO DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DO K_{IHAC} DO AÇO API 5CT P110 DOPADO COM HIDROGÊNIO EM
ÁGUA DO MAR SINTÉTICA SOB SUPERPROTEÇÃO CATÓDICA

Campina Grande

2017

MISAELO SOUTO DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DO K_{IHAC} DO AÇO API 5CT P110 DOPADO COM HIDROGÊNIO EM
ÁGUA DO MAR SINTÉTICA SOB SUPERPROTEÇÃO CATÓDICA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Mecânica
em nível de mestrado como requisito
parcial para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA.

Linha de pesquisa: Análise e Projeto de Sistemas Termomecânicos

Orientador: Antonio Almeida Silva-Dr.

Orientador: Marco Antonio dos Santos-Dr.

Campina Grande-PB

28/Agosto/2017

MISAEAL SOUTO DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DO K_{IHAC} DO AÇO API 5CT P110 DOPADO COM
HIDROGÊNIO EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA SOB SUPERPROTEÇÃO
CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia mecânica como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica

Dissertação Aprovada em 28/ Agosto / 2017, pelos seguintes membros da banca examinadora:

Prof. Antonio Almeida Silva – Dr.

Orientador

UAEM – UFCG

Prof. Marco Antonio dos Santos – Dr.

Orientador

UAEM – UFCG

Prof. João Baptista Agra de Melo – Dr.

Examinador Externo

UAEM - UFCG

Prof. Jorge Antonio Palma Carrasco – Dr.

Examinador Externo

DEMEC - UFPE

*Aos meus pais; Souto e Aparecida, e aos meus
irmãos; Michel e Mickael.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem devo tudo o que sou, agradeço por todas as coisas feitas por mim. Ele me deu sabedoria, força e coragem durante esta longa jornada.

Aos meus pais, Francisco Souto de Abrantes e Maria Aparecida de Oliveira Abrantes, por, principalmente, acreditar e investir em meus sonhos, sempre unidos me ensinaram a nunca desistir deles mesmo quando se pareçam impossíveis.

Aos meus irmãos, Francisco Michel Souto de Oliveira e Mickael Souto de Oliveira, pelo apoio dado durante esta etapa e nas próximas que virão.

A Rivana Mabel Lucena de Oliveira, por toda ajuda dada durante o decorrer do trabalho.

Aos professores Antonio Almeida Silva, Marco Antonio dos Santos e Jorge Antonio Palma Carrasco, pela orientação e dedicação nesse trabalho. Obrigado pelas sugestões durante o decorrer da pesquisa. Sou muito grato pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. João Baptista Agra de Melo, pela simpatia e ajuda fornecida para a realização do trabalho.

Aos amigos e colegas de pesquisa do Laboratório de Caracterização de Materiais, Jaime Matias da Silva Neto e, principalmente, a João Vitor Queiroz Marques que teve grande participação durante todo o decorrer da pesquisa.

Aos amigos e colegas de pesquisa do Laboratório de Ensaio Mecânicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao apoio financeiro fornecido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
AI	Aprisionado Irreversível
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
AR	Aprionador Reversível
ACPD	<i>Alternating Current Potential Drop</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
C ₀	Concentração subsuperficial
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CF	<i>Corrosion Fatigue</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
CMOD	<i>Crack Mouth Opening Displacement</i>
CT	<i>Compact Tension</i>
CTOD	<i>Crack Tip Opening Displacement</i>
DCPD	<i>Direct Current Potential Drop</i>
DL	Direção da Laminação
EAC	<i>Environmental Assisted Cracking</i>
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EHE	<i>Environmental Hydrogen Embrittlement</i>
EQM	Erro Quadrático Médio
EPD	Estado Plano de Deformação
HAC	<i>Hydrogen Assisted Cracking</i>
HE	Hydrogen Embrittlement
HSLA	<i>High Strength Low Alloy</i>
IHE	<i>Internal Hydrogen Embrittlement</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFEP	Mecânica da Fratura Elasto-Plástica
MFLE	Mecânica da Fratura Linear Elástica
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineering</i>
NILS	<i>Normal Interstitial Lattice Sites</i>
QP	Queda de Potencial

SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i>
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
CO ₂	Dióxido de carbono
f	Frequência (Hz)
Fe	Ferro
H ⁰	Hidrogênio atômico (adim)
H ⁰ _{ads}	Hidrogênio atômico adsorvido (adim)
H ⁰ _{abs}	Hidrogênio atômico absorvido (adim)
H ₂	Hidrogênio molecular
H ₂ O	Fórmula química da água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₃ O ⁺	Cátion de hidrogênio hidratado
I _{in}	Entrada de corrente (A)
I _{out}	Saída de corrente (A)
K	Fator de intensidade de tensões (Pa√m)
K _I	Fator de intensidade de tensões crítico no modo I em EPD (Pa√m)
K _{II}	Fator de intensidade de tensões crítico no modo II em EPD (Pa√m)
K _{III}	Fator de intensidade de tensões crítico no modo III em EPD (Pa√m)
K _{IC}	Fator de intensidade de tensões crítico no modo I em EPD (Pa√m)
K _{IHAC}	Fator de intensidade de tensões limite no modo I na HAC (Pa√m)
K _{IEAC}	Fator de intensidade de tensões limite no modo I na EAC (Pa√m)
K _{ISCC}	Fator de intensidade de tensões limite no modo I na SCC (Pa√m)
K _Q	Fator de intensidade de tensões aparente (Pa√m)
K _t	Fator de concentração de tensões (adim)
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
P	Fósforo
P _C	Carga crítica de ruptura (N)
P _{FSS}	Carga de fratura rápida (N)

P_i	Carga de iniciação (N)
P_{th}	Carga anterior a iniciação (N)
R	Razão de fadiga (adim)
S	Enxofre
t_{sat}	Tempo de saturação (s)
V_r	Tensão de referência (V)
V_t	Tensão de trinca (V)
δ_c	<i>Crack Tip Opening Displacement critical</i> (m)
a	Comprimento da trinca (m)
δ	<i>Crack Tip Opening Displacement</i> (m)
Δ	Efeito superficial (m)
μ	Permeabilidade magnética ($H.m^{-1}$)
ρ	Resistividade (Ωm)
σ	Tensão (Pa)
Y	Fator geométrico de forma

OLIVEIRA, M. S. Determinação do K_{IHAC} do aço API 5CT P110 dopado com hidrogênio em água do mar sintética sob superproteção catódica. 2017, 108 f. (**Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica**), Universidade Federal de Campina Grande, 2017, Campina Grande.

RESUMO

A interação dos materiais utilizados na fabricação de equipamentos com os ambientes para os quais são colocados em serviço frequentemente causa sua degradação. A fragilização por hidrogênio apresenta-se como um processo de degradação caracterizado pela nucleação e propagação de trincas nos materiais metálicos, como em tubulações utilizadas no setor de petróleo e gás, sendo classificada como uma das mais perigosas para a integridade estrutural, uma vez que pode ocorrer de forma repentina e de difícil percepção, resultando em fratura catastrófica. Por conseguinte, é necessário envidar esforços para obter parâmetros e critérios que ajudam na seleção, inspeção e manutenção de equipamentos, onde as condições operacionais favoreçam a ocorrência de um ambiente de fratura assistida. Para isso, foram realizados ensaios com o aço API 5CT P110, pré-dopado com hidrogênio, seguido pela metodologia de passo incremental (*step loading*), norma ASTM F1624 (2012), em água do mar sintética com superproteção catódica. A solução de água do mar foi preparada de acordo com a norma ASTM D1141 (2013). O início de crescimento de trinca subcrítico foi determinado através da técnica de queda de potencial de corrente alternada. Os resultados mostraram uma diminuição importante na tenacidade à fratura de iniciação do aço e validaram a determinação do limiar de intensidade de tensões (K_{IHAC}) do aço API 5CT P110 em água do mar sintética sob superproteção catódica.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, técnica de queda de potencial, tenacidade à fratura, superproteção catódica, aço API 5CT P110.

OLIVEIRA, M. S. Determination of K_{IHAC} of API 5CT P110 steel doped with hydrogen in synthetic sea water under cathodic overprotection. 2017, 108 f. (**Master's Dissertation in Mechanical Engineering**), Universidade Federal de Campina Grande, 2017, Campina Grande.

ABSTRACT

The interaction of materials used in the fabrication of equipment with the environments for which they are put into service often causes their degradation. The hydrogen embrittlement presents as a degradation process characterized by the nucleation and propagation of cracks in metallic materials, as in pipes used in the oil and gas sector, being classified as one of the most dangerous for structural integrity, since it can occur suddenly and difficult to perceive, resulting in a catastrophic fracture. Therefore, it is necessary to make efforts to obtain parameters and criteria that help in the selection, inspection and maintenance of equipment, where the operating conditions favor the occurrence of an assisted fracture environment. For this, tests were carried out with the API 5CT P110 steel, pre-doped with hydrogen, followed by step loading methodology, ASTM standard F1624 (2012), in synthetic sea water with cathodic overprotection. The seawater solution was prepared in accordance with ASTM D1141 (2013). The beginning of subcritical crack growth was determined by the technique of alternating current potential drop. The results showed a significant decrease in the steel initiation fracture toughness and validated the determination of the stress intensity threshold (K_{IHAC}) of the API 5CT P110 steel in synthetic sea water under cathodic overprotection.

Keywords: Hydrogen embrittlement, potential dropping technique, fracture toughness, cathodic overprotection, API 5CT steel P110.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1 OLIVEIRA, M.S.; SILVA, A.A.; SANTOS, M.A.; CARRASCO, J.A.P.; MARQUES, J.V.Q. Método de calibragem do sistema de Queda de Potencial por Corrente Alternada (ACPD) para corpos de prova do aço API 5L X65 do tipo CT (COMPACT TENSION). In: **Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica**, 23-26 Out. 2017, Lisboa, Portugal.

2 OLIVEIRA, M.S.; SILVA, A.A.; SANTOS, M.A.; CARRASCO, J.A.P.; MARQUES, J.V.Q. Evaluation of the threshold linear elastic toughness stress in API 5CT P110 steel by means of hydrogen assisted fracture tests. In: **24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering-COBEM**, 3-8 Dez. 2017, Curitiba, Brasil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema componente utilizado na indústria offshore	22
Figura 2 - Reação anódica e catódica na superfície metálica	25
Figura 3 - Métodos de proteção catódica: (a) proteção por corrente impressa: (b) proteção por ânodo de sacrifício.....	26
Figura 4-- Etapas de dissolução do hidrogênio nos metais	28
Figura 5- Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos nas estruturas cristalinas	29
Figura 6-Transporte por discordâncias em ambiente de material pré-carregado. AR: Aprisionador Reversível; AI: Aprisionador Irreversível; S: Superfície Metálica; T: Ponta da trinca.	30
Figura 7- Modos de carregamento no aço	38
Figura 8-Representação do afastamento das faces da trinca (CTOD) antes que ocorra a propagação.....	40
Figura 9- Estágios da propagação da trinca.....	41
Figura 10- Comportamento de trincas subcríticas para valores de K_I acima de K_{IEAC}	42
Figura 11 – Determinação da carga de início de crescimento de trinca (P_{th})	44
Figura 12- Efeito superficial em amostras do tipo CT	45
Figura 13- Diagrama de fluxo da metodologia empregada no trabalho	48
Figura 14- Calha de aço utilizado nos estudos	50
Figura 15 - Retirada dos corpos de prova da calha.....	51
Figura 16- Dimensões do corpo-de-prova Compact Tension.....	51
Figura 17 - Equipamento utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente. (a) Vista geral do equipamento; (b) Detalhes da montagem experimental	53
Figura 18- Equipamento CGM-7 queda de potencial.....	54
Figura 19: Posição vetorial relativa de sinais em estudos da ACPD. (a) Vetor <i>Pick-up</i> isento de interferências. (b) Vetor <i>picku-up</i> com interferências	55
Figura 20 - Esquema de ligações para medição de queda de potencial no corpo-de-prova	56
Figura 21- Interface do software PDSOFT	56
Figura 22- Interface para inserção da equação no software	57
Figura 23–Efeito superficial Vs. frequência para vários materiais metálicos	58
Figura 24- Diferentes conexões feitas no corpo-de-prova. (a) Tensão de referência e tensão de trinca próximo ao entalhe lateral; (b) Tensão de trinca e tensão de referência no topo.	59
Figura 25-Corpo de prova do aço API 5L X65 com os condutores fixados por solda.....	59
Figura 26-Esquema dos valores de interesse no teste ACPD.....	60
Figura 27- Posicionamento dos furos de fixação dos fios na amostra.....	61
Figura 28–Detalhe do rompimento do CP durante ensaio de rasgamento	62
Figura 29- Pré-carregamento de hidrogênio nos corpos-de-prova	63
Figura 30- Esquema do sistema utilizado para polarização catódica	63
Figura 31- Perfil padrão de carregamento com passo incremental	66
Figura 32 - Diferentes conexões feitas no corpo-de-prova. (a) Configuração com leitura de sinal próximo ao entalhe; (b) Configuração típica com aquisição de sinal de referência.	68
Figura 33-Corpo-de-prova do aço API 5L X65 rompido após ensaio de calibração. (a) superfície de fratura; (b) diferentes tamanhos de trinca medidos (pelo projetor de perfis) após ensaio.	70
Figura 34- Perfil dos diferentes comprimentos de trincas medidos no corpo-de-prova.....	70
Figura 35— Relação do comprimento de trinca com a componente real do sistema ACPD ...	73

Figura 36– Relação do comprimento de trinca com a componente imaginária do sistema ACPD	73
Figura 37- Decaimento no potencial durante embotamento da ponta da trinca.	76
Figura 38- Curvas carga contra CMOD	80
Figura 39– Amostras ensaiadas na primeira bateria de testes	82
Figura 40– Amostras ensaiadas na segunda bateria de testes.....	82
Figura 41 - Curvas de iniciação de trinca durante a primeira bateria de ensaios. (a) CP1. (b) CP2. (c) CP3.....	84
Figura 42- Curvas de iniciação de trinca durante ensaios na 2ª bateria de ensaios. (a) CP4. (b) CP5. (c) CP6.....	85
Figura 43- Fractografia por MEV do aço API 5CT P110 rompido ao ar com micromecanismo dúctil de fratura.....	88
Figura 44-Fractografia por MEV da superfície do corpo-de-prova (CP1) rompido após ensaio em meio hidrogenado evidenciando aspecto de quase-clivagem de trincas intergranulares....	89
Figura 45-Fractografia por MEV do corpo de prova (CP3) evidenciando aspecto típico de quase clivagem com presença de trincas intergranulares	89
Figura 46 - Início de propagação de trinca por quase clivagem (CP1)	90
Figura 47- Ocorrência de flocos na região próxima ao início de propagação estável de trinca (CP1).....	91
Figura 48- Determinação do K_{IHAC} no CP3 da 1ª bateria de ensaios.....	92
Figura 49- Determinação do K_{IHAC} no CP6 da 2ª bateria de ensaios	93
Figura 50- K_{IHAC} determinado a partir da média entre os valores obtidos nos ensaios das duas baterias.....	94
Figura 51- Fractografia por MEV do aço API 5CT P110 da região da ponta da trinca de fadiga rompida ao ar.....	95
Figura 52– Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga das mostras referentes a primeira bateria de ensaios. (a) CP1. (b) CP2. (c) CP3.....	96
Figura 53- Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga das mostras referentes a segunda bateria de ensaios. (a) CP4. (b) CP5. (c) CP6	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades mecânicas do aço API 5T P110 de acordo com a norma API 5CT (2011)	24
Tabela 2- Composição química do aço API 5CT P110.....	50
Tabela 3- Tempo de saturação do corpo de prova do tipo Compact Tension	64
Tabela 4- Composição química da água do mar sintética	65
Tabela 5- Tamanho de trinca	72
Tabela 6 - Valores de EQM.....	72
Tabela 7- Valores dos sinais lidos durante o ensaio	75
Tabela 8- Efeito da frequência na tensão de trinca	77
Tabela 9- Resultados da 1ª bateria de ensaios	79
Tabela 10- Resultados da 2ª bateria de ensaios	79
Tabela 11 - Comprimento de trinca determinado para os ensaios da 1ª bateria.....	87
Tabela 12 - Comprimento de trinca determinado para os ensaios da 2ª bateria.....	87
Tabela 13 - Valores de K_{IHAC} obtidos nos ensaios	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	19
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 SISTEMAS COMPONENTES NA INDÚSTRIA <i>OFFSHORE</i>	21
2.2 AÇOS ARBL E API	23
2.2.1 AÇO API 5CT P110.....	24
2.3 PROTEÇÃO CATÓDICA	24
2.4 O HIDROGÊNIO EM METAIS.....	27
2.4.1. INGRESSO.....	28
2.4.2 TRANSPORTE	28
2.4.3 APRISIONAMENTO DO HIDROGÊNIO NOS METAIS	29
2.5 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	30
2.5.1 MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	33
2.5.1.1 Teoria da Pressão.....	34
2.5.1.2 Teoria da Decoção	34
2.5.1.3 Teoria da Energia Superficial	34
2.6 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO ASSOCIADO À PROTEÇÃO CATÓDICA.....	35
2.7 MECÂNICA DA FRATURA.....	37
2.7.1 MECÂNICA DA FRATURA LINEAR ELÁSTICA	37
2.7.2 MECÂNICA DA FRATURA ELASTO-PLÁSTICA	39
2.8 MECÂNICA DA FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE	40
2.9 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DA TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO HIDROGÊNIO UTILIZANDO A TÉCNICA <i>STEP LOADING</i>	42
2.10 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO E DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA ATRAVÉS DA QUEDA DO POTENCIAL ELÉTRICO.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	48
3.1 MATERIAIS	49
3.1.1 MATERIAL ESTUDADO.....	49
3.1.2 CORPOS DE PROVA	50
3.1.3 CORPOS DE PROVA PARA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE QUEDA DE POTENCIAL.....	52

3.1.4 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE	52
3.1.5 EQUIPAMENTO DE QUEDA DE POTENCIAL POR CORRENTE ALTERNADA	54
3.1.6 EFEITO SUPERFICIAL E FREQUÊNCIA DE EXCITAÇÃO DA CORRENTE ALTERNADA	57
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	58
3.2.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS	58
3.2.2 CONEXÕES NOS CORPOS-DE-PROVA	59
3.2.3 PRÉ-TRINCA DE FADIGA.....	61
3.2.4 PRÉ-CARREGAMENTO DE HIDROGÊNIO POR POLARIZAÇÃO CATÓDICA	62
3.2.5 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE.....	64
3.2.6 PERFIL DE CARREGAMENTO.....	65
3.2.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ACPD PARA DETERMINAR A PROPAGAÇÃO DE TRINCAS	68
4.1.1 MEDIDAS DO TAMANHO DE TRINCA	68
4.1.2 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE CRESCIMENTO DE TRINCAS.....	75
4.1.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS: CORRENTE E FREQUÊNCIA	77
4.2 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE	78
4.2.1 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE CRESCIMENTO DE TRINCA NOS ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE	83
4.2.2 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA.....	87
4.2.3 DETERMINAÇÃO DO K_{IHAC}	92
4.2.4 VALIDAÇÃO DOS VALORES DE K PELA MECÂNICA DA FRATURA LINEAR-ELÁSTICA COMO K_{IEAC}	94
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis, entre eles o petróleo e o gás natural, são as formas predominante de energias utilizadas no planeta. Ainda que o uso de energias oriundas de fontes renováveis triplique nos próximos 30 anos, o mundo, ainda assim, permanecerá dependente destes combustíveis por pelo menos 50% da energia necessária. A fim de suprir essa demanda, as companhias petrolíferas têm investido em perfurações *offshore*, visto que as reservas de fácil obtenção vêm se esgotando gradativamente.

Contudo, a prospecção de petróleo a partir de plataformas *offshore* ou de poços localizados em grandes profundidades impõe os materiais a condições severas de temperatura, pressão e ao efeito de substâncias corrosivas, a exemplo de CO₂, H₂S, cloretos e ácidos orgânicos, os quais participam do processo corrosivo dos poços. Sendo assim, é indispensável à prevenção da corrosão por CO₂ e H₂S e, ainda, o correto dimensionamento e seleção de materiais que exibam melhores características de resistência à corrosão quando expostos a esse tipo de ambiente.

Frequentemente, usa-se a proteção catódica para minimizar ou até mesmo eliminar a corrosão de componentes estruturais usados em ambientes marinhos (PARKER e PEATTIE, 1999). Quando ela é utilizada de forma inapropriada promove a produção de hidrogênio, o qual pode se dissociar, difundir no aço e gerar processos de fragilização, onde, juntamente com a presença de substâncias corrosivas, provocam a ação de efeitos sinérgicos atuando como forma de fragilização mais letal (HARTT e CHU, 2005). Neste sentido, a presença do hidrogênio no interior dos materiais (aços de alta resistência) pode alterar o seu comportamento mecânico e metalúrgico, estimulando a ocorrência de fraturas frágeis e catastróficas, dependendo das características do material, do meio e do teor de hidrogênio absorvido (PFINGSTANG *et al.*, 2010).

O fenômeno de fragilização de um metal pela ação do hidrogênio contribui para a degradação das propriedades mecânicas dos aços, geralmente apresentando as seguintes características:

- Redução da ductilidade quando submetido a esforços de tração;
- Mudança no modo de fratura de dúctil para frágil;
- Diminuição da sua tenacidade à fratura.

Dentre os aços utilizados nos poços de petróleo, destaca-se o aço API 5CT P110, denominado aço ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), que é utilizado nos tubos que revestem os poços de petróleo, os quais são submetidos a grandes esforços mecânicos e condições corrosivas severas. Carrasco (2013) estudou a suscetibilidade desse aço à fragilização por hidrogênio através de ensaios de tração uniaxial, onde pôde constatar que este aço é particularmente muito suscetível ao fenômeno de fragilização por hidrogênio.

Assim, buscando maiores níveis de confiabilidade e segurança nas aplicações do aço API 5CT P110 na fabricação de dutos para prospecção de petróleo e gás e ainda definir em que condições este material pode operar com segurança, torna-se necessário uma avaliação detalhada das propriedades e do comportamento desta liga frente à fratura assistida pelo hidrogênio, onde se torna relevante tendo-se em vista que pode definir condições nas quais este material pode operar em segurança e ainda ajudar na seleção de materiais, já que permite avaliar a integridade estrutural evitando, também, falhas de componentes em serviço.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho visa determinar o limiar de intensidade de tensões (K_{IHAC}) abaixo do qual não ocorrerá iniciação de trincas em condições de assistência pelo hidrogênio do aço API 5CT P110 submetido à proteção catódica em solução de água do mar sintética preparada conforme a norma ASTM D1141 (2013). Para isso, foram realizados ensaios de tenacidade à fratura utilizando-se corpos de prova do tipo C(T) (*Compact Tension*) da mecânica da fratura, seguindo a metodologia da técnica *step loading*, baseada na norma ASTM F1624-12 (2012), monitorando o crescimento de trinca através da técnica de queda de potencial (método ACPD) e, portanto, determinando quantitativamente o valor de K_{IHAC} para este aço nas presentes condições.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar o limiar de intensidade de tensões (K_{IHAC}) através de ensaios de tenacidade à fratura do aço API 5CT P110 dopado por hidrogênio sob proteção catódica em potencial de superproteção, usando a técnica de passo incremental (*step loading*).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Calibrar o equipamento de queda de potencial ACPD para monitorar o processo de iniciação e propagação de trincas em corpos de prova do tipo C(T) (*Compact Tension*) da mecânica da fratura;
- Avaliar o comportamento à fratura do aço API 5CT P110 em solução de água do mar sintética com potencial de superproteção catódica;
- Determinar o fator de intensidade de tensões limiar (K_{IHAC}) abaixo do qual não haverá propagação de trinca subcrítica;
- Avaliar a superfície de fratura das amostras após ensaio a fim de identificar o modo de fratura associado com o ambiente e o carregamento imposto.

1.2 Organização do Trabalho

O trabalho está formado por 5 capítulos, cuja organização é apresentada a seguir:

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica para fundamentar e desenvolver o trabalho, referenciando-se os principais artigos utilizados. Mostra-se, inicialmente, a aplicação do aço API 5CT P110 nos campos *offshore* a grandes profundidades, principais sistemas componentes utilizados na indústria *offshore*. É descrita, também, a classificação a que esses aços pertencem. Em seguida, é descrito os problemas decorrentes do uso inadequado da proteção catódica. Logo após, descreve-se a cinética do hidrogênio nos aços, que envolve os processos de absorção, adsorção, transporte e aprisionamento. Posteriormente, é descrito os principais mecanismos que tentam explicar os fenômenos de degradação causados pelo hidrogênio. Em seguida, são apresentados os fundamentos da mecânica da fratura, dando ênfase na fratura assistida pelo hidrogênio. Por fim, é apresentada a técnica utilizada para obter o valor da tenacidade à fratura assistida pelo ambiente e a técnica de queda de potencial para o monitoramento do crescimento de trincas em materiais metálicos.

No capítulo 3 apresentam-se os recursos materiais e a metodologia utilizada para a determinação experimental do limiar de intensidade de tensões associado com o ambiente hidrogenado (K_{IHAC}).

No penúltimo capítulo, são apresentados os resultados obtidos, sua análise e discussão. Por fim, são apresentadas, no capítulo 5, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sistemas Componentes na Indústria *Offshore*

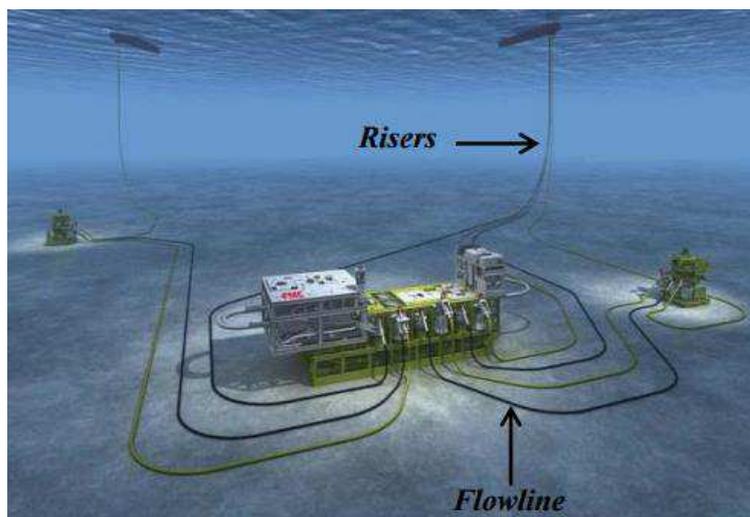
O setor de exploração e extração de petróleo e gás é o que mais demanda materiais que mantenham resistência mecânica e à corrosão quando operam em ambientes quimicamente agressivos, pois está buscando cada vez mais realizar atividades em ambientes mais profundos e em condições severas crescentes. Com o aumento da lâmina d'água nos avanços da exploração de petróleo e gás em águas ultra profundas, a seleção de materiais se torna cada vez mais rigorosa, já que são necessários materiais com melhores propriedades requeridas.

A indústria petrolífera tem se tornado mais exigente quanto às especificações para colunas de revestimento (*casing*) e colunas de produção (*tubing*) de poços de petróleo. O aumento da exploração nessas áreas críticas (*offshore*, águas profundas e ultra profundas, ambientes ácidos, ambientes com altas pressões e altas temperaturas) terá impacto no consumo e desenvolvimento desses produtos de alto desempenho para a exploração e produção de petróleo e gás.

As indústrias de petróleo e gás buscam desenvolver meios para efetuar as etapas básicas de processamento de hidrocarbonetos ainda no leito do mar, como por exemplo, através de sistemas submarinos que permitam separar o óleo, gás, areia e água. Neste contexto, o petróleo seria, então, conduzido até as malhas ou plataformas submarinas de escoamento com menos resíduos. Diante disso, desenvolver materiais que resistam às condições adversas como as encontradas no fundo do mar, é fundamental para garantir a segurança do processo de extração de petróleo e gás (PETROLEO E ENERGIA, 2012 *apud* SARTORI, 2014).

Dentre os sistemas componentes utilizados no desenvolvimento de campos *offshore* tem-se o sistema *flowline/pipeline/riser*. As *flowlines* são chamadas de linhas de produção, são responsáveis pelo transporte de fluidos multifásicos dos *manifolds* até a plataforma. As *pipelines*, também chamadas de linhas de exportação, cuja função é transportar óleo ou gás das plataformas de produção até terminais oceânicos. Já os *risers* são tubos que conectam um poço ou uma *flowline* a uma unidade flutuante. Sendo o aço API 5CT P110, escolhido no presente estudo, utilizado na fabricação dos tubos para os *risers* de produção. A Figura 1 ilustra, entre os vários sistemas componentes utilizados no desenvolvimento de campos *offshore*, o sistema *flowline/riser*.

Figura 1 - Sistema componente utilizado na indústria offshore



Fonte - Adaptado de Sartori, 2014

As tubulações *risers* correspondem ao trecho do duto que fica suspenso. Quanto a sua função, pode ser de perfuração, completação ou de produção, abrigando a coluna de perfuração, transporte de equipamentos até a zona produtora e no transporte de petróleo bruto do poço à superfície.

De acordo com a concepção estrutural, os *risers* podem ser classificados como flexíveis ou rígidos, e híbridos quando possui características dos dois tipos. Os custos associados com a instalação e manutenção dos sistemas *risers* apresentam uma grande parte do custo total de exploração *offshore* de petróleo, motivo pelo qual toda tentativa de redução desses custos é sempre bem recebida pelos operadores da indústria petrolífera.

Os altos custos associados com a fabricação dos tubos flexíveis e as limitações de resistência quando devem ser usados em grandes profundidades motivou o estudo de outros tipos de *risers* já existentes, como os *risers* rígidos.

Portanto, os revestimentos utilizados nos *risers* dos poços de petróleo *offshore* operam sob altas pressões em profundidades cada vez mais elevadas, e é essencial que o aço utilizado para fabricação deste revestimento possua elevada resistência mecânica e boa tenacidade e, ainda, boa soldabilidade sem a necessidade de tratamentos térmicos após a soldagem, características dos aços ARBL.

2.2 Aços ARBL e API

De acordo com Modenesi (2004), entre as classes mais importantes no setor de petróleo e gás, destacam-se os aços microligados, também conhecidos como aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL ou, do inglês, High Strength Low Alloy – HSLA), que apresentam alta resistência mecânica, associada com uma elevada tenacidade.

Os aços ARBL são uma alternativa econômica para aços de engenharia, os quais possuem um controle de composição e de processamento adequados, podendo desenvolver limites de escoamento bastante elevados (COHEN e HANSEN, 1979). Estes tipos de aços são comumente utilizados no transporte de óleo e gás natural por tubulações enterradas e em linhas marítimas.

Birnbaum *et al.*, (1997) registraram a significativa limitação ao uso dos aços ARBL que está ligada diretamente a sua alta susceptibilidade a fragilização por hidrogênio, que pode ocorrer da seguinte forma:

- Fabricação ou na soldagem como forma de trincas a frio;
- Quando colocada em serviço em meio corrosivo ou sob elevadas pressões;
- Quando protegido catodicamente contra a corrosão em potencial de superproteção.

Os aços ARBL são comumente usados em construções de larga escala, onde são produzidos como: laminados; temperados e revenidos. Especialmente, aços temperados e revenidos são mais sensíveis à degradação por hidrogênio (CWIEK, 2009).

Ainda, os aços também podem ser classificados segundo os tipos de elementos que são adicionados para determinadas aplicações específicas. Os aços empregados na indústria do petróleo são classificados segundo a norma API (*American Petroleum Institute*). A norma API 5CT (2011) especifica as condições técnicas de fabricação e manuseio de tubos de aço destinados a revestimento (*casing*) e produção (*tubing*) de poços de petróleo e à fabricação de luvas (*coupling-stock*). Os aços da classificação API podem ser considerados como aços ARBL, possuindo elevada resistência mecânica, aliada à boa soldabilidade, baixo nível de inclusão e boa qualidade superficial.

O aço API 5CT P110 é denominado como aço ARBL, portanto apresenta todas as características destes aços, e é, normalmente, utilizado na perfuração de poços de petróleo, particularmente nas colunas de revestimento, já que estes tendem a suportar altas pressões devido ao peso da coluna d'água exercido sobre o revestimento. (KRAUSPENHAR, 2012; BRANDOLT, 2014).

2.2.1 Aço API 5CT P110

O aço API 5CT P110 segue a classificação da norma API 5CT (2011), onde apenas limita a quantidade de S e P, que dependem do processo de fabricação do tubo empregado: para tubos soldados, os teores máximos admissíveis de S e P são 0,02% e 0,01%, respectivamente, enquanto que para tubos sem costura, os teores, tanto de S como de P, não devem ultrapassar 0,03%.

Como há essa flexibilidade na norma, os fabricantes não possuem preocupação quanto ao controle da composição, desde que se cumpram o estabelecido pela norma com relação aos teores máximos de S e P e se atinjam as propriedades exigidas, como o limite de escoamento, que deve ser no mínimo 758 MPa (110 Ksi), atingido por tratamento térmico de têmpera e revenimento, também estipulado pela norma. Diante disto, os aços de grau P110 de diferentes fabricantes podem possuir diferentes composições químicas. As especificações para este aço estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1- Propriedades mecânicas do aço API 5T P110 de acordo com a norma API 5CT (2011)

Alongamento (%)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
0,6	758 Min. ; 965 Max.	862 Min.

Fonte - Adaptado de API 5CT, 2011.

2.3 Proteção Catódica

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração progressiva de um metal pela ação química ou eletroquímica do meio, associado ou não a esforços mecânicos. (GENTIL, 2011). O controle da corrosão é um tema de grande interesse no setor petrolífero devido ao elevado custo relacionado a perdas de equipamentos que estão ligadas com esse problema, dado que o valor destes custos aumenta à medida que se avança para águas cada vez mais profundas.

Quando dois metais com diferentes potenciais eletroquímicos são conectados, fisicamente ou através de um meio eletricamente condutor, como um eletrólito, é estabelecido um fluxo de elétrons do metal de maior potencial em direção do metal de menor potencial, surgindo uma corrente e ocasionando aumento da taxa de corrosão do metal de maior potencial. Essa corrente também pode surgir no mesmo metal, criando-se um fluxo de elétrons entre as regiões catódicas e anódicas nas heterogeneidades do material. As reações que representam os

fenômenos que ocorrem na região catódica e anódica durante a corrosão são mostradas abaixo, que são mais bem representadas na Fig.2:

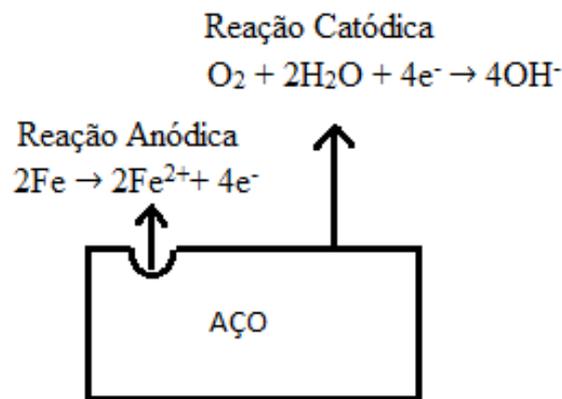
Reação anódica:



Reação catódica:



Figura 2 - Reação anódica e catódica na superfície metálica



Fonte – Autoria Própria

Na região anódica ocorre a oxidação do metal, reação (1), e na região catódica ocorrem reações de redução de oxigênio e de hidrogênio, reações (2) e (3).

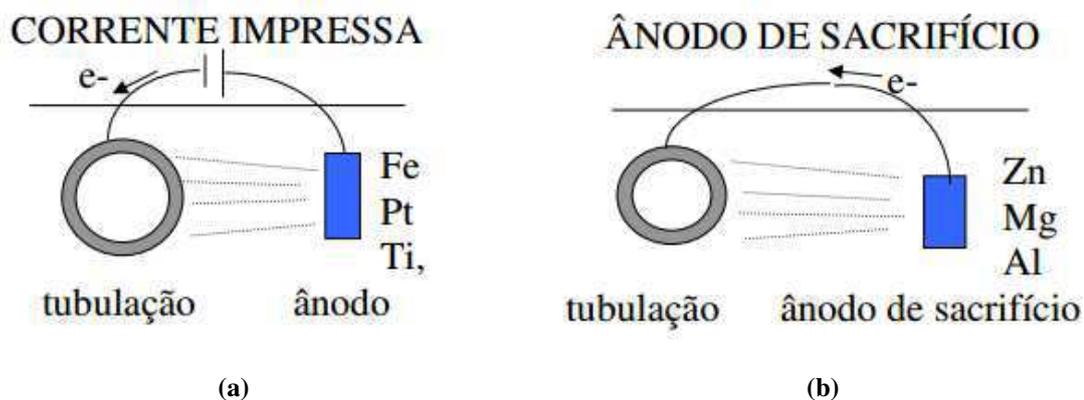
A superfície externa das tubulações em contato com a água do mar geralmente é protegida contra a corrosão com o método de proteção catódica (DUTRA, 2006). O princípio do método baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica contínua na superfície metálica da estrutura a proteger, numa intensidade suficiente para reduzir seu potencial eletroquímico a valores muito baixos, resultando na diminuição da corrosão do metal a valores desprezíveis, porém, sem eliminá-la completamente.

Além da proteção catódica, é feito, também, o uso de revestimentos poliméricos na superfície externa de dutos submarinos e *risers* e inibidores de corrosão na superfície interna.

O uso da proteção catódica é feito para proteger áreas expostas da estrutura onde o revestimento apresenta defeitos, os quais costumam surgir durante etapas de transporte, instalação e operação (HARTT e CHU, 2005).

É possível a utilização de proteção catódica a partir de dois métodos: o primeiro é dito por “Proteção por corrente impressa” (Figura 3(a)), que consiste na aplicação de uma corrente elétrica contínua com auxílio de uma fonte geradora, percorrendo a estrutura e um ânodo externo, o qual serve apenas para local de reações, sendo denominados de ânodos permanentes, que apesar dessa denominação se consomem a taxas muito baixas. O segundo método consiste na “Proteção Galvânica” ou também chamada de “Proteção por ânodo de sacrifício” (Fig. 3(b)). Neste caso, é originado um fluxo de corrente devido à diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e o metal escolhido como ânodo de sacrifício, fazendo com que este seja consumido ao contrário do metal da estrutura.

Figura 3 - Métodos de proteção catódica: (a) proteção por corrente impressa; (b) proteção por ânodo de sacrifício.



Fonte - Proteção catódica, 2016.

No método de proteção catódica por corrente impressa, o ânodo é um metal nobre ou um material eletroquimicamente inerte, o ambiente envolvente é oxidado, ocorrendo uma gradual diminuição do pH devido a acidificação causada pela reação de decomposição da água, como mostrada na reação 4. Em casos de soluções salinas, ocorre a produção de cloro no ânodo.



O princípio do método de proteção do aço contra a corrosão em soluções aquosas trata-se de uma polarização catódica, e neste sentido, a evolução de hidrogênio através da polarização

pode ser mencionada como uma fonte geradora de hidrogênio, onde o mesmo é desenvolvido como parte da reação catódica, sendo que a reação de hidrogênio é cada vez mais dominante quando o potencial assume valores mais negativos, conseqüentemente, a aplicação de proteção catódica pode desencadear fenômenos de fragilização por hidrogênio.

Em ambos os métodos de proteção catódica, existem a possibilidade de se produzir uma condição de superproteção, em geral, sendo mais comum no método por corrente impressa. Isto se dá devido ao potencial atingido ser muito negativo, tendo uma corrente catódica excessiva, utilizando mais energia do que o suficiente no processo de corrente impressa.

É importante levar em conta que a aplicação de uma corrente elétrica ou a interligação de um com potencial mais negativo às estruturas não garantem a sua proteção. Portanto, a utilização incorreta de proteção catódica pode ocasionar superproteção no aço, promovendo a ação do hidrogênio no metal, ocasionando danos.

2.4 O Hidrogênio em Metais

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, não poluente e produzido em quantidades ilimitadas pela eletrólise da água. Ainda, é o elemento mais leve com uma estrutura atômica de um próton e um único elétron e é, no seu estado natural, uma molécula de gás diatômica, H_2 . A molécula de hidrogênio é demasiadamente grande para entrar na superfície de um metal sólido, e deve ser dissociada em átomos individuais para atravessar facilmente a interface do gás/metalo. Dois mecanismos para isso são conhecidos, eletroquímica e quimissorção. Se o metal estiver fundido, o hidrogênio molecular pode dissolver-se facilmente, mas dissocia-se uma vez em solução e pode ser mantido como um soluto monoatômico sobre a solidificação, enquanto que a evolução eletroquímica do hidrogênio é parte da reação catódica ou uma célula de corrosão (CWIEK, 2009).

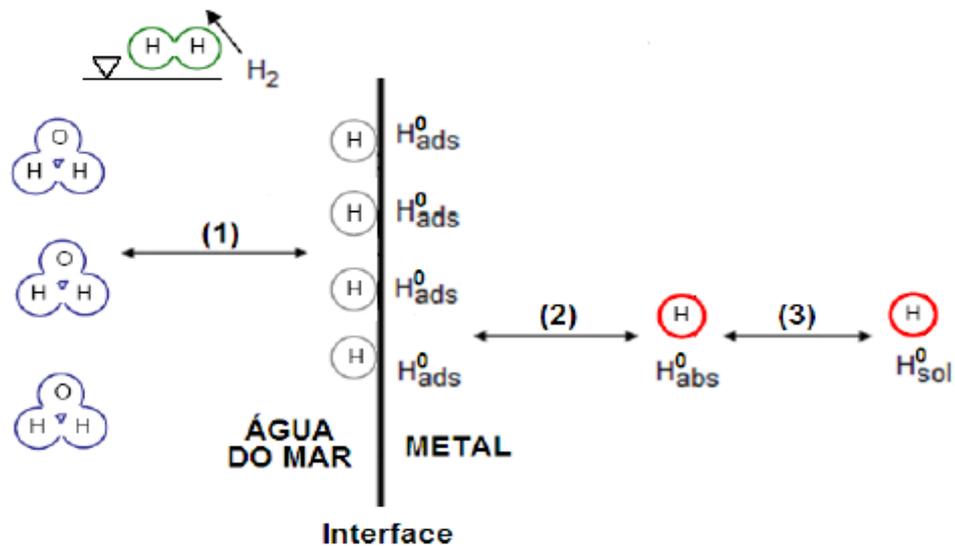
O processo de degradação dos metais pela ação do hidrogênio envolve alguns subprocessos que estão aliados a difusão do hidrogênio atômico no reticulado cristalino, como a absorção e aprisionamento nos defeitos, causando sua acumulação e transporte até o local onde ocorre a degradação (TAHA e SOFRONIS, 2001).

2.4.1. Ingresso

O hidrogênio pode ser introduzido como soluto em solução sólida nos metais a partir de uma grande variedade de fontes, que podem ser meios eletroquímicos ou a partir do ar ambiental.

De acordo com Stroe (2006), os passos que o átomo de hidrogênio segue até ser difundido no interior dos metais são: adsorção na superfície metálica, após isso o átomo é absorvido através da interface da superfície metálica, o que leva a uma concentração subsuperficial, C_0 , e por último, o átomo é transportado através do reticulado cristalino. A Fig. 4 demonstra esse processo para um átomo de hidrogênio gerado pela hidrólise da água.

Figura 4-- Etapas de dissolução do hidrogênio nos metais



Fonte - Carrasco, 2013

Onde as etapas deram-se pela (1) adsorção física do átomo de hidrogênio, após isso se tem a adsorção do átomo através da superfície do metal, em seguida ocorrerá à absorção do átomo para a camada subsuperficial (2), e por fim ocorrerá a difusão do átomo para o interior do metal, (3), onde o hidrogênio fica dissolvido.

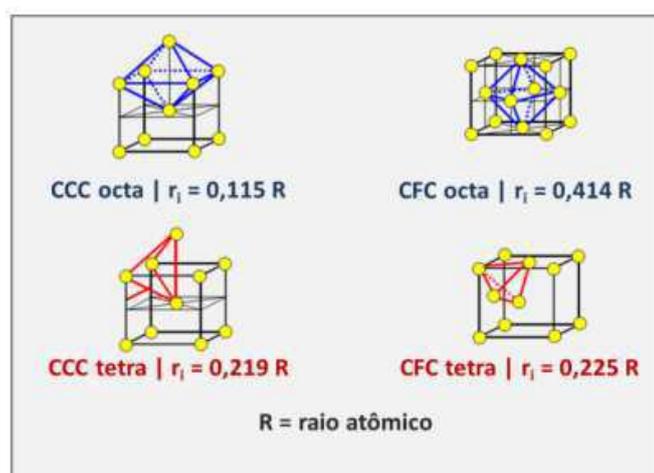
2.4.2 Transporte

Dado que o hidrogênio possui raio atômico de 0,46 Angstroms, portanto menor que o raio dos átomos dos metais, isso possibilita elevada mobilidade no interior dos metais, em que pode se movimentar facilmente, utilizando o mecanismo de difusão intersticial através dos

sítios intersticiais da estrutura cristalina, chamadas de NILS- Normal Interstitial Lattice Sites (TAHA e SOFRONIS, 2001). O qual depende da estrutura cristalina do material, a difusão é maior em estruturas CCC do que em estruturas CFC, porém a solubidade apresenta efeito antagônico, tendo, portanto, o hidrogênio maior solubilidade em estruturas CFC do que em estruturas CCC. Além do mecanismo do transporte por difusão, o transporte do hidrogênio também pode ocorrer através do movimento de discordâncias, porém a difusão intersticial torna-se o mecanismo mais comum. (NORONHA, 2014).

A Figura 5 apresenta os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos das estruturas cristalinas CFC e CCC, os quais atuam como aprisionadores de hidrogênio.

Figura 5- Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos nas estruturas cristalinas



Fonte – Oliveira, 2002.

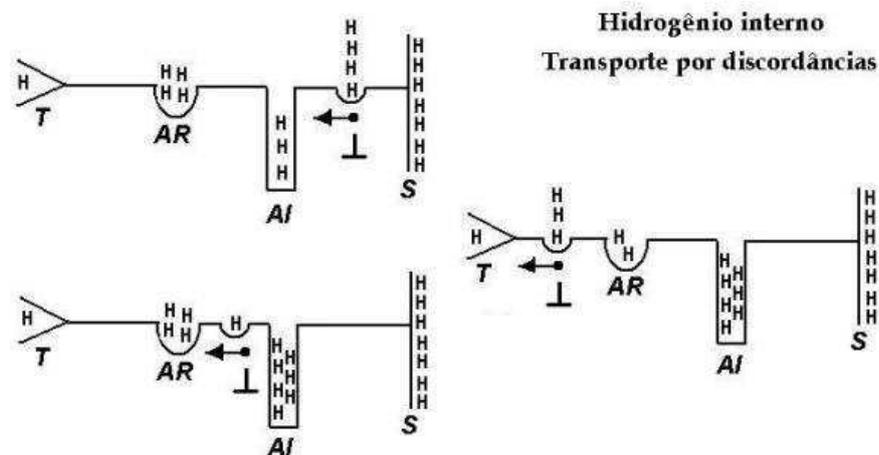
2.4.3 Aprisionamento do Hidrogênio nos Metais

O hidrogênio após entrar e difundir na estrutura cristalina do metal pode ficar preso em sítios (*trap sites*), que são defeitos do reticulado cristalino, os quais podem reduzir o potencial químico do hidrogênio, que ao entrar nesses sítios, a probabilidade de voltar aos interstícios do reticulado é reduzida. Os sítios de aprisionamento atrativos são regiões do reticulado onde os átomos de hidrogênio estão sujeitos a uma força atrativa provocada por campos elétricos, campos de tensões, gradientes de temperatura de potencial químico. Sítios de aprisionamento físicos consistem de regiões de modificações na estrutura do reticulado que são energeticamente mais favoráveis para o hidrogênio. Estes sítios são os contornos de grão de alto ângulo, interfaces incoerentes entre precipitados e a matriz, vazios no reticulado, entre outros. E por

fim, existem sítios de aprisionamento mistos que apresentam características de ambos os sítios, tanto atrativos como físicos. (GINGELL, 1997).

Dependendo do caráter dos sítios de aprisionamento, eles podem ser definidos como reversíveis ou irreversíveis. Se a energia de ativação para deixar um sítio é muito elevada, o hidrogênio fica aprisionado irreversivelmente e o local atua como sorvedouro de hidrogênio. Já sítios de caráter reversível, por outro lado, podem atuar como fonte e sorvedouro de hidrogênio. Na temperatura ambiente, os principais sítios irreversíveis são as interfaces entre precipitados e matriz e contornos de grão de alto ângulo. (GINGELL, 1997). A Fig 6 mostra a presença de aprisionadores reversíveis (AR) e aprisionadores irreversíveis (AI) no transporte do hidrogênio até a ponta da trinca.

Figura 6-Transporte por discordâncias em ambiente de material pré-carregado. AR: Aprisionador Reversível; AI: Aprisionador Irreversível; S: Superfície Metálica; T: Ponta da trinca.



Fonte – Oliveira, 2002

2.5 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio consiste no dano ocasionado pelo hidrogênio atômico no interior do reticulado dos metais sob efeito de tensões residuais ou aplicadas. (TAHA e SOFRONIS,2001). O fenômeno da fragilização dos metais causada pela ação do hidrogênio é em geral conhecido, mas ainda não é muito bem compreendido (RAYMOND, 1992). A introdução do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante etapas de processamento e fabricação ou mesmo em serviço. Durante serviço, falhas podem ser induzidas devido ação do hidrogênio

em meios com características ácidas, em geral na presença de H₂S ou sob proteção catódica em potenciais muito negativos (GENTIL, 2011).

A fragilização por hidrogênio geralmente se manifesta em regiões dos componentes onde não existe corrosão ou em regiões protegidas contra a corrosão, como no caso de metais protegidos catodicamente. Visto que a corrosão em geral ocorre em regiões anódicas enquanto que o hidrogênio é gerado na região catódica, devido à dissociação da água, e assim, a fragilização por hidrogênio é relacionada com a difusão do hidrogênio atômico para o interior do metal, podendo apresentar um efeito deletério nas propriedades mecânicas (GINGELL, 1997).

Se tratando da concentração de hidrogênio no material, além das características metalúrgicas, deve-se levar em conta também o papel das tensões aplicadas, principalmente na região frente à ponta de trincas, onde o estado triaxial de tensões e a presença de uma zona plástica podem influenciar na acumulação de hidrogênio. Isto ocorre devido o movimento de discordâncias, associado à deformação plástica que aumenta as taxas de difusão do hidrogênio acumulando uma quantidade elevada de hidrogênio à frente da ponta da trinca e, assim, favorecendo o fenômeno de fragilização (GENTIL, 2011; DIAS, 2009b; ELIAZ *et al.*, 2002).

Várias pesquisas mostram a ocorrência de falhas relacionadas com o hidrogênio, principalmente nas indústrias de processamento químico e petroquímico, na qual, a maioria das vezes, a ocorrência do dano está relacionada com o crescimento subcrítico de trincas provocado pela ação do hidrogênio (RAYMOND, 1992).

Fernandes (2010), Dias (2009a) e Hardie *et. al.*, (2006) destacaram em suas pesquisas que a fragilização pelo hidrogênio pode ocasionar a ruptura de um material metálico de forma frágil, provocada pela ação combinada do hidrogênio e de tensão de tração imposta no material, mesmo quando o metal está submetido a tensões bem inferiores à tensão de escoamento. A fragilização também pode se manifestar na ausência de tensões externas, através de defeitos internos no material, a exemplo de microtrincas e vazios que atuam como concentradores de tensões ou na presença de tensões residuais. Ainda, Gemelli (2001) destaca que a ruptura do material pode ocorrer na presença de tensões residuais oriundas do encruamento, de mudança de fase, ou resfriamento heterogêneo, como no processo de soldagem, em presença de hidrogênio.

O mecanismo dominante da fragilização pelo hidrogênio pode ser diferente conforme o material, os valores de propriedades mecânicas e o tipo de carregamento imposto ao metal. A suscetibilidade a este tipo de fragilização difere-se através da composição química e da microestrutura do material. Em geral, materiais que possuem elevada resistência mecânica são

mais susceptíveis a este tipo de fenômeno (SARTORI, 2014). Porém, a microestrutura apresenta maior importância quanto a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio.

O grau de fragilização depende de alguns fatores. São eles: a quantidade de hidrogênio envolvido, da habilidade do mesmo em ser adsorvido na superfície metálica e da taxa de difusão deste elemento na estrutura cristalina do metal. O processo depende de três fatores: fonte de hidrogênio, o processo que envolve o transporte de hidrogênio da fonte até o local onde ocorre a reação com o metal causando a fragilização e o próprio mecanismo de fragilização (ELIAZ *et al.*, 2002).

A fragilização pelo hidrogênio de aços acarreta a redução da ductilidade em carregamentos estáticos. O grau de severidade da fragilização pode ser medida através de alguns parâmetros, como o alongamento até a ruptura, a diminuição da área da seção transversal, resistência à tração e tenacidade à fratura. Não é necessário que haja fratura por clivagem para que ocorra esse fenômeno, mas que se evidencie a redução de algum dos parâmetros citados (SOFRONIS, 1987).

O real mecanismo atrás da fragilização por hidrogênio, contudo, permanece controverso devido à complexidade na microestrutura, absorção do hidrogênio e sítios para aprisionamento e modos de fratura (YU *et al.*, 2016).

Experimentos conduzidos por Olden *et al.*, (2008) e colaboradores, que estudaram o comportamento de aços inoxidáveis duplex e o aço API 5L X70 sob proteção catódica em água do mar sintética sob carregamento constante em amostras entalhadas do tipo SE, conduziram a conclusão geral de que a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio aumenta com o aumento da resistência e com o aumento da concentração de tensão, ou triaxialidade de tensões.

Oliveira e Miranda (2001) estudando a concentração crítica de hidrogênio para a propagação de trincas causadas pela fragilização pelo hidrogênio no aço API 5CT P-110 observaram, através de curvas da velocidade de propagação da trinca versus concentração crítica de hidrogênio, que a intensidade da fragilização pelo hidrogênio diminui à medida que a velocidade de propagação de trinca aumentava. Concluíram que as concentrações críticas são atingidas para baixas taxas de deformação.

De acordo com Woodtli e Kieselbach (2000), para prevenir a fragilização são necessárias algumas medidas:

- Material: escolhendo materiais menos susceptíveis;
- Meio: não tão fácil de influenciar, possivelmente com a adição de inibidores;
- Falhas de projeto: evitar entalhes, deformações plásticas locais.

Ainda, a fragilização por hidrogênio é classificado em dois tipos: Fragilização por hidrogênio interno (*Internal Hydrogen Embrittlement – IHE*) e Fragilização por hidrogênio ambiental (*Environmental Hydrogen Embrittlement* ou *External Hydrogen Embrittlement – EHE*). (ELIAZ *et al.*, 2002).

Fragilização por hidrogênio interno é ocasionada pela introdução desse elemento durante a fundição do metal ou nos processos industriais de processamento de peças, que ingressa na forma atômica antes do início dos testes ou serviço. Enquanto que, fragilização por hidrogênio ambiental é provocada pelo hidrogênio presente no meio ambiente, que ingressa na forma atômica quando a estrutura já se encontra em serviço.

A principal diferença entre estes dois tipos de fragilização é a sequência que existe entre “aplicação da tensão” e “introdução do hidrogênio no reticulado”. Na fragilização por hidrogênio interno, o hidrogênio é introduzido antes e, na fragilização por hidrogênio ambiental, a tensão é aplicada antes.

Neste trabalho, será abordado o fenômeno de fragilização por hidrogênio ambiental, simulando experimentalmente a degradação por hidrogênio que ocorre nos componentes utilizados na indústria *offshore* que trabalham sob o efeito da proteção catódica.

2.5.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

A fim de tentar explicar o comportamento dos aços frente à ação do hidrogênio e tomando-se como base, também, a experiência adquirida no âmbito industrial e em experimentos laboratoriais, vários mecanismos foram propostos. Porém, mesmo diante de estudos exaustivos, e de que experimentos com hidrogênio são difíceis de serem levados a cabo, os mecanismos atuantes permanecem pouco claros, porque nenhuma das teorias propostas até agora explica os fenômenos observados no processo, nem está incluso o papel de todos os fatores. Estas teorias são de uso limitado na predição das interações do hidrogênio com os metais, já que não fornecem inter-relações entre parâmetros macroscópicos que são indicadores mensuráveis de danos nos componentes, portanto sendo úteis na compreensão das interações do hidrogênio com os materiais (CHATORAJJ *et al.*, 2003).

Vários mecanismos são propostos, sendo estes classificados como: teoria da pressão, teoria da decoesão e teoria da energia superficial. Onde nenhum deles por si só deve descrever o fenômeno, e não podem atuar isoladamente, no entanto podem atuar simultaneamente com diferentes graus de interação (GINGELL, 1997).

2.5.1.1 Teoria da Pressão

Mecanismo proposto inicialmente por Zapffe e Sims (1941) e emprega o conceito de que a precipitação de hidrogênio molecular no interior de defeitos internos da microestrutura, ao exemplo de inclusões não-metálicas, trincas e vazios, desenvolve altas pressões internas ($>10^5$ atm) que atuam de modo a expandir a cavidade do defeito facilitando a iniciação e propagação de uma trinca, que podem ocorrer sem a presença de uma tensão externa aplicada.

Em ligas de aço de alta resistência, baixas pressões de hidrogênio gasoso podem propagar rapidamente trincas, portanto não é possível nessas ligas a formação de altas pressões internas, sendo assim, este mecanismo não é o mais adequado para a fragilização destas ligas e que pode ser mais aplicável na formação de empolamentos em ambientes de alta fugacidade (ORIANI, 1978).

2.5.1.2 Teoria da Decoção

Mecanismo baseado na premissa de que o hidrogênio difunde em frente à ponta da trinca e diminui as forças para separar os cristais ao longo de um plano cristalográfico, ou seja, reduz a força de coesão entre os átomos. Uma evidência deste mecanismo é o fato de que a superfície de fratura do material coincidir com o plano de clivagem (GINGELL, 1997). Assim, este mecanismo pode ser entendido como a energia gasta na separação de duas metades de um sólido à medida que são afastadas.

A ideia principal que sustenta esse mecanismo é que a fratura de aços quando colocados em meios onde à fragilização por hidrogênio ocorrerá será frágil, pois será mais fácil o metal responder a tensão aplicada rompendo suas ligações atômicas entre os átomos de ferro do que através de deformação plástica (VIYANIT, 2005).

2.5.1.3 Teoria da Energia Superficial

Teoria que segue a premissa de que o hidrogênio diminui as forças de coesão dos átomos de ferro. A energia superficial do metal é termodinamicamente diminuída pela adsorção de hidrogênio na ponta da trinca, levando à diminuição da energia necessária para produzir uma fratura frágil.

Comparando-se esta teoria a teoria da decoesão, a diferença entre as duas é o local onde a fragilização ocorre, pois postula que o hidrogênio é absorvido sobre a superfície metálica, e não a uma pequena profundidade, como foi proposto por Oriani (1972). Portanto, a teoria da energia superficial não requer elevadas tensões para promover a acumulação de hidrogênio.

2.6 Fragilização por Hidrogênio Associado à Proteção Catódica

É importante alcançar o balanço correto entre os níveis de potenciais aplicados no aço a proteger, a fim de garantir níveis seguros de proteção, balanceando esses valores em níveis que garantam a menor formação de hidrogênio atômico, e menores níveis de corrosão.

À medida que o potencial de proteção torna-se mais catódico, há uma maior tendência à ocorrência de fenômenos de fragilização por hidrogênio, isso em casos de polarização catódica. A partir de determinado ponto, o material atinge a situação mais suscetível, não sendo mais influenciado pela variação de potencial imposta pela polarização catódica. Onde as armadilhas, nesse ponto, estão saturadas com hidrogênio e não se pode aumentar sua concentração justamente nos pontos de maior energia por onde são nucleadas trincas.

Em geral, a faixa de potencial de proteção catódica por corrente impressa pode variar entre -800mV a -1100mV dependendo do tipo de metal e das condições ambientais. A aplicação de potenciais excessivamente negativos, acima de -1000mV, pode provocar o desprendimento de hidrogênio na superfície do cátodo e aumentar o risco de fragilização por hidrogênio principalmente em aços de alta resistência e causar efeito adverso sobre a vida de fadiga (ISO 12473, 2006).

De acordo com a norma NACE SP0169:2007, utiliza-se um potencial catódico (negativo) de pelo menos 850 mV em relação ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre na temperatura ambiente como critério para a proteção catódica. Esse valor vai ao encontro aos valores mínimo e o máximo sugeridos pela norma ISO 15589-2 (2012) (-800mV e -1100mV vs Ag/AgCl, respectivamente).

Sanchez *et al.*, (2016) aplicando diferentes potenciais em amostras submetidas a testes de tração com taxa lenta de deformação observaram que o limite de resistência do aço de alta resistência caiu consideravelmente se comparado com o mesmo aço testado ao ar quando submetido em ambiente corrosivo sob proteção catódica. Ainda, pode-se notar que a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio aumentava à medida que o potencial se tornava mais negativo, restringindo a deformação plástica do aço. Koyama *et al.*, (2012) e Michler *et al.*, (2012) obtiveram resultados semelhantes, onde notaram, principalmente, uma redução na

tensão de ruptura do aço reduzindo a deformação plástica. Já Batt *et al* (2013), através de estudo sobre a fragilização por hidrogênio utilizando diferentes potenciais catódicos, determinaram níveis seguros de potenciais a serem aplicados que garantam menor suscetibilidade a fragilização por hidrogênio e menores níveis de corrosão variando de $-770\text{mV}_{(\text{ECS})}$ a $-790\text{mV}_{(\text{ECS})}$.

Através do estudo sobre efeito de diferentes potenciais catódicos na suscetibilidade a fragilização por hidrogênio, Xiangxi (2016) observou que com o aumento do potencial (se tornando mais negativo), variando de $-1000\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $-1050\text{mV}_{\text{ECS}}$, ocorria o aumento na fragilização por hidrogênio através das características de fratura, e com o potencial imposto de $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ não observou fratura por clivagem no aço em estudo.

O mecanismo pode ser explicado através do transporte por difusão/migração dos cátions hidratados (H_3O^+) em direção ao cátodo que são submetidos à redução na superfície do metal protegido, transformando-se em hidrogênio adsorvido (H_{ads}), formando a reação de proteção catódica. Em outro momento, o hidrogênio atômico, anteriormente adsorvido na superfície do metal (H_{ads}), pode se recombinar e formar hidrogênio molecular (H_2), deixando a superfície metálica, enquanto que uma quantidade de hidrogênio permanece adsorvida na superfície do material. O hidrogênio adsorvido proporciona condições para que o hidrogênio difunda para dentro do material favorecendo os fenômenos de fragilização pelo hidrogênio (STROE, 2006). A redução dos íons hidrogênio pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes, dependendo da natureza do metal: Reações de Volmer-Tafel ou reações Volmer-Heyrovsky.

Mecanismo de Volmer-Tafel:



Mecanismo de Volmer-Heyrovsky:



A reação anódica do processo de proteção catódica em água do mar é apresentada na reação abaixo, onde se pode notar que esta contribui para a redução gradual do pH da solução, devido a acidificação promovida pela decomposição da molécula d'água.



Carrasco (2013), através de ensaios de tração ao ar com aço API 5CT P110 polarizados catodicamente em diferentes potenciais utilizando solução de NaCl, obteve um patamar onde o efeito do hidrogênio sob o aço foi praticamente desprezível. Esse valor se encontra na faixa entre $-850 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

2.7 Mecânica da Fratura

No dimensionamento de equipamentos e ou estruturas em geral, considera-se a carga máxima que o componente mecânico terá que suportar, sendo este valor abaixo do limite de escoamento do material a ser utilizado. No entanto, estruturas podem entrar em colapso com uma quantidade de esforços inferiores ao previsto em operação. Isto pode ocorrer devido à falhas internas do material ou a detalhes de projetos (rasgo de chaveta) que funcionam como concentradores de tensão nos componentes mecânicos e estruturais que acabam por os levar ao colapso.

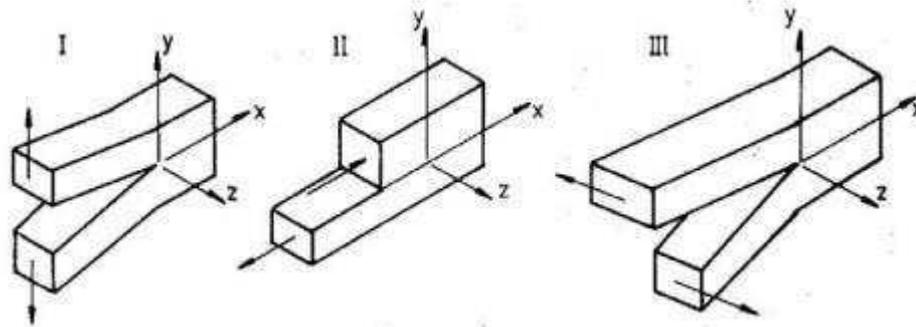
A mecânica da fratura surgiu da necessidade de determinar o comportamento dos materiais com a presença de descontinuidades internas e/ou superficiais, avaliando-se a possibilidade destas características de levar ou não o componente à fratura catastrófica para tensões normais de serviços, garantido, assim, a segurança do projeto. A mecânica da fratura de acordo com a resistência mecânica dos materiais pode ser estudada de duas formas: a mecânica da fratura linear elástica aplicada a materiais de elevada resistência mecânica e a mecânica da fratura elasto-plástica aplicada a materiais de baixa e média resistência mecânica.

2.7.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica

A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) deve ser usada em casos em que a fratura acontece praticamente sem deformação plástica, e ainda, usada para determinar o comportamento de trincas em materiais frágeis, com grande resistência mecânica, caracterizada por uma deformação mínima na ponta da trinca. Por outro lado, desde que seja satisfeita a condição de restrição à deformação plástica extensa, os conceitos vistos na MFLE também podem ser aplicados a aços de resistência mecânica moderada. A restrição à deformação plástica pode acontecer pelas seguintes variáveis: temperatura, propriedades mecânicas e geometria da estrutura.

Na MFLE um dos principais fatores levados em consideração é o campo de tensões na proximidade da trinca, descrito pelo fator de intensidade de tensões, K . Para os três modos de carregamentos de um corpo trincado, diferentes fatores de intensidade de tensões, K , são denominados: K_I , K_{II} , K_{III} , respectivamente, Fig. 7.

Figura 7- Modos de carregamento no aço



No modo de carregamento I a abertura dá-se por esforço de tração, no modo II por cisalhamento puro e no modo III por cisalhamento fora do plano.

Para todos os modos de carregamento, a distribuição de tensões em torno de qualquer trinca numa estrutura dentro do regime linear-elástico é semelhante e descrita completamente por K . Ou seja, a diferença da magnitude de tensões alcançada entre os componentes trincados depende apenas do fator de intensidade de tensões, K , o qual é governado pela geometria do componente trincado, pelo nível e modo de carregamento imposto e a posição geométrica considerada na ponta da trinca.

Para haver a propagação de uma trinca instável no material é preciso que K ultrapasse um valor crítico, característico de cada material. Este valor crítico é definido como tenacidade à fratura, que é uma propriedade específica de cada material para uma dada situação de temperatura, taxa de carregamento e microestrutura. Diante disso, no modo de carregamento I, o fator de intensidade crítico para corpos de prova em estado plano de deformação é definido como K_{IC} (Tenacidade à fratura do material). Já em carregamento sob tensão plana, é denominado K_C , valor que depende do estado de tensão plana (função da espessura).

O fator de intensidade de tensão, K_I , é dependente da tensão aplicada, do comprimento da trinca e de uma constante que caracteriza as condições de tensões na região da ponta da trinca do material no regime linear elástico, dado pela Equação (10) abaixo:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (10)$$

No qual Y corresponde ao fator geométrico de forma, uma função adimensional, que se encontra na literatura técnica para diversas combinações de configurações de componentes e geometria de trincas e modos de carregamento. σ corresponde à tensão aplicada e a o comprimento de trinca.

2.7.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica

Quando a quantidade de deformação plástica é expressiva, os conceitos advindos da MFLE perdem sentido, portanto torna-se necessária a aplicação de novos modelos que caracterizem a interação entre a plasticidade e a fratura e, então, passa-se a usar a abordagem da mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP).

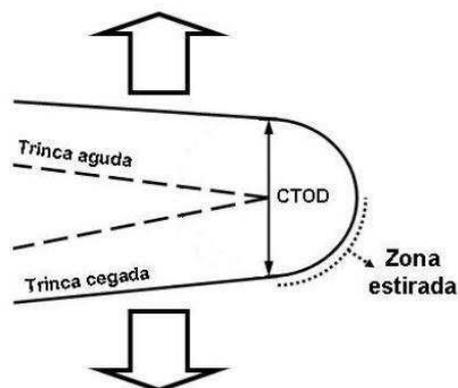
A MFEP é a alternativa desenvolvida para o estudo de materiais de maior tenacidade que apresentam uma zona plástica de tamanho expressivo à frente da ponta da trinca. Este é um dos mais importantes métodos para avaliar o comportamento à fratura apresentado pelos materiais no regime elasto-plástico, pois acompanha a maioria das aplicações estruturais, tendo sua aplicação em aços de baixa e média resistência mecânica.

Para resolver os problemas de materiais com tenacidade elevada que apresentam deformação plástica na ponta da trinca, a MFEP utiliza dois parâmetros que são a medida da abertura da ponta da trinca δ (*Crack Tip Opening Displacement* - CTOD) e a integral J .

Diferente dos materiais frágeis, nos materiais dúcteis a presença de uma zona plástica de tamanho significativo na ponta da trinca permite que as duas faces da trinca se separem sem haver o crescimento desta; a medida da distância entre as duas faces, medida na ponta da trinca é o parâmetro δ .

A deformação plástica à frente da ponta da trinca causa um embotamento (arredondamento) na ponta da mesma, previamente aguda, fenômeno conhecido por “*blunting*” (embotamento). A Figura 8 ilustra este fenômeno.

Figura 8-Representação do afastamento das faces da trinca (CTOD) antes que ocorra a propagação



Fonte - Adaptado de ANDERSON, 2005

O colapso de uma estrutura contendo um defeito prévio, mesmo em materiais com alta ductilidade, dar-se a partir de um valor crítico de abertura de trinca (δ_c), portanto é necessário que se atinja esse valor crítico de CTOD para haver crescimento instável da trinca, sendo este o valor da tenacidade do material (WELLS, 1963).

O ensaio para obtenção da tenacidade à fratura através do método CTOD pode ser aplicado tanto em materiais com elevada resistência mecânica, onde predomina os conceitos da MFLE, quanto em materiais dúcteis, onde se tem as condições elasto-plásticas (MFEP).

2.8 Mecânica da Fratura Assistida pelo Ambiente

O fenômeno da fratura assistida pelo ambiente (*Environmental Assisted cracking – EAC*) é um processo onde materiais, devido à ação conjunta de esforços mecânicos e meio agressivo, apresentam susceptibilidade à fratura, em que a ação isolada não acarretaria em falha do componente. Uma característica marcante desse processo de fratura é a dependência do tempo para que ocorra este fenômeno. Ainda, as tensões envolvidas podem ser residuais, decorrentes de processos de fabricação ou tratamentos térmicos, ou podem ser tensões aplicadas quando em serviço.

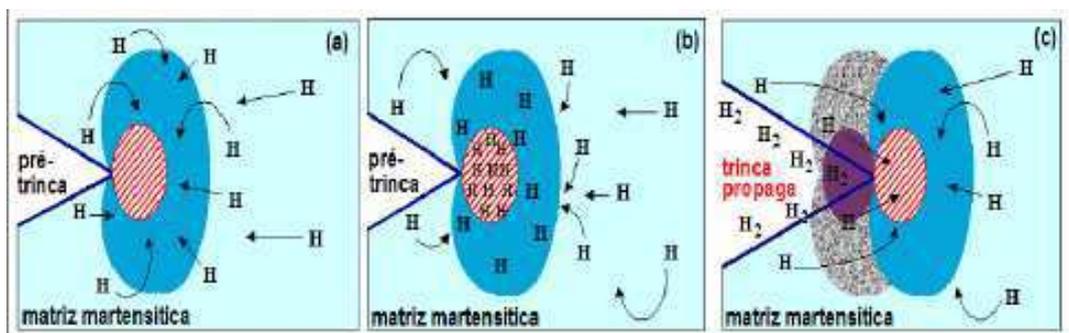
A suscetibilidade de uma determinada liga frente a um meio agressivo está ligada às condições eletroquímicas a que estão submetidas ou diretamente à ação de elementos de efeitos deletérios, principalmente o hidrogênio. Para aços de elevada resistência mecânica, este fenômeno assume efeitos catastróficos. Portanto, a avaliação do desempenho mecânico de materiais submetidos sob condições adversas torna-se imprescindível não só para a seleção

correta de materiais, mas também para o projeto de componentes e estruturas reais (STROHAECKER, 1989).

A fratura assistida pelo ambiente é aplicável numa área de estudo muito grande e complexa em termos dos vários mecanismos pelos quais pode acontecer, e que podem ser classificadas de três formas diferentes, que apesar de serem de natureza semelhante, apresentam diferenças fundamentais: Corrosão sob Tensão Fraturante (*Stress Corrosion Cracking – SCC*), Fadiga com Corrosão (*Corrosion Fatigue – CF*) e Fratura Assistida pelo Hidrogênio (*Hydrogen Assisted Cracking – HAC*) (CRAIG & LANE, 2005). No qual, HAC é um processo de falha onde podem participar, sejam de maneira isolada ou em conjunto, vários mecanismos de danos por hidrogênio, como a fragilização por hidrogênio ou trincamento induzido pelo hidrogênio.

O dano causado pela interação hidrogênio-metal é enorme, visto que não haveria propagação instável de trinca se não fosse a interação com o hidrogênio. A Figura 9 ilustra o processo de iniciação de uma trinca na presença de hidrogênio, que são divididos em três etapas: difusão do hidrogênio, saturação da zona tensionada e iniciação da trinca.

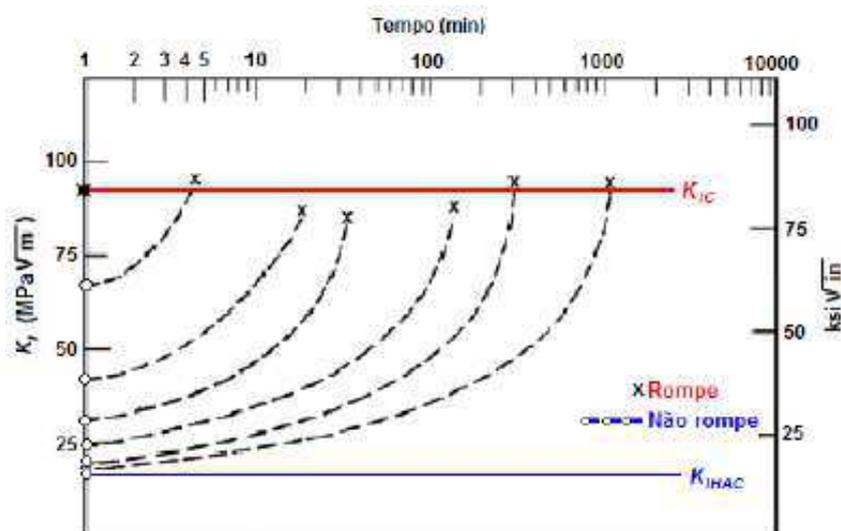
Figura 9- Estágios da propagação da trinca



Fonte - Oliveira, 2001

Em processos onde a propagação de trincas deu-se por intermédio da fragilização por hidrogênio, por exemplo, é possível verificar a existência de um valor do fator de tensões aplicado (K_I), abaixo do qual não existe a propagação de trinca subcrítica. Para materiais que trabalham em ambientes com a presença de hidrogênio, este valor de K_I é denominado K_{IHAC} , fator de intensidade de tensões limiar, que é função da concentração desse elemento na estrutura do material. Este termo equivale ao K_{ISCC} , usado em processos que envolvam o dano de corrosão sob tensão. Juntos são rotulados por K_{IEAC} . A Fig.10 ilustra como se comporta a propagação de uma trinca subcrítica para valores de K acima de K_{IEAC} .

Figura 10- Comportamento de trincas subcríticas para valores de K_I acima de K_{IEAC}



Fonte - Adaptado de BROWN e BEACHEM, 1966 e 1972.

Dois métodos são frequentemente empregados na determinação dos valores de K_{IEAC} : ensaios de carregamento constante e de deslocamento constante. Embora estes ensaios tenham sido muito utilizados no passado, padronizados pela ASTM (ASTM E1681), eles demandam muito tempo para a obtenção dos valores de K_{IEAC} . Uma técnica utilizada para superar estas limitações, que se encontra padronizada pela norma ASTM F1624, trata-se da técnica passo a passo com incremento de carregamento (*step loading*). O método *step loading* permite a determinação do valor quantitativo do K_{IEAC} dos materiais, considerando os efeitos da exposição do material em determinados ambientes. Ainda, de acordo com a norma, para validar-se os valores de K_{IEAC} é preciso que os corpos de prova utilizados atendam dimensões que garantam um estado plano de deformação na ponta da trinca.

Um estudo feito por Dias (2009b) a respeito da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico, utilizando a técnica *step loading*, em diferentes condições de tratamento térmico e submetido à proteção catódica em água do mar, mostrou uma queda significativa da tenacidade à fratura (K_{IEAC}) no ambiente estudado, sob superproteção catódica.

2.9 Procedimento para Obtenção Experimental da Tenacidade à Fratura Assistida pelo Hidrogênio Utilizando a Técnica *Step Loading*

Para obter a tenacidade à fratura assistida pelo ambiente (K_{IEAC}) se torna necessário à realização de ensaios aplicando-se carregamentos em corpos de prova. A norma ASTM E1681 estabelece critérios e o equacionamento necessário para a obtenção do valor de K_{IEAC} . Porém,

os ensaios estabelecidos por essa norma demandam tempo, cerca de 5000 horas para aços de alta resistência mecânica. A norma ASTM F1624-12 (2012) apresenta um método acelerado para obter o valor da tenacidade à fratura assistida pelo ambiente, diminuindo o número de corpos de prova utilizados nos testes bem como o tempo de cada ensaio.

Este método de ensaio está baseado na determinação do início do crescimento de trincas subcríticas num teste de tração passo a passo, incrementado progressivamente, com controle de deslocamento, que mede a força necessária para iniciar uma trinca subcrítica no aço. Este método pode ser usado para determinar rapidamente os efeitos do hidrogênio residual, em parte causados pelo processamento, ou para quantificar a suscetibilidade relativa de um material sob um conjunto fixo de condições de carregamento de hidrogênio.

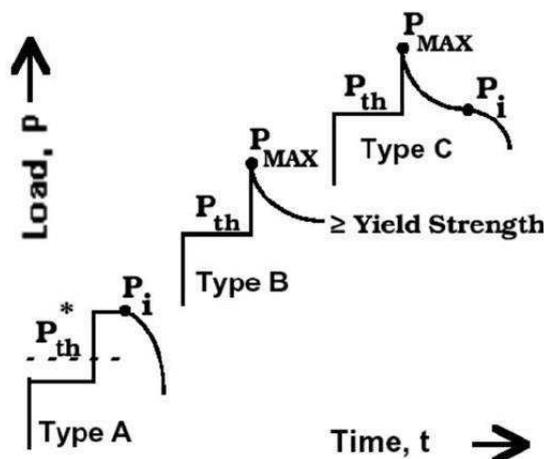
De acordo com a norma ASTM F1624-12 (2012), o procedimento para a obtenção do valor de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente (K_{IEAC}), consiste primeiramente em determinar o valor da carga P_{FSS} que provoca a fratura brusca do material em um ensaio de tração de acordo com a norma ASTM E8M (2016). Este valor será usado como base para os próximos carregamentos. A carga P_{FSS} é sempre maior que a carga crítica de ruptura, P_C , no ensaio de tenacidade assistido pelo ambiente que será a carga utilizada para o cálculo de K_{IEAC} . O perfil de carregamento imposto é função da dureza do material: tempo de aplicação da carga e o valor de cada carga em função de P_{FSS} .

O valor de P_C é calculado a partir da carga do último passo, e definida pela tensão (ou intensidade de tensões) calculada a partir da carga no início de crescimento da trinca, que pode ser identificada por uma diminuição côncava da carga. Qualquer queda de carga, representada por um aumento da taxa (convexa), atribuir-se-á a um crescimento subcrítico de trinca no corpo de prova. Essa carga é definida como a carga de iniciação de trincas, P_i (Figura 11). A carga P_{th} , está no passo anterior ao do início do crescimento da trinca.

Dias (2009a), Leite (2009) e Sartori (2014) fizeram uso da metodologia estabelecida pela norma F1624-12 (2012) para obtenção de valores de tenacidade à fratura de diferentes aços, demonstrando a sua eficácia e aplicabilidade aos critérios estabelecidos pela mecânica da fratura e na avaliação da suscetibilidade a fragilização por hidrogênio.

Utilizando essa mesma metodologia, Brahim *et al.*, (2016) verificou a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio de dois diferentes aços carregados catodicamente, dando ênfase, além do método *step loading*, a concentração de hidrogênio que se fez maior quando carregado catodicamente do que após galvanização.

Figura 11 – Determinação da carga de início de crescimento de trinca (P_{th})



Fonte - ASTM F1624-12,2012

A determinação exata do valor de P_c fica em função do comportamento da curva antes da deflexão do corpo de prova. O crescimento subcrítico de trinca é representada pela queda na carga de forma convexa como representado na Fig. 11 (Tipo A) onde a carga P_c corresponde ao passo anterior. Se a queda de carga for decrescente (Tipo B), não é possível definir a carga de iniciação de trinca, pois esta queda representa a plasticidade ou fluência na amostra, ocorrendo quando a tensão na ponta da trinca atinge ou ultrapassa o limite de escoamento do material. Para o Tipo C, onde ocorre a transição de uma taxa decrescente constante para uma taxa crescente descontínua, P_c é definida, escolhendo a carga anterior como de início de crescimento de trinca.

A suscetibilidade a fragilização por hidrogênio é caracterizada por K_{IHE} , que é definida por Troiano (1960) como sendo a tensão estática abaixo da qual nenhuma fratura dependente do tempo irá ocorrer. Do ponto de vista de fragilização por hidrogênio, este limiar separa a vida finita da vida infinita. É uma característica intrínseca do material que pode ser medida, e que varia principalmente com a resistência/dureza e a concentração de hidrogênio. Acima do valor limite, o tempo de vida até o colapso diminui com o aumento da tensão e a concentração de hidrogênio.

2.10 Determinação do Tamanho e de Propagação de Trinca Através da Queda do Potencial Elétrico

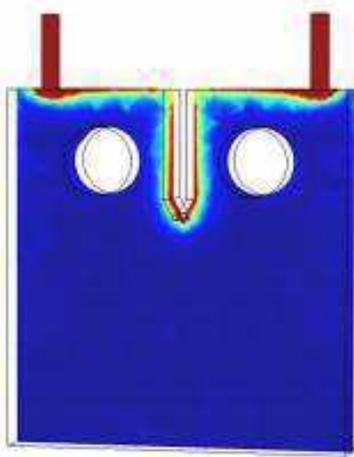
O método de queda de potencial foi empregado pela primeira vez há mais de 46 anos na Alemanha e aplicado para a detecção de falhas em grandes estruturas. A técnica para

determinação do tamanho de trinca é aplicada em materiais que conduzem eletricidade em uma grande variedade de meios de teste. O princípio baseia-se no campo elétrico produzido em um corpo de prova trincado por um fluxo de corrente elétrica através dele. Haverá uma queda de tensão na sua superfície, que é função da geometria do corpo de prova e, em particular, do tamanho da trinca. A área efetiva do corpo de prova diminui e a resistência elétrica aumenta à medida que a trinca cresce (SMITH e MCKEIGHAN,1994).

Os métodos básicos para análise e determinação de crescimento e propagação de trincas pela diferença de potencial elétrico utilizam corrente contínua (DCPD) ou alternada (ACPD). A técnica ACPD, comparada com a técnica DCPD apresenta menores ruídos e superior resolução de crescimento de trinca. No método ACPD é a alteração da impedância da amostra que deve ser levada em consideração, enquanto que na técnica DCPD é a alteração da resistência. O sistema ACPD é ideal para monitoramento de trincas pequenas na superfície, enquanto que o sistema DCPD é usado para monitoramento de trincas profundas (LUGG, 2002).

Ainda, o método ACPD difere da DCPD em que a corrente alternada (CA) é largamente confinada a uma camada adjacente à superfície do espécime por um fenômeno conhecido como “efeito superficial” (*skin effect*), que é responsável por muitas vantagens deste método. Por exemplo, a relação linear entre a profundidade do defeito (medido a partir da superfície do espécime), e o ganho em sensibilidade. A Figura 12 mostra o efeito superficial (*skin effect*) produzido pela passagem de corrente através da superfície do corpo-de-prova do tipo CT.

Figura 12- Efeito superficial em amostras do tipo CT



Fonte - SANTOS, 2016.

Para a medição da queda de potencial, é necessário realizar no mínimo quatro ligações no corpo de prova, duas para corrente elétrica que irá circular através do corpo de prova e duas para a queda de tensão ao longo do corpo de prova. Os condutores de corrente devem ser conectados de tal modo que o caminho de corrente envolva a trinca. Desta maneira, a propagação do defeito irá causar uma perturbação no fluxo de corrente, que irá conduzir a uma alteração na ACPD medida. Já os cabos de tensão devem ser ligados simetricamente em relação ao local da trinca.

Há controvérsias com relação ao posicionamento dos condutores de corrente no corpo de prova. Belloni e colaboradores (2002) estudaram as melhores configurações a serem feitas para a melhor sensibilidade nos resultados obtidos através do método de queda de potencial por corrente contínua em ensaios de fluência e fadiga em corpos de prova. O objetivo foi determinar o melhor posicionamento para a fixação dos fios nas amostras de forma que o campo magnético se torne uniforme por toda a extensão de área do corpo de prova. Chegaram à conclusão que o melhor resultado encontrado foi conectando os fios de entrada e saída de corrente nas laterais da amostra do tipo CT, e os terminais de tensão conectados na superfície superior próximo a abertura do entalhe (BELLONI *et al.*, 2002).

Já Aronson e Ritchie (1979) em pesquisa, utilizando o método de elementos finitos, calibraram um sistema de queda de potencial por corrente contínua e determinaram a melhor localização para a entrada de corrente em amostras do tipo CT e linhas de medição de potenciais. Compararam os resultados encontrados pela entrada de corrente na superfície da amostra e pela imposição de corrente nas laterais e concluíram que a ligação mais indicada seria pela superfície superior próximo ao entalhe, pois garante a máxima reprodutibilidade e sensibilidade no sinal medido, enquanto que nas ligações pelas laterais há menor reprodutibilidade.

Utrata e Enyart (2016) monitoraram a profundidade de trinca em uma série de blocos de alumínio e zinco usando a técnica ACPD para diferentes espessuras de amostras. Verificaram que a espessura representa um importante fator para medição da ACPD. Constataram que à medida que a espessura diminuía, a densidade de corrente era afetada, apresentando erros de medida para amostras menos espessas e erros também para amostras que apresentavam alta condutividade, sendo eficiente para o aço e ineficiente para o alumínio e o zinco. Ainda, a técnica ACPD se mostrou ineficiente para medir o crescimento de trincas intergranulares.

A corrente através da amostra deve acompanhar o caminho definido pelos condutores de corrente, isto é provocado pelo fenômeno conhecido como “focalização de corrente” (*current focusing*). É essencialmente importante que os terminais de corrente estejam perto da

superfície da amostra, pois isso garante que a corrente circundará toda a trinca e percorrerá o caminho definido. Este fenômeno é usado para aumentar a sensibilidade da ACPD, mas pode levar a erros na interpretação dos resultados se implementado inadvertidamente.

Portanto, a focalização de corrente confere melhorias significativas na sensibilidade ACPD, simplifica a interpretação e oferece a possibilidade de perfilar defeitos. Ela permite que grandes espécimes sejam monitorados com a mesma sensibilidade que pequenos e permite ao usuário definir onde a corrente alternada fluirá.

Aços carbono possuem alta condutividade, e por sua vez tem, relativamente, pequenas profundidades de corrente (*Skin depth*), isso significa que eles terão tensões superficiais elevadas, sendo bastante capaz de detectar defeitos mais facilmente.

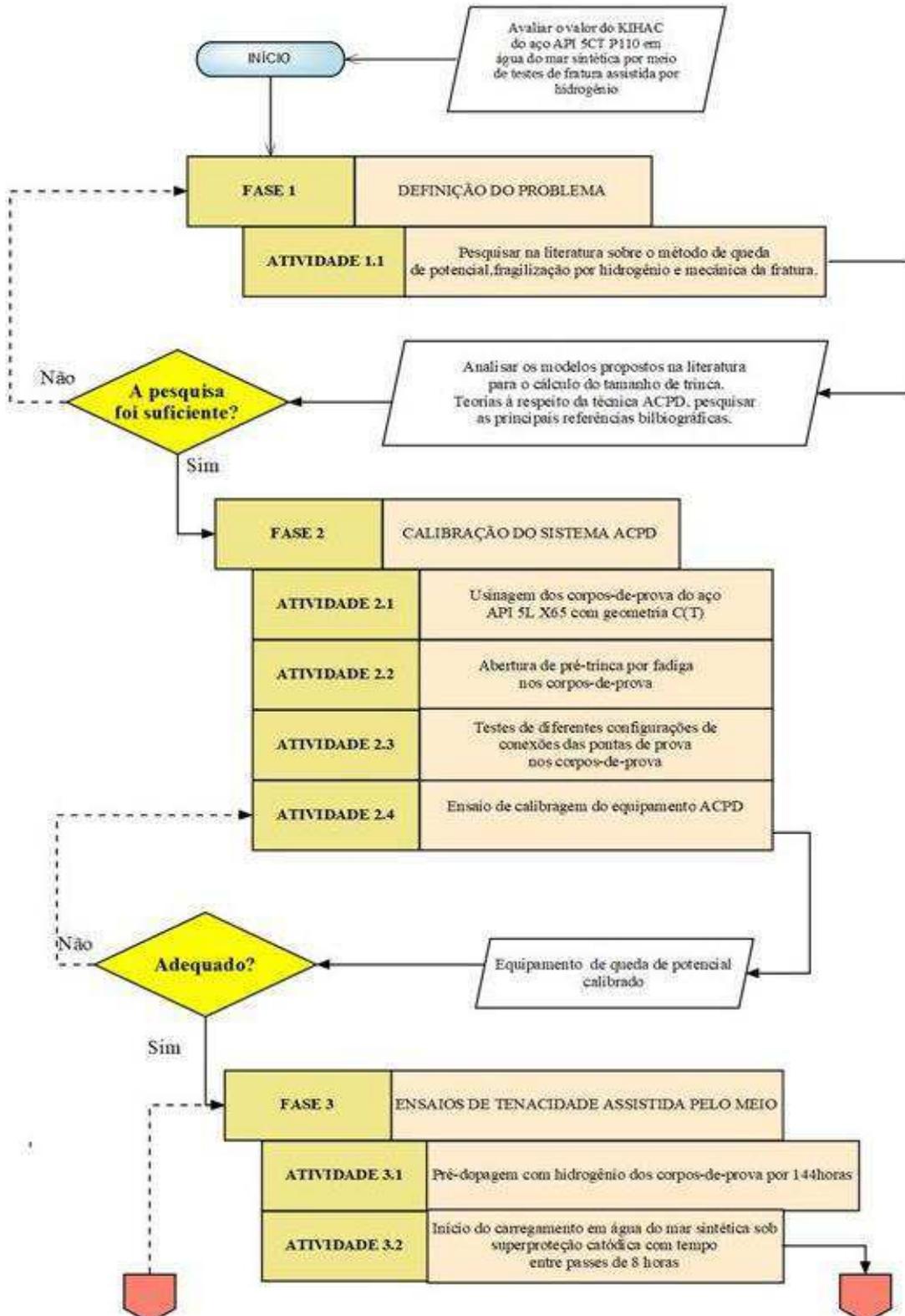
Diversos tipos de erros apresentados nas medidas da ACPD já foram discutidos pela literatura técnica. Fonseca *et al.*, (2014), através de ensaios de tenacidade à fratura em água do mar sob proteção catódica utilizando *clip gage* e o método de queda de potencial para monitorar a iniciação de trincas, constataram que existia uma grande discrepância entre os dois métodos empregados, sendo o método de queda de potencial mais preciso e mais correto.

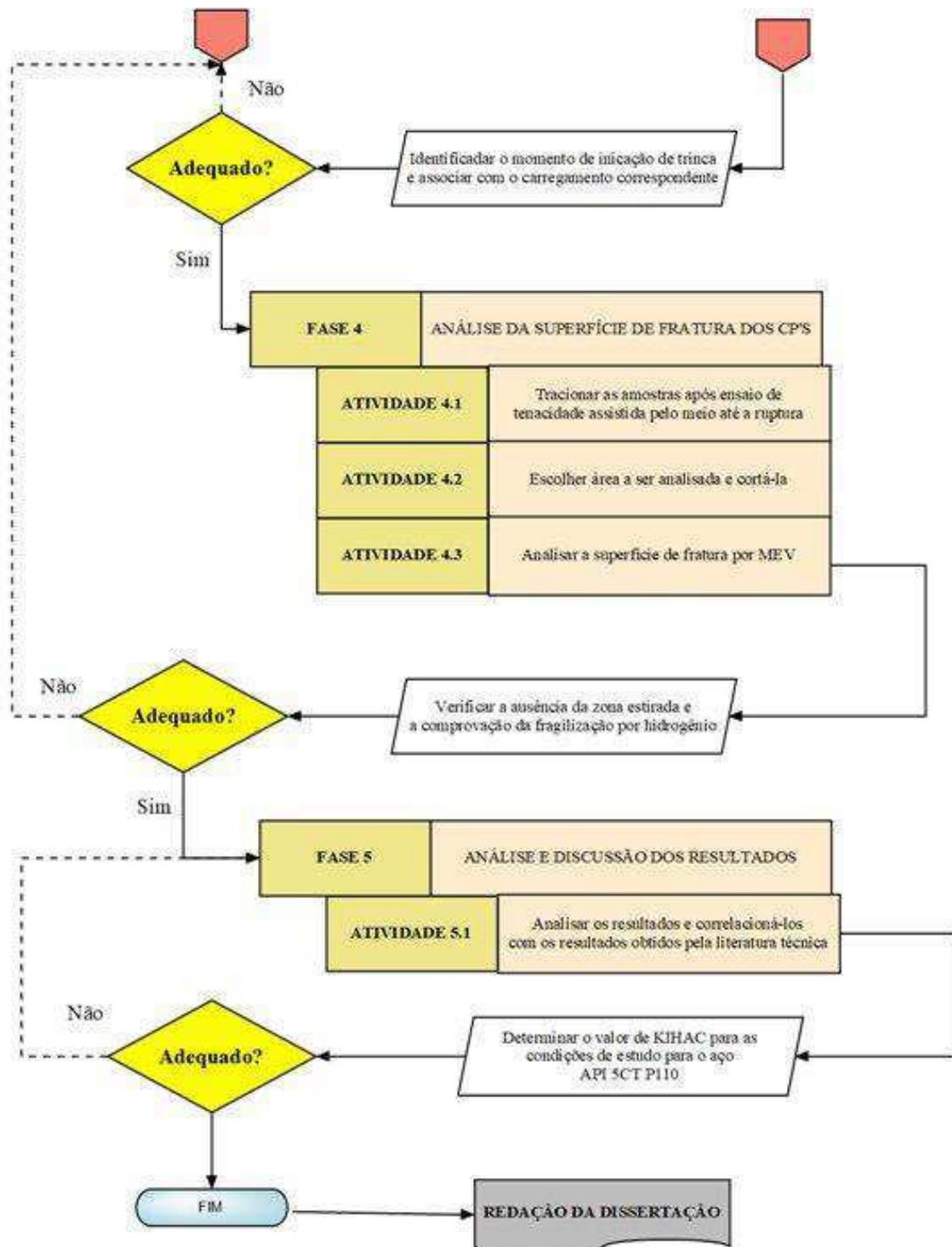
Verifica-se a ocorrência de um ponto mínimo na curva de queda de potencial versus tempo durante a iniciação de trinca, constatado por Okumura *et al.*, (1981). Gibson (1987) através de ensaios com corpos de prova do tipo CT, utilizando um equipamento ACPD para monitorar o crescimento de trincas em aços de Alta Resistência e Baixa Liga, também observou um ponto mínimo no valor da queda de potencial e que esse mínimo indicava o início do crescimento de trinca. Esse mínimo ocorre, segundo Gibson (1987) devido ao efeito da tensão na resistência da amostra. Uma maior quantidade de corrente passa através daquela região, portanto, determinando maiores alterações na queda de tensão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho está resumida no fluxograma da Figura 13.

Figura 13- Diagrama de fluxo da metodologia empregada no trabalho





Fonte – Autoria Própria

3.1 Materiais

3.1.1 Material Estudado

O material estudado foi um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) API 5CT P110 produzido pela VALLOUREC e MANNESMANN, o qual foi disponibilizado em forma de calhas em parceria com o CENPES/PETROBRAS extraídas de um tubo possuindo 330 mm de diâmetro externo e 14 mm de espessura, utilizado em revestimentos de poços de petróleo.

Figura 14- Calha de aço utilizado nos estudos



Na Tabela 2 tem-se a composição química do aço API 5CT P110, que atende as exigências da norma API 5CT (2011), a qual estabelece limites na quantidade de S e P: 0,03 % de peso de P e S para tubos sem costura e 0,02% (peso) de P e 0,01% (peso) de S para tubos com costura.

Tabela 2- Composição química do aço API 5CT P110

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Ti	Fe
0,284	0,242	1,085	0,010	0,006	0,019	0,294	0,136	0,002	0,044	0,006	0,030	Balance

Fonte – Carrasco, 2013

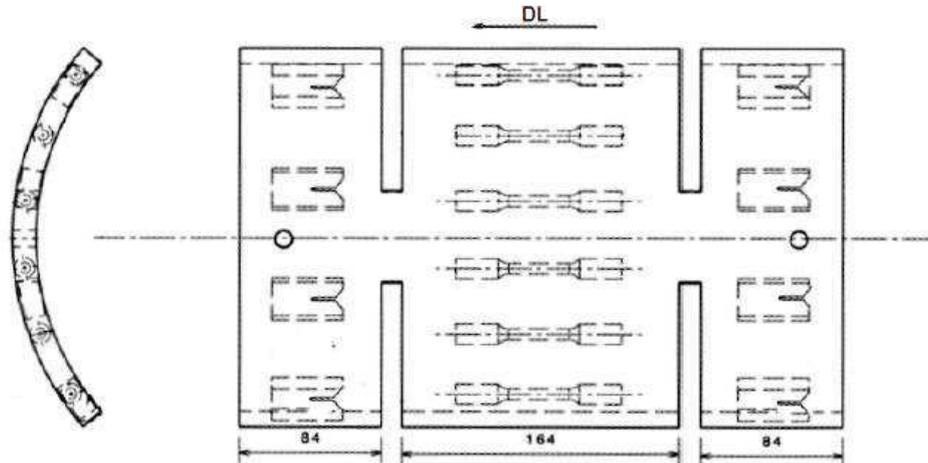
Como analisado por Carrasco (2013), a microestrutura é composta principalmente por martensita revenida, além disso, apresenta uma estrutura refinada típica dos aços ARBL e coerente com o tratamento térmico previsto pela norma API 5CT (2011).

3.1.2 Corpos de Prova

Carrasco (2013) analisou e definiu a melhor condição de corte e preparação dos corpos-de-prova para os ensaios, que poderiam ser extraídos da parede do tubo já conformado. Os corpos-de-prova que melhor representam o material em operação são retirados da parede da calha, conformada após processo de fabricação, que inclui o tratamento térmico. Foram retirados do centro da calha corpos-de-prova de tração de seção circular segundo a norma

ASTM E8M (2016), enquanto que as amostras retiradas das extremidades, direita e esquerda, foram corpos de prova de tração compactos CT (*compact tension*) da mecânica da fratura. Conforme a Fig.15.

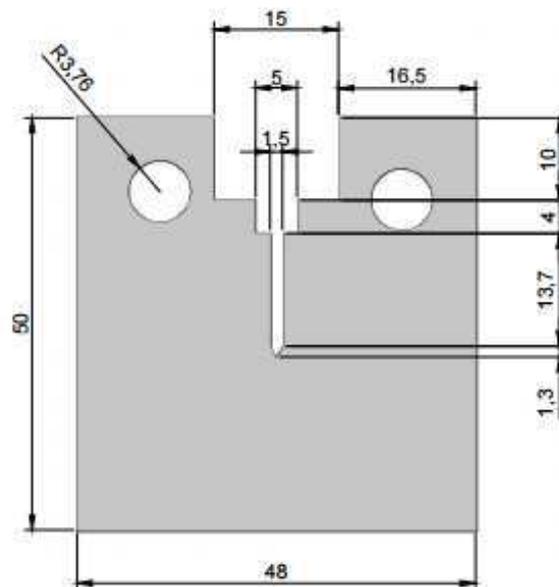
Figura 15 - Retirada dos corpos de prova da calha



Fonte - Carrasco, 2013.

As dimensões dos corpos de prova do tipo CT (*Compact tension*), segundo a norma ASTM E1820-13 (2015), utilizados para o estudo da tenacidade à fratura são exibidas na Fig. 16, possuindo dimensões nominais de 50x48x10mm.

Figura 16- Dimensões do corpo-de-prova Compact Tension



Fonte - Autoria própria

A fim de submeter os corpos-de-prova a condições que se aproximem das reais, foi necessário abrir uma pré-trinca por fadiga para conferir uma trinca suficientemente aguda e estreita. O procedimento foi realizado utilizando-se de uma máquina servo-hidráulica MTS 810, utilizando o aplicativo *MTS Fracture Toughness Test Ware* com razão de fadiga (R) de 0,1 e com capacidade máxima de 100 kN, localizada no laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – LAMEF/UFRGS.

3.1.3 Corpos de Prova para Calibração do Sistema de Queda de Potencial

Considerando o alto custo para a fabricação dos corpos-de-prova do aço API 5CT P110 e a limitação na quantidade de material disponível no Laboratório, decidiu-se que durante o método de calibragem do sistema de queda de potencial elétrico com uso do material citado, foram usinados seis corpos de prova do aço API 5L X65 de baixo custo, possuindo as dimensões mostradas na Fig.16, tendo, assim, a mesma geometria dos corpos de prova do aço utilizado neste estudo, a fim de realizar uma calibração mais precisa quanto possível.

3.1.4 Equipamento Utilizado para os Ensaios de Tenacidade à Fratura Assistida pelo Ambiente

O equipamento de testes utilizado, construído por Leão (2012), utiliza o princípio de amplificação de forças através de um braço de alavanca, geradas por um “peso morto”, que irão atuar no sentido de tracionar uma haste, carregando os corpos de prova durante os ensaios. Além da estrutura física básica, o equipamento é composto por 4 células de cargas, para aferição dos carregamentos impostos nos corpos de prova, células de proteção catódica, garras de acoplamento e pesos de ferro fundido, que servirão de carregamento aos corpos-de-prova, como mostra a Fig.17 (a). Através do braço de alavanca, obteve-se um fator de ampliação de cargas de 11,4:1. A Fig.17 (b) mostra detalhes da montagem da amostra sujeita a carregamento no ambiente hidrogenado sob polarização catódica. Os ensaios, portanto, foram realizados sob controle de carga.

geradas pelo sistema, foi escolhido o *software* CATMAN 4.5, responsável pela comunicação, aquisição e tratamento de dados enviados.

3.1.5 Equipamento de Queda de Potencial por Corrente Alternada

Existem diversos métodos para análise e medição da propagação de trincas em materiais metálicos. Dentre eles, podemos citar a utilização de *clip-gages*, ou a realização de ensaios não destrutivos. No entanto, a utilização desses métodos se limita ao fato de que só podem ser utilizados em ensaios realizados ao ar, sem a presença de ambiente corrosivo ou após o término do ensaio, impossibilitando a análise em tempo real do comprimento de trinca.

A técnica escolhida para monitorar o crescimento de trincas neste trabalho foi o de queda de potencial, pois permite ser utilizado em uma variedade de ambientes, como em ambiente sob proteção catódica, e com leituras em tempo real, ainda apresentando uma excelente estimativa do comprimento real de trinca. A escolha do mesmo é de grande relevância quando o objetivo é obter leituras com pequenos erros se comparado ao tamanho real quando o monitoramento é realizado ao mesmo tempo em que é utilizado o sistema de proteção catódica para geração de hidrogênio, o qual o equipamento não influencia na produção de hidrogênio.

O equipamento ACPD, modelo CGM-7 produzido pela MATELECT, Figura 18, foi desenvolvido para a determinação precisa do comprimento de trinca em materiais condutores. O equipamento pode fornecer uma corrente alternada continuamente variável de até 5 A ao longo de um intervalo de frequência de 0,3 a 500kHz, e ainda pode ser aplicado um filtro e ganho ao sinal lido, sendo em nano ou microvolts. Ainda, o equipamento possui dois amplificadores para aumentar a sensibilidade do sinal e diminuir os ruídos, exibindo os valores lidos na própria tela do equipamento ou através do software PDSsoft v1.0034.

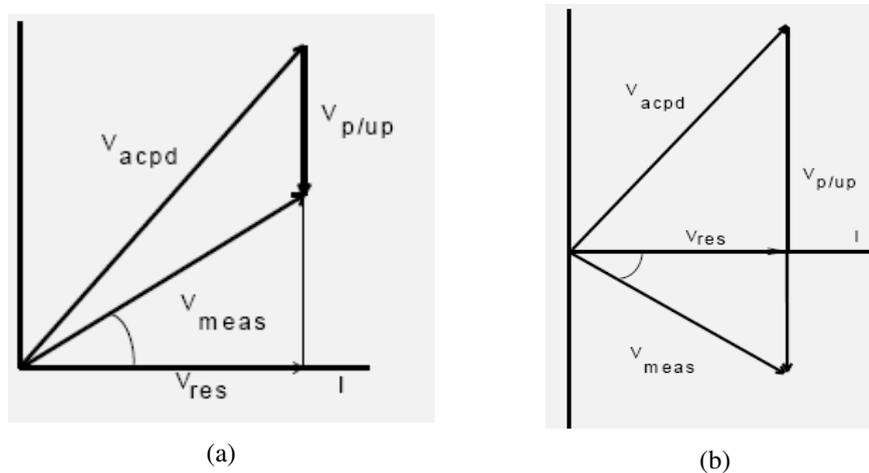
Figura 18- Equipamento CGM-7 queda de potencial



Fonte – Matelect ltd,2008

Os diversos componentes do sinal são representados por vetores que diferem em magnitude e fase com relação aos outros. A teoria prevê que o vetor ACPD pura, V_{ACPD} , gerada pela passagem de uma corrente alternada através de um metal, apresentará uma diferença de 45 graus em relação o vetor da corrente real aplicada à amostra. Ainda, a teoria também indica que o vetor *pick-up*, $V_{P/UP}$, está a 90^0 do vetor corrente do espécime. A resultante dos dois vetores é o ACPD medido. A magnitude deste vetor é geralmente a quantidade medida pela instrumentação ACPD. A Fig.19 mostra dois comportamentos típicos do vetor *pick-up*, uma onde não há influência de campos magnéticos externos, Fig. 19 (a), e outra apresentando interferências, Fig. 19 (b).

Figura 19: Posição vetorial relativa de sinais em estudos da ACPD. (a) Vetor *Pick-up* isento de interferências. (b) Vetor *picku-up* com interferências



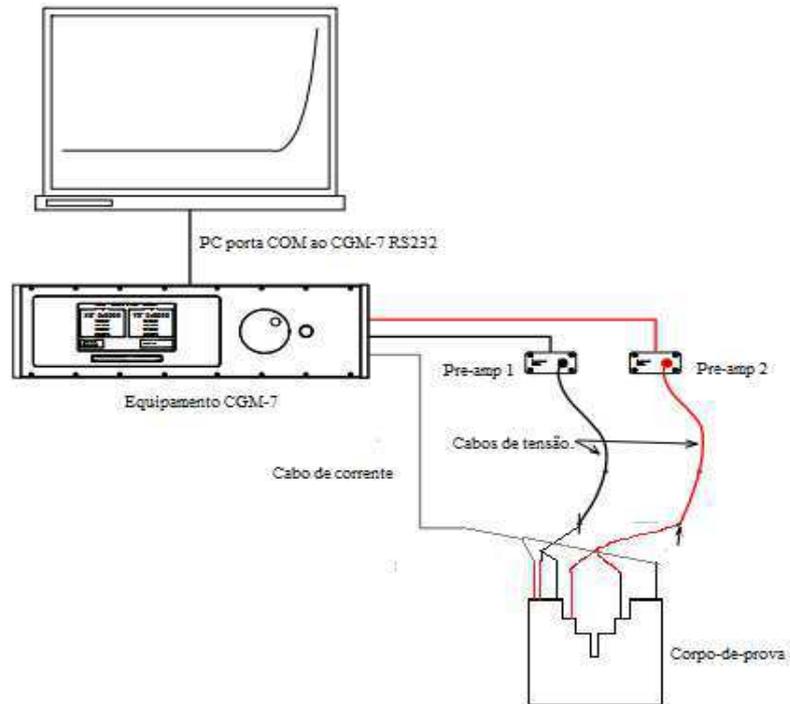
Fonte: Matelect Ltd, 2008

O vetor *pick-up* surge de interações entre os condutores de corrente e tensão, o qual se manifesta como um componente extra do sinal medido na ACPD. Este fenômeno pode ser ignorado na medição, desde que se mantenha o mesmo posicionamento dos condutores de tensão e de leitura do sinal, caso contrário, erros significativos podem ocorrer em medições na ACPD.

A parte resistiva (em fase) do sinal ACPD se situa ao longo do vetor corrente do espécime, ou seja, eles partilham a mesma fase.

A Figura 20 ilustra o equipamento CGM-7 ligado ao corpo-de-prova onde os dois canais do instrumento são utilizados, um monitora o região da trinca, enquanto que o segundo é usado como canal de referência.

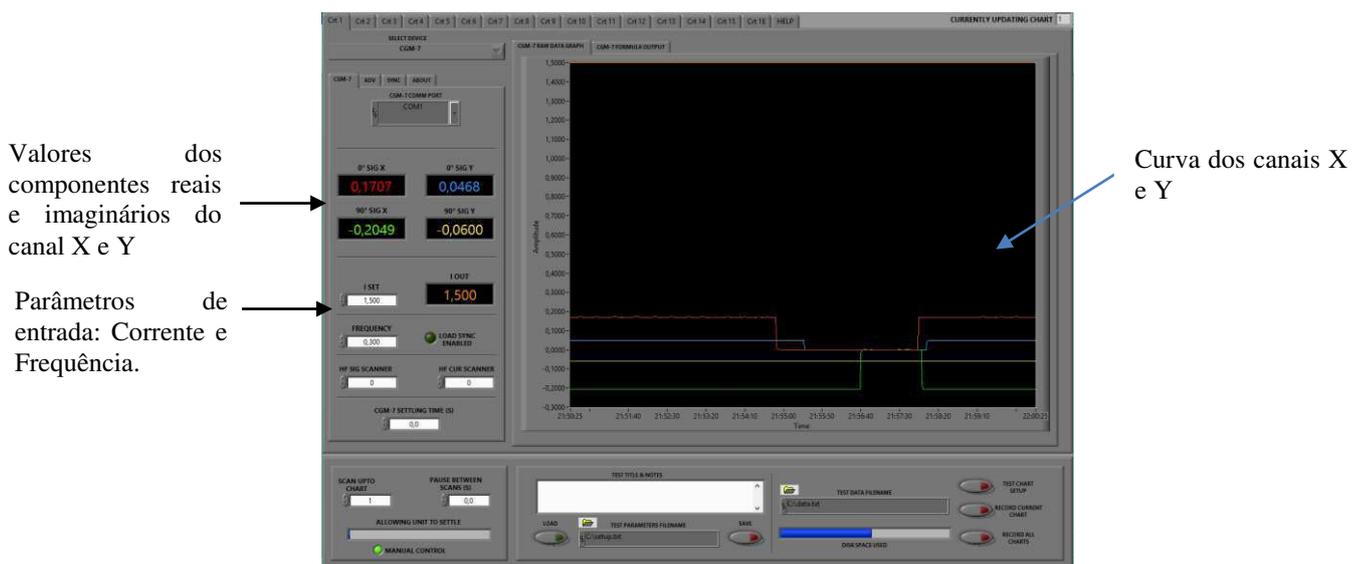
Figura 20 - Esquema de ligações para medição de queda de potencial no corpo-de-prova



Fonte – Adaptado de Matelect Ltd,2008

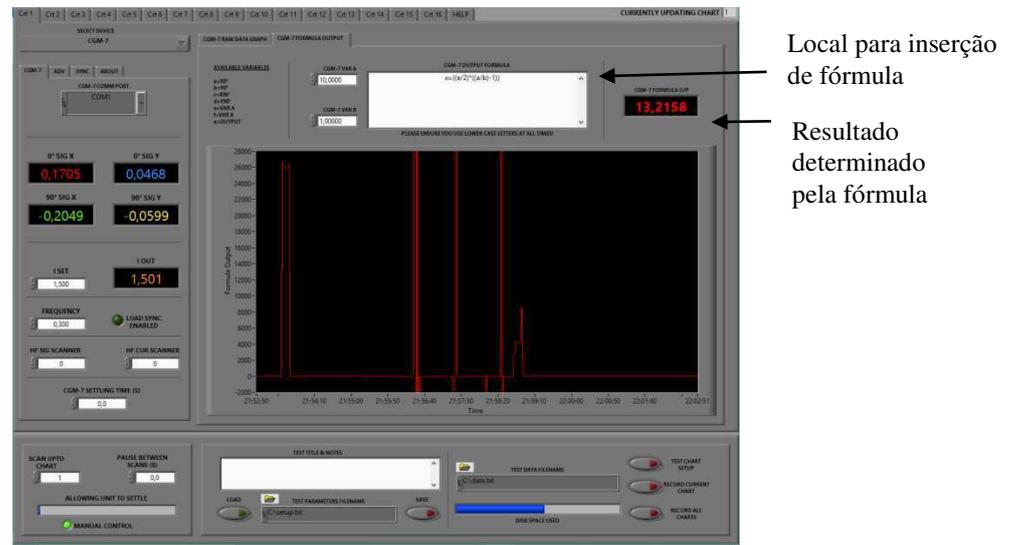
Através do computador é possível controlar os parâmetros e monitorar a iniciação de trinca através de visualização gráfica com o uso do software PDSOFT v1.0034. A interface do software é mostrada nas Figs. 21 e 22. A inserção da fórmula para a determinação do tamanho de trinca é feita no software, que fornece uma aproximação do tamanho de trinca real, Fig.22.

Figura 21- Interface do software PDSOFT



Fonte – PDSOFT, 2016

Figura 22- Interface para inserção da equação no software



Fonte – PDSOFT,2016

3.1.6 Efeito Superficial e Frequência de Excitação da Corrente Alternada

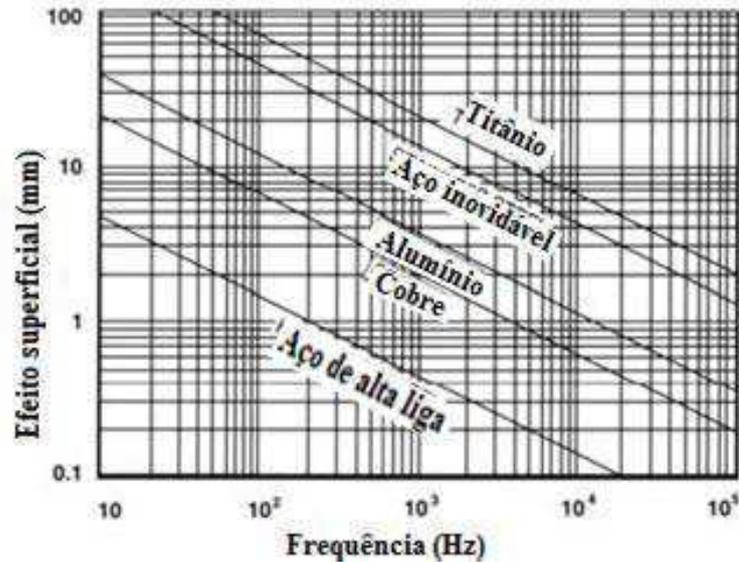
A técnica ACPD que utiliza uma corrente alternada (CA) é largamente confinada a uma camada imediatamente adjacente à superfície do corpo de prova por um fenômeno chamada de efeito superficial (*Skin effect*), ou seja, Δ . A espessura dessa camada é determinada pelas propriedades elétricas e magnéticas da amostra e pela frequência da corrente alternada. Através da Equação 11 é possível calculá-la, adotando-se para o material em estudo o valor aproximado de 0,4mm, valor estipulado no manual do fabricante para materiais ferrosos:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}} \quad (11)$$

Sendo que ρ corresponde a resistividade (Ωm) do material, f a frequência (Hz) e μ a permeabilidade magnética ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$).

Ajustando a frequência é possível escolher a profundidade do efeito superficial para a amostra que será ensaiada. Profundidades aceitáveis para aços de alta resistência são alcançadas com baixas frequências, como pode ser observado na Figura 23. Para o aço em questão foi adotado 300 Hz, o que corresponde a profundidade da ordem de 1mm.

Figura 23–Efeito superficial Vs. frequência para vários materiais metálicos



Fonte– Adaptado de Matelect, 2008

3.2 Procedimentos Experimentais

3.2.1 Calibração do Sistema de Medição de Propagação de Trincas

O valor ACPD lido sem um referencial é de pouca utilidade para a determinação da profundidade da trinca, exceto em sistemas cuidadosamente calibrados. É usual realizar uma calibração antes do início dos testes, de modo que se possa definir uma sensibilidade a alterações na profundidade da trinca.

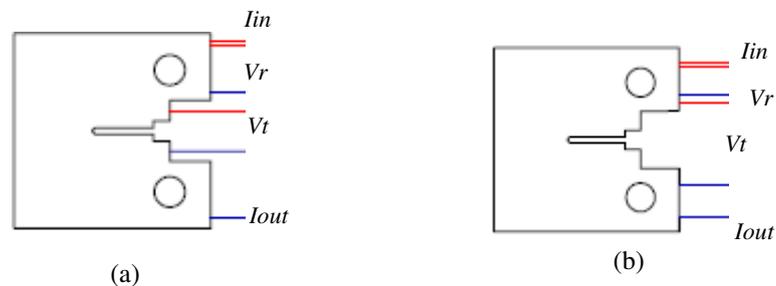
A calibração pode ser feita utilizando-se um defeito introduzido artificialmente e monitorando as mudanças resultantes na ACPD. O comportamento da curva de calibração deve ser linear, portanto apenas um pequeno número de leituras se faz necessário realizar. A calibração também pode ser obtida usando o próprio corpo-de-prova, adotando-se também de medidas ópticas e relacionando-as com os valores ACPD. Para cada espécime e tipo de material deve-se ajustar a curva de calibração do tamanho de trinca.

Portanto, na primeira etapa foram preparados seis corpos de prova do aço API 5L X65 com a mesma geometria das amostras do aço API 5CT P110. Posteriormente foi feita a abertura de uma pré-trinca de fadiga e após isso foi realizado o ensaio de tração com controle de deslocamento monitorando o crescimento de trinca com o equipamento ACPD e com projetor de perfis modelo HB16-3015.

3.2.2 Conexões nos Corpos-de-Prova

É necessário realizar um mínimo de quatro ligações elétricas em cada corpo de prova, duas para corrente e duas para tensão. Ainda, é essencial obter um bom contato elétrico entre o contato e o corpo de prova, sendo usual usar contatos soldados ou aparafusados. As configurações de conexões variam para diferentes tipos de amostras. Neste trabalho foram testadas duas configurações, Fig.24, com o propósito de identificar a que representava a melhor sensibilidade ao sinal ACPD.

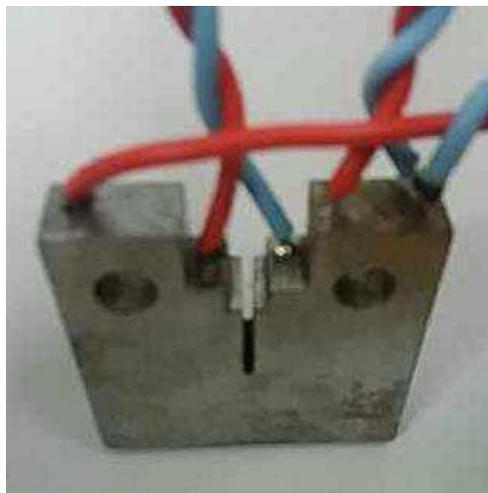
Figura 24- Diferentes conexões feitas no corpo-de-prova. (a) Tensão de referência e tensão de trinca próximo ao entalhe lateral; (b) Tensão de trinca e tensão de referência no topo.



Fonte – Autoria própria

As diversas configurações de corpos-de-prova utilizados em estudos de mecânica da fratura são adequadas à técnica de queda de potencial. Neste trabalho foram utilizados corpos-de-prova do tipo CT e a soldagem dos contatos elétricos ao espécime, em uma das configurações testadas, foi feita de acordo a Fig.25.

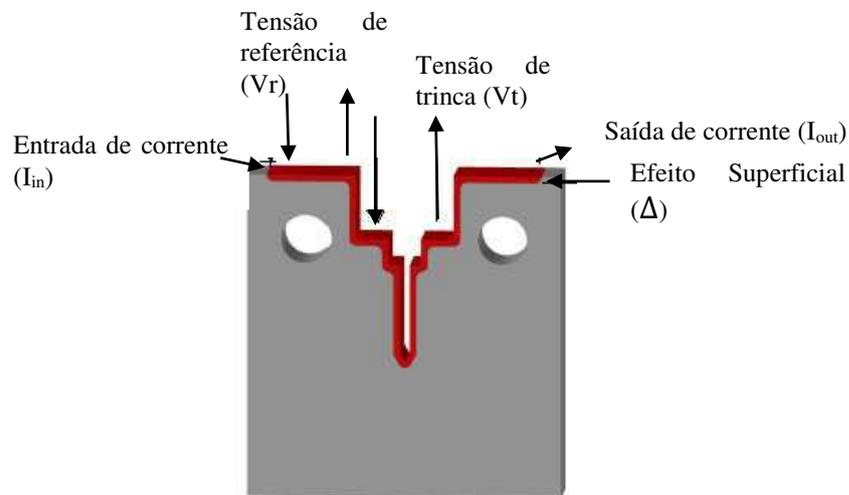
Figura 25-Corpo de prova do aço API 5L X65 com os condutores fixados por solda



Fonte - Autoria própria

As configurações das conexões adotadas neste trabalho seguem como indicado por Santos (2016), onde duas conexões são para corrente e quatro para tensões. É feito a leitura do sinal de tensão de um local isento de trinca como referência e da região da trinca. O sinal de referência foi utilizado como parâmetro de comparação durante a determinação do tamanho de trinca. Na Fig.26 são ilustrados os parâmetros controlados no teste ACPD e o efeito superficial. Sendo V_t a tensão medida na região de crescimento de trinca, V_r a tensão medida na região isenta de trinca.

Figura 26-Esquema dos valores de interesse no teste ACPD



Fonte – Autoria própria

Como as conexões são um fator chave para obtenção do sucesso nas medidas ACPD, foram tomadas algumas precauções:

- O espaçamento entre as conexões de tensões deve ser as mesmas;
- Devem-se evitar os cantos e bordas do corpo de prova na fixação dos fios, que, devido ao efeito de canto ou borda diminui drasticamente a densidade do fluxo de corrente, adotando-se distâncias maiores ($>2\Delta$) que o valor obtido de efeito superficial;
- A profundidade dos furos para fixação dos fios deve ser duas vezes maior que o efeito superficial, ($>2\Delta$);
- Evitar cabos muito longos, minimizando, assim, a impedância do cabo e problemas relacionados a *pick-up* induzido.

Figura 28–Detalhe do rompimento do CP durante ensaio de rasgamento



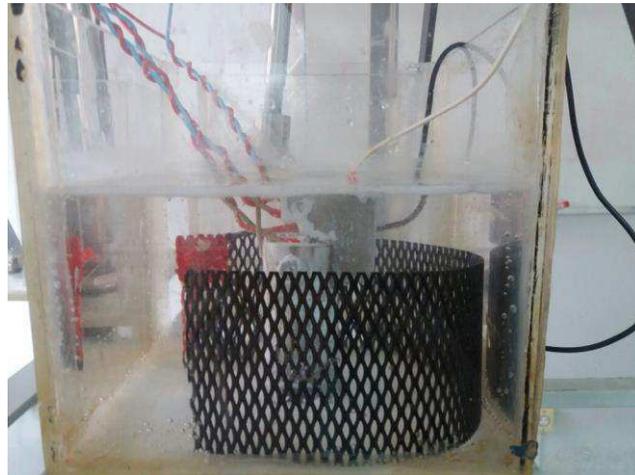
Fonte – Autoria própria

Monitorando-se a elevação de potencial e comparando-o com um potencial de referência, o tamanho de trinca pode ser determinado utilizando-se uma curva de calibração para a geometria do corpo-de-prova em teste.

3.2.4 Pré-carregamento de Hidrogênio por Polarização Catódica

Antes do início dos testes de tenacidade, os corpos-de-prova passaram por um processo de dopagem numa célula de proteção catódica construída por Carrasco (2013), como exibida na Figura 29, em que o hidrogênio foi introduzido catodicamente nas amostras via difusão pelo gradiente de concentração de hidrogênio entre a superfície e a matriz metálica do corpo de prova. O carregamento de hidrogênio foi realizado sob potencial de $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, que é semelhante ao utilizado nos testes de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente utilizando a técnica *step loading*. Nesta etapa, os corpos de prova não foram carregados mecanicamente e mantidas no banho durante tempo suficiente (144 horas) para que o material fosse saturado com hidrogênio.

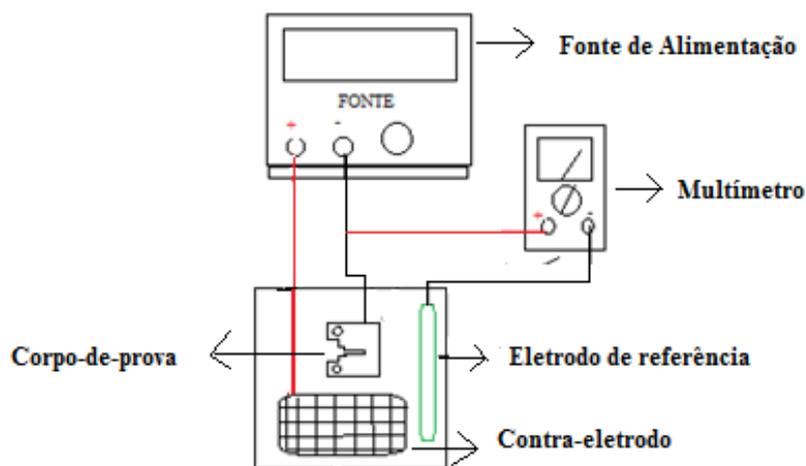
Figura 29- Pré-carregamento de hidrogênio nos corpos-de-prova



Fonte - Autoria Própria

A escolha do potencial deu-se a partir de resultados obtidos em pesquisas anteriores. Carrasco (2013) estabeleceu a suscetibilidade do aço à fragilização por hidrogênio, demonstrando que potenciais mais negativos do que $-950\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ são donosos para o aço e que o potencial quanto mais catódico mais átomos estão disponíveis para solubilizar no reticulado e gerar processos de degradação. Portanto, com o objetivo de simular uma condição de superproteção catódica, todos os ensaios foram feitos sob potencial de $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, já analisado por Carrasco (2013) e reportado como a condição mais suscetível a degradação provocada por hidrogênio.

Figura 30- Esquema do sistema utilizado para polarização catódica



Fonte – Autoria Própria

A configuração de polarização catódica, mostrada na Figura 30, foi constituída de uma fonte de alimentação Politerm modelo POL-16, contra-eletrodo de titânio que serviu como ânodo, eletrodo de referência de Ag/AgCl e multímetro digital para leitura do potencial medido em relação ao eletrodo de referência e a amostra.

O tempo de saturação é um fator de extrema importância, pois um tempo menor não promoverá a saturação de todas as armadilhas e defeitos, e um tempo maior, semanas ou meses, poderá provocar trincamentos no aço sem a aplicação de nenhuma carga, o que caracteriza, porém, outro processo de degradação por hidrogênio. Carrasco (2013) através de testes de permeação utilizando o mesmo material em estudo neste trabalho obteve o tempo mínimo para a saturação dos corpos-de-prova, como mostrado na Tab.3. No entanto, para a determinação desse tempo não foram considerados os efeitos dos depósitos calcários precipitados na superfície do aço que dificultam o processo de difusão de hidrogênio no mesmo, portanto esse tempo foi extrapolado para 144 horas a fim de garantir uma situação mais crítica para o aço e saturação mais completa e uniforme. Por outro lado, não é necessário que todas as armadilhas estejam saturadas com hidrogênio, já que uma certa quantidade é suficiente para que, devido ao gradiente de tensões, o hidrogênio migre em direção a ponta da trinca durante o ensaio sob carregamento mecânico.

Tabela 3- Tempo de saturação do corpo de prova do tipo Compact Tension

Potencial(mV/Ag/AgCl)	Corpo-de-prova	Espessura (mm)	t_{sat} (h)
-1300	Compacto	10,0	106

Fonte - Carrasco, 2013

3.2.5 Ensaio de Tenacidade à Fratura Assistida pelo Ambiente

A avaliação da tenacidade à fratura assistida pelo ambiente do aço API 5CT P110 foi feita através de ensaios de tenacidade à fratura em corpos-de-prova do tipo CT (*Compact Tension*) da mecânica da fratura, utilizando a técnica *step loading* com incremento de carregamento realizados de acordo com a norma F1624-12 (2012), que define o método para avaliação da fragilização por hidrogênio.

Os corpos-de-prova, nestes ensaios, foram submetidos a tração no equipamento desenvolvido por Leão (2012) com passos crescentes de carregamento até o início do

crescimento de trinca, sendo submetidos, simultaneamente, a polarização catódica sob potencial de -1300mV em relação ao eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Durante um tempo definido (144 horas) ,antes do ensaio, as amostras foram imersas em água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141-98- R13 (2013) com o propósito de saturá-las com hidrogênio produzido devido a proteção catódica e no decorrer do ensaio sob carga permaneceram imersas em água do mar e polarizadas catodicamente até que ocorra o início do crescimento de trinca. Os experimentos foram interrompidos quando foi detectado a iniciação de trinca nos corpos-de-prova pelo equipamento de queda de potencial.

Neste trabalho foi utilizada a solução padrão de água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-98- R13 (2013). A composição química é apresentada na Tabela 4, sendo o que o pH foi ajustado para permanecer em torno de 8,2, ou seja, básico, uma condição semelhante a encontrada no ambiente quando este aço está em serviço. Isso foi feito utilizando-se 0,1M de NaOH.

Tabela 4- Composição química da água do mar sintética

Composto Químico	Concentração (g/l)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

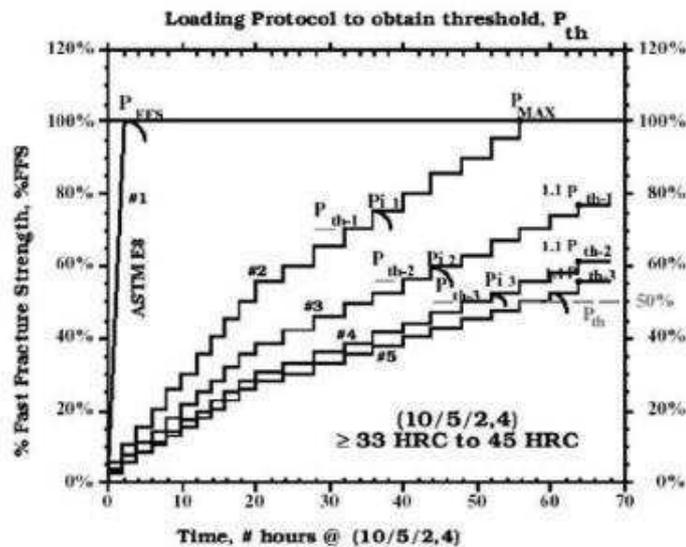
Fonte: ASTM D1141-98-R13, 2013

3.2.6 Perfil de Carregamento

O perfil de carregamento imposto aos corpos de prova deveria ser escolhido com base na dureza do material. Carrasco (2013) obteve a dureza do aço, em estudo, através de ensaios de dureza Rockwell C, obtendo uma média de 28,4 HRC. Portanto, como ilustrado na Fig. 31, o perfil escolhido seria de 10 / 5 / 2, 4. Onde, de acordo com a norma ASTM F1624 (2012) tem-se um carregamento descrito da seguinte forma: 10 passos de carregamento com

incremento de carga em 5% em relação à carga P_{FFS} a cada duas horas, seguidos de 10 passos de carregamento com incremento em 5% em relação à carga P_{FFS} a cada quatro horas. Entretanto, a norma estabelece estes perfis de carregamento para aços com durezas superiores ao do aço estudado neste trabalho (>33 HRC), sendo necessário portanto, neste caso, um tempo maior entre os passos para que o hidrogênio difunda em frente à ponta da trinca e possa causar danos. Sendo assim, foi estabelecido nos ensaios realizados, carregamentos em 20 passos com incrementos de 5% em relação a carga P_{FSS} , a cada oito horas, totalizando a carga P_{FFS} . Portanto, o perfil empregado foi de: 20/5/8, ou seja, 20 passes de carregamento com incremento de carga de 5% em relação à carga P_{FFS} a cada oito horas.

Figura 31- Perfil padrão de carregamento com passo incremental



Fonte - ASTM F1624-12, 2012, p. 5

O valor de carga de fratura rápida (P_{FSS}) é determinado no ensaio de tração para a carga do limite de resistência à tração (σ_R). Este valor foi determinado em trabalho anterior, Carrasco (2013), seguindo a norma ASTM E8M (2016): $\sigma_R = 977$ MPa e, então, $P_{FSS} = 13000$ N. A sequência de carregamentos segue abaixo:

1. Pela norma ASTM F1624 (2012), eleva-se o valor de P_{FFS} em 10%, determinando, assim, o valor de carga máxima, $P_{MÁX}$; neste estudo fixamos $P_{MÁX} = P_{FSS} = 13000$ N.
2. Logo, com a carga inicial $P_i = 1300$ N, inicia-se o ensaio e após aplica-se 5% de $P_{MÁX}$ ao corpo de prova;
3. Após o tempo de carregamento para a carga anterior definida de acordo com a dureza do corpo de prova, aplica-se mais 5% de $P_{MÁX}$ ao corpo-de-prova, esperando passar o novo tempo de carregamento;

4. Depois de sucessivos acréscimos de carga, o corpo-de-prova deve romper em um valor abaixo de P_{FFS} , chamado P_{th} . Com o valor de P_{th} , recomeça-se o procedimento a partir do item 2. Entretanto o valor de carregamento no novo corpo de prova será de 5% de P_{th} .
5. O valor de P_C é determinado quando a diferença entre dois valores de P_{th} for menor que 5%.

3.2.7 Análise Fractográfica

A análise da superfície de fratura dos corpos de prova *Compact Tension* após os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio modelo Shimadzu SSX-550. O objetivo da análise foi obter informações sobre o modo de fratura e dos micromecanismos envolvidos na fratura do material. As imagens foram capturadas nas regiões fraturadas logo após a trinca de fadiga, na região de interface entre esta e a fratura. Os corpos de prova foram limpos com água e detergente, logo após com acetona e secos ao ar, a fim de remover os produtos expostos naquela região.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho. Primeiro, são mostrados os resultados da calibragem do equipamento de queda de potencial (CGM-7) ACPD, utilizado para monitorar a iniciação e o crescimento de trincas subcríticas nos aços da classe API 5L X65 em corpos-de-prova do tipo CT (*Compact tension*) da mecânica da fratura. A contribuição dessa fase foi identificar a variação de tensão por milímetro associado com a geometria do corpo-de-prova, a melhor maneira para a conexão dos fios ao corpo-de-prova, garantindo uma maior sensibilidade ao sinal e identificar o momento de iniciação de trincas.

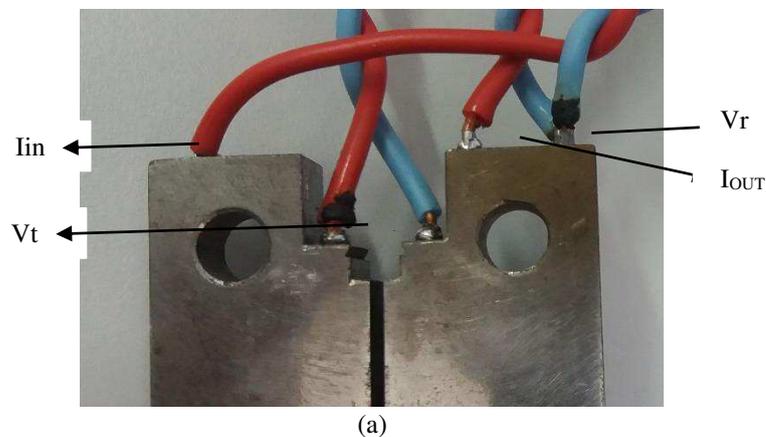
Em seguida, utilizando-se o equipamento ACPD previamente calibrado, pôde-se avaliar o K_{IHAC} do aço API 5CT P110 através de testes padronizados de acordo com a norma ASTM F1624-12 (2012) (*Step loading*) por controle de carregamento, e, por fim, discutir os resultados obtidos.

4.1 Calibração do Sistema ACPD para Determinar a Propagação de Trincas

4.1.1 Medidas do Tamanho de Trinca

A Figura 32 exibe as duas conexões feitas nos corpos-de-prova. Na configuração representada pela Figura 32(a) a leitura do sinal é feita próximo ao entalhe e na Figura 32(b), a leitura do sinal é feita na parte superior do corpo-de-prova.

Figura 32 - Diferentes conexões feitas no corpo-de-prova. (a) Configuração com leitura de sinal próximo ao entalhe; (b) Configuração típica com aquisição de sinal de referência.





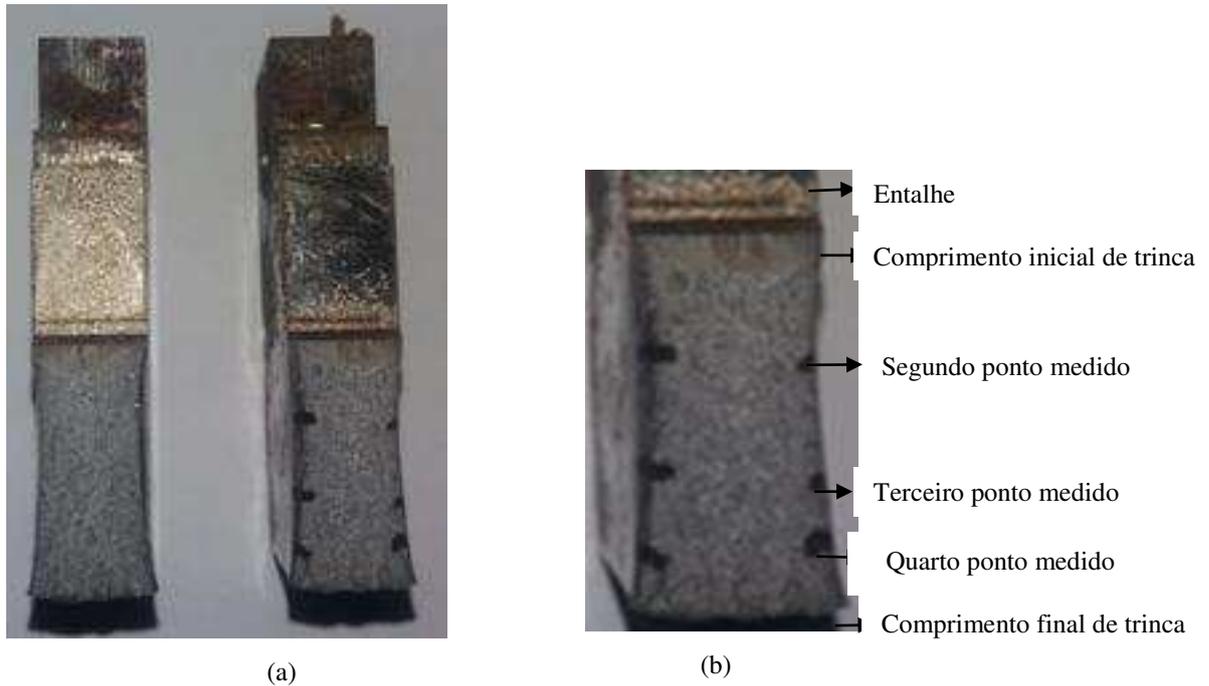
(b)

Fonte – Autoria própria

Dentre as configurações analisadas, a melhor sensibilidade ao sinal ACPD foi obtida na configuração representada pela Figura 32 (a), em que a variação do potencial com a variação do comprimento de trinca foi maior do que na outra configuração. A resposta a interferência na densidade do fluxo de corrente na superfície do corpo-de-prova próximo ao entalhe foi de melhor qualidade, apresentando uma variação média de $0,0702 \mu\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$. Na segunda configuração, Figura 32 (b), foi obtida uma variação de $0,0202 \mu\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$. Como relatado por Santos (2016), as conexões são um fator chave para o sucesso da medida ACPD. Conexões mal posicionadas afetarão o resultado medido, apresentando maiores erros. Conexões para leituras do sinal feitas no topo do corpo-de-prova ou relativamente distantes do local de propagação de trinca, mostraram menor sensibilidade às variações na diferença de potencial, e essa redução na sensibilidade acaba incorporando erros e até tornando imperceptível a propagação da trinca, como relatado por Belloni *et al.*, (2010). Escolhida a melhor configuração para os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente, partiu-se para o ensaio de calibragem.

O ensaio foi feito a partir da escolha das melhores conexões que garantiam a melhor sensibilidade ao sinal, portanto, foi adotada a configuração representada na Figura 32(a). A Figura 33 (a) mostra um corpo-de-prova usado para o ensaio de calibração após rompimento, medição “post-mortem” da superfície de fratura do CP para checar os tamanhos de trinca. Este ensaio foi realizado sob controle de deslocamento numa taxa de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Maiores detalhes na Fig.33(b), a qual pode-se observar que a amostra do aço API 5L X65 apresenta uma fratura de caráter dúctil.

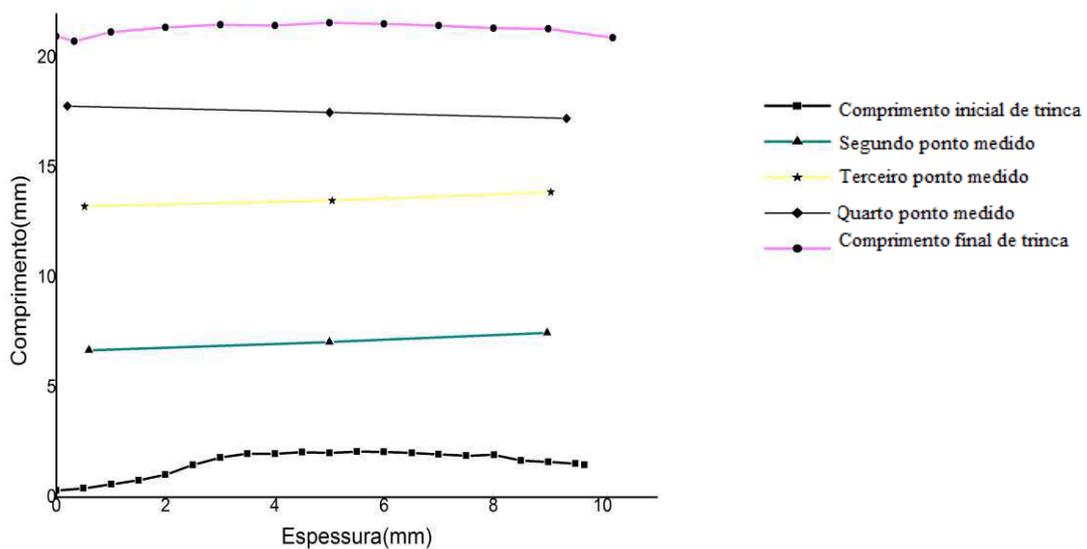
Figura 33-Corpo-de-prova do aço API 5L X65 rompido após ensaio de calibração. (a) superfície de fratura; (b) diferentes tamanhos de trinca medidos (pelo projetor de perfis) após ensaio.



Fonte – Autoria própria

O gráfico da Figura 34 (perfil dos diferentes comprimentos de trincas medidos no corpo-de-prova) ilustra o comportamento obtido logo após o rompimento do corpo-de-prova através do projetor de perfil e traçados no Origin pro8.

Figura 34- Perfil dos diferentes comprimentos de trincas medidos no corpo-de-prova



Fonte – Autoria própria

Foram feitas várias medições em pontos ao longo da linha que demarca o comprimento inicial de trinca e o comprimento final, objetivando uma maior precisão do comprimento destes. O propósito desta etapa do trabalho foi determinar o comprimento inicial de trinca real (a_0 , medido pelo projetor de perfis) e associar à leitura de queda de potencial na ACPD, ou seja, ΔE_{a_0} . Ao mesmo tempo determinar o comprimento final de trinca real (a_f , medido pelo projetor de perfis) e associar à leitura de queda de potencial no ACPD, ou seja, ΔE_{a_f} . Com isto podemos determinar a variação de ΔE_1 por milímetro de comprimento de trinca. Portanto, foram encontrados $0,0702 \mu V.mm^{-1}$ para o ΔE_{1R} , este associado com o componente real do sistema de queda de potencial, e ΔE_{1i} de $0,0805 \mu V.mm^{-1}$, o qual esta associado com a componente imaginária.

Como descrito por Santos (2016), conhecida à tensão referente ao comprimento de trinca, subtraindo-se da tensão de referência (V_r) a tensão de trinca (V_t) e dividindo-se pela tensão correspondente a variação para 1 mm de trinca (ΔE_1), têm-se uma equação para o cálculo do tamanho de trinca.

Foram registrados diversos pontos durante o ensaio e a partir dos dados obtidos, podemos chegar as seguintes equações para o cálculo do comprimento de trinca: Equação (12) e (13), em que V_t e V_r correspondem, respectivamente, a tensão de trinca e a tensão de referência e a_r e a_i equivale ao comprimento de trinca obtido pela resposta do componente real e o tamanho de trinca obtido pela resposta do componente imaginária, respectivamente. Os denominadores realizam o ajuste quando a medição é realizada via componente real ou via componente imaginária da tensão.

$$a_r = \frac{V_t - V_r}{0,0702} \quad (12)$$

$$a_i = \frac{V_t - V_r}{0,0805} \quad (13)$$

Os resultados mostrados na Tabela 5 correspondem ao tamanho real de trinca obtido com o projetor de perfis, em comparação aos resultados calculados com as equações (12) e (13), respectivamente. Na Tabela 5 estão os valores medidos, nos quatro pontos demarcados no corpo-de-prova com o projetor de perfis, de acordo com a componente real e o valor medido de acordo com a componente imaginária. O desvio padrão foi obtido a partir da raiz quadrada da variância.

Tabela 5– Tamanho de trinca

Tamanho real (mm)	Valor medido (mm)	
	Componente real	Componente imaginária
4,39	4,30	4,31
5,61	4,93	5,01
4,47	5,25	5,30
5,73	5,55	5,48
Desvio padrão médio (%)	2,53	2,50

Fonte – Autoria própria

O menor desvio padrão apresentado ocorreu com a medição feita com a componente imaginária. É importante notar que nenhuma equação proposta na literatura, Santos (2016) e Saguy e Rittel (2007), relacionam esse componente no cálculo do tamanho de trinca, isso devido aos erros típicos associados, já que a magnitude da componente imaginária corresponde à soma dos erros provocados por fatores externos e internos, como o *pick-up* indutivo, entre outros.

A precisão desta metodologia foi investigada através do cálculo do Erro Quadrático Médio (EQM), que é utilizado como medida do erro da previsão, o qual se apresentou menor para a componente imaginária. A Tabela 6 apresenta os valores de EQM, relativos aos dados apresentados na Tab.5.

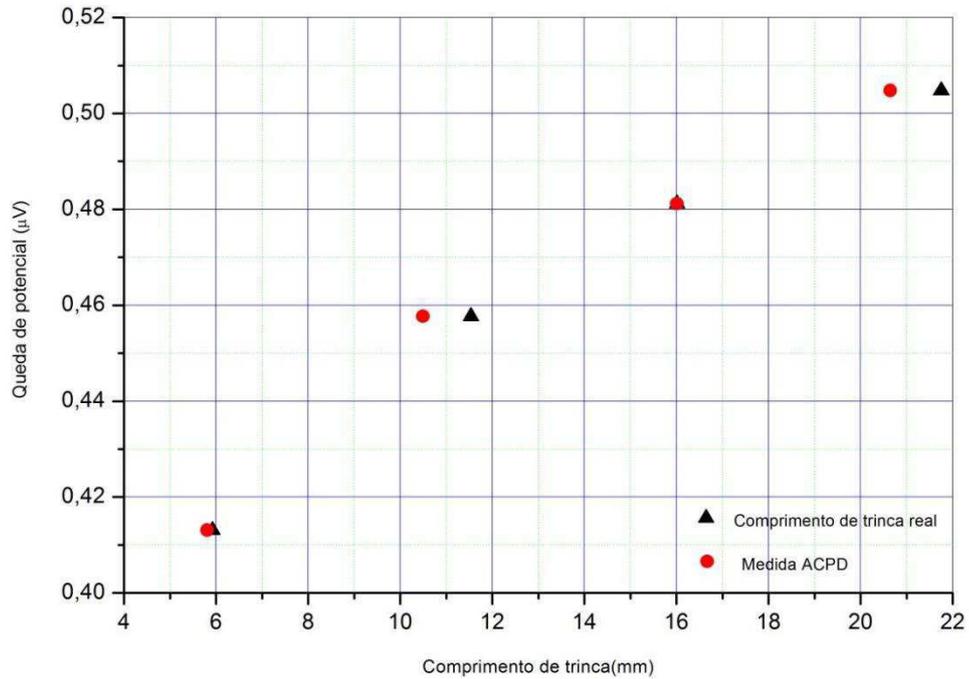
Tabela 6 - Valores de EQM

Vetor	EQM (mm)
Componente real	0,34
Componente imaginária	0,19

Fonte – Autoria própria

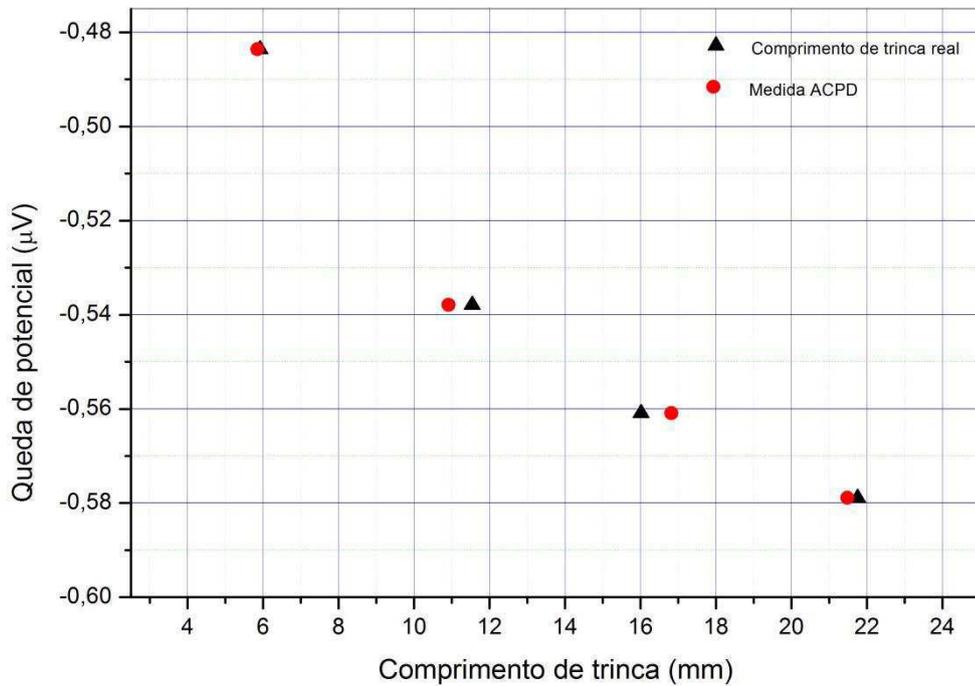
Nos gráficos da Figura 35 e 36 são apresentados os valores de comprimento de trinca obtidos durante o ensaio. O gráfico da Figura 35 mostra a relação do comprimento da trinca com a componente real da tensão, enquanto que o gráfico da Fig.36 apresenta a relação com a componente imaginária. Os resultados mostram-se com pouca dispersão, comprovando a eficácia da equação para o cálculo do tamanho de trinca.

Figura 35— Relação do comprimento de trinca com a componente real do sistema ACPD



Fonte – Autoria própria

Figura 36— Relação do comprimento de trinca com a componente imaginária do sistema ACPD



Fonte – Autoria própria

Como o comportamento da propagação da trinca não se deu de modo uniforme, efeito de tunelamento, em que o comprimento de trinca é maior no centro do corpo-de-prova, o

equipamento mostra uma média dos comprimentos de trincas, sendo os resultados um pouco dispersos se comparados com a medida feita pelo projetor de perfis. Como relatado por Fonseca *et al.*, (2014) o equipamento de queda de potencial é altamente preciso, e os valores apresentados pelo projetor de perfis apresentam erros. Portanto, para efeitos de comparação, não deve ser descartado o erro máximo permissível, pois até o *clip gage* utilizado em pesquisa, pelo mesmo, simultaneamente com o equipamento de queda de potencial mostrou resultados bastante dispersos, sendo as medidas tomadas pelo equipamento ACPD mais precisas.

A magnitude da componente imaginária afeta diretamente o comprimento real de trinca. A magnitude desta componente depende de alguns fatores, como movimentação dos fios durante o ensaio devido ao carregamento, mesmo que sejam imperceptíveis a olho nu, assim como variações na temperatura ambiente, como foi visto por Belloni *et al.*,(2002), que relataram mudanças $0,8 \mu V/K$, e que representam erros durante a medição ACPD e, portanto, não devem ser tomados como base para a medição do comprimento de trinca. Ainda, os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente são relativamente longos, podendo no decorrer do ensaio introduzir erros na leitura ACPD que serão incorporadas junto ao componente imaginário do sistema ACPD, como o fenômeno *pick-up*, onde tem sua magnitude alterada pela presença de campos elétricos produzidos por outros equipamentos localizados no laboratório, interferência de aparelhos celulares, alteração no posicionamento dos cabos quando estiver ocorrendo à separação das faces da trinca e a conseqüente movimentação dos cabos.

Por outro lado, a magnitude do vetor real é dependente da magnitude da componente imaginária, sendo afetada pelos erros associados, que inclui, acima de tudo, as limitações na geometria das amostras ensaiadas, onde, provavelmente, pode não haver espaço suficiente na superfície para que a densidade do fluxo de corrente flua uniformemente. Por exemplo, sendo monitorado, por exemplo, em locais em que o gradiente de densidade de fluxo é menor. Utrata e Enyart (2016) analisaram essa hipótese testando diferentes amostras com a variação da espessura das mesmas.

A natureza e a forma das trincas também apresentam papel importante na medição ACPD. Trincas do tipo intergranular mostraram-se complexas para medir-se com precisão, ou então, trincas pequenas que mostram erros maiores caso se pretenda medir com exatidão. Apenas ocorrerá variação na queda de potencial quando houver afastamento das faces da trinca, ou seja, quando ocorrer a interrupção do curto-circuito.

Neste trabalho, o comportamento apresentado pela magnitude da componente imaginária foi contrário ao indicado na literatura técnica, que deveria ser menor do que o valor da componente real. Este fato pode ter sido provocado pelo entalhe localizado próximo a

superfície superior do corpo-de-prova, já que a amostra foi duplamente entalhada, possuindo um maior número de “barreiras”. Esse fato pode ser comprovado comparando-se com os valores obtidos para a tensão de referência, onde a componente imaginária se comportou com valores próximos a componente real, enquanto que os valores lidos para a tensão de trinca se comportaram bem distantes, como exibido na Tab.7.

Tabela 7- Valores dos sinais lidos durante o ensaio

Tensão de referência (V_r) μV		Tensão de trinca (V_t) μV	
Componente real	Componente imaginária	Componente real	Componente imaginária
0,1109	-0,1361	0,4131	-0,4836
0,1114	-0,1358	0,4577	-0,5379
0,1120	-0,1357	0,4812	-0,5609
0,1146	-0,1388	0,5048	-0,5748

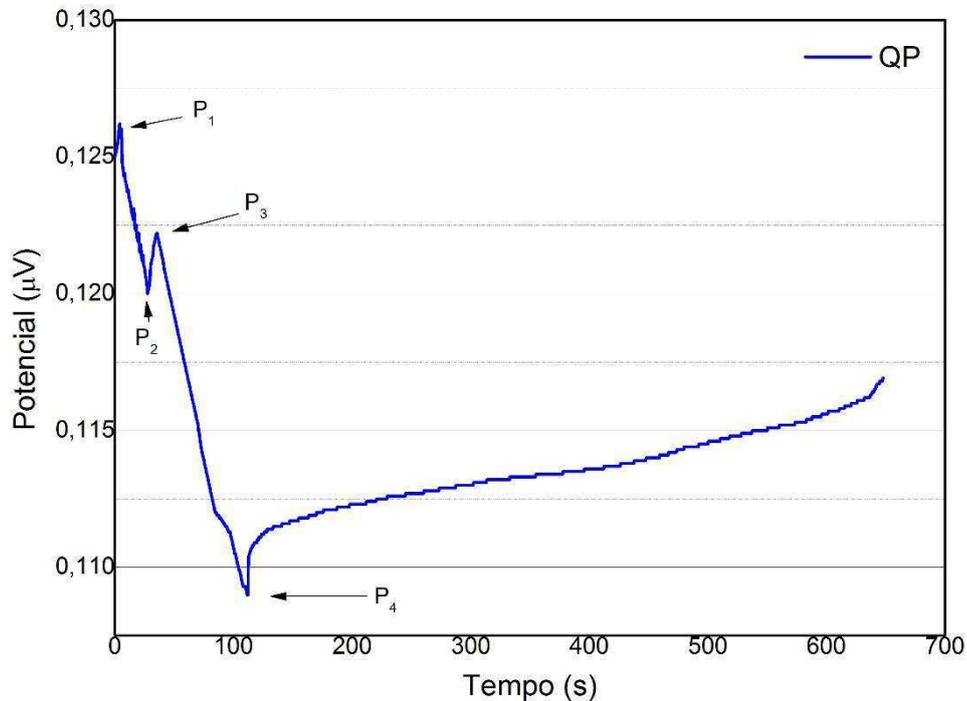
Fonte – Autoria própria

4.1.2 Determinação do Início de Crescimento de Trincas

O gráfico obtido após o ensaio de calibragem é exibido na Figura 37. No início do ensaio, ocorreu um pequeno aumento no valor do potencial lido, sendo esse aumento devido ao afastamento das faces da pré-trinca de fadiga ocorrendo à eliminação do curto-circuito entre as faces naquela região.

Por outro lado, observa-se um decaimento de cerca de $174\mu V \cdot mm^{-1}$, no valor da diferença de potencial medida no início do ensaio, devido ao embotamento (deformação plástica localizada) da ponta da trinca, ocorrendo alterações na resistividade e na permeabilidade magnética. A detecção do início do crescimento de trinca é influenciada pela frequência de excitação da corrente alternada, e ocorre em geral no ponto mínimo de queda de potencial. Portanto, para baixas frequências, em torno de 150 Hz, o início de propagação se dá no ponto mínimo de queda de potencial, enquanto que para altas frequências, a iniciação pode ocorrer antes que se atinja o ponto mínimo. Okumura *et al.*, (1981), verificaram em seus estudos o efeito da tensão plástica e elástica na frente da ponta da trinca. Observaram que a variação do valor de queda de potencial não é só influenciada pela extensão da trinca, mas também pelo efeito da tensão elástica e plástica na permeabilidade magnética e resistividade do material.

Figura 37- Decaimento no potencial durante embotamento da ponta da trinca.



Fonte: Aatoria Própria

Na Figura 37, inicialmente há um aumento na queda de potencial devido a eliminação no curto-circuito provocado pelo afastamento das faces da pré-trinca, sendo indicado por P₁. Logo após ocorre um decaimento, ponto P₂, devido, inicialmente, a deformação elástica na ponta da trinca, o fim desse processo é caracterizado por um leve aumento na queda de potencial, P₃. A seguir, ocorre o embotamento da ponta da trinca e a formação de uma região plástica com a queda de potencial. Por fim, inicia-se o crescimento da trinca quando o valor do potencial atinge o ponto mínimo no gráfico, P₄, aumentando o valor da diferença de potencial. Observações similares forma reportadas por Okumura *et al.*, (1981) e Gibson (1987).

O processo de embotamento resulta necessariamente num comprimento do percurso e, ainda, a região adjacente à ponta da trinca também sofre intensa deformação plástica. De acordo com Okumura *et al.*, (1981), para explicar a ocorrência desse ponto mínimo antes do início do crescimento de trinca e sua dependência com a frequência é necessário considerar a influência das propriedades magnéticas do material frente à ponta da trinca.

O efeito do embotamento pode ser interpretado através da equação para o cálculo do efeito superficial: o efeito da deformação na resistividade é pequeno para o aço na temperatura

ambiente, no entanto, a permeabilidade magnética é altamente sensível à deformação plástica e diminui rapidamente para alcançar um valor estável de μ_s . Como resultado, o efeito superficial efetivo na ponta da trinca aumenta. No entanto, a região deformada plasticamente aumenta mais rapidamente do que o efeito superficial efetivo. A partir daí, o efeito superficial efetivo não é afetado mais pelo embotamento.

Os estágios iniciais de embotamento e o efeito da plasticidade na permeabilidade magnética e no efeito superficial efetivo são dominantes e, portanto, a queda de potencial diminui quando a zona de tensão intensa ultrapassa o efeito superficial efetivo; a contribuição do comprimento de trinca torna-se dominante, fazendo com que o QP aumente.

O valor do potencial voltará a aumentar a partir desse ponto mínimo quando o efeito superficial efetivo for igual à região deformada plasticamente, em magnitude, entrando em equilíbrio.

4.1.3 Análise dos Parâmetros: Corrente e Frequência

Foram variados os dois parâmetros, corrente e frequência, para adotar uma configuração que registrasse a maior sensibilidade ao crescimento de trinca. Com aumento da frequência, deixando-se a corrente fixa, iniciando em 300Hz até 1000Hz, pôde-se constatar que houve uma redução na tensão de trinca, isso ocorre porque em elevadas frequências o efeito superficial se torna maior, o que provoca uma menor sensibilidade na região onde está propagando a trinca, os dados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8– Efeito da frequência na tensão de trinca

Frequência (Hz)	Tensão de trinca (Vt) μ V
300	0,0543
400	0,0514
500	0,0453
600	0,0411
700	0,0378
800	0,0359
900	0,0326
1000	0,0309

Fonte: Autoria própria

Com a alteração da corrente o efeito foi contrário, ocorrendo maior tensão de trinca, como era esperado.

Os parâmetros escolhidos para a configuração ACPD, 1,5 A e 300Hz, foram adequados para o material utilizado, pois os aços carbono apresentam boa condutividade, tendo tensões superficiais elevadas, e acima de tudo, o início da propagação da trinca é identificado no ponto mínimo de queda de potencial para frequências baixas. Comparando-se, por exemplo, com aços inoxidáveis, é preciso maiores valores de corrente e frequência, já que estes possuem menores tensões superficiais por serem materiais menos condutores, como pode ser visto na Fig. 23.

A utilização de baixas frequências para os aços é atribuída principalmente à alta permeabilidade magnética que eles possuem, tendo efeito superficial significativo com baixas frequências, se comparado com outros tipos de materiais, como ligas de titânio e cobre. A utilização de altas frequências pode mascarar o ponto de iniciação de trinca, com um elevado efeito superficial.

4.2 Ensaio de Tenacidade à Fratura Assistida pelo Ambiente

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente (*step loading*) foram realizados em água do mar sintética com os corpos-de-prova dopados submetidos à proteção catódica sob potencial de superproteção de $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Esse potencial promove uma elevada formação de hidrogênio superficial gerando, assim, condições bastante favoráveis para o surgimento de problemas no aço, como fragilização por hidrogênio. Esta condição de superproteção ocorre na prática devido a problemas operacionais, quando os componentes utilizados na indústria petrolífera são protegidos catodicamente.

Através destes ensaios foi possível determinar o carregamento necessário para dar início à propagação de trincas no aço API 5CT P110 no ambiente estudado, os quais foram realizados em duas baterias com três corpos-de-prova por bateria, reduzindo o carregamento em cada amostra para determinar, com maior precisão, a tensão limiar de propagação de trincas (K_{IHAC}).

Os resultados para a primeira bateria de ensaios estão apresentados na Tabela 9, enquanto que na Tabela 10, estão os resultados referentes à segunda bateria. Os resultados são apresentados na forma de valores de K_{IHAC}^* (K_{IHAC} provisório), correspondendo ao K_{IHAC} de iniciação subcrítica de trinca obtido em cada ensaio. Também são apresentados os valores de tensão no momento de iniciação de trinca e a carga de início de propagação de trinca.

O tempo total do ensaio corresponde ao somatório do tempo utilizado para dopagem do corpo-de-prova, 144 horas, com o tempo durante o ensaio ou aplicação de carregamentos até a iniciação de trinca.

Tabela 9- Resultados da 1ª bateria de ensaios

	Tempo total do ensaio (Horas)	Carga em passos (N)	Tensão de iniciação de trinca (MPa)	Carga de iniciação (N)	K_{IHAC}^* (MPa \sqrt{m})	Número de passes
CP1	208	1300,00	138,49	10387,12	38,5	8
CP2	294	519,35	132,09	9906,75	36,7	19
CP3	302	495,33	133,95	10049,96	37,29	20

Fonte: Autoria própria

Tabela 10- Resultados da 2ª bateria de ensaios

	Tempo total do ensaio (Horas)	Carga em passos (N)	Tensão de iniciação de trinca (MPa)	Carga de iniciação (N)	K_{IHAC}^* (MPa \sqrt{m})	Número de passes
CP4	206	1300,00	139,81	10485,00	38,92	8
CP5	293	524,25	133,14	9986,076	37,07	19
CP6	296	499,30	126,62	9497,00	35,25	19

Fonte: Autoria própria

Os resultados, da Tabela 9, mostram uma redução no carregamento necessário para dar início a propagação de trincas nos CP2 e CP3 com relação a CP1, porém não tão expressiva no CP3 quanto em CP2. A norma ASTM F1624-R12 (2012) determina que o terceiro corpo-de-prova, em uma mesma bateria, iniciará a propagação de trinca com uma tensão inferior à amostra anterior, no entanto ocorreu o inverso. Isso não torna o ensaio inválido, pois o valor da carga de iniciação determinado na segunda bateria para o CP6 foi bem próximo do valor encontrado para o CP3 da primeira bateria.

Na segunda bateria, cujos resultados estão apresentados na Tabela 10, o carregamento de iniciação também apresentou decaimento com a redução do carregamento por passes, sendo obtido o carregamento mínimo de 9497N e K_{IHAC}^* de 35,25 MPa \sqrt{m} . A redução da carga de iniciação nos ensaios posteriores, CP5 e CP6, na mesma bateria, pode ser atribuída ao maior

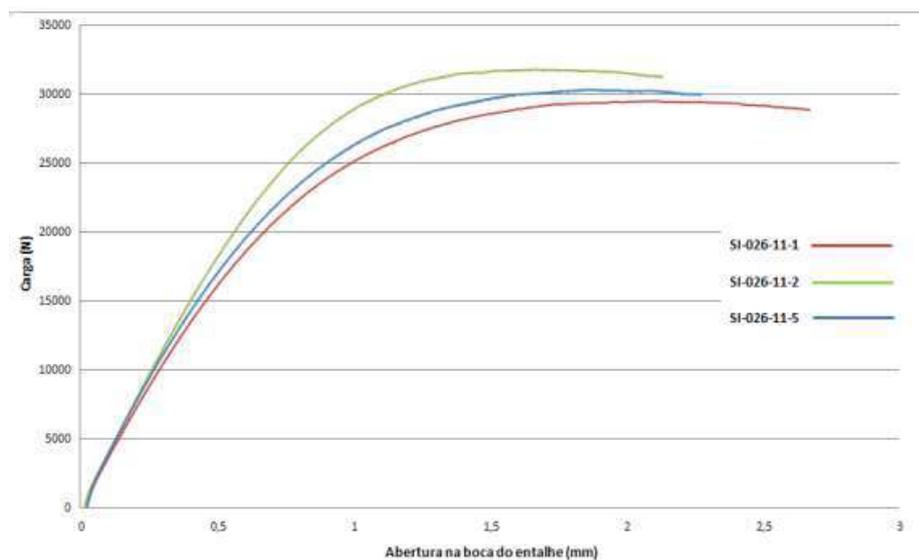
tempo em que a amostra permaneceu sob efeito do hidrogênio gerado no sistema de proteção de catódica.

O tempo de início e a propagação das trincas são altamente dependentes da concentração de hidrogênio no aço, logo um maior tempo de ensaio acarreta em maior concentração desse elemento no interior da amostra e, conseqüentemente, a degradação tende a ser mais intensa, fazendo com que uma maior quantidade de hidrogênio seja, absorvida pelo aço e difundida para região frente à ponta da trinca, e, devido a imposição do carregamento, o potencial químico do hidrogênio é alterado, passando a ser muito alto em regiões sob o efeito de tensões hidrostáticas de compressão e muito baixas em regiões hidrostática de tração, ou seja, regiões comprimidas são esvaziadas enquanto que regiões tracionadas são preenchidas (TAHA e SOFRONIS, 2001).

Na presença de trincas em corpos de prova pré-trincados por fadiga ocorre o aumento de solubilidade e taxa de difusão fazendo com que o hidrogênio tenha uma maior tendência em mover-se para frente da ponta da trinca em decorrência da existência do campo de tensões elásticas criado pelo estado triaxial de tensões e da presença da zona plástica naquela região (GINGELL, 1997). Quando a quantidade de hidrogênio atinge um nível crítico, a trinca pode nuclear e propagar.

Na Figura 38 observa-se a curva de carregamento, carga versus abertura das faces da trinca (CMOD), do aço API 5CT P110, em ensaio de tenacidade à fratura à temperatura ambiente para três corpo-de-prova do tipo C(T) testados ao ar (Carrasco,2013). Os corpos-de-prova usados tinham as mesmas dimensões dos usados no presente trabalho.

Figura 38- Curvas carga contra CMOD



Fonte – Carrasco, 2013.

Pela análise desta figura Carrasco (2013) determinou o valor crítico médio do CTOD (CTOD de máxima carga), ou seja, cerca de $\delta_C = 0,4\text{mm}$, para uma carga máxima média, $P_{MÁX}=30590\text{N}$. Por outro lado, pela mesma Fig.38, podemos estimar que o CTOD (δ_C) de iniciação de fratura deve estar ocorrendo para valores de carga entre $18000\text{N} - 22000\text{N}$.

Observando-se as Figuras 39 e 40, verifica-se que houve uma grande redução no carregamento necessário para iniciar a propagação de trincas no aço API 5CT P110, submetido ao ensaio de fratura assistida pelo ambiente. Esta queda de carga de iniciação da trinca está associada com a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio deste aço. Este efeito deletério do hidrogênio, neste caso, está associado ao hidrogênio introduzido no corpo de prova pelo processo de dopagem e ao proveniente da proteção catódica e à carga aplicada.

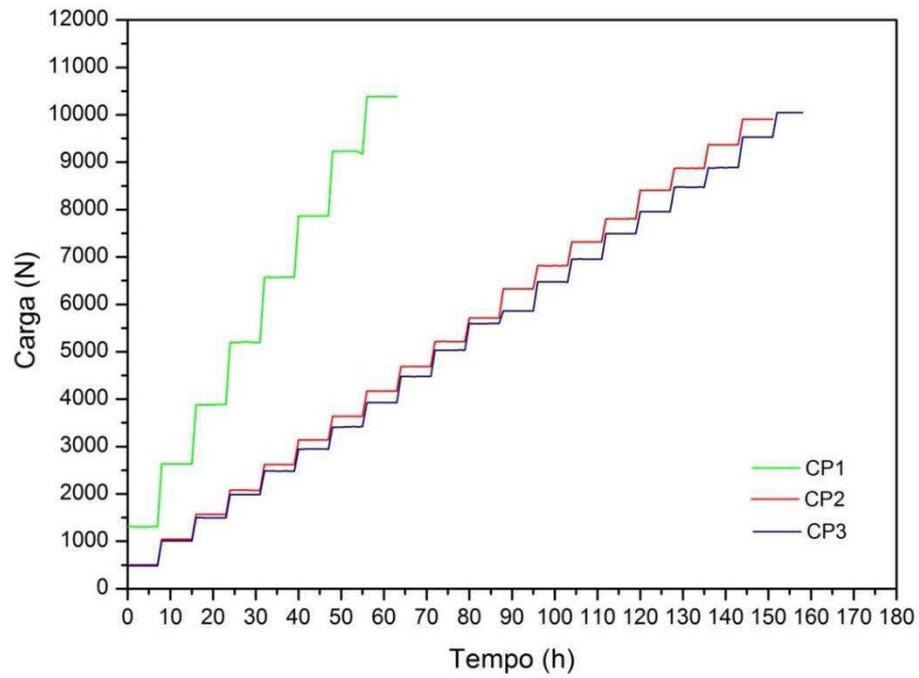
A proteção catódica desempenha um papel importante como fonte de hidrogênio, ocasionando um carregamento superficial no aço com hidrogênio e criando condições favoráveis para o surgimento de fenômenos de fragilização, como estudado por Sanchez *et. al.*, (2016). Valores de potenciais de proteção mais negativos tendem a provocar um maior carregamento de hidrogênio. O potencial de $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ foi utilizado neste estudo, ou seja, um potencial de superproteção, que estimula intensamente os fenômenos de fragilização por hidrogênio. A degradação causada pela fragilização por hidrogênio tende a ser mais intensa à medida que a concentração desse elemento aumenta. O potencial de proteção estudado, garantiu uma grande quantidade de hidrogênio disponível para adsorção.

Como referência para a comparação dos resultados obtidos, cita-se o trabalho de Dias (2009a), no qual, o autor constatou uma queda acentuada na tenacidade à fratura assistida pelo ambiente, sendo evidenciada uma redução de $80,31\%$. Obteve valores de tenacidade à fratura para o aço inoxidável superduplex bastante reduzidos. Verifica-se, com os resultados obtidos por Fonseca (2002), que também estudou o aço API C110, uma grande perda de tenacidade pelo material, aproximadamente 150% , em comparação aos resultados obtidos em ensaios realizados ao ar em temperatura ambiente.

A aplicação de proteção catódica, bem como a solução onde o corpo de prova estava imerso, não apresentaram interferência na medição de queda de potencial. Resultados semelhantes foram reportados por Fonseca *et al.* (2014).

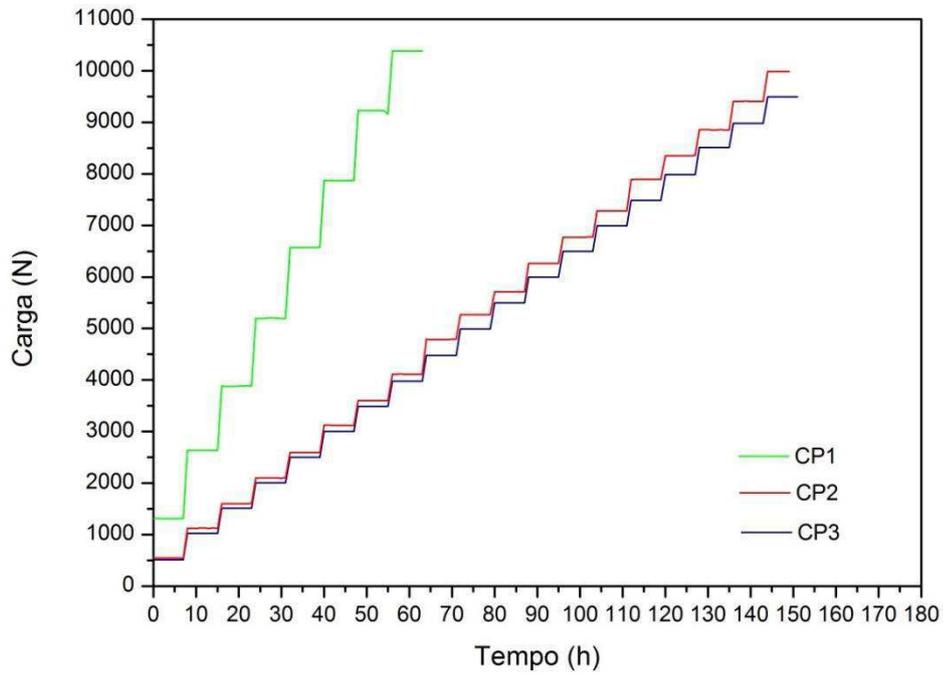
As Figuras 39 e 40 mostram as curvas de carregamento até iniciação de trinca na primeira e na segunda bateria de ensaios, respectivamente.

Figura 39– Amostras ensaiadas na primeira bateria de testes



Fonte – Autoria própria

Figura 40– Amostras ensaiadas na segunda bateria de testes



Fonte – Autoria própria

4.2.1 Determinação do Início de Crescimento de Trinca nos Ensaios de Tenacidade à Fratura Assistida pelo Ambiente

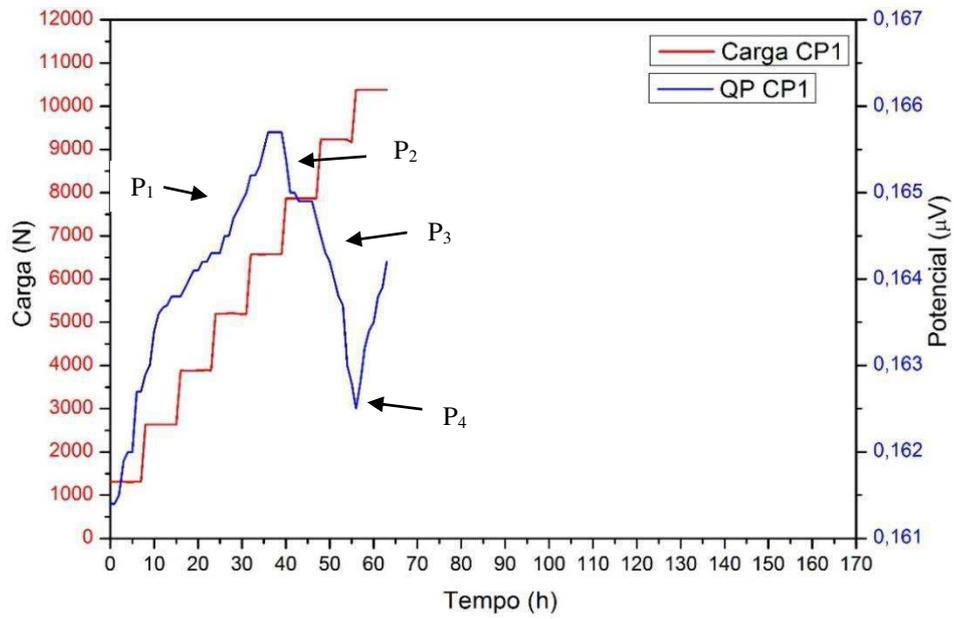
Carrasco (2013) estabeleceu o tempo de dopagem para o mesmo material em estudo neste trabalho, como sendo em torno de 106 horas. No entanto, neste trabalho, não foi considerado o efeito dos depósitos de calcário formados na superfície do aço. A formação de depósito precipitado, em água do mar, sobre a superfície protegida dificulta a difusão do oxigênio até o metal, diminuindo a densidade de corrente catódica, mas, por outro lado, o hidrogênio não deixa de ser absorvido sob a forma atômica pelo cátodo revestido por esses depósitos.

Simoni *et al.* (2017) analisou o efeito do depósito de calcário na absorção do hidrogênio pelo aço grau P110 em diferentes soluções, sendo evidenciado que à potenciais elevados, em torno de $-1500\text{mV}_{\text{ECS}}$, há maior absorção em solução de água do mar do que em solução de NaCl de acordo com a norma ASTM D1141 (2013), mostrando assim que o efeito barreira, provocado pelos depósitos, são expressivos apenas em baixos potenciais de polarização, em torno de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$. O tempo de dopagem, em torno de 144 horas, mostrou-se suficiente para que uma quantidade considerável de hidrogênio fosse introduzida na amostra fragilizando o material. Isto foi evidenciado pelas fractografias da região próxima ao início de propagação de trinca com características frágil, clivagem e quase-clivagem, com presença de flocos e principalmente a presença de trincas intergranulares.

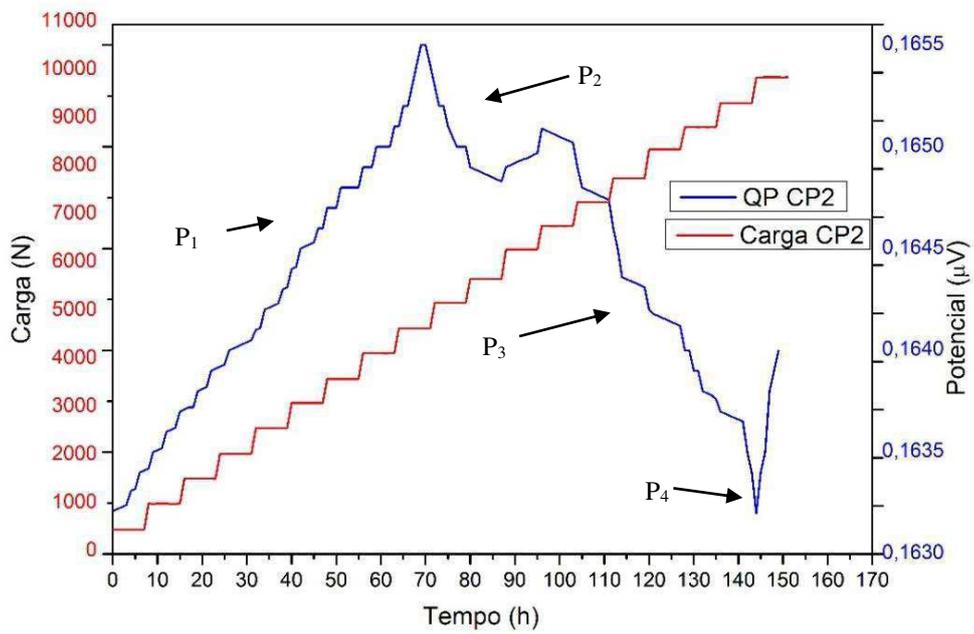
A iniciação da trinca ocorre devido a um acúmulo elevado de hidrogênio frente à ponta da trinca, e que associado à alta triaxialidade de tensões provoca um baixo nível de potencial químico do hidrogênio, que origina um fluxo de átomos para tentar eliminar os gradientes de potenciais criados, difundindo-se para a região frente à ponta da trinca devido ao gradiente de concentração. Isto provocará a diminuição da energia coesiva de ligação entre os átomos de ferros, e, quando a quantidade de hidrogênio atingir um nível crítico, ocorre a iniciação.

As Figuras 41 e 42 mostram os registros gráficos de queda de potencial e carga versus tempo durante os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente na primeira e na segunda bateria de ensaios, respectivamente, em CP1, CP2 e CP3. Nestas figuras, é possível visualizar a região inicial correspondente ao afastamento das faces da pré-trinca, P_1 , representada graficamente como um aumento no valor de potencial. Após observa-se, um decaimento (P_2) devido à deformação elástica sendo seguido da deformação plástica (P_3), ocorrendo, enfim, o ponto mínimo onde se dá o início da propagação da trinca (P_4).

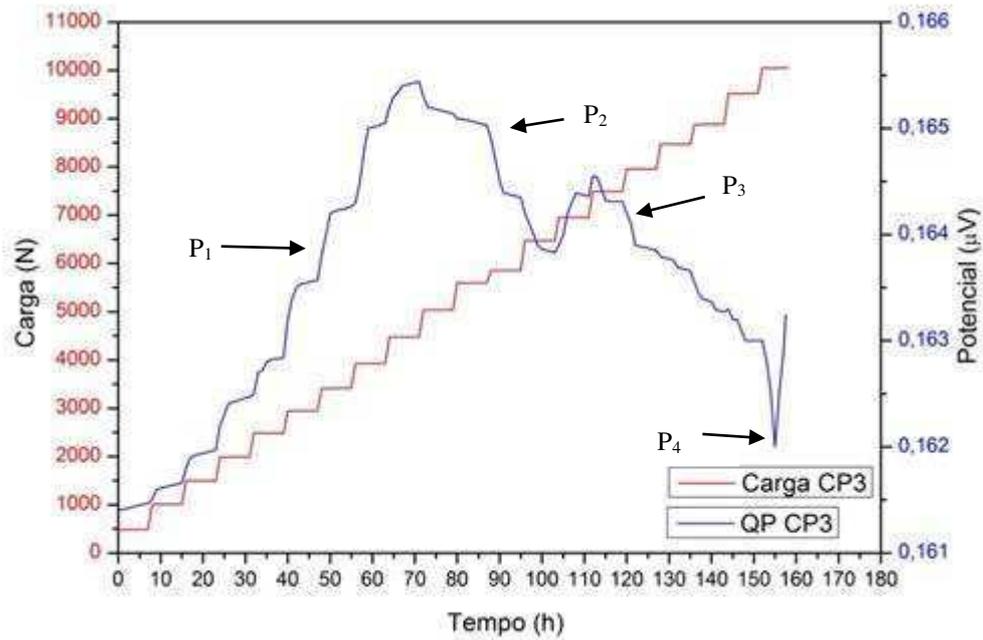
Figura 41 - Curvas de iniciação de trinca durante a primeira bateria de ensaios. (a) CP1. (b) CP2. (c) CP3.



(a)



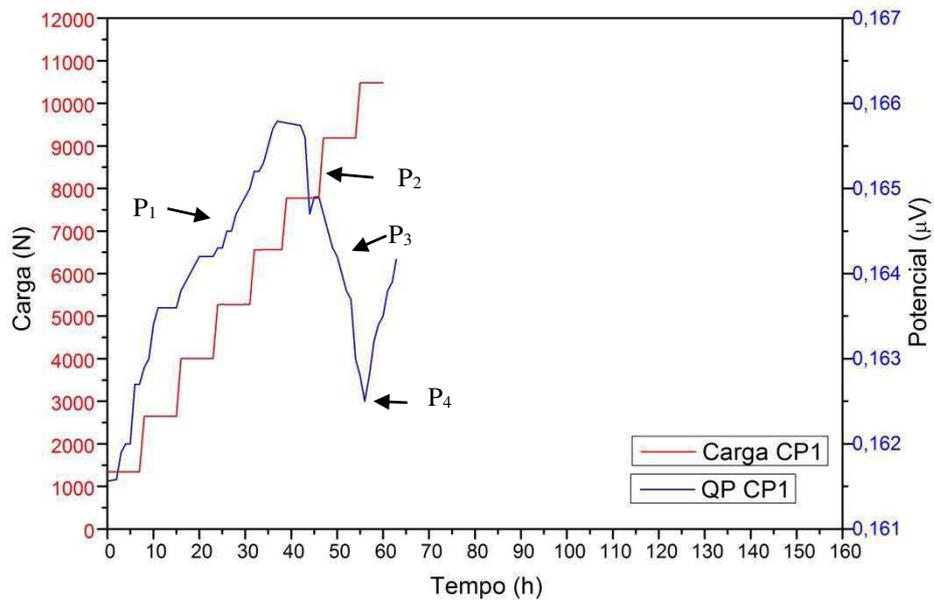
(b)



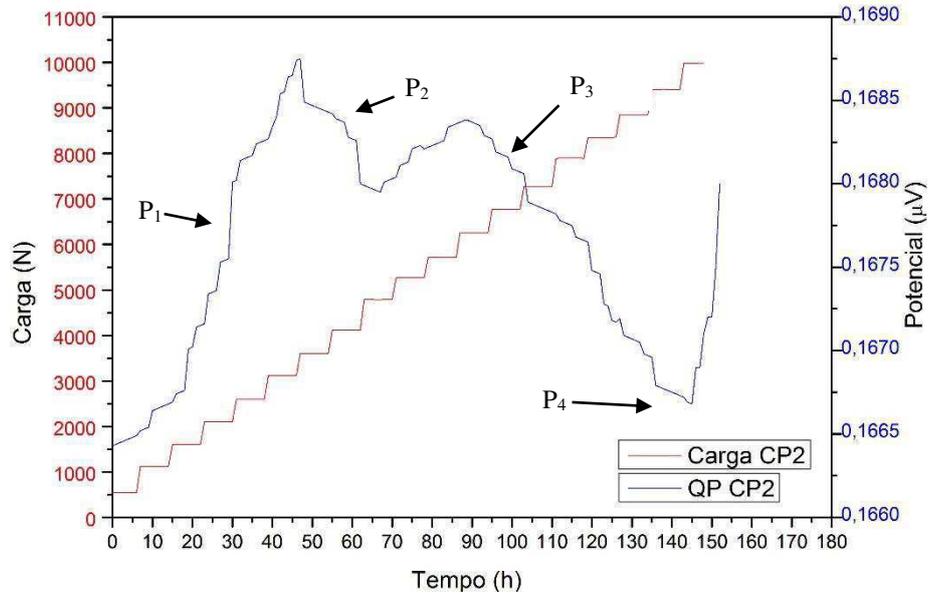
(c)

Fonte: Autoria própria

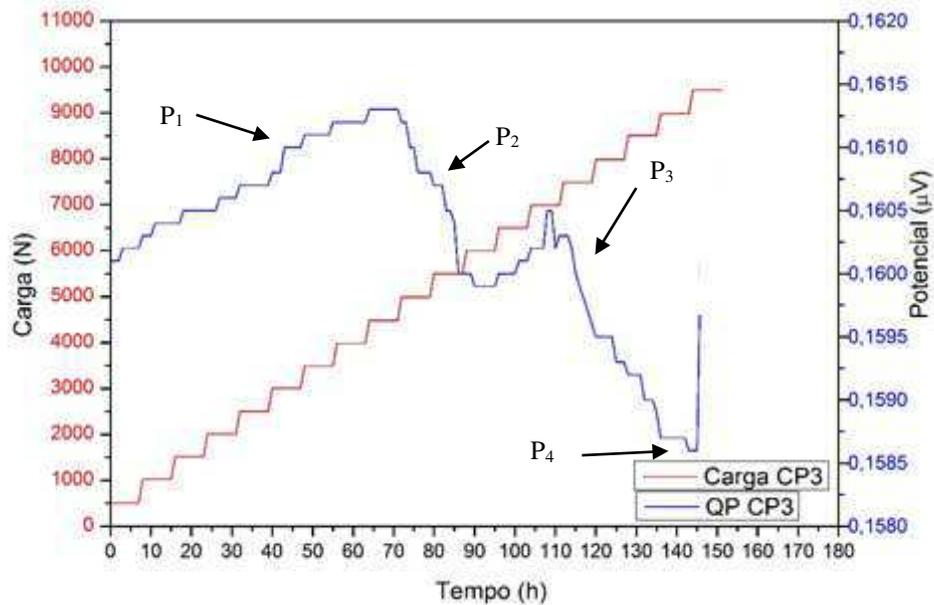
Figura 42- Curvas de iniciação de trinca durante ensaios na 2ª bateria de ensaios. (a) CP4. (b) CP5. (c) CP6.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria

As curvas de queda de potencial, apresentadas nas Figuras 41 e 42, mostram um comportamento semelhante à curva *step loading*, nas quais nota-se um aumento em degrau ou redução com a aplicação da carga nos passos, não sendo, portanto, interferências ou ruídos, e sim o comportamento do equipamento frente aos ensaios realizados. Observa-se, nos gráficos, os pontos que caracterizam o início da deformação elástica, plástica e o início de propagação da trinca.

O comprimento de trinca dos corpos-de-prova ensaiados na primeira e na segunda bateria é apresentado na Tabela 11 e 12, respectivamente. Estes valores foram determinados a partir da variação do potencial elétrico desde o ponto mínimo atingido pelo potencial elétrico até o fim do ensaio.

Tabela 11 - Comprimento de trinca determinado para os ensaios da 1ª bateria

Ensaio	Comprimento de trinca (mm)
CP1	0,025
CP2	0,012
CP3	0,017

Fonte – Autoria própria

Tabela 12 - Comprimento de trinca determinado para os ensaios da 2ª bateria

Ensaio	Comprimento de trinca (mm)
CP1	0,022
CP2	0,018
CP3	0,011

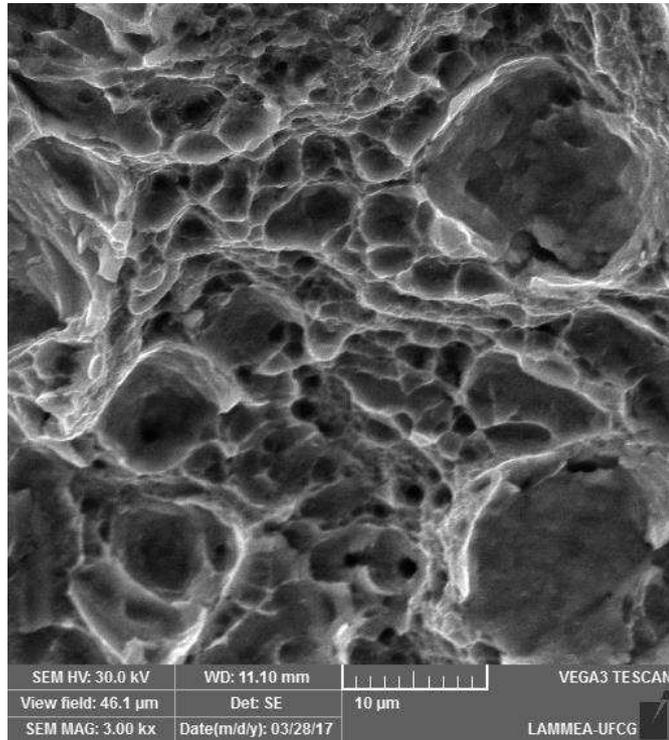
Fonte – Autoria própria

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente foram encerrados logo após o valor de potencial elétrico ter atingido o ponto mínimo, representado graficamente por P₄.

4.2.2 Análise da Superfície de Fratura

A análise por MEV da superfície de fratura mostra os micromecanismos de fratura atuantes. No corpo-de-prova do aço API 5CT P110 ensaiado ao ar à temperatura ambiente observou-se a predominância do micromecanismo de fratura dúctil por coalescimento de microcavidades, Figura 43.

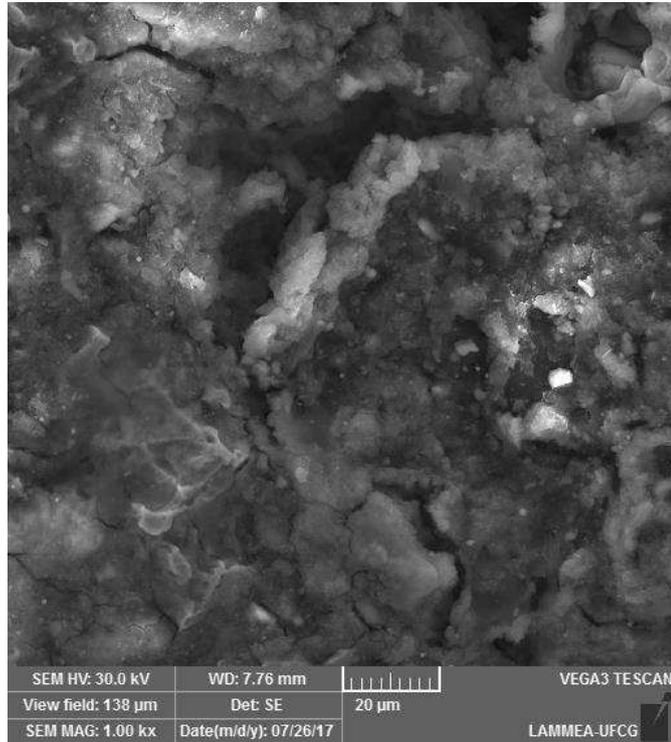
Figura 43- Fractografia por MEV do aço API 5CT P110 rompido ao ar com micromecanismo dúctil de fratura



Fonte: Autoria própria

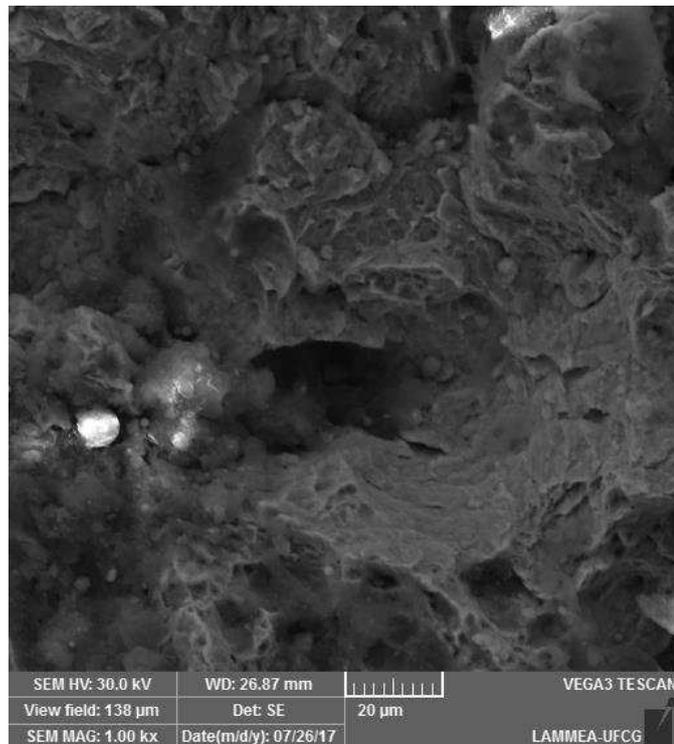
Para os corpos-de-prova rompidos após ensaio em meio hidrogenado, a superfície de fratura analisada, em geral, revelou um mecanismo predominante de fratura por quase-clivagem, intergranulares e trincas secundárias, Figuras 44 e 45. Fica caracterizado, assim, o dano provocado pelo hidrogênio com a mudança no modo de fratura de dúctil para frágil, principalmente no início de propagação de trinca.

Figura 44-Fractografia por MEV da superfície do corpo-de-prova (CP1) rompido após ensaio em meio hidrogenado evidenciando aspecto de quase-clivagem de trincas intergranulares.



Fonte: Autoria própria

Figura 45-Fractografia por MEV do corpo de prova (CP3) evidenciando aspecto típico de quase clivagem com presença de trincas intergranulares

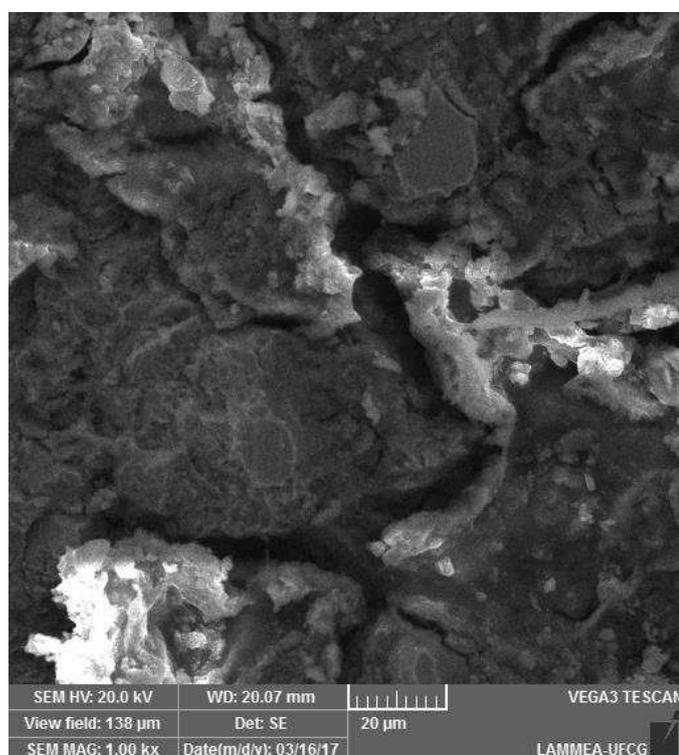


Fonte: Autoria própria

Destaca-se também a presença de trincas secundárias, com posição intergranular, além de trincas transformando-se em fendas, como exposto na Figura 46. Resultados semelhantes foram reportados por Simoni *et. al* (2017) que analisaram as superfícies de fratura do aço grau P110, após ensaios de baixa taxa de deformação sob potencial de $-1500\text{mV}_{\text{ECS}}$, e verificaram a propagação de trinca transgranular por micromecanismo de quase-clivagem, com trincas secundárias em torno da martensita. Também observaram trincas intergranulares.

De acordo com Ferreira (2002), o aspecto intergranular de fratura é tipicamente causado pela ação do hidrogênio, ocorrendo quando os contornos de grãos estão mais fracos (fragilizados) em relação ao interior dos grãos. Isto indica que a realização de ensaios, em meio de água do mar sintética com potencial catódico aplicado, modifica o micromecanismo de fratura em relação aos ensaios ao ar. De fato, o micromecanismo de fratura pode mudar de dúctil por coalescimento de microcavidades (*dimples*) para frágil por quase clivagem ou intragranular, na presença de hidrogênio.

Figura 46 - Início de propagação de trinca por quase clivagem (CP1)



Fonte: Autoria própria

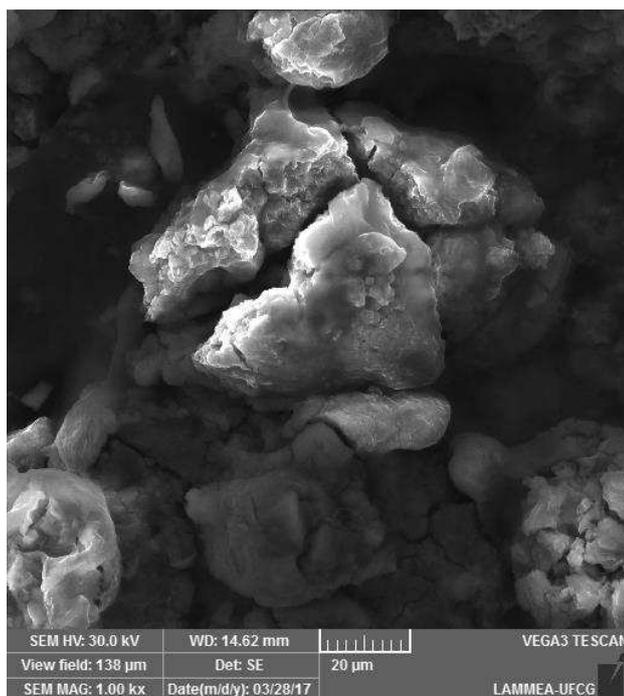
Um dos mecanismos de danos induzidos pelo hidrogênio, comum na indústria de fabricação dos aços, são os chamados flocos. Aços forjados, muitas vezes, apresentam fraturas com traços muito finos (“*Hairline Cracks*”) na face central.

Na superfície de fratura, flocos aparecem como pequenas áreas de trincas elípticas brilhantes. Eles são formados durante o resfriamento após o forjamento ou laminação e não durante o resfriamento após a solidificação, e, ainda, podem se precipitar na forma molecular em inclusões ou microporos, visto que, essas regiões são fragilizadas por hidrogênio. Flocos são formados pela pressão do hidrogênio gasoso. A suscetibilidade a flocos cresce de acordo com o aumento do teor de hidrogênio e são causados por uma fragilização localizada por hidrogênio gasoso resultante da combinação do hidrogênio atômico difundido para estes locais.

Nozari (2002), trabalhando também com o aço API 5CT P110, em ensaios de tração com baixa taxa de deformação, verificou que todos os corpos-de-prova ensaiados com potencial de proteção catódica, em que ocorreram a fragilização, a fratura ocorreu pelo micromecanismo transgranular.

As imagens obtidas através do MEV evidenciam a suscetibilidade desse aço a fragilização por hidrogênio. A Figura 47 mostra a incidência de flocos na região próxima ao início de propagação de trinca.

Figura 47- Ocorrência de flocos na região próxima ao início de propagação estável de trinca (CP1)



Fonte: Autoria própria

4.2.3 Determinação do K_{IHAC}

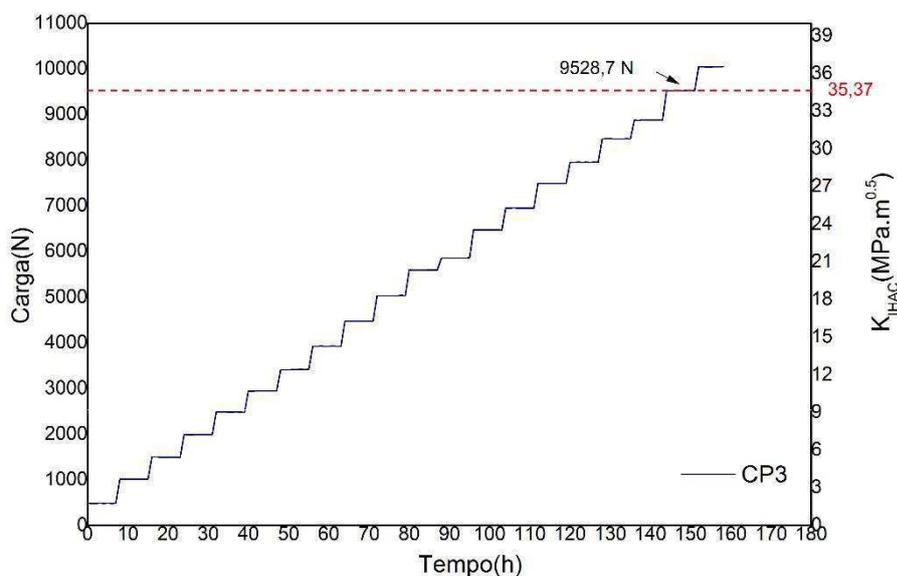
Quando o aço se encontra fragilizado pelo hidrogênio, pode ocorrer a propagação estável de uma trinca subcrítica para valores de $K < K_C$, K_{IC} . A medida que esta trinca subcrítica cresce o K , para uma determinada carga aplicada, também cresce e quando atingir K_C ou K_{IC} do material, o componente entra em colapso. Entretanto, pode-se determinar um $K < K_{IHAC}$ inicial, em que não ocorrerá a propagação da trinca subcrítica no meio ambiente estudado. É este valor de K que buscamos.

O método desenvolvido para a determinação do K_{IEAC} estabelecido pela norma ASTM F1624 (2012), mede rapidamente o efeito do hidrogênio no aço, em torno de 8 dias para cada corpo-de-prova. Através deste método é possível identificar o limiar de intensidade de tensões (K_{IHAC}) abaixo do qual não ocorrerá a propagação de trincas e conseqüentemente a fratura.

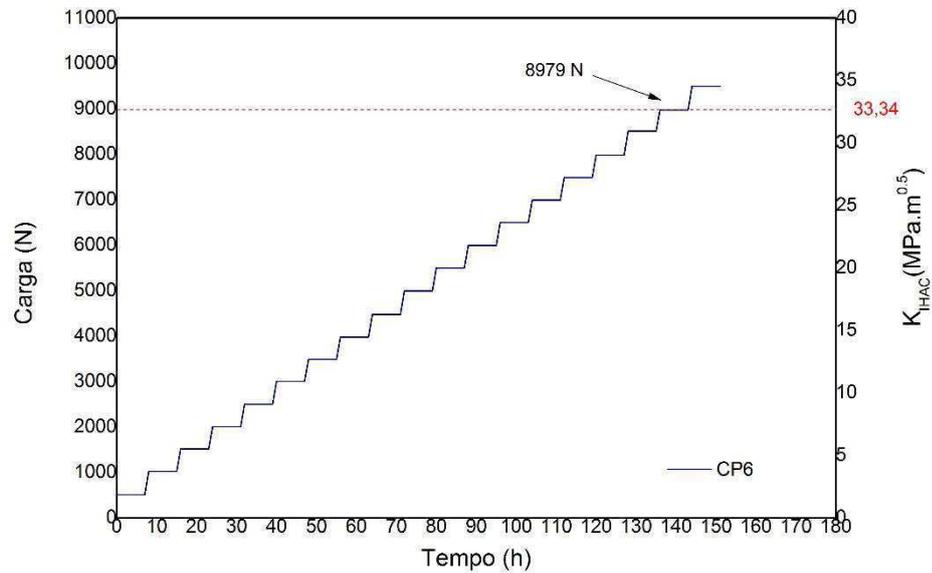
O método baseia-se principalmente em determinar o início do crescimento de trincas subcríticas no aço, sob ensaio de tração, em uma progressiva redução das taxas de carregamento em passo modificado com controle de carga.

O limiar é calculado a partir da carga do último passe do último corpo-de-prova em cada bateria, adotando-se o carregamento anterior ao de iniciação como o limiar de propagação de trincas. As Figuras 48 e 49 mostram a determinação do K_{IHAC} na primeira e segunda bateria de ensaios, respectivamente, e na Figura 53 o K_{IHAC} determinado através da média entre os dois obtidos nas duas baterias.

Figura 48- Determinação do K_{IHAC} no CP3 da 1ª bateria de ensaios



Fonte: Autoria própria

Figura 49- Determinação do K_{IHAC} no CP6 da 2ª bateria de ensaios

Fonte: Autoria própria

Tabela 13 - Valores de K_{IHAC} obtidos nos ensaios

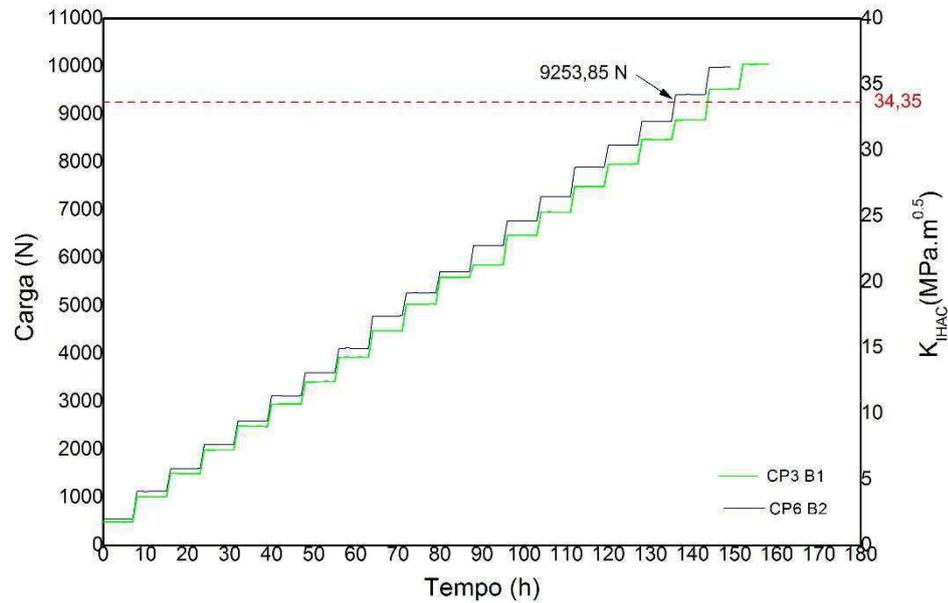
Ensaio	K_{IHAC} (MPa. \sqrt{m})	Carga (N)	Tensão (MPa)
BATERIA 1	35,37	9528,700	127,00
BATERIA 2	33,34	8979,000	119,72
Média	34,35	9253,851	123,38

Fonte: Autoria própria

O valor do K_{IHAC} de 34,35 MPa. \sqrt{m} corresponde valor médio do limiar de intensidade de tensões abaixo do qual não ocorrerá a propagação de trincas nas condições avaliadas, sob superproteção catódica imerso em água do mar sintética.

Como pode ser observado, houve uma redução de 53,74% do carregamento necessário para dar início a propagação de trincas nos ensaios assistidos pelo hidrogênio se comparados a carga média de início de propagação de trincas, em torno de 22kN, obtido em ensaios realizados ao ar, Fig.38. Esta redução no limiar de propagação de trincas nos ensaios realizados quando assistido pelo hidrogênio é atribuído ao efeito deletério do hidrogênio nos corpos-de-prova dopados e ao produzido pela proteção catódica, influenciando as propriedades mecânicas do aço.

Figura 50- K_{IHAC} determinado a partir da média entre os valores obtidos nos ensaios das duas baterias



Fonte: Autoria própria

4.2.4 Validação dos Valores de K pela Mecânica da Fratura Linear-Elástica como K_{IEAC}

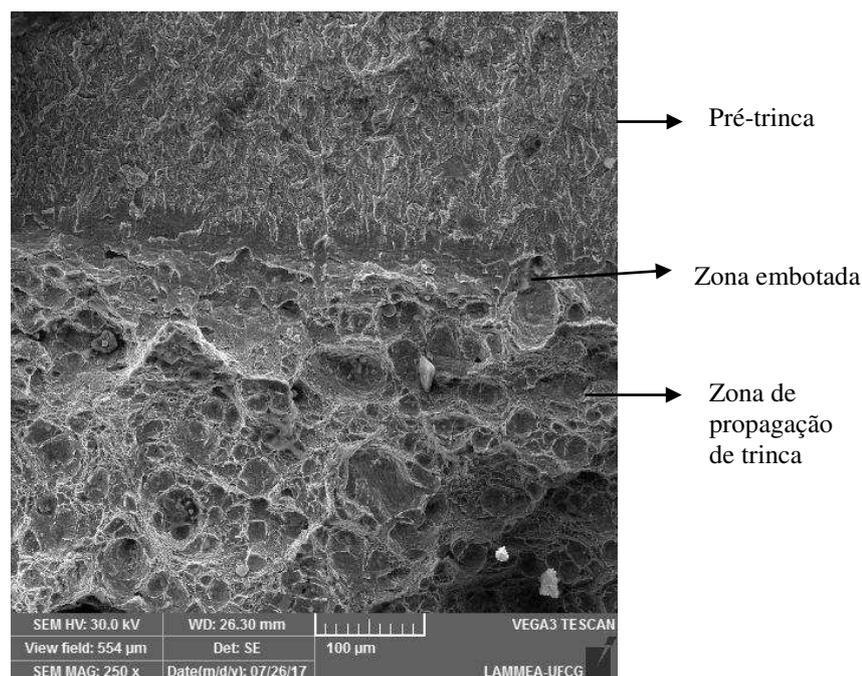
O parâmetro K_{IHAC} representa o fator de intensidade de tensões críticos abaixo do qual não ocorre crescimento de trinca subcrítica em uma combinação de material e meio, sendo este parâmetro avaliado quando se trata de fratura assistida pelo ambiente contendo hidrogênio. A norma ASTM F1624 (2012) permite a determinação, através de passos de carregamento, da tenacidade à fratura do material, considerando o efeito do ambiente a que são expostos.

Durante o carregamento, à temperatura ambiente, em materiais com expressiva tenacidade, ocorre a deformação plástica na região frente à ponta da trinca ocasionando o abaulamento à frente da trinca anteriormente aguda, com o conseqüente afastamento das faces da mesma, antes do início da propagação de trincas. Esse comportamento é conhecido como “embotamento” da ponta da trinca. Durante o embotamento, a região deformada plasticamente que se desenvolve na ponta da trinca aparece como uma zona estirada na superfície de fratura (ANDERSON, 2005). Este processo é ilustrado, de forma esquemática, na Figura 8 e o tamanho dessa zona é proporcional a tenacidade do material.

Para a determinação da tenacidade à fratura de materiais de alta tenacidade e ou média tenacidade é necessário empregar-se uma das metodologias da mecânica da fratura elasto-plástica. No caso do aço API 5CT P110 a metodologia usada foi o método de abertura crítica

de trinca (CTOD). Na Fig. 51 observa-se a superfície de fratura do aço API 5CT P110, não dopado por hidrogênio, ensaiado à temperatura ambiente. A análise fractográfica mostra: a pré-trinca de fadiga, a zona embotada na ponta da trinca (cegamento da ponta da trinca) e a zona de propagação de trinca (micromecanismo dúctil-dimples) durante o carregamento.

Figura 51- Fractografia por MEV do aço API 5CT P110 da região da ponta da trinca de fadiga rompida ao ar.



Fonte – Autoria propria

Como pode ser observado na Figura 51 a superfície de fratura do aço rompido ao ar apresentou um comportamento dúctil, com a propagação da trinca ocorrendo pelo micromecanismo dúctil. Deste modo, para obtenção do limiar de crescimento de trinca em uma situação hipotética, seria necessário o emprego dos conceitos da mecânica da fratura elastoplástica.

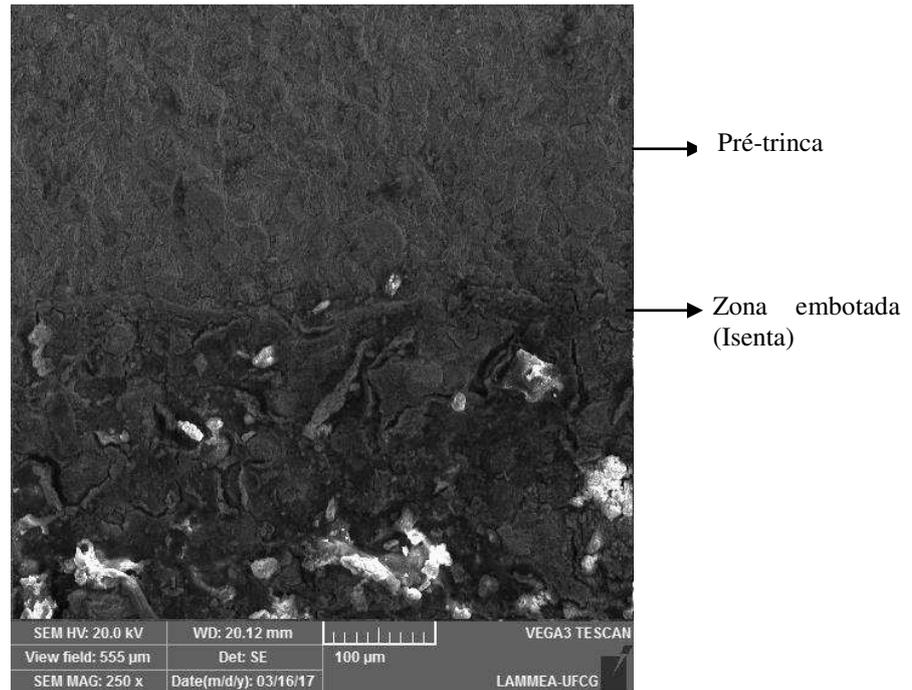
Nos ensaios assistidos pelo ambiente, observou-se praticamente a inexistência da zona estirada nas imagens da superfície de fratura. Isto significa que o início da fratura ocorreu dentro do regime de escoamento em pequena escala. Dias (2009a) utilizando a mesma metodologia tornou válido os valores K_{IC} de fratura do aço considerando a mecânica da fratura linear-elástica como valores de K_{IEAC} pela inexistência da zona estirada.

Devido aos indícios observados, consideram-se válidos os valores de iniciação obtidos nos ensaios de *step loading* como valores de K_{IEAC} para o aço API 5CT P110 estudado, dopado

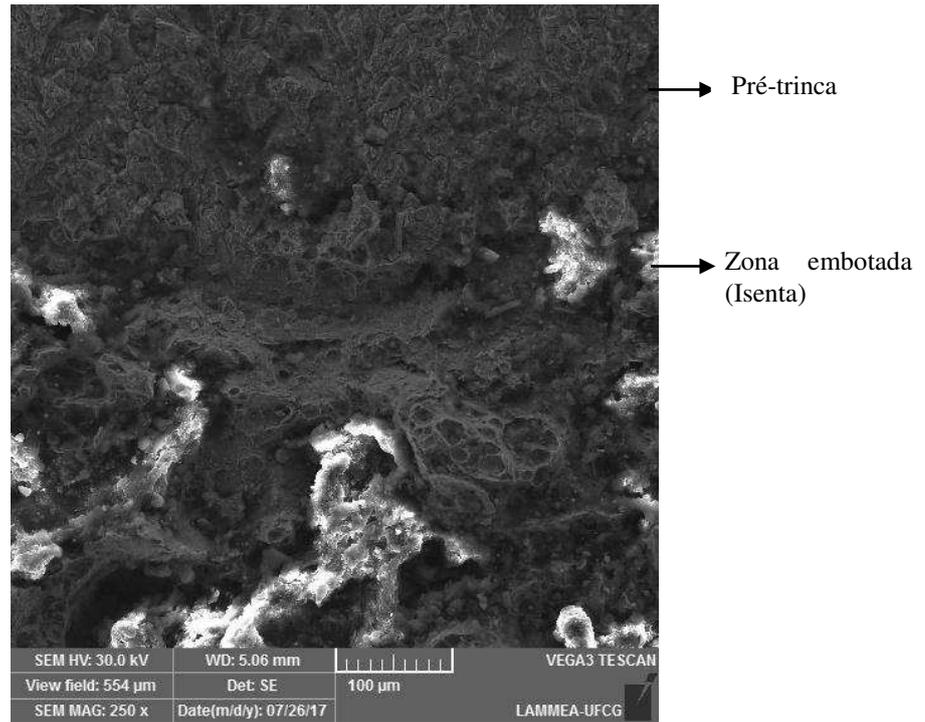
com hidrogênio e ensaiado em água do mar sintética submetido a proteção catódica no potencial de $-1300\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, com carregamento sob controle de carga.

As Figuras 52 e 53 mostram a ausência da zona estirada nos corpos-de-prova da primeira e segunda bateria de ensaios, respectivamente.

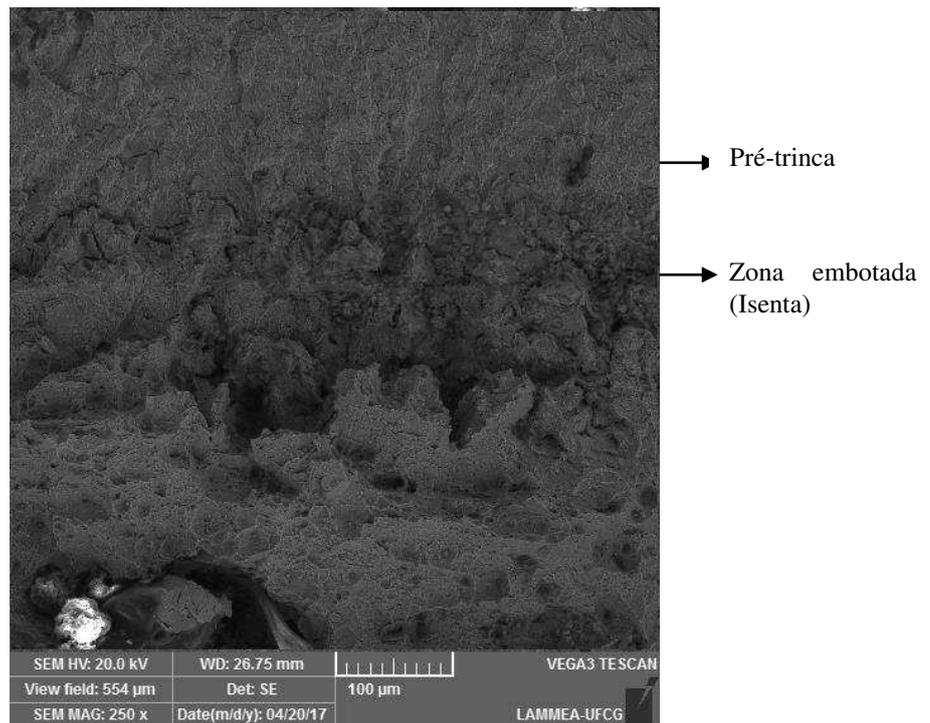
Figura 52– Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga das mostras referentes a primeira bateria de ensaios. (a) CP1. (b) CP2. (c) CP3.



(a)



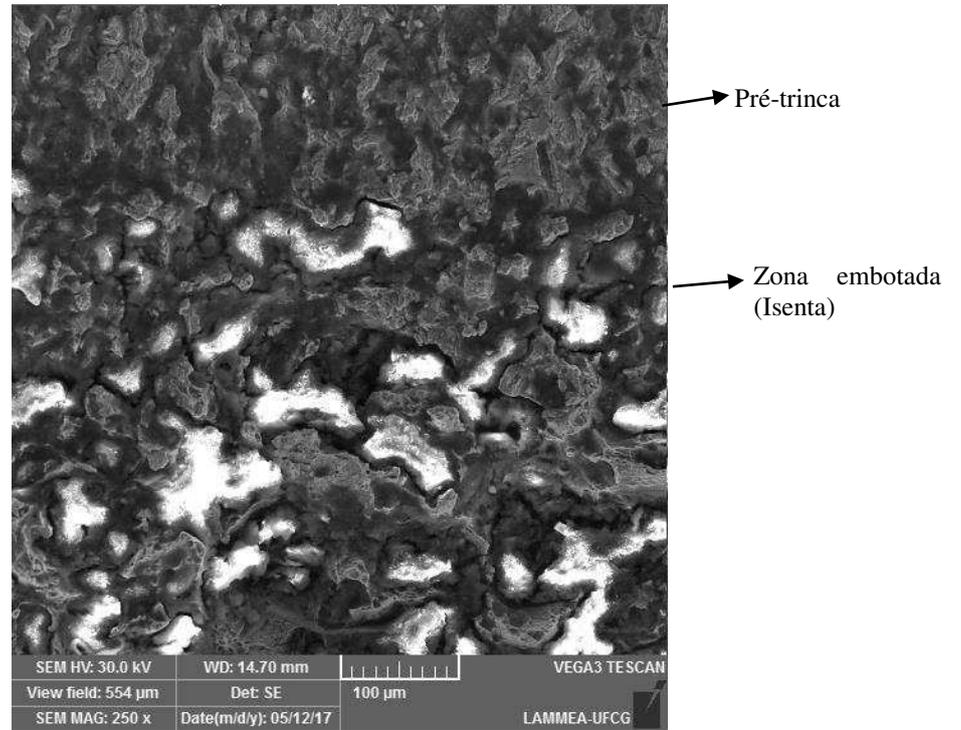
(b)



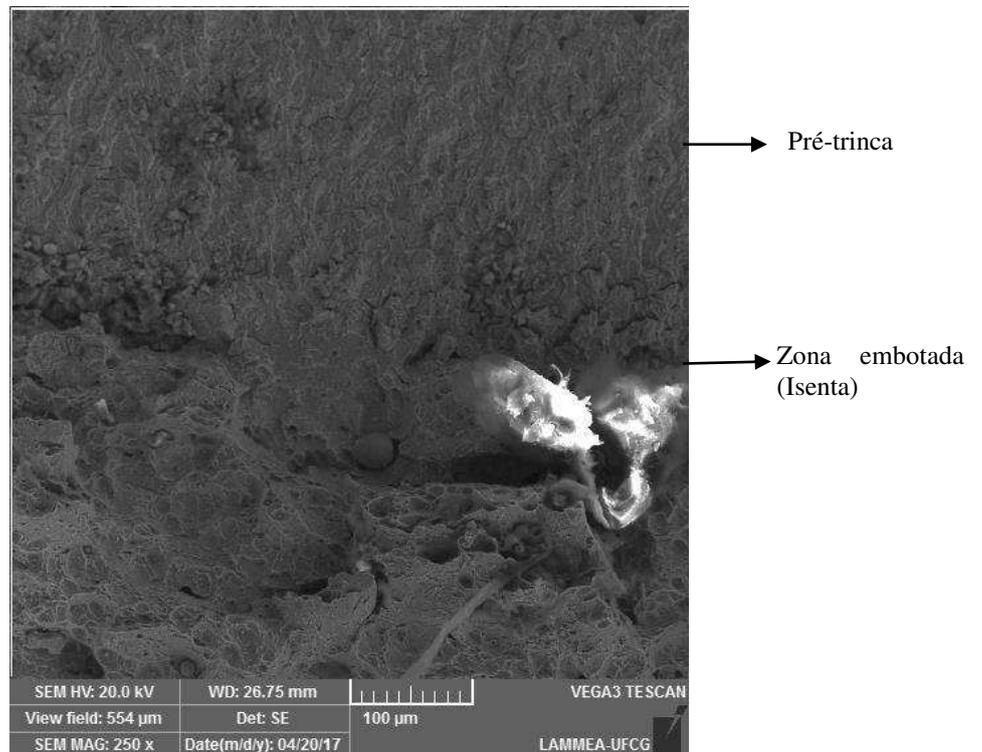
(c)

Fonte: Autoria própria

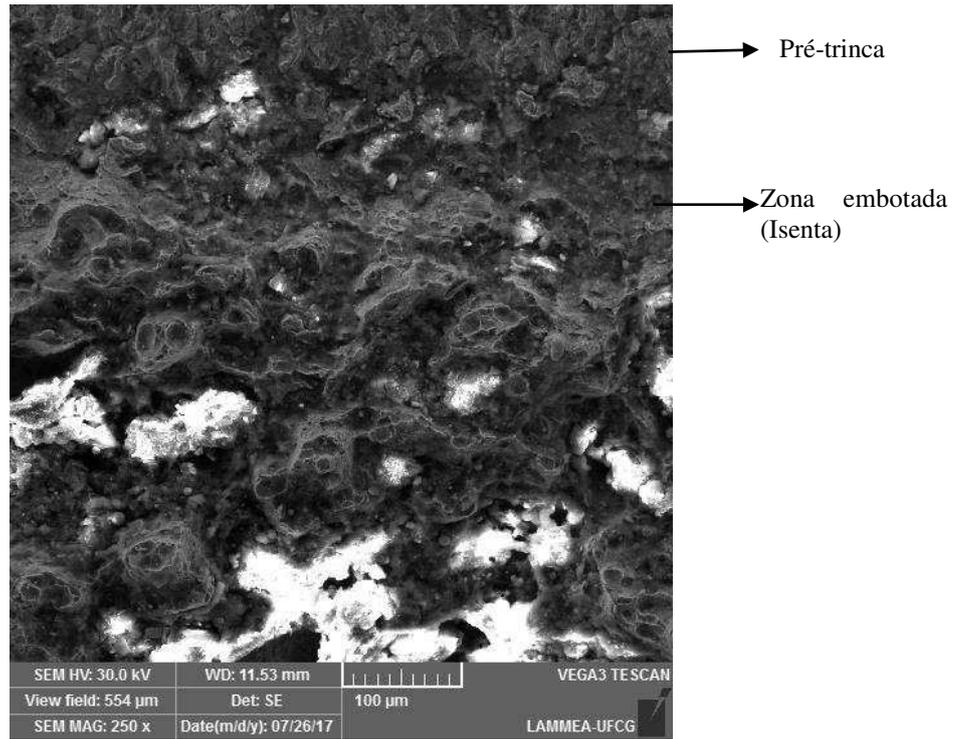
Figura 53- Fractografias da região da ponta da trinca de fadiga das mostras referentes a segunda bateria de ensaios. (a) CP4. (b) CP5. (c) CP6



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho teve o objetivo fundamental de contribuir com o estudo da tenacidade à fratura assistida pelo ambiente do aço API 5CT P110, utilizado na fabricação de *risers* de produção de petróleo e gás, avaliando o limiar de crescimento de trincas subcríticas através do método de queda de potencial, apresentando-se as seguintes conclusões:

A configuração que apresentou melhor resposta a variação na diferença de potencial é aquela adotada onde a tensão de trinca é medida próxima à região de iniciação, ou seja, próximo ao entalhe mecânico. Com relação à calibragem, esta mostrou-se adequada para medição de comprimento de trincas em corpos-de-prova do tipo CT apresentando valores próximos do valor real.

A iniciação de trincas ocorre quando o valor de potencial atinge um ponto de mínimo, sendo perceptível apenas para baixas frequências. A variação no potencial aumenta apenas quando há o afastamento das faces da pré-trinca, sendo evidenciada a eliminação do curto-circuito com conseqüente aumento no potencial.

O aço API 5CT P110 em água do mar sintética sob potencial de superproteção catódica, $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, mostrou-se particularmente muito suscetível à fragilização por hidrogênio, evidenciada pela mudança de micromecanismo de fratura de dúctil para quase-clivagem, e trincas intergranulares.

Através de indícios de que houve a inexistência da zona estirada frente à ponta da trinca, inferiu-se que a fratura do aço ocorreu no regime linear elástico, sendo permitido que os valores de K fossem obtidos através dos ensaios de *step loading* e validados como valores de K_{IEAC} no ambiente estudado.

Houve expressiva redução do limiar de propagação de trincas do aço quando assistido pelo hidrogênio devido à fragilização por hidrogênio, sendo determinado o valor de K_{IHAC} de $34,35\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$, correspondendo à 46,26% do valor do limiar obtido ao ar, obtido por Carrasco (2013).

Para sugestões como trabalhos futuros nesta mesma linha de pesquisa, segue:

Utilizar a mesma metodologia empregada neste trabalho para a calibragem do sistema de queda de potencial em amostras possuindo geometrias diferentes da C(T) (*Compact Tension*), como a SENB.

Realizar os ensaios de tenacidade à fratura após um maior tempo de dopagem, em torno de 30 dias, com o objetivo de verificar se um maior tempo influenciará nos resultados obtidos neste trabalho.

Realizar ensaios de tenacidade à fratura ao ar utilizando a mesma metodologia de carregamento adotada neste trabalho, com o propósito de determinar o carregamento necessário para iniciar trinca.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM E8M. Standard test methods for tension testing of metallic materials. *American Society for Testing Materials*. ASTM, 2016.

ASTM E1820-13. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, *American Society for Testing Materials*, Pennsylvania, USA: ASTM Intl, 2015.

ASTM F1624 – 12 - Standard Test Method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique, *American Society for Testing Materials* New York, 2012.

ASTM E1681-03. Standard Test Method for Determining a Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials. *American Society for Testing Materials*, New York, 2008.

ASTM D1141-98-R13. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. American Society for Testing Materials, New York, 2013.

ASTM STANDARD E-399, Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials, Annual Book of ASTM Standards, p. 422, 2013.

API 5CT. Specification for Casing and Tubing. American Petroleum Institute, Englewood, USA, 2011.

ANDERSON, Ted L. Fracture mechanics: fundamentals and applications. CRC press, 2005.

ARONSON, G. H.; RITCHIE, R. O. Optimization of the electrical potential technique for crack growth monitoring in compact test pieces using finite element analysis. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 7, n. 4, p. 208-215, 1979.

BATT, C.; DODSON, J.; ROBINSON, M. J. Hydrogen embrittlement of cathodically protected high strength steel in sea water and seabed sediment. *British Corrosion Journal*, 2013

BEACHEM, C.D. A New Model of Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen “Embrittlement”). *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 437-451, 1972.

BELLONI, G. et al. On the experimental calibration of a potential drop system for crack length measurements in a compact tension specimen. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 30, n. 6, p. 1-9, 2002.

BIRNBAUM, H. K., ROBERTSON, I. M., SOFRONIS, P., TETER, D. on Corrosion-Deformation Interactions. 2nd Int. Conf Institute of Materials, London, 1997.

BRAHIMI, S. V.; SRIRAMAN, K. R.; YUE, S. Hydrogen embrittlement characteristics of two tempered martensitic steel alloys for high-strength bolting. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, p. 0954406216642476, 2016.

BRANDOLT, C. S. Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2014.

BROWN, B. A., “A New Stress-Corrosion Cracking Test for High-Strength Alloys”, *Materials Research and Standards*, vol. 6, n° 3, pp. 129-135, 1966.

CARRASCO, J.A. P; Acoplamento de modelo da mecânica do dano e da fratura para a avaliação da integridade de estruturas sob efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica. Tese. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013

CHATTORAJ, I.; TARAFDER, M.; DAS, S. K.; TARAFDER, S. Hydrogen induced brittle crack growth in Cu-strengthened HSLA-100 steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 339, p. 136-149, 2003.

COHEN, M.; HANSEN, S. S. Microstructural control in microalloyed steels. *MiCon 78: Optimization of Processing, Properties and Service Performance Through Microstructural Control*, p.34-52, 1979.

CRAIG, B. D.; LANE, Richard. Environmentally-Assisted Cracking: Comparing the Influence of Hydrogen, Stress, and Corrosion on Cracking Mechanisms. *AMPTIAC Quarterly*, v. 9, n. 1, p. 17-24, 2005.

ĆWIEK, J. Hydrogen degradation of high-strength steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 37, n. 2, p. 193-212, 2009.

DIAS, G. P. Avaliação da Tenacidade à Fratura de um Aço Inoxidável Supermartensítico Submetido à Proteção Catódica em Água do Mar. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009a.

DIAS, G. P. Fracture toughness evaluation of supermartensitic stainless steel submitted to cathodic protection in seawater environment. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 4, n. 3, p. 146–156, 2009b.

DUTRA, A. C. Proteção catódica: técnicas de combate à corrosão.– 4^oed. – Rio de Janeiro: Interciência, p. 57 a 92, 2006.

ELBOUJDANI, M. Uhlig's Corrosion Handbook. WINSTON, R.R. eds., John Wiley and a sons Inc., p.205-220,2000.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A. TAL, B. ELIEZER, D. Characteristic of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. *Engineering Failure Analysis* 9 p.176-184 (2002).

FERNANDES, J. C. Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável austenítico. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá, Mg, 2010.

FONSECA, J., RENCK, T., ABREU, E., SANTOS, F. P., DIEHL, B., KWIETNIEWSKI, C. E. F. **Hydrogen Induced Stress Cracking on Superduplex Stainless Steel Under Cathodic Protection**. In ASME 2014 33rd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering . American Society of Mechanical Engineers. 2014.

GENTIL, V., Corrosão, 6ª Ed. Editora LTC, p.145-165, 2011.

GIBSON, G. P. The use of alternating current potential drop for determining J-crack resistance curves. *Engineering fracture mechanics*, v. 26, n. 2, p. 213-222, 1987.

GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. LTC Editora. 2001.

GINGELL, A. A. Bibliographical study of hydrogen trapping and embrittlement in linepipe steels. IRSID Usinor Sacilor, Rapport Interne, p. 1-15, 1997.

HARDIE, D.; CHARLES, E. A.; LOPEZ, A. H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. *Corrosion Science*, v.48 p.4378-4385. 2006.

HARTT, William H.; CHU, Wei. Design of Cathodic Protection Systems for Deep Water Compliant Petroleum Production Risers. Center for Marine Materials Department of Ocean Engineering Florida Atlantic University, 2005.

ISO 12473. General principles of cathodic protection in seawater. 2006

ISO 15589-2 - Petroleum , petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines, (2012)

KOYAMA, M; AKIYAMA, E; TSUZAKI, K. Effect of hydrogen content on the embrittlement in a Fe–Mn–C twinning-induced plasticity steel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 277-281, 2012.

KRAUSPENHAR, T. L. Avaliação da resistência à corrosão-fatiga do aço API 5CT P110 em meio aquoso salino contendo H₂S. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012

LEITE, R. A. Avaliação da tenacidade a fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável super duplex com a utilização de proteção catódica. **Dissertação. PPGEM: UFRGS**, 2009.

LEÃO, V.R, Desenvolvimento de equipamento para realização de ensaios de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente utilizando a técnica de *step loading* para a avaliação da

fragilização por hidrogênio em aços. **Manografia de Graduação**, Universidade Federal de Campina Grande, 63 f. 2012

LUGG, M. C. An introduction to ACPD. **Technical Software Consultants Ltd., TSC/MCL/1146, United Kingdom**, v. 20, 2002.

MICHLER, T., SAN MARCHI, C., NAUMANN, J., WEBER, S., MARTIN, M. Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels. **International journal of hydrogen energy**, 37(21), 16231-16246, 2012.

MATELECT LTD. ACPD Crack Growth Monitor TYPE CGM7: **Instruction manual, 2008**.

MODENESI, Paulo J. Soldabilidade dos aços transformáveis. **Belo Horizonte, MG: UFMG**, 2004.

NACE, NACE SP0169- Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic **Piping Systems**, 2007.

NORONHA, L. C. Revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre aço API 5CT P110. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2014.

NOZARI, L. H. S. Influência da Temperatura e da Presença de H₂S no Comportamento Mecânico e Eletroquímico do Aço API 5CT grau P110 em Água do Mar Sintética. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

OKUMURA, N., VENKATASUBRAMANIAN, T. V., UNVALA, B. A., BAKER, T. J. **Application of the ac potential drop technique to the determination of R curves of tough ferritic steels**. Engineering Fracture Mechanics, v.14, n.3, p. 617-625, 1981.

OLDEN, V; THAULOW. C; JOHNSEN. R. **Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels**. Mater Des; 29:1934–48. 2008.

OLIVEIRA, S. P.; MIRANDA, P. E. V. **Concentração Crítica de Hidrogênio para a fragilização por hidrogênio em aço**. COPPE/UFRJ – PEMM –Laboratório de Hidrogênio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil,2001.

OLIVEIRA, S. P., Concentração crítica para a fragilização por hidrogênio em aço, Rio de Janeiro: Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

ORIANI, R. A. Hydrogen embrittlement of steels. **Annual review of materials science**, v. 8, n. 1, p. 327-357, 1978.

PARKER, E. M.; PEATTIE, E. G. **Pipeline Corrosion and Cathodic Protection**. Terceira ed. Gulf Publishing Company, 1999.

PDSOFT, version v1.0034: Matelect LTD, 2016. 1 CD-ROM

PFINGSTANG, M.E.; MULLER, I. L.; SCHAEFFER, L. Avaliação em relação à corrosão-fadiga de juntas soldadas da liga Inconel 625. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 3-4, p. 65-70, 2010.

PROTEÇÃO Catódica. [Porto Alegre]: [s.n.] [2009?] disponível em: http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/prote_c3_a7_c3_a3o_20cat_c3_b3d.pdf. Acesso em: 27/09/2016.

RAYMOND, L. **Evaluation of Hydrogen Embrittlement**, Metals Handbook, Corrosion, Vol. 13, p.637-653, 1992.

RICE, J. R. A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. **Journal of applied mechanics**, v. 35, n. 2, p. 379-386, 1968.

SAGUY, H.; RITTEL, D., Flaw detection in metals by the ACPD technique: Theory and experiments, **NDT and E International**, v. 40, n. 7, p. 505–509, 2007.

SANCHEZ, J., LEE, S. F., MARTIN-RENGEL, M. A., FULLEA, J., ANDRADE, C.,RUIZ-HERVÍAS, J. Measurement of hydrogen and embrittlement of high strength steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 59,p. 467-477, 2016.

SANTOS, A. **ACPD Calibration: A PRIMER FOR NOVICE USER**. MATELECT LTD, 2016.

SARTORI, M. **Avaliação da tenacidade à fratura da liga INCONEL 718 sob proteção catódica em água do mar sintética utilizando a técnica step loading**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SOFRONIS, P. **Mechanics of hydrogen embrittlement**. Illinois Univ., Urbana (USA), 1987.

SIMONI, L., CASELANI, J. Q., RAMOS, L. B., SCHROEDER, R. M., MALFATTI, C.F. The influence of calcareous deposits on hydrogen uptake and embrittlement of API 5CT P110 steel. **Corrosion Science**, v.118, p.178-189.2017.

SOZAŃSKA, M., SOJKA, J., BEŤÁKOVÁ, P., DAGBERT, C., HYSPECKÁ, L., GALLAND, J., TVRDÝ, M. Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructural and fracture descriptions. **Materials characterization**, v. 46(2), p. 239-243, 2001.

SMITH, D. J.; MCKEIGHAN, P. C. Determining the potential drop calibration of a fatigue crack growth specimen subject to limited experimental observations. **Journal of testing and evaluation**, v. 22, n. 4, p. 291-301, 1994.

STROE, M. E. Hydrogen embrittlement of ferrous materials. **Tese (PH.D. em Ciências Aplicadas)** - Université Libre de Bruxelles, Belgica, 236 f. 2006.

STROHAECKER, T. R. Comportamento à Fratura de Aços Estruturais de Alta Resistência Mecânica Frente a ambientes Agressivos. **Tese de Doutorado**. COPPE/UFRJ, 1989.

STROHAECKER, T. R. Mecânica da Fratura. **Laboratório de Metalurgia Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 99p**, 2006.

TAHA, A.; SOFRONIS, P. A Micromechanics Approach to the Study of Hydrogen Transport and Embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, p. 803-837, 2001.

TROIANO, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. **Trans. ASM**, v. 52, n. 1, p. 54-80, 1960.

UTRATA, D.; ENYART, D. A. Applications and limitations for using ACPD in crack depth measurements. In: **42ND ANNUAL REVIEW OF PROGRESS IN QUANTITATIVE NONDESTRUCTIVE EVALUATION: Incorporating the 6th European-American Workshop on Reliability of NDE**. AIP Publishing, 2016.

VIYANIT, E. Numerical simulation of hydrogen assisted cracking in supermartensitic stainless steel welds. **Wirtschaftsverl. NW**, Verlag für Neue Wiss, 2005.

WELLS A. A., "Application of Fracture Mechanics at and Beyond General Yielding", **British Welding Journal**, n° 11, pp. 563-570, 1963.

WINSTON, R. Uhlig's corrosion handbook. 2000.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, Rolf. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Engineering failure analysis**, v. 7, n. 6, p. 427-450, 2000.

XIANGXI, C. H. E. N., ZHANG, H., CHENG, Z. H. A. O., LIKUN, X. U. Effect of Cathodic Protection Potentials on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of E550 Steel. **Corrosion Science and Protection Technology**, v.28, n.2, p.144-148, 2016.

YU, H., OLSEN, J. S., ALVARO, A., OLDEN, V., HE, J., ZHANG, Z. A uniform hydrogen degradation law for high strength steels. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 157, p. 56-71, 2016.

ZAPFFE, C. A.; SIMS, C. E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. **Trans. AIME**, v. 145, n. 1941, p. 225-271, 1941.