

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ACOPLAMENTO DE MODELOS DA MECÂNICA DO DANO E DA FRATURA  
PARA A AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS SOB EFEITO DO  
HIDROGÊNIO GERADO EM SISTEMAS DE PROTEÇÃO CATÓDICA

JORGE ANTONIO PALMA CARRASCO

CAMPINA GRANDE  
JUNHO/2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ACOPLAMENTO DE MODELOS DA MECÂNICA DO DANO E DA FRATURA  
PARA A AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS SOB EFEITO DO  
HIDROGÊNIO GERADO EM SISTEMAS DE PROTEÇÃO CATÓDICA

JORGE ANTONIO PALMA CARRASCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadores: Dr. Antonio Almeida Silva

Dr. Marco Antonio dos Santos

Agência Financiadora: ANP/FINEP/PD-PETRO

CAMPINA GRANDE  
JUNHO/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C311a Carrasco, Jorge Antonio Palma.

Acoplamento de modelos da mecânica do dano e da fratura para a avaliação da integridade de estruturas sob efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica / Jorge Antonio Palma Carrasco. – Campina Grande, 2013.

188 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

“Orientação: Prof. Dr. Almeida Silva, Prof. Dr. Marco Antonio dos Santos”.

Referências.

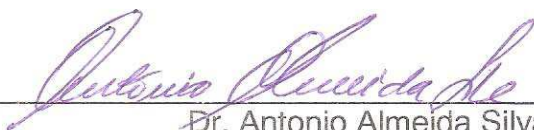
1. Mecânica do Dano. 2. Fratura Assistida Pelo Hidrogênio. 3. Aprisionamento do Hidrogênio. 4. Superproteção Catódica. 5. Aço API 5CT P110. I. Silva, Antonio Almeida. II. Santos, Marco Antonio dos. III. Título.

CDU 620.19 (043)

**ACOPLAMENTO DE MODELOS DA MECÂNICA DO DANO E DA FRATURA  
PARA A AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS SOB EFEITO DO  
HIDROGÊNIO GERADO EM SISTEMAS DE PROTEÇÃO CATÓDICA.**

**Jorge Antonio Palma Carrasco**

Tese Aprovada em 28/06/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



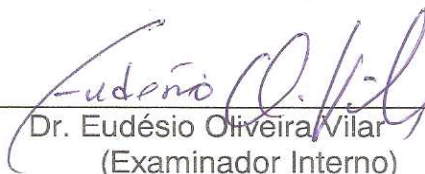
Dr. Antonio Almeida Silva  
(Orientador)  
UAEM/UFCG



Dr. Marco Antonio dos Santos  
(Orientador)  
UAEM/UFCG



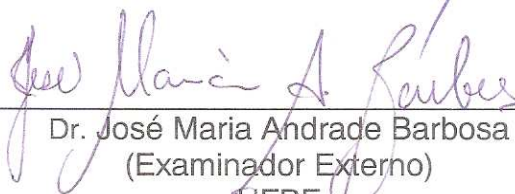
Dr. Theophilo Moura Maciel  
(Examinador Interno)  
UAEM/UFCG



Dr. Eudésio Oliveira Vilar  
(Examinador Interno)  
UFCG



Dr. Neilor Cesar dos Santos  
(Examinador Externo)  
IFPB



Dr. José Maria Andrade Barbosa  
(Examinador Externo)  
UFPE

## **DEDICATÓRIA**

A minha esposa Aparecida e meus filhos Daniel e Gabriel.

JORGE ANTONIO PALMA CARRASCO

Engenheiro Agrícola pela UFPB (1987).

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me dado a força para provar a mim mesmo que nunca é muito cedo nem tarde demais para aceitar os desafios que a vida coloca na nossa frente.

A minha esposa e filhos, pelo companheirismo e compreensão mostrados ao longo destes anos de estudo e pela força na etapa crítica de finalização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Almeida Silva, pela orientação, competência e dedicação a este trabalho. Sou muito grato pela sua amizade, confiança e o estímulo recebido ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio dos Santos, pela orientação, os conhecimentos transmitidos e as sugestões realizadas durante o desenvolvimento e conclusão da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pelo tempo dedicado ao trabalho. A obtenção dos parâmetros de permeação e aprisionamento de hidrogênio foi vital para dar prosseguimento à fase experimental e concluir as simulações numéricas.

Ao Prof. José Maria Andrade Barbosa, pela sua importante contribuição no aperfeiçoamento do modelo matemático utilizado.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Simulação e Modelagem Computacional da UAEM/UFCG, Diego Silva Diniz, Edjan Tomaz da Silva e Vinícius Ribeiro Leão pela colaboração e amizade. O aporte deles foi relevante no desenvolvimento dos equipamentos utilizados na fase experimental e durante a etapa computacional.

Ao colega de doutorado Bruno Allison Araújo, pelo apoio, sugestões e compartilhamento de conhecimentos e experiência.

Ao pessoal do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da UAEM/UFCG, em especial aos colegas Zoroastro Torres Vilar e Henrique Martinni de Oliveira, pelo desinteressado e efetivo apoio na realização dos ensaios mecânicos.

Aos órgãos FINEP/CTPETRO/CNPq/PETROBRAS e ao PRH-25/ANP, por ter financiado o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

# ACOPLAMENTO DE MODELOS DA MECÂNICA DO DANO E DA FRATURA PARA A AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS SOB EFEITO DO HIDROGÊNIO GERADO EM SISTEMAS DE PROTEÇÃO CATÓDICA

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma simulação numérica do processo da fratura assistida pelo hidrogênio no aço API 5CT P110, utilizado em *risers* de produção de gás e petróleo, sob o efeito do hidrogênio gerado nos sistemas de proteção catódica. As simulações foram efetuadas através de um modelo matemático baseado numa síntese da mecânica da fratura e da mecânica do dano contínuo proposto por Bolotin e Shipkov (2001), que foi aprimorado com a incorporação de uma nova equação de dano por hidrogênio e a substituição dos termos de aprisionamento da equação de transporte de hidrogênio, pelos termos equivalentes do modelo de Turnbull *et al.* (1989). A fim de obter parâmetros para alimentar o modelo proposto, foram conduzidos testes eletroquímicos e mecânicos em amostras extraídas da parede de um tubo de aço API 5CT P110. Ensaios de permeação de hidrogênio em membranas metálicas, sob diversos potenciais de polarização catódica, foram realizados numa célula eletroquímica de Devanathan-Stachurski. A difusividade foi calculada a partir dos transientes de permeação de cada amostra e o aprisionamento de hidrogênio caracterizado por superposição desses transientes normalizados. A susceptibilidade do aço à fragilização por hidrogênio foi avaliada em testes de tração uniaxial, onde amostras de seção circular, com e sem hidrogênio, foram ensaiadas até a ruptura. Os resultados experimentais mostram que o aprisionamento no aço API 5CT P110 é predominantemente reversível, o que está fortemente associado com a sua susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Os resultados das simulações mostram que os tempos de início e propagação de trincas são altamente dependentes da concentração de hidrogênio no aço e dos mecanismos de aprisionamento, observando-se que a resistência à fragilização por hidrogênio é melhorada com a presença de aprisionadores irreversíveis. Estes resultados guardam consistência com os resultados experimentais e com observações do fenômeno, reportadas na literatura científica especializada.

*Palavras-chave: Mecânica do dano, Fratura assistida pelo hidrogênio, Aprisionamento de hidrogênio, Superproteção catódica, Aço API 5CT P110.*

# **COUPLING OF DAMAGE AND FRACTURE MECHANICS MODELS FOR ASSESSMENT OF STRUCTURAL INTEGRITY UNDER THE EFFECT OF HYDROGEN GENERATED IN CATHODIC PROTECTION SYSTEMS**

## **ABSTRACT**

This work presents a numerical simulation of the hydrogen assisted cracking process in the API 5CT P110 steel, under the effect of hydrogen produced in cathodic protection systems. This steel is used in risers for oil and gas production. The simulations were performed using a mathematical model based on a synthesis of fracture mechanics and continuum damage mechanics proposed for Bolotin & Shipkov (2001). The model was enhanced through the incorporation of a new equation of hydrogen damage and the substitution of trapping terms on the hydrogen transport equation by the equivalent terms of model of Turnbull *et al.* (1989). To obtain parameters for the model, were realized mechanical and electrochemical tests on samples extracted from pipe wall of API 5CT P110 steel. Hydrogen permeation tests on metallic membranes under different cathodic potentials were performed on a Devanathan-Stachurski electrochemical cell. The diffusivity was calculated from two consecutive hydrogen permeation transients plotted for each sample, and the hydrogen trapping was characterized by superposition of these normalized transients. The susceptibility to hydrogen embrittlement of steel was evaluated in round tensile samples, with and without hydrogen, submitted to uniaxial tensile test until failure. The experimental results show that the hydrogen trapping in the API 5CT P110 steel is predominantly reversible, which is strongly associated with its high susceptibility to hydrogen embrittlement. The simulation results show that the time of onset and crack propagation are highly dependent on the hydrogen concentration and trapping, and that the hydrogen embrittlement resistance is enhanced by the presence of irreversible traps. These results are consistent with the experimental results and observations of the phenomenon, reported in the scientific literature.

*Key-words: Damage mechanics, Hydrogen assisted cracking, Hydrogen trapping, Cathodic overprotection, API 5CT P110 steel.*



## PUBLICAÇÕES

### I. Jornais e Revistas

- 1 CARRASCO, J. P.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A.; IRMÃO, M. A. S. Application of Elastic Fracture and Damage Mechanics Models for Numerical Simulation of Hydrogen Embrittlement in Steels. **Engineering Computations**, v. 29, n. 6, p. 596-604, 2012.
- 2 CARRASCO, J. P.; DINIZ, D. D.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Numerical Modeling of Hydrogen Diffusion in Structural Steels under Cathodic Overprotection and its Effects on Fatigue Crack Propagation. **Materials Science and Engineering Technology**. v. 43, n. 5, p. 392-398, 2012.
- 3 ARAÚJO, B. A.; CARRASCO, J. P.; VILAR, E. O.; SILVA, A. A. Fragilización por Hidrógeno de los Aceros API 5L X60 y API 5L X80. **Información Tecnológica**, v. 22, n. 6, p. 129-140, 2011.
- 4 ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G. D.; SILVA, A. A.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P.; ARAÚJO, C. J. Characterization of Hydrogen Embrittlement in API 5L X60 and API 5L X80 Steels. **Key Engineering Materials**, v. 478, p. 34-39, 2011.
- 5 CARRASCO, J. P.; ARAÚJO, B. A.; DINIZ, D. D. S.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Simulação da Evolução de uma Trinca sob Efeito de Carregamento Mecânico Estático em Meio Corrosivo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 1, p. 39-47, 2011.
- 6 CARRASCO, J. P.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Simulación Numérica de la Propagación de una Fisura en un Material Degradado por Efecto de la Fragilización por Hidrógeno. **Información Tecnológica**, v. 21 n. 2, 2010.
- 7 ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. Estudo Experimental de Fragilização por Hidrogênio em Aço de Tubulação API 5L X60. **Petro & Química**, v. 319, p. 50-56, 2009.

### II. Artigos Completos em Anais de Congressos

- 1 ARAÚJO, B. A.; SOARES, E. P.; MACIEL, T. M.; VILAR, E. O.; SILVA, A. A.; CARRASCO, J. P. Estudo de Fragilização por Hidrogênio de Juntas Soldadas de aço API 5L X80 em Solução com Tiosulfato de Sódio. In: Congresso Nacional de Soldagem, 38, 15-18 out. 2012, Ouro Preto, Brasil. **Anais do XXXVIII CONSOLDA**, São Paulo: ABS, 2012.
- 2 ARAÚJO, B. A.; SOARES, E. P.; MACIEL, T. M.; SILVA, A. A.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P. Determinação Experimental das Tensões Residuais e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio de Juntas Soldadas de Aço API 5L X80. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, 30, 17-20 set. 2012, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings of XXX RIO OIL & GAS**, Rio de Janeiro: IBP, 2012.

- 3 CARRASCO, J. P.; DINIZ, D. D. S.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Effect of Corrosion Media on Crack Propagation in High Strength Steels - A Numerical Simulation. In: CONGRESO IBERO LATINO AMERICANO DE MÉTODOS NUMÉRICOS, 32, 13-16 nov. 2011, Ouro Preto, Brasil. **Proceedings of XXXII CILAMCE**, Ouro Preto: ABMEC, 2011, p. 16-29.
- 4 CARRASCO, J. P.; DINIZ, D. D. S.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Effect of Hydrogen Diffusion in Solid Phase on Fatigue Crack Propagation in High Strength Steels - A Numerical Simulation. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 21, 24-28 oct. 2011, Natal, Brasil. **Proceedings of COBEM 2011**, Natal: ABCM, 2011, p. 01-10.
- 5 CARRASCO, J. P.; DINIZ, D. D. S.; BARBOSA, J. M. A.; SILVA, A. A. Simulação Numérica do Efeito dos Carregamentos Cíclicos e do Hidrogênio na Propagação de Trincas em Aços Estruturais. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6, 18-21 ago. 2010, Campina Grande, Brasil. **CONEM 2010 Anais**, Campina Grande: ABCM, 2010, p. 01-10.
- 6 CARRASCO, J.P.; BARBOSA, J.M.A.; SILVA, A.A. Numerical Simulation of Crack Propagation in a Degraded Material under Environmental Effects. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 20, 15-20 nov. 2009, Gramado, Brasil. **Proceedings of COBEM 2009**, Gramado: ABCM, 2009, p. 01-10.
- 7 ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G.D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J., A Study of Internal Hydrogen Embrittlement and Environmental Hydrogen Embrittlement of API 5LX60 steel. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 20, 15-20 nov. 2009, Gramado, Brasil. **Proceedings of COBEM 2009**, Gramado: ABCM, 2009, p. 01-12.
- 8 ARAÚJO, B. A.; FREITAS, V. L.; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no Aço API 5L X60 em Diferentes Taxas de Deformação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 5, 18-22 out. 2009, Fortaleza, Brasil. **Anais do V PDPETRO**, Fortaleza: ABPG, 2009, p. 01-06.
- 9 CARRASCO, J. P.; BARBOSA, J. M. A.; SANTOS, N. C.; SILVA, A. A. Simulación Numérica de la Propagación de una Fisura y de la Degradación del Material bajo Efectos del Ambiente. In: CONGRESO BOLIVARIANO DE INGENIERÍA MECÁNICA, 5, 16-20 jun. 2008, Cúcuta, Colombia. **Anales del V Congreso Bolivariano de Ingeniería Mecánica**, Cúcuta: 2009, p. 627-635.

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1	Diagrama de fluxo da metodologia empregada..... 27
Figura 2	Sistemas de exploração <i>offshore</i> de petróleo e gás..... 30
Figura 3	Sistemas de <i>risers</i> rígidos, (a) TTR; (b) CVAR; (c) SCR..... 31
Figura 4	SCR instalados e propostos no mundo..... 32
Figura 5.	Modelos alternativos para <i>risers</i> de produção com sistema de controle separado, (a) sem revestimento, (b) com revestimento simples, (c) com revestimento duplo..... 33
Figura 6	Reações anódicas e catódicas na superfície de um metal imerso em água do mar..... 35
Figura 7	Diagrama de polarização do aço em água do mar representando processos de corrosão e proteção catódica..... 35
Figura 8	Princípio do funcionamento da proteção catódica, (a) por corrente impressa (b) por corrente galvânica ou por ânodo de sacrifício..... 37
Figura 9	Ânodos de sacrifício tipo bracelete..... 38
Figura 10	Esquema do sistema de proteção catódica em <i>riser</i> de produção isolado eletricamente da estrutura de superfície..... 39
Figura 11	Esquema do perfil de potencial no <i>riser</i> de produção isolado eletricamente da estrutura de superfície..... 39
Figura 12	Distribuição da incidência das causas de falhas reportadas no Golfo de México (a) em dutos, e (b) em <i>risers</i> ..... 40
Figura 13	Variações de potencial de proteção ao longo do duto causadas por um ânodo de sacrifício..... 41
Figura 14	Distribuição dos potenciais ao longo do duto. Os potenciais mais negativos indicam os locais dos ânodos e as flutuações no potencial indicam os defeitos..... 42
Figura 15	Diagrama de polarização do aço em água do mar onde é incluída uma condição de superproteção..... 44
Figura 16	Trincamento Induzido pelo Hidrogênio de um aço-carbono em ambiente de H <sub>2</sub> S..... 47
Figura 17	Empolamento Induzido pelo Hidrogênio na superfície de um aço galvanizado..... 48
Figura 18	Região TTS na superfície de fratura de aços com estrutura (a) martensítica; (b) perlítica..... 50
Figura 19	Estágios da propagação da trinca em processos de Fragilização por Hidrogênio..... 53
Figura 20	“Tortuosidade” do caminho de crescimento da trinca de fadiga no aço SUS304: (a) sem hidrogênio, (b) com hidrogênio..... 54
Figura 21	Representação esquemática do modelo HEDE..... 58
Figura 22	Representação esquemática do modelo da energia superficial..... 60
Figura 23	Representação esquemática do modelo HELP..... 61
Figura 24	Etapas da dissolução, nos metais, do hidrogênio gerado nos sistemas de proteção catódica em meio neutro/alcalino..... 67

Figura 25	Sítios intersticiais em estruturas CCC: (a) octaédricos; (b) tetraédricos.....	67
Figura 26	Sítios intersticiais em estruturas CFC: (a) octaédricos; (b) tetraédricos.....	68
Figura 27	(a) Modelo simples para transformação da austenita em martensita; (b) estrutura da martensita distorcida pelo afastamento dos átomos de C na vertical.....	78
Figura 28	Distribuição de tensões na vizinhança da ponta de uma trinca.....	83
Figura 29	Definições alternativas de CTOD: a) deslocamento da ponta original da trinca, b) deslocamento da interseção do vértice a 90° com o flanco da trinca.....	85
Figura 30	Representação esquemática do comportamento da trinca durante o ensaio CTOD.....	86
Figura 31	Mudança no nível de $K_I$ associado com a propagação de trincas subcríticas em condições de assistência pelo ambiente.....	89
Figura 32	Diagrama cinético de crescimento de trincas em processos de HAC.....	89
Figura 33	Definição das variações-G.....	98
Figura 34	Classificação do estado dos corpos trincados, sob os pontos de vista do equilíbrio e da estabilidade.....	98
Figura 35	Distribuição do hidrogênio no espaço entre a boca a e ponta da trinca.....	104
Figura 36	Algoritmo utilizado para a resolução do problema de propagação da trinca.....	107
Figura 37	Esquema do corpo-de-prova de tração compacto escolhido para as simulações.....	108
Figura 38	Distribuição das tensões na frente de uma trinca superficial no modo I de carregamento.....	110
Figura 39	Calha de aço API 5CT P110.....	113
Figura 40	Montagem e distribuição dos corpos-de-prova de tração e compactos na calha de aço, para usinagem.....	114
Figura 41	Membrana metálica utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.....	114
Figura 42	Esquema das membranas metálicas com dimensões (mm) definidas de acordo com a norma ASTM G148-97 R11 (2011).....	115
Figura 43	Corpo-de-prova E8M utilizado nos ensaios de tração.....	115
Figura 44	Esquema do corpo-de-prova de tração E8M com dimensões (mm) definidas de acordo com a espessura da calha e a norma ASTM E8/E8M-09 (2009).....	116
Figura 45	Corpo-de-prova de tração compacto utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.....	116
Figura 46	Esquema do corpo-de-prova de tração compacto com dimensões (mm) definidas de acordo com a espessura da calha e a norma BS 74481:1991-02 (2002).....	117

Figura 47	Célula eletroquímica com duplo compartimento utilizada nos testes de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.....	119
Figura 48	Esquema da célula eletroquímica com duplo compartimento utilizada nos testes de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.....	120
Figura 49	Perfil da concentração normalizada de hidrogênio através de uma membrana fina sob carregamento galvanostático.....	122
Figura 50	Transiente de permeação de hidrogênio típico sob fluxo constante de hidrogênio no lado de entrada da membrana.....	123
Figura 51	Esquema do procedimento para determinação do nível de aprisionamento por análise de transientes consecutivos.....	125
Figura 52	Célula de polarização catódica empregada no carregamento de hidrogênio nas amostras.....	126
Figura 53	Esquema da célula de proteção catódica empregada no carregamento de hidrogênio nas amostras.....	127
Figura 54	Máquina de ensaios de tração com célula de proteção catódica acoplada.....	129
Figura 55	Aspecto micrográfico do aço API 5CT P110 como-recebido (aumento 200x), ataque com Nital 2%. (a) face superior, (b) face posterior, (c) face lateral.....	132
Figura 56	Aspecto micrográfico do aço API 5CT P110 como-recebido (aumento 1000x), ataque com Nital 2%. (a) face superior, (b) face posterior, (c) face lateral.....	132
Figura 57	Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço API 5CT P110 estudado em solução de NaCl (24 g/l) e em água do mar sintética..	134
Figura 58	Transientes de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	135
Figura 59	Transientes de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	136
Figura 60	Esquema da evolução do perfil de concentração de hidrogênio durante a permeação.....	137
Figura 61	Transientes normalizados de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	139
Figura 62	Transientes normalizados de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	140
Figura 63	Curvas Carga Vs. CMOD dos três corpos-de-prova ensaiados ao ar.....	141
Figura 64	Aspecto das superfícies de fratura dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de CTOD na sequência 1, 2, 3.....	142
Figura 65	Detalhe da superfície de fratura e da região de propagação estável da trinca nos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de CTOD na sequência 1,2,3.....	142
Figura 66	Curvas tensão-deformação do aço API 5CT P110 como-recebido.	143
Figura 67	Imagens MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova de tração do aço API 5CT P110 como-recebido, (a) 500x; (b) 1000x....	144

Figura 68	Curvas tensão-deformação do aço API 5CT P110 com hidrogênio. Potenciais de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	147
Figura 69	Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , (a) vista lateral; (b) vista de topo.....	148
Figura 70	Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 500x; (b) 2000x.....	149
Figura 71	Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) vista lateral; (b) vista de topo.....	150
Figura 72	Imagens MEV da região central da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.....	151
Figura 73	Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.....	152
Figura 74	Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) vista lateral; (b) vista de topo.....	153
Figura 75	Imagens MEV da região central superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.....	154
Figura 76	Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.....	155
Figura 77	Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando unicamente o efeito do gradiente de concentração....	158
Figura 78	Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando o efeito dos dois gradientes, de concentração e de tensões.....	159
Figura 79	Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando o efeito dos dois gradientes, de concentração e de tensões, e do aprisionamento reversível.....	159
Figura 80	Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando todos os termos da equação de transporte de hidrogênio.....	160
Figura 81	Evolução do dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potencial de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	161
Figura 82	Evolução do dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	162
Figura 83	Evolução do dano por hidrogênio na ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potenciais de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .....	163

Figura 84	Evolução do crescimento de trincas sob o efeito de um carregamento estático no material hidrogenado nos potenciais de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e a influência de diferentes tipos de aprisionadores.....	164
Figura 85	Diagramas cinéticos de crescimento de trincas no material hidrogenado nos potenciais de $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ com diferentes tipos de aprisionadores.....	165

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1	Potenciais de proteção catódica recomendados pela Norma ISO 15589-2..... 43
Tabela 2	Processos de fabricação, composição química e propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 conforme a norma API 5CT..... 77
Tabela 3	Composição química da água do mar sintética..... 119
Tabela 4	Composição química (%peso) do aço API 5CT P110..... 131
Tabela 5	Valores médios das medidas da dureza HRC obtidas nas três faces da amostra..... 133
Tabela 6	Parâmetros de corrosão em água do mar sintética e em solução de NaCl (24 g/l) para o aço API 5CT P110 estudado..... 134
Tabela 7	Parâmetros de corrosão do aço API 5CT P110 em água do mar sintética..... 135
Tabela 8	Parâmetros de permeação de hidrogênio no aço API 5CT P110 estudado..... 137
Tabela 9	Densidade de aprisionadores do aço API 5CT P110 estudado..... 140
Tabela 10	Resultados dos ensaios de CTOD..... 141
Tabela 11	Propriedades mecânicas em tração do aço API 5CT P110 como-recebido..... 143
Tabela 12	Tempos de saturação para corpos-de-prova de tração e compactos sob diferentes potenciais de polarização catódica..... 146
Tabela 13	Propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 com hidrogênio. Potenciais de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ..... 147
Tabela 14	Propriedades físicas e mecânicas do aço API 5CT P110 estudado..... 156
Tabela 15	Parâmetros materiais utilizados nas simulações..... 156
Tabela 16	Dimensões do corpo-de-prova escolhido para as simulações..... 157
Tabela A1	Fonte de obtenção dos parâmetros requeridos para as simulações 184
Tabela A2	Graus dos aços e processos de fabricação e tratamento..... 186
Tabela A3	Graus dos aços e principais requisitos de composição química..... 187
Tabela A4	Graus dos aços e requisitos de propriedades mecânicas..... 188



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASM	<i>American Society for Materials Scientists and Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
BS	<i>British Standard</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras
CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais
CF	<i>Corrosion Fatigue</i> (fadiga com corrosão)
CFC	Cúbica de Face Centrada
CMOD	<i>Crack Mouth Opening Displacement</i>
CTOD	<i>Crack Tip Opening Displacement</i>
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica
DL	Direção da Laminação
DNV	<i>Det Norske Veritas</i>
EAC	<i>Environmental Assisted Cracking</i> (fratura assistida pelo ambiente)
EHE	<i>Environmental Hydrogen Embrittlement</i> (fragilização por hidrogênio ambiental)
HAC	<i>Hydrogen Assisted Cracking</i> (fratura assistida pelo hidrogênio)
HE	<i>Hydrogen Embrittlement</i> (fragilização por hidrogênio)
HEDE	<i>Hydrogen Enhanced Decohesion model</i>
HELP	<i>Hydrogen Enhanced Localized Plasticity model</i>
HIB	<i>Hydrogen Induced Blistering</i> (empolamento induzido pelo hidrogênio)
HIC	<i>Hydrogen Induced Cracking</i> (trincamento induzido pelo hidrogênio)
IHE	<i>Internal Hydrogen Embrittlement</i> (fragilização por hidrogênio interno)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAMEF	Laboratório de Metalurgia Física
LaMMEA	Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LEEQ	Laboratório de Engenharia Eletroquímica
LMET	Laboratório de Metalografia
LMO	Laboratório de Microscopia Ótica
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> (Sítios intersticiais do reticulado)
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i> (corrosão sob tensão fraturante)
SSCC	<i>Sulphide Stress Corrosion Cracking</i> (fragilização por sulfetos)
TL	Direção Transversal/Longitudinal
TTS	<i>Tearing Topography Surface</i> (superfície de topografia rasgada)
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UAEQ      Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
UFCG.      Universidade Federal de Campina Grande  
UFRGS      Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Comprimento da trinca (m)
$a_0$	Comprimento inicial da trinca (m)
$a_\infty$	Constante que depende do material e do ambiente (adim)
$A$	Área (m <sup>2</sup> )
$b$	Largura efetiva do corpo-de-prova de tração compacto (m)
$c_0$	Concentração inicial (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_b$	Parâmetro de concentração para o rápido crescimento da trinca (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_d$	Parâmetro que caracteriza a resistência ao dano por H (adim)
$c_e$	Concentração de entrada na boca da trinca (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_h$	Parâmetro de concentração para uma trinca estacionária (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_L$	Concentração de H nos NILS (átomos/sítio)
$c_r$	Concentração de H na frente da ponta da trinca (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_t$	Concentração de H na ponta da trinca (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_s$	Concentração de H no lado de saída da membrana (mol/cm <sup>3</sup> )
$c_T$	Concentração de H nos aprisionadores (átomos/sítio)
$c_{th}$	Parâmetro de concentração limiar (mol/cm <sup>3</sup> )
$D$	Constante de difusão (m <sup>2</sup> /s)
$D_0$	Constante soluto/solvente do sistema hidrogênio/aço (m <sup>2</sup> /s)
$D_{ap}$	Difusividade aparente (m <sup>2</sup> /s)
$D_{eff}$	Difusividade efetiva (m <sup>2</sup> /s)
$D_L$	Difusividade no reticulado de um metal puro (m <sup>2</sup> /s)
$D_s$	Coeficiente de difusão do H no sólido (m <sup>2</sup> /s)
$E$	Módulo de Young (Pa)
$E_b$	Energia de interação do aprisionador (J/mol)
$E_c$	Potencial de corrosão (V)
$E_P$	Potencial de proteção catódica (V)
$E_{SP}$	Potencial de superproteção catódica (V)
$F$	Constante e Faraday (C/mol)
$F_{ap}$	Força aplicada (N)
$G_I$	Taxa de liberação de energia de deformação elástica no modo I (J/m <sup>2</sup> )
$G_{IC}$	Taxa crítica de liberação de energia de deformação elástica (J/m <sup>2</sup> )
$G_j$	Força generalizada de propagação (J/m <sup>2</sup> )
$H^0$	Hidrogênio atômico (adim)
$H_{ads}^0$	Hidrogênio atômico adsorvido (adim)
$H_{abs}^0$	Hidrogênio atômico absorvido (adim)
$I_c$	Corrente de corrosão (A)
$I_p$	Corrente de proteção catódica (A)
$I_{SP}$	Corrente de superproteção catódica (A)
$I_{ss}$	Densidade de corrente de permeação no estado estacionário (A/m <sup>2</sup> )

$J$	Integral $J$ ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$J$	Densidade de corrente ( $\text{A}/\text{m}^2$ )
$J_D$	Fluxo mássico de difusão ( $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )
$J_{ss}$	Fluxo molar de hidrogênio no estado estacionário ( $\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ )
$k_0$	Parâmetro de transferência de massa ( $\text{m}/\text{s}$ )
$k_i$	Taxa de captura de H nos aprisionadores irreversíveis ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_r$	Taxa de captura de H nos aprisionadores reversíveis ( $\text{s}^{-1}$ )
$K$	Fator de intensidade de tensões ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_I$	Fator de intensidade de tensões no modo I ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_{IC}$	Fator de intensidade de tensões crítico no modo I em EPD ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_{IHAC}$	Fator de intensidade de tensões limite no modo I na HAC ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_Q$	Fator de intensidade de tensões aparente ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_{QI}$	Fator de intensidade de tensões aparente de início de propagação ( $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ )
$K_t$	Fator de concentração de tensões (adim)
$K_T$	Constante de equilíbrio do H nos NILS e nos aprisionadores (adim)
$L$	Espessura da membrana de permeação (m)
$m_{rh}$	Expoente da equação de dano por H (adim)
$m_s$	Expoente da equação do dano pelo carregamento estático (adim)
$n_a$	Constante que depende do material e do ambiente (adim)
$N_A$	Número de Avogadro (átomos/mol)
$l$	Comprimento do corpo-de-prova de tração compacto (m)
$N_i$	Densidade de aprisionadores irreversíveis ( $\text{N}^\circ$ sítios/ $\text{m}^3$ )
$N_r$	Densidade de aprisionadores reversíveis ( $\text{N}^\circ$ sítios/ $\text{m}^3$ )
$N_L$	Densidade de NILS ( $\text{N}^\circ$ sítios/ $\text{m}^3$ )
$N_T$	Densidade de aprisionadores ( $\text{N}^\circ$ sítios/ $\text{m}^3$ )
$p$	Taxa de liberação de H dos aprisionadores (átomos/ $\text{cm}^3\cdot\text{s}$ )
$P$	Permeabilidade ( $\text{mol}/\text{cm}\cdot\text{s}$ )
$r$	Distância à frente da ponta da trinca (m)
$r$	Fator rotacional (adim)
$R$	Constante universal dos gases ( $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ )
$S$	Solubilidade ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$t$	Espessura do corpo-de-prova de tração compacto (m)
$t$	Tempo (s)
$t_b$	Tempo <i>breakthrough</i> (s)
$t_c$	Constante do tempo (s)
$t_{ag}$	Tempo para alcançar 63% do fluxo de H no estado estacionário (s)
$T$	Temperatura absoluta (K)
$\bar{V}_H$	Volume parcial molar do H no ferro ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
$V_M$	Volume molar do ferro ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
$V_p$	Componente plástica da abertura do entalhe (m)
$w$	Largura total do corpo-de-prova de tração compacto (m)

$W$	Trabalho (J)
$Y$	Fator de forma (adim)
$x$	Distância (m)
$\alpha$	Parâmetro material (adim)
$\Gamma$	Trabalho específico de fratura ( $J/m^2$ )
$\Gamma_0$	Trabalho específico de fratura para um corpo não danificado ( $J/m^2$ )
$\Gamma_j$	Força generalizada de resistência ( $J/m^2$ )
$\delta$	CTOD (m)
$\delta_e$	Componente elástica do CTOD (m)
$\delta_p$	Componente plástica do CTOD (m)
$\delta_L$	Variações-L (m)
$\delta_G$	Variações-G (m)
$\delta W$	Trabalho virtual (J)
$\theta_i$	Cobertura dos aprisionadores irreversíveis (adim)
$\Xi$	Superfície disponível para a adsorção de hidrogênio (adim)
$\theta_L$	Cobertura dos NILS (adim)
$\theta_r$	Cobertura dos aprisionadores reversíveis (adim)
$\theta_T$	Cobertura dos aprisionadores (adim)
$\lambda_a$	Parâmetro de comprimento (m)
$\lambda_D$	Comprimento característico da zona de difusão (m)
$\lambda_h$	Comprimento da zona de processo da fragilização (m)
$\lambda_s$	Comprimento da zona de processo de dano mecânico (m)
$\Pi$	Energia potencial (J)
$\rho$	Raio de curvatura da ponta da trinca (m)
$\rho_s$	Raio de curvatura da ponta aguçada (m)
$\rho_b$	Raio de curvatura da ponta embotada (m)
$\sigma$	Tensão normal (Pa)
$\sigma_{ap}$	Tensão aplicada (Pa)
$\sigma_h$	Tensão hidrostática (Pa)
$\sigma_{LR}$	Tensão limite de resistência à tração (Pa)
$\sigma_{max}$	Tensão máxima (Pa)
$\sigma_e$	Tensão de escoamento (Pa)
$\sigma_s$	Parâmetro de resistência ao dano pelo carregamento estático (Pa)
$\sigma_{th}$	Tensão limiar (Pa)
$\sigma_0$	Tensão de referência (Pa)
$\tau_D$	Tempo característico da difusão (s)
$\nu$	Módulo de Poisson (adim)
$\chi$	Parâmetro que caracteriza a tenacidade à fratura residual (adim)
$\psi_h^\infty$	Dano por H na ponta da trinca num estado de saturação (adim)
$\psi_{rh}$	Dano por H na ponta da trinca e na região a sua frente (adim)
$\psi_s$	Dano na ponta da trinca devido ao carregamento estático (adim)

## SUMÁRIO

	Pág.	
1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	Motivação.....	23
1.2	Objetivos.....	25
1.2.1	Objetivo geral.....	25
1.2.2	Objetivos específicos.....	25
1.3	Metodologia.....	26
1.4	Organização do Trabalho.....	28
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	30
2.1	Sistemas de <i>Risers</i> Rígidos em Águas Ultra-Profundas.....	30
2.2	Sistemas de Proteção Catódica em Dutos Submarinos.....	33
2.2.1	Potencial de proteção.....	41
2.2.2	Superproteção catódica.....	43
2.3	Danos por Hidrogênio.....	45
2.3.1	Trincamento induzido pelo hidrogênio.....	47
2.3.2	Fragilização por hidrogênio.....	48
2.3.3	Fragilização por sulfetos.....	55
2.4	Mecanismos de Dano por Hidrogênio.....	56
2.4.1	Modelo da decoesão intensificada pelo hidrogênio ( <i>Hydrogen Enhanced Decohesion model - HEDE</i> ).....	57
2.4.2	Modelo da energia superficial ( <i>surface energy model</i> ).....	59
2.4.3	Modelo de plastificação localizada intensificada pelo hidrogênio ( <i>Hydrogen Enhanced Localized Plasticity model – HELP</i> ).....	60
2.4.4	Modelo da pressão interna ( <i>internal pressure model</i> ).....	62
2.5	Fragilização por Hidrogênio em Sistemas de Proteção Catódica.....	63
2.6	Cinética do Hidrogênio nos Aços.....	65
2.6.1	Evolução e ingresso do hidrogênio no metal.....	65
2.6.2	Transporte de hidrogênio no metal.....	67
2.6.3	Aprisionamento de hidrogênio no metal.....	71
2.7	Fragilização por Hidrogênio em Aços Martensíticos.....	76
3	MECÂNICA DA FRATURA E MECÂNICA DO DANO CONTÍNUO...	81
3.1	Mecânica da Fratura.....	81
3.1.1	Mecânica da fratura linear elástica.....	81
3.1.2	Mecânica da fratura elasto-plástica.....	84
3.1.3	Fratura assistida pelo hidrogênio.....	87
3.2	Mecânica do Dano Contínuo.....	91
3.2.1	Abordagem local da fratura.....	94
4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	96
4.1	Modelo Matemático.....	96
4.1.1	Mecânica do crescimento das trincas.....	96

4.1.2	Dano assistido pelo hidrogênio.....	99
4.1.3	Transporte e aprisionamento de hidrogênio.....	103
4.2	Formulação Numérica.....	106
5	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	113
5.1	Materiais.....	113
5.1.1	Material selecionado.....	113
5.1.2	Corpos-de-prova.....	113
5.1.2.1	Ensaio de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio.....	114
5.1.2.2	Ensaio de tração.....	115
5.1.2.3	Ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	116
5.2	Métodos Experimentais.....	117
5.2.1	Caracterização do material.....	117
5.2.2	Ensaio eletroquímico.....	118
5.2.2.1	Polarização potenciodinâmica.....	118
5.2.2.2	Permeação de hidrogênio e caracterização do aprisionamento.....	119
5.2.2.3	Carregamento de hidrogênio mediante polarização catódica.....	125
5.2.3	Ensaio mecânico.....	127
5.2.3.1	Ensaio de tração ao ar.....	127
5.2.3.2	Ensaio de tração sob assistência do hidrogênio.....	128
5.2.3.3	Ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	129
5.2.4	Análise fractográfica.....	130
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	131
6.1	Resultados Experimentais.....	131
6.1.1	Caracterização do Material.....	131
6.1.1.1	Análise química.....	131
6.1.1.2	Microestrutura.....	132
6.1.1.3	Dureza.....	133
6.1.2	Determinação de parâmetros de permeação de hidrogênio e caracterização do aprisionamento.....	133
6.1.2.1	Polarização potenciodinâmica.....	133
6.1.2.2	Permeação de hidrogênio.....	135
6.1.2.3	Caracterização do aprisionamento.....	138
6.1.3	Caracterização do comportamento mecânico do material.....	140
6.1.3.1	Tenacidade à fratura ao ar.....	140
6.1.3.1.1	Análise fractográfica.....	142
6.1.3.2	Propriedades mecânicas em tração ao ar.....	143
6.1.3.2.1	Análise fractográfica.....	144
6.1.3.3	Propriedades mecânicas em tração sob assistência do hidrogênio.....	145
6.1.3.3.1	Carregamento de hidrogênio mediante polarização catódica.....	145
6.1.3.3.2	Ensaio de tração sob assistência do hidrogênio.....	146
6.1.3.3.3	Análise fractográfica.....	148

6.2	Resultados da Simulação Numérica.....	155
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	166
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168
	APÊNDICE A - Parâmetros requeridos pelo modelo.....	184
	ANEXO A – Norma API 5CT P110.....	185



## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Motivação

Tubulações de aço estrutural, enterradas ou instaladas sobre o fundo do mar, têm servido historicamente como um dos principais meios de transporte de óleo e gás entre as unidades de produção e as plantas de refino. Com o advento de unidades de produção submarina tornou-se necessário o escoamento da produção do poço no fundo do oceano até as instalações de superfície e a transferência de fluidos das instalações de superfície para o reservatório. Para esse fim utilizam-se sistemas constituídos de tubulações denominados *risers*, que podem ser *rígidos* ou *flexíveis*, ou apresentar uma combinação destes dois tipos (BAI e BAI, 2005).

Devido as suas vantagens, os *risers* flexíveis foram preferencialmente utilizados nas operações em águas rasas ou profundas, mas, devido ao alto custo de fabricação dos tubos e às suas limitações de diâmetro e resistência, seu uso em águas ultraprofundas é inviável técnica e economicamente. Como os principais desafios nessas profundidades estão relacionados à maior tensão causada pelo peso da coluna associado à profundidade da água, uma alternativa são os *risers* rígidos, fabricados com aços de alta resistência (FROUFE, 2006). O controle da corrosão é também um grande desafio, principalmente porque os custos associados com problemas técnicos derivados de processos corrosivos se tornam mais críticos na medida em que a profundidade da lâmina d'água aumenta (BAI e BAI, 2005).

Uma técnica muito utilizada para o controle da corrosão nessas estruturas é a proteção catódica. Quando ela é utilizada de forma inapropriada promove a produção de hidrogênio, que pode se dissociar, difundir no aço e gerar processos de fragilização. Adicionalmente, substâncias corrosivas presentes nos hidrocarbonetos transportados, como o H<sub>2</sub>S, podem atuar em conjunto e promover efeitos sinérgicos que derivem em processos de fragilização mais letais (HARTT e CHU, 2005).

Nos últimos anos foi reportado um grande número de falhas em linhas de dutos e linhas de fluxo submarinas que contavam com sistemas de proteção catódica; por esse motivo, parte dos processos de trincamento que derivaram em falhas foi atribuída aos efeitos do hidrogênio produzido nesses sistemas, o que fez destacar a fragilização por hidrogênio como um problema de impacto significativo nos novos empreendimentos *offshore* (LEE *et al.*, 2007; SHIPILOV e MAY, 2006). O constante

aumento da lâmina d'água trouxe novas especificações para tubos destinados a atender os requisitos técnicos para trabalho em grandes profundidades, o que determinou o desenvolvimento de um grande volume de pesquisa dirigida, entre outros temas, a compreender melhor os mecanismos de interação metal-hidrogênio e tentar estabelecer a resposta mecânica das estruturas frente a esse elemento. No entanto, como a complexidade das condições reais de carregamento de uma estrutura faz com que a quantificação de parâmetros mecânicos seja bastante cara e demorada, foram adotados procedimentos específicos para a sua obtenção em corpos-de-prova de laboratório. Esses procedimentos se encontram definidos em normas internacionais que, no entanto, envolvem um elevado grau de conservadorismo e nem sempre resultam eficientes, pois há grande dificuldade em realizar testes que permitam reproduzir todas as condições do ambiente de trabalho das estruturas de engenharia (CICERO, 2007; HIPPERT, 2004).

Por esse motivo, a modelagem computacional vem adquirindo mais relevância ao constituir ferramentas que permitem considerar todos os fenômenos físicos envolvidos no processo de falha, via emprego de modelos matemáticos que proporcionam resultados mais rápidos e econômicos que aqueles obtidos em laboratório (CABRAL, 2007). A maioria desses modelos é baseada nos princípios da mecânica da fratura ou da mecânica do dano contínuo, mas desenvolvidos em distintos ambientes de pesquisa e desde pontos de partida diferentes, o que resulta numa falta de conexões teóricas e fundamentais entre as duas teorias, não permitindo o aproveitamento das vantagens que oferecem.

Propostas para um melhor aproveitamento dessas vantagens compreendem: a união dessas duas teorias (MAZARS e PIJAUDIER-CABOT, 1996) e, ainda, o uso de *abordagens locais da fratura* baseadas nos seus princípios (VAN VROONHOVEN e DE BORST, 1999). Algumas tentativas nessa direção já foram realizadas e vêm sendo recebidas com interesse pela comunidade científica porque oferecem vantagens importantes, como representar mais fielmente os fenômenos físicos envolvidos, e ainda, possibilitar a economia de recursos computacionais.

Essas vantagens têm relevância nas operações de avaliação da integridade estrutural, que são realizadas com base em resultados de monitorações *in situ* e na aplicação dos parâmetros obtidos em modelos matemáticos confiáveis, que possam simular com bom grau de aproximação os processos e fenômenos envolvidos na

cinética do fraturamento. O nível de confiabilidade dos modelos só poderá ser bem estabelecido se estes são validados por meio da comparação com testes de laboratório ou com dados experimentais disponíveis, mas, para numerosos casos práticos, os conjuntos de dados experimentais requeridos para a validação não existem ou são pouco confiáveis, levando os pesquisadores ao uso de aproximações teóricas (ANDREIKIV e GEMBARA, 2006).

Este trabalho de pesquisa tem o propósito de contribuir no campo da avaliação da integridade de tubulações de transporte de petróleo e gás, sob o efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica, a partir de: (i) aprimoramento de um modelo combinado da mecânica do dano contínuo e da mecânica da fratura, que simule com melhor grau de aproximação o crescimento e propagação de trincas em estruturas sob assistência do hidrogênio; (ii) obtenção experimental do potencial de proteção catódica do aço API 5TC P110 em água do mar sintética e a avaliação da sua suscetibilidade à fragilização por hidrogênio.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Simular numericamente o processo da fratura assistida pelo hidrogênio no aço API 5CT P110 sob o efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica, utilizando um modelo combinado da mecânica da fratura e do dano contínuo.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- a) Estudar e aprimorar um modelo matemático combinado da mecânica da fratura e da mecânica do dano contínuo para que possa simular com maior grau de aproximação os processos da fratura assistida pelo hidrogênio.
- b) Simular numericamente o crescimento e propagação de trincas no aço API 5TC P110 sob o efeito de um carregamento mecânico estático e do hidrogênio.
- c) Determinar o potencial de proteção catódica para o aço API 5CT P110 em ambiente de água do mar sintética.
- d) Obter experimentalmente as propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 sob diferentes potenciais de polarização catódica em ambiente de água do mar sintética, a fim de avaliar a sua suscetibilidade à fragilização por hidrogênio.

- e) Ajustar e testar o modelo empregando parâmetros obtidos da literatura científica e através de procedimentos experimentais em laboratório.

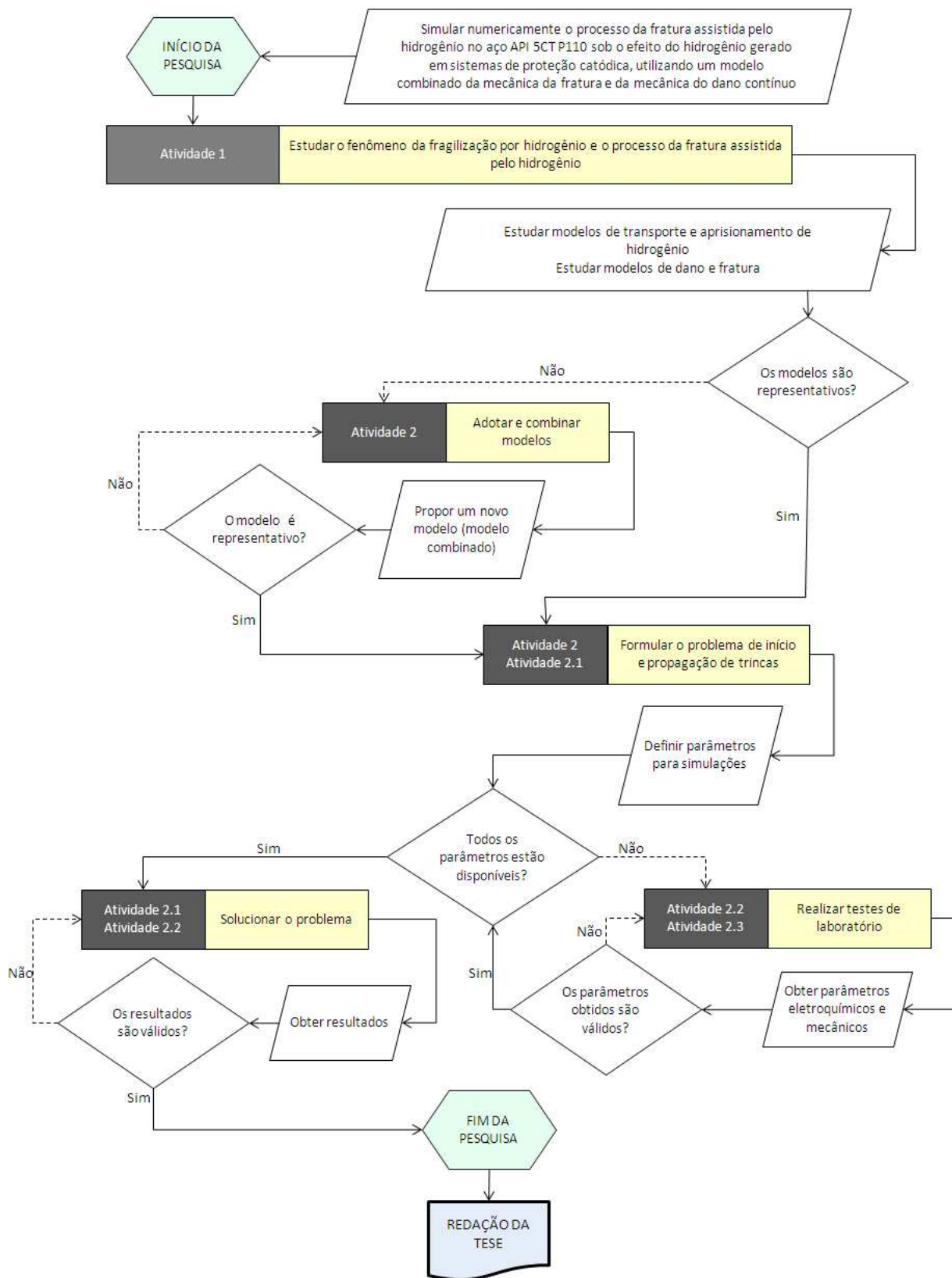
### 1.3 Metodologia

A metodologia empregada para alcançar os objetivos propostos, compreende:

- a) Estudo do fenômeno de fragilização por hidrogênio em aços de dutos submarinos causada por proteção catódica, para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos da fratura assistida pelo hidrogênio nessas estruturas.
- b) Estudo de modelos de transporte e aprisionamento de hidrogênio, válidos para sua aplicação na simulação numérica de problemas de fragilização por hidrogênio em materiais metálicos.
- c) Estudo de um modelo combinado da mecânica da fratura e do dano, aplicável a problemas de degradação provocada por ações mecânicas e ambientais, que combinado com outros modelos, permita simular com melhor precisão os fenômenos envolvidos nos processos da fratura assistida pelo hidrogênio.
- d) Formulação do problema de início e crescimento da trinca resultante do processo de deterioração do material na região à frente da ponta da trinca, devido à aplicação de um carregamento mecânico estático e à ação do hidrogênio.
- e) Definição dos parâmetros e propriedades mecânicas requeridos pelos modelos para as simulações numéricas.
- f) Obtenção experimental dos parâmetros de transporte e aprisionamento de hidrogênio no aço API 5CT P110 e das suas propriedades mecânicas, sem e com hidrogênio.
- g) Determinação dos índices de fragilização por hidrogênio do aço API 5CT P110 sob diferentes potenciais de polarização catódica em água do mar sintética.
- h) Estudo de normas técnicas aplicáveis a sistemas de proteção catódica de dutos submarinos para a determinação experimental do potencial de proteção catódica para o aço API 5CT P110 em ambiente de água do mar sintética.
- i) Emprego do modelo e dos parâmetros obtidos experimentalmente na solução do problema de início e crescimento de uma trinca sob o efeito de um carregamento mecânico estático e do hidrogênio.

O diagrama de fluxo da metodologia descrita se encontra na Figura 1

Figura 1. Diagrama de fluxo da metodologia empregada.



Fonte: Autoria Própria

## 1.4 Organização do Trabalho

O trabalho está dividido em 7 capítulos, cuja organização, que guarda uma sequência lógica de abordagem dos temas, é apresentada a seguir:

No capítulo 2 é realizada uma revisão da literatura para fundamentar e desenvolver o trabalho. Inicia-se mostrando a importância dos sistemas de *risers* rígidos nos empreendimentos *offshore* a grandes profundidades, a relevância que o aço API 5CT P110 vem adquirindo como material viável para fabricação de tubos empregados nesses sistemas e os problemas decorrentes do uso inadequado da proteção catódica. Em seguida, descrevem-se os diferentes fenômenos de degradação provocados pelo hidrogênio nos aços e os mecanismos mais viáveis que tentam explicá-los; define-se também o fenômeno de degradação que será estudado neste trabalho, particularmente, quando ocorre associado aos sistemas de proteção catódica. A seguir estuda-se a cinética do hidrogênio nos aços, que envolve os processos de adsorção, absorção, transporte e aprisionamento e os principais modelos matemáticos que os descrevem. Finalmente, é feita uma abordagem das principais características metalúrgicas do aço API 5CT P110 e de artigos científicos a respeito da resposta observada, da microestrutura predominante nesse aço, frente à ação do hidrogênio.

No capítulo 3 são apresentados os fundamentos da mecânica da fratura, com ênfase na fratura assistida pelo hidrogênio, e da mecânica do dano contínuo, com ênfase nas abordagens propostas pela comunidade científica, visando o aproveitamento das vantagens que oferecem as duas teorias.

No Capítulo 4 é apresentado o modelo matemático utilizado para a simulação numérica do problema de início e crescimento de uma trinca sob efeito de um carregamento mecânico estático e a ação do hidrogênio. Também são propostos e discutidos os aprimoramentos e modificações realizados no modelo, onde foi incorporada uma nova equação de dano por hidrogênio e substituídos os termos de aprisionamento da equação de transporte de hidrogênio em fase sólida, pelos termos equivalentes de outro modelo matemático. Finalmente, apresenta-se a formulação numérica empregada na resolução do problema e os métodos numéricos utilizados, que visam garantir maior confiabilidade nos resultados obtidos.

No capítulo 5 apresentam-se os recursos materiais e os métodos utilizados para a determinação experimental de parâmetros de transporte e aprisionamento de hidrogênio e das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110, com e sem hidrogênio, a serem empregados no modelo matemático.

No capítulo 6 são apresentados os resultados dos ensaios de laboratório e das simulações numéricas e as discussões correspondentes. Os parâmetros obtidos experimentalmente, quando incorporados ao modelo, permitem as análises e discussões da sua aplicabilidade.

No capítulo 7 apresentam-se as conclusões do trabalho e as recomendações para futuras pesquisas.

No Apêndice A apresenta-se o resumo dos parâmetros do modelo requeridos para as simulações e a fonte de onde foram obtidos.

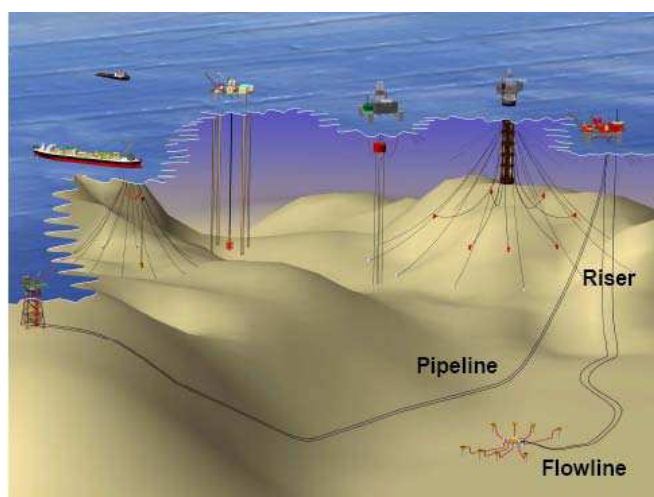
No Anexo A apresenta-se um resumo da norma técnica API 5CT, que regula a composição química, propriedades mecânicas e processo de fabricação do aço API 5CT P110 em estudo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Sistemas de *Risers* Rígidos em Águas Ultra-Profundas

O desenvolvimento de campos *offshore* normalmente requer vários sistemas componentes, entre os quais se encontra o sistema *flowline/pipeline/riser* (Figura 2). As *flowlines*, denominadas "linhas de produção" ou "linhas de importação", são dutos submarinos que transportam fluidos multifásicos, como petróleo ou gás não processados, dos poços até os *manifolds* e destes até a plataforma. Podem transportar também, água e outros fluidos das plataformas de produção até a cabeça dos poços de injeção.

Figura 2. Sistemas de exploração *offshore* de petróleo e gás.



Fonte: adaptado de Rigzone (2011).

As *pipelines*, também chamadas "linhas de exportação", são dutos submarinos que transportam óleo ou gás das plataformas de produção até terminais oceânicos ou terrestres. O fluido transportado é um fluido de fase única, após separação do petróleo, gás, água e sólidos.

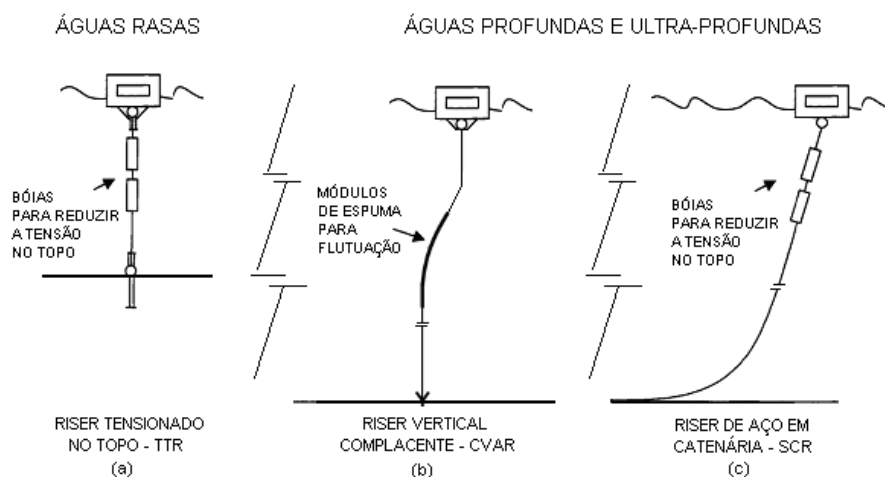
Os *risers* são estruturas tubulares que têm como finalidade conectar um poço ou uma *flowline* a uma unidade flutuante. De acordo com a sua concepção estrutural os *risers* podem ser *flexíveis* ou *rígidos*, e *híbridos* quando apresentam uma combinação destes dois tipos, podendo ser utilizados em operações de perfuração, completação e produção, conduzindo fluidos, ferramentas ou equipamentos, como uma coluna de perfuração. Os custos de fabricação dos tubos e os custos de



instalação e manutenção dos sistemas *risers* constituem uma parte considerável dos custos totais de exploração *offshore* de petróleo, motivo pelo qual, toda tentativa de redução desses custos é sempre bem recebida pelos operadores da indústria petrolífera. Como o comprimento das linhas de produção aumenta com a profundidade da lâmina d'água, e os empreendimentos em águas cada vez mais profundas são inevitáveis, os altos custos de fabricação dos tubos flexíveis, e as suas limitações no diâmetro quando devem ser cobertas grandes profundidades, são tema de grande preocupação, motivo pelo qual vêm sendo estudadas novas concepções que permitam aproveitar as vantagens dos sistemas já existentes e contornar suas limitações para seu uso em águas ultra-profundas.

A utilização de *risers* rígidos em águas ultra-profundas é uma alternativa de uso relativamente recente. Eles vêm sendo utilizados sob diversas concepções, como a configuração “*riser vertical complacente*” (*compliant vertical access riser - CVAR*), que é uma aplicação do conceito do sistema “*riser tensionado no topo*” (*top tensioned riser - TTR*) utilizado em águas rasas, e a configuração “*riser de aço em catenária*” (*steel catenary riser - SCR*), ambas esquematizadas na Figura 3.

Figura 3. Sistemas de *risers* rígidos, (a) TTR; (b) CVAR; (c) SCR.

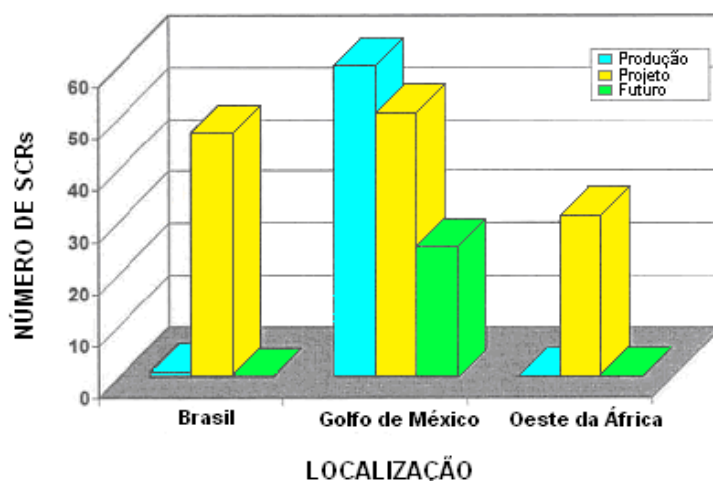


Fonte: adaptado de Bai e Bai (2005); Minerals Management Service (2009).

Existem ainda, outras concepções em fase de estudos para aplicação em grandes profundidades (FRANCISS, 2005; MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2009), no entanto, os sistemas SCR são uma das soluções mais utilizadas para produção em águas profundas e ultra-profundas porque têm a vantagem de eliminar

o sistema de tensionamento usado nos TTR. Esse diferencial é obtido pelo comportamento da estrutura, que em grandes profundidades se assemelha ao de uma linha flexível, devido à relação rigidez/profundidade. Tal relação torna o sistema SCR tecnicamente viável apenas para altas profundidades, pois, se for instalado em águas rasas, a sua rigidez o tornaria muito susceptível aos esforços causados pelas correntes, pelos movimentos da plataforma e pelo próprio peso. As estatísticas, ilustradas na Figura 4, mostram que até 2005, os 251 SCRs em fase de projeto excediam em muito o inventário mundial de SCRs em operação (BAI e BAI, 2005).

Figura 4. SCR instalados e propostos no mundo.



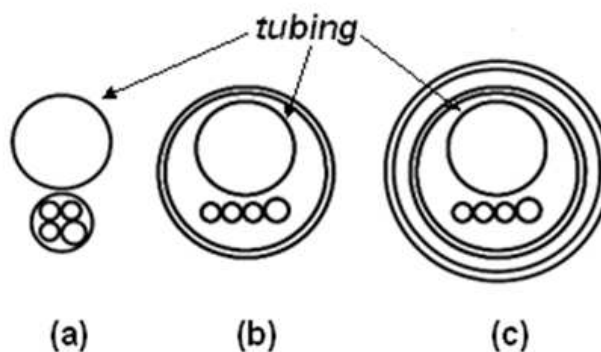
Fonte: adaptado de Bai e Bai (2005).

A grande maioria dos *risers* de produção que opera em todo o mundo a partir de plataformas com árvore seca é dos modelos que apresentam revestimento simples (*single casing*) ou duplo (*dual casing*). Existe, entretanto, uma configuração alternativa que não contempla o uso do revestimento e utiliza unicamente o *riser* de produção (*tubing*) com umbilical separado (Figura 5). Apesar de que até 2009 nenhuma aplicação desse tipo de *riser* foi feita, os estudos técnicos realizados pelo Serviço de Gestão de Minerais do Departamento do Interior dos EUA, mostram que a sua implementação é viável e que seu uso pode ser tornar uma alternativa valiosa para operações em águas ultra-profundas, pela diminuição no peso da estrutura e a consequente redução nos custos (MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2009).

Nesse mesmo estudo foi escolhido o aço API 5CT P110 na fabricação dos tubos para os *risers* de produção a serem usados, tanto no modelo com duplo

revestimento, quanto no modelo sem revestimento, onde o *riser* de produção (*tubing*) está em contato direto com o meio marinho.

Figura 5. Modelos alternativos para *risers* de produção com sistema de controle separado, (a) sem revestimento, (b) com revestimento simples, (c) com revestimento duplo.



Fonte: adaptado de Minerals Management Service (2009).

## 2.2 Sistemas de Proteção Catódica em Dutos Submarinos

O controle da corrosão é um tema de grande interesse no setor industrial devido ao elevado custo associado a perdas de equipamentos que estão relacionadas com esse problema. Como não poderia ser diferente, é um aspecto cada vez mais importante na indústria petrolífera, especialmente nas operações de exploração e produção *offshore*, dado que o custo das perdas nas instalações submarinas aumenta na medida em que se avança para águas cada vez mais profundas (MEDEIROS, 2005).

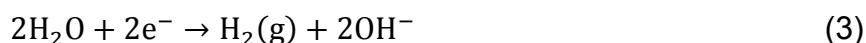
A corrosão, em geral, pode ser definida como a deterioração progressiva de um material pela ação química ou eletroquímica do meio, associada ou não a esforços mecânicos. A corrosão galvânica é uma forma de corrosão que ocorre quando dois metais com diferentes potenciais eletroquímicos são conectados, quer fisicamente ou através de um meio eletricamente condutor, como um eletrólito. Quando isso ocorre, é estabelecido um fluxo de elétrons a partir do metal de maior potencial de corrosão em direção do metal de menor potencial, ocasionando o surgimento de uma corrente e resultando num aumento da taxa de corrosão do metal com maior potencial; quanto mais negativo esse potencial, medido em relação a um potencial de referência dado por um eletrodo de referência, mais anódica será a sua condição, ou seja, estará mais sujeito à corrosão.

Essa corrente também pode surgir em estruturas de um mesmo metal, gerando-se o fluxo de elétrons entre as áreas anódicas e as áreas catódicas que são criadas nas heterogeneidades do próprio material. Como o fluxo se inicia nas áreas catódicas, circula através do eletrólito e retorna à própria estrutura, fecha-se o circuito elétrico. Os aços carbono (e inclusive os aços inoxidáveis dependendo da temperatura), quando expostos a meios neutros ou alcalinos, como a água do mar, sofrem os efeitos deste tipo de corrosão, podendo ocorrer as seguintes reações na sua superfície:

a) Reação anódica:



b) Reações catódicas:



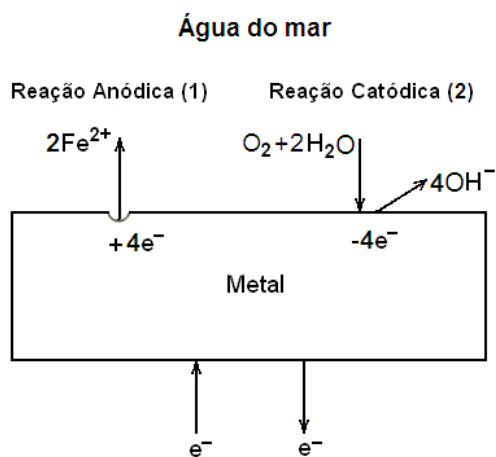
Portanto, na região anódica ocorre uma reação de oxidação, ou de corrosão do metal, e na região catódica ocorrem reações de redução de oxigênio e de hidrogênio. A ferrugem,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é formada a partir da combinação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  formado na área anódica e o íon  $\text{OH}^{-}$  formado na área catódica. Um efeito benéfico das reações catódicas é que modificam o pH da água do mar próxima à superfície metálica, facilitando a precipitação de compostos sólidos (depósitos de sais), que diminuem o fluxo de oxigênio para o aço.

Com base no princípio de que, ao ocorrer uma alteração num dos fatores sob os quais um sistema se encontra em equilíbrio, haverá uma tendência de autoajuste destinada a anular o efeito dessa mudança, a taxa das reações (1), (2) e (3) pode ser mudada ao se retirar elétrons do metal (ou fornecê-los ao metal). Uma representação esquemática dessas duas reações está mostrada na Figura 6.

Assim, ao se retirar elétrons da peça de metal, a taxa da reação (1) irá aumentar para tentar compensar essa ação, e a dissolução do ferro aumentará, enquanto as reações (2) e (3) irão diminuir. Inversamente, se são fornecidos elétrons para o metal a partir de uma fonte externa, a reação (1) irá diminuir, a corrosão será reduzida e as

reações (2) e (3) aumentarão (note-se que os processos anódico e catódico são inseparáveis). Dessa forma, para evitar a corrosão deve-se continuar a fornecer elétrons para o aço a fim de satisfazer as exigências da reação catódica.

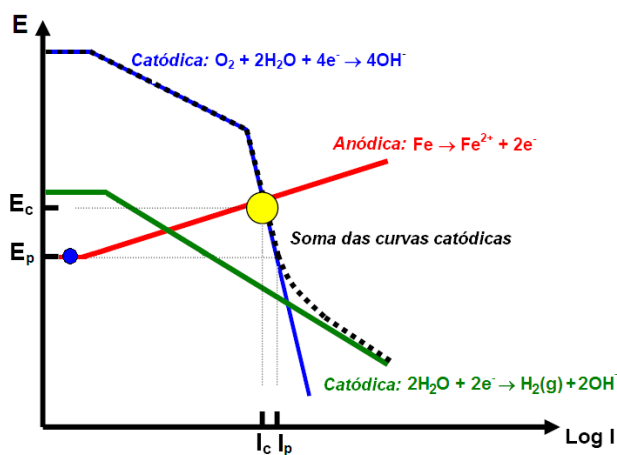
Figura 6. Reações anódicas e catódicas na superfície de um metal imerso em água do mar.



Fonte: autoria própria.

Este processo pode-se compreender melhor através da representação gráfica da evolução do potencial eletroquímico do metal com o logaritmo das taxas das reações anódicas e catódicas, expressas como fluxo de corrente (Figura 7).

Figura 7. Diagrama de polarização do aço em água do mar representando processos de corrosão e proteção catódica.



O potencial de corrosão,  $E_c$ , e a corrente de corrosão,  $I_c$ , ocorrem no ponto de intersecção da curva da reação anódica, Eq. (1), com a curva resultante das reações catódicas, Eq. (2) e Eq. (3), onde as taxas das reações são iguais (ponto em amarelo). Quando são fornecidos elétrons ao metal para torná-lo mais negativo, a dissolução anódica do ferro é reduzida para uma taxa desprezível no potencial  $E_p$ , (ponto em azul), ao passo que a taxa da corrente catódica é aumentada para  $I_p$ . Assim, uma corrente  $I_p - I_c$  deve ser fornecida a partir de uma fonte externa para manter o potencial em  $E_p$ , denominado *potencial de proteção catódica*, onde a taxa de dissolução do ferro é muito baixa. Este é um dos princípios utilizados para controlar a corrosão nas estruturas metálicas, e é denominado proteção catódica (JOHNSON, 2004).

A proteção catódica é uma técnica de controle da corrosão em instalações metálicas enterradas ou submersas, que consiste na aplicação de uma corrente elétrica contínua na superfície metálica da estrutura a proteger, numa intensidade suficiente para reduzir seu potencial eletroquímico a valores suficientemente baixos que resultem na diminuição da taxa de corrosão do metal a valores desprezíveis, no entanto, sem eliminá-la completamente. A proteção catódica inverte o fluxo de corrente das áreas anódicas do metal, de forma que elas perdem a capacidade de libertar íons metálicos, então, toda a estrutura a ser protegida se transforma num catodo e não corrói. Um sistema de proteção catódica pode ser instalado com a estrutura já em serviço em qualquer meio que possa formar um eletrólito, como solo, água ou soluções diluídas.

Nos dutos submarinos e *risers*, além dos sistemas de proteção catódica são utilizados inibidores de corrosão para proteger a superfície interna dos tubos, e aplicados revestimentos poliméricos para proteger a superfície externa. A proteção catódica é empregada unicamente para proteger as áreas expostas da estrutura onde o revestimento apresenta defeitos, que costumam surgir nas etapas de transporte, instalação e operação. Desta forma, a área a proteger catodicamente é substancialmente reduzida (HARTT e CHU, 2005).

Existem dois métodos para aplicação da proteção catódica: O primeiro é chamado de “Proteção por Corrente Impressa ou Forçada” (Figura 8(a)). Nele, uma corrente elétrica contínua fornecida por uma fonte geradora é forçada a circular entre a estrutura e um ânodo externo, que serve apenas de local para reações na sua

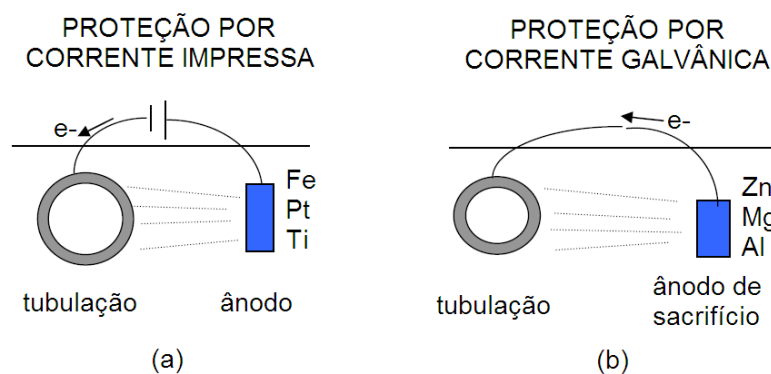
interface com o eletrólito. Os ânodos utilizados neste sistema são chamados “ânodos permanentes” que, apesar dessa denominação, se consomem a taxas muito baixas. Quando o ânodo é um metal nobre ou um material eletroquimicamente inerte, o ambiente envolvente é oxidado, ocorrendo uma gradual diminuição do pH da solução devido à acidificação promovida pela reação de decomposição da água:



No caso de soluções salinas, como a água do mar, ocorre a produção de cloro no ânodo, podendo causar problemas em espaços confinados.

O outro método é denominado “Proteção Galvânica” ou “Proteção por Ânodo de Sacrifício” (Figura 8(b)). Neste caso, o fluxo de corrente elétrica é originado pela diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e o metal escolhido como ânodo, com potencial mais negativo, fazendo com que este seja consumido ao invés do metal da estrutura. Quanto maior a diferença de potenciais, maior a corrente fornecida ao sistema e maior a taxa de corrosão do ânodo.

Figura 8. Princípio do funcionamento da proteção catódica, (a) por corrente impressa (b) por corrente galvânica ou por ânodo de sacrifício.



Fonte: Proteção Catódica (2011)

Este último método tem sido amplamente utilizado na indústria do petróleo nas plataformas *offshore* e dutos submarinos nos últimos quarenta anos, devido a sua elevada confiabilidade e custos de instalação e operação relativamente baixos (BAI e BAI, 2005). Deve-se levar em conta, no entanto, que a aplicação de uma corrente elétrica ou a simples interligação da estrutura a um material mais negativo não garantem a sua proteção, o que exige o estabelecimento de critérios que garantam um nível adequado de proteção catódica. Para estruturas submarinas de aço-

carbono e aços de baixa liga, geralmente é aceito um potencial de  $-800\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  como potencial de proteção,  $E_p$  (LEE *et al.*, 2007).

Na proteção catódica dos dutos submarinos e *risers* normalmente são utilizados ânodos de sacrifício do tipo braceletes de Al ou Zn (Figura 9), de acordo com Normas como a DNV-F103 (2008) e a ISO 15589-2 (2004). Segundo essas normas, o espaçamento máximo entre dois ânodos implantados num duto é de 300m, e está condicionado pelo tamanho do bracelete que pode ser estruturalmente suportado pelo duto e, ao mesmo tempo, que permite alcançar uma vida real de projeto.

Figura 9. Ânodos de sacrifício tipo bracelete.



Fonte: DEEPWATER (2010).

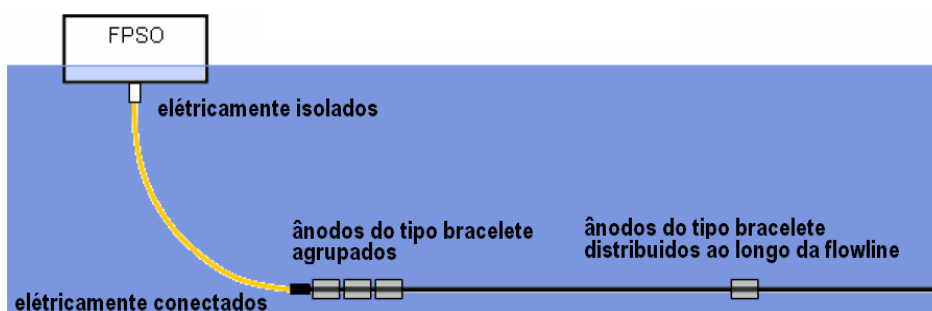
Para o caso dos *risers*, que podem se estender ao longo de milhares de metros, considerações de peso e fadiga impedem essa abordagem, razão pela qual o projeto de proteção catódica representa um desafio especial, uma vez que a proteção diminui com o aumento da distância entre ânodos. Algumas empresas permitem um número limitado de ânodos galvânicos nos *risers*, enquanto que outras têm optado por excluí-los. A justificativa destas é que o revestimento do *riser* é de muito boa qualidade, e que o acoplamento dos ânodos-bracelete pode fazer mais mal do que bem, devido ao comprometimento da integridade do revestimento durante a instalação. Portanto, um projeto típico de proteção catódica em *risers* de produção envolve a instalação de braceletes agrupados no ponto onde ele se conecta com a *flowline*, sendo frequentemente isolado da plataforma (Figura 10).

A Figura 11 mostra um esquema dos componentes físicos e da distribuição de potencial para o caso mencionado acima, onde se assume que os potenciais dos ânodos na estrutura de superfície e dos ânodos agrupados na *flowline* são os mesmos (o que nem sempre é verdade). Nela pode se observar que os potenciais das estruturas de superfície e da *flowline* são uniformes, enquanto o potencial ao



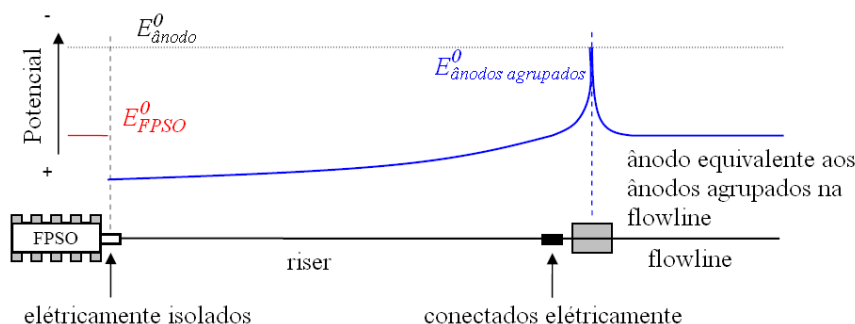
longo do *riser* é atenuado, sendo a tarefa fundamental no projeto de proteção catódica garantir que, durante a vida do projeto, nenhum potencial ao longo do *riser* se torne mais positivo do que o potencial de proteção (HARTT e CHU, 2005).

Figura 10. Esquema do sistema de proteção catódica em *riser* de produção isolado eletricamente da estrutura de superfície.



Fonte: adaptado de Hartt e Chu (2005).

Figura 11. Esquema do perfil de potencial no *riser* de produção isolado eletricamente da estrutura de superfície.

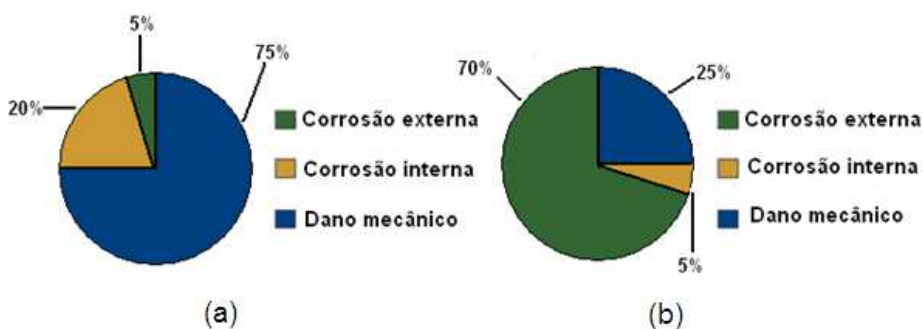


Fonte: adaptado de Hartt e Chu (2005).

O efeito da atenuação do potencial ao longo dos *risers* fica evidente quando se analisa a eficiência dos sistemas de proteção catódica implantados nessas estruturas. Um exemplo é a revisão realizada numa amostra de relatórios de falha emitidos no período 1960-1997 por duas companhias petroleiras que operavam aproximadamente 17 mil km de dutos no Golfo de México, onde ainda hoje são amplamente utilizados ânodos galvânicos do tipo bracelete. Apesar de que o sistema mais utilizado no início da implantação da proteção catódica nessa região foi o de corrente impressa, a partir da década de 1960 e até o início de 1970, foram muito utilizados ânodos galvânicos de zinco. Desde então, os materiais preferidos para ânodos galvânicos são as ligas de alumínio, havendo, no entanto, alguns

operadores que ainda utilizam ânodos de zinco e sistemas de corrente impressa. Os dados obtidos desse estudo estão apresentados nos diagramas da Figura 12 (BRITTON, 1998). Como mostrado na Figura 12(a), a corrosão externa foi responsável apenas por 5% das falhas documentadas em dutos, o que permite afirmar que, para o período estudado, a proteção catódica dessas estruturas realizou um bom trabalho. Não se pode dizer o mesmo dos resultados obtidos da proteção dos *risers*, mostrados na Figura 12(b), onde se verifica que 70% das falhas documentadas foi atribuído à corrosão externa, o que indica que os sistemas de proteção catódica não funcionaram adequadamente.

Figura 12. Distribuição da incidência das causas de falhas reportadas no Golfo de México (a) em dutos, e (b) em *risers*.

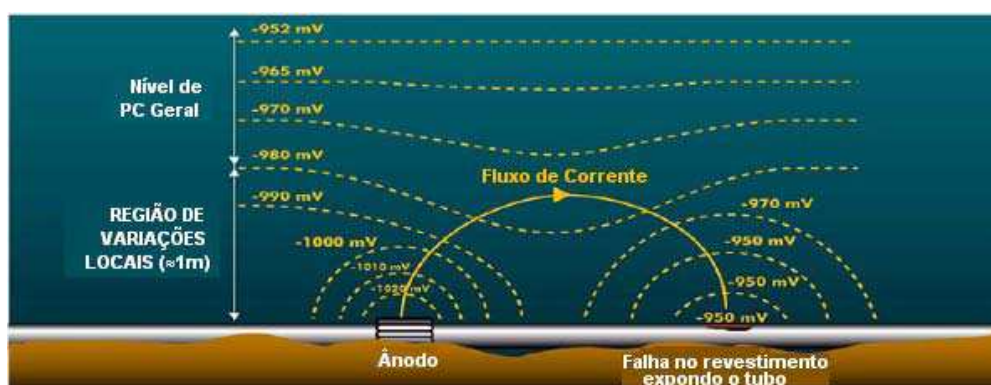


Fonte: adaptado de Britton (1998).

Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que os métodos empregados nos projetos de proteção catódica consistiam na aplicação de fórmulas empíricas que não consideram as irregularidades geométricas da estrutura nem as variações da densidade de corrente e do potencial ao longo dela. Essa limitação provoca, em certos casos, a perda de proteção em certos locais da estrutura, como as falhas no revestimento dos *risers*, e a superproteção de algumas regiões para garantir a proteção de outras. Esta última situação, além de elevar o custo do processo, pode causar reações indesejáveis na superfície. Atualmente, o projetista dispõe de técnicas de simulação computacional que contribuem no aumento da confiabilidade e na redução de custos, e permitem definir a configuração mais apropriada do sistema, incluindo o posicionamento dos ânodos e a corrente necessária para manter o potencial em nível de proteção ao longo de toda a estrutura (HARTT e CHU, 2005; TELLES *et al.*, 2003).

Na prática, a distribuição do potencial de proteção numa estrutura é de difícil controle. Ao se analisar a proteção de um tubo por um único ânodo, observa-se que há um maior potencial de proteção (mais negativo) no ponto no duto mais próximo ao ânodo, do que em outros lugares, onde o potencial de proteção é menor (menos negativo). Assim, para garantir que os defeitos existentes no revestimento até as extremidades do tubo sejam protegidas, a região próxima ao ânodo deve ser superprotegida em algum grau (Figura 13).

Figura 13. Variações de potencial de proteção ao longo do duto causadas por um ânodo de sacrifício.



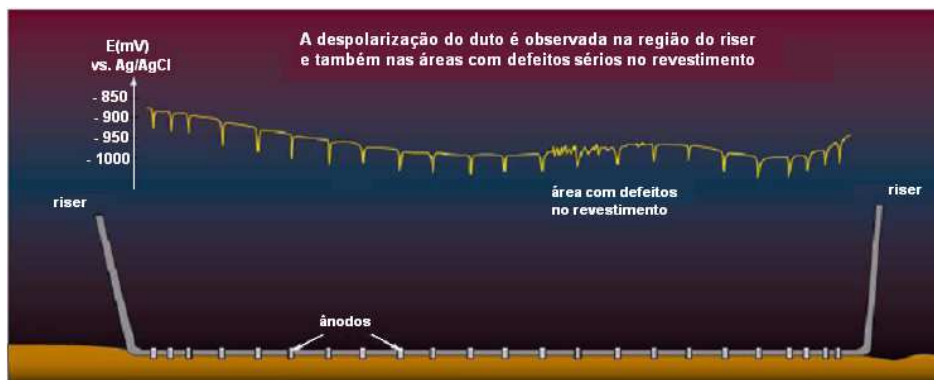
Fonte: adaptado de Johnsen (2004).

O efeito ao longo do duto pode ser minimizado com a instalação de vários ânodos espaçados, mas não se resolverá totalmente o problema da atenuação do potencial de proteção ao longo dos risers, como é observado na Figura 14 (JOHNSEN, 2004). Por esse motivo, se faz necessário que as regiões próximas à conexão com a *flowline* sejam superprotegidas, a fim de garantir que não ocorram falhas nos *risers*, provocadas pela corrosão externa.

### 2.2.1 Potencial de proteção

O único critério que define a aplicação bem sucedida da proteção catódica é que o potencial de proteção,  $E_p$ , seja alcançado. Desde o surgimento das primeiras normas, o valor padrão do potencial de proteção para o aço carbono em água do mar foi  $-800\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ou mais negativo. Este é o valor dado pela NACE, porém, todas as outras normas mencionam a necessidade de trabalhar com um potencial mais negativo ( $-900\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) em condições anaeróbias.

Figura 14. Distribuição dos potenciais ao longo do duto. Os potenciais mais negativos indicam os locais dos ânodos e as flutuações no potencial indicam os defeitos.



Fonte: adaptado de Johnsen (2004).

Versões mais recentes de algumas normas reconhecem o efeito dos potenciais excessivamente negativos na promoção da fragilização por hidrogênio em materiais sensíveis, tais como os aços de alta resistência, os duplex e os aços inoxidáveis martensíticos. Para o caso de aços não contemplados nessas normas, são recomendados testes específicos antes da aplicação da proteção catódica, sendo enfatizada a importância de controlar a sua condição metalúrgica e o nível das tensões. Apenas a ISO 15589-2 (2004) sugere que, se existe possibilidade de ocorrência da fragilização por hidrogênio, devem ser evitados potenciais mais negativos do que  $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . No entanto, nenhuma das normas indica qualquer variabilidade do potencial de proteção com a profundidade da água, a salinidade ou a temperatura (LEE *et al.*, 2007).

Estudos das falhas ocorridas em aços inoxidáveis duplex e superduplex 13Cr sob proteção catódica em água do mar, mostraram que todas elas ocorreram sob potenciais de proteção global entre  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , tendo sido estabelecido ainda, que o nível de risco à ocorrência da fragilização por hidrogênio era menor para potenciais menos negativos do que  $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Com base nos resultados desses estudos, em dados de testes experimentais, e levando em conta os possíveis riscos de fragilização por hidrogênio para esses aços, foram modificados os potenciais de proteção recomendados na norma ISO 15589-2 (2004), para valores que se encontram no intervalo de  $-500_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  a  $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

Essa e as outras recomendações da norma ISO 15589-2 (2004), também referenciada na norma DNV-B401 (2005), relacionadas a potenciais de proteção para aços de dutos estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de proteção catódica recomendados pela Norma ISO 15589-2.

Material do tubo	Ambiente	Menor potencial (menos negativo) (mV)	Maior Potencial (mais negativo) (mV)
Aços-carbono:			
Limite inferior de escoamento			
≤ 550 MPa	Aeróbico	-800	-1100
	Anaeróbico	-900	-1100
> 550 MPa	Todos	Deve ser determinado em teste de HE	
Aços inoxidáveis:			
- Austeníticos			
$N_{PRE} \geq 40$	Todos	-300	-1100
$N_{PRE} < 40$	Todos	-500	-1100
- Dúplex	Todos	-500	Se HE é possível: -800
- Martensíticos (13Cr)	Todos	-500	Se HE é possível: -800
$N_{PRE}$ = Pitting Resistance Equivalent Number			
$P_{RE} = \% Cr + 3,3x\%(Mo+0,5x\%W) + 16x\%N$			

Fonte: adaptado de ISO 15589-2 (2004).

### 2.2.2 Superproteção catódica

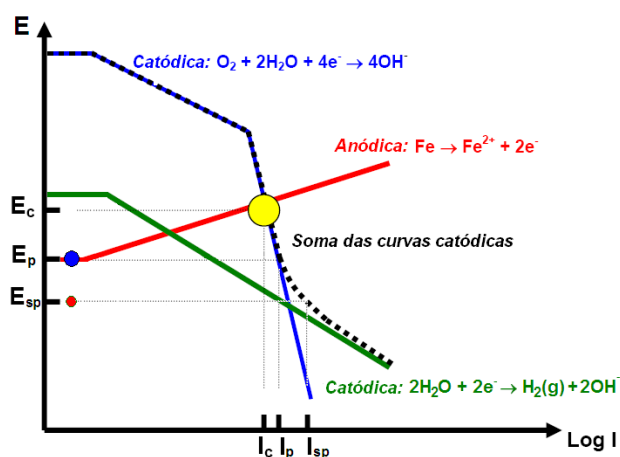
Os potenciais de proteção catódica são, preferencialmente, monitorados e ajustados dentro de faixas que vão desde os menos negativos até os mais negativos, onde o material se encontra protegido da corrosão. A superproteção catódica acontece pela imposição de potenciais mais negativos do que o potencial de proteção,  $E_P$ , recomendado pelas normas referidas no item 2.2.1, de acordo às características do material e do meio. Em sistemas de proteção catódica por ânodos galvânicos, este termo é aplicável para potenciais de proteção mais negativos do que  $-1150mV_{Ag/AgCl}$ , situação em que a densidade de corrente passa a ser excessiva e o ânodo de sacrifício se dissolve mais rapidamente do que o projetado (DNV-F103, 2008). No caso de sistemas de corrente impressa, quando são aplicados potenciais de proteção mais negativos do que os limites definidos pelas normas, é utilizada mais energia do que a necessária para proteger a estrutura contra a corrosão.

Portanto, quando o potencial é diminuído para prover proteção catódica, se torna um importante fator na determinação da corrente demandada, ou seja, para potenciais mais negativos, maior é a corrente requerida. Por outro lado, como a corrente necessária para a proteção é função da área a proteger, o aumento do tamanho dos defeitos do revestimento devido à diminuição da sua eficiência ao longo do tempo, leva a um aumento da densidade de corrente aplicada, razão pela

qual o sistema de proteção catódica é cada vez mais exigido. Portanto, ao se utilizar qualquer um dos dois métodos, existe a possibilidade de se produzir uma condição de superproteção, embora seja mais comum no sistema de corrente impressa.

Este comportamento pode ser verificado na Figura 15, na qual a linha tracejada mostra a soma das reações catódicas de redução de oxigênio e de redução de hidrogênio, notando-se que, quanto mais negativo é o potencial, maior é a corrente necessária para proteger o metal. Se for aplicado um potencial com magnitude  $E_{SP}$ , mais negativo do que o potencial de proteção (ponto em vermelho), a corrente requerida da fonte externa irá aumentar para  $I_{SP}$ . A proteção adicional do metal é nula, portanto, a corrente fornecida a partir da fonte externa não é aproveitada. O metal encontra-se, então, sobreprotegido.

Figura 15. Diagrama de polarização do aço em água do mar onde é incluída uma condição de superproteção.



Fonte: adaptado de Johnsen (2004).

Se o metal protegido é suscetível à fragilização por hidrogênio, é necessária muita cautela quando da aplicação da proteção catódica, devido à possibilidade de que ocorra uma condição de superproteção, porque facilita a produção de hidrogênio. Isto é mais grave quando o processo ocorre em presença de  $H_2S$  ou outros compostos que promovem ou facilitam a adsorção do hidrogênio atômico na superfície metálica e a sua absorção no reticulado.

Portanto, se mal empregada, a proteção catódica pode gerar os problemas de subproteção, que leva à corrosão, e de superproteção, que pode causar descolamento do revestimento e fragilização pelo hidrogênio (DNV-B401, 2005).

### 2.3 Danos por Hidrogênio

Dano por Hidrogênio é o termo usado para designar uma série de fenômenos de degradação dos metais associados à presença do hidrogênio no reticulado, que apresentam manifestações macroscópicas muito semelhantes, mas que são essencialmente diferentes. As diversas variantes são resultado da combinação de vários fatores inerentes à cinética do hidrogênio na microestrutura, ao mecanismo de degradação envolvido e ao estado tensional da estrutura, estando a sua ocorrência condicionada pelo ambiente de trabalho e pela liga metálica envolvida. Atualmente já está bem estabelecido que o hidrogênio, tanto participa em fenômenos derivados de processos corrosivos, como em fenômenos onde os processos de corrosão estão ausentes (CRAIG e LANE, 2005).

Durante muitos anos estes fenômenos foram denominados coletivamente com o termo “fragilização por hidrogênio”. Essa denominação ainda persiste, apesar de ser indevidamente usada, para descrever os modos de falha envolvendo hidrogênio, incluindo aqueles que não apresentam as características clássicas de fragilização (CRAIG, 2003). A inexistência de uma terminologia uniforme que caracterize cada processo de degradação por hidrogênio identificado até agora, ainda confunde o pesquisador, obstaculizando o entendimento dos conceitos empregados e dificultando a correta caracterização e interpretação do fenômeno estudado, o que pode dar lugar a confusões e diagnósticos equivocados.

Um passo inicial para contornar esses problemas foi dado ao agrupar todos os fenômenos sob os rótulos de *Dano por Hidrogênio* ou *Degradação por Hidrogênio*, e ao serem apresentadas algumas propostas de classificação (CRAIG e LANE, 2005; ELIAZ *et al.*, 2002; KOLACHEV, 1999; STROE, 2006; WOODTLI e KIESELBACH, 2000). Todas elas coincidem na importância de se conhecer *a origem ou a fonte do hidrogênio, os processos de transporte* envolvidos no seu movimento desde a fonte até os locais onde ele causa a degradação, e *o próprio mecanismo de danificação*. Foi proposta ainda, a inclusão de outros dois fatores: *a forma do hidrogênio que produz o dano, e a existência ou não de tensões no material*.

Há interferências inevitáveis entre os vários modos de classificação propostos e é possível que conhecimento mais aprofundado dos mecanismos de degradação por hidrogênio possa, no futuro, consolidar uma melhor classificação; entretanto, dado

que os fatores considerados em cada um deles não são antagônicos e sim complementares, é sugerido que as formas de degradação provocadas pelo hidrogênio possam ser classificadas de acordo com os seguintes fatores (STROE, 2006):

- A fonte do hidrogênio: hidrogênio eletroquímico, hidrogênio gasoso do ar ambiental, H<sub>2</sub>S ou outros compostos.
- A forma do hidrogênio que produz o dano: hidrogênio atômico, hidrogênio molecular, hidrogênio presente em outros gases (CH<sub>4</sub>) ou em hidretos metálicos.
- A absorção do hidrogênio e o processo do seu transporte dentro do metal.
- A presença ou ausência de tensões residuais ou aplicadas.
- O mecanismo de degradação e a aparência visual da fratura.

O manual de corrosão da ASM (2004) lista cinco tipos específicos de dano por hidrogênio, mas até agora foi identificado um número maior, sendo mencionados mais de vinte por alguns autores (KOLACHEV e GABIDULLIN, 1976). Entre os mais citados se encontram: *Fragilização por Hidrogênio (Hydrogen Embrittlement - HE)*, *Fragilização por Sulfetos (Sulphide Stress Cracking - SSC)*, *Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking - HIC)*, *Trincamento por Precipitação de Hidrogênio Interno (Cracking from Precipitation of Internal Hydrogen)*, *Ataque por Hidrogênio (Hydrogen Attack)* e *Trincamento pela Formação de Hidretos (Cracking from Hydride Formation)*.

A exceção da fragilização por hidrogênio, cada um dos outros fenômenos de dano listados é associado a uma transformação de fase. As formas de dano que envolvem transformações de fase são relativamente fáceis de serem entendidas de uma forma qualitativa, e podem ser minimizadas pela simples atenção das causas do processo de dano. Entender os processos de dano envolvidos na fragilização por hidrogênio é muito mais difícil, e evitar esses processos de danificação tem sido ainda mais complicado (LOUTHAN, 2008).

Os processos de degradação atribuídos ao hidrogênio são uma importante causa de falhas em estruturas de aço nas indústrias aeronáutica, naval e petroquímica (BILLINGHAM *et al.*, 2003; KAMOUTSI *et al.*, 2006). Na indústria do petróleo em particular, programas de inspeção revelam que 25% das falhas nos equipamentos utilizados na indústria petroleira está associado com algum tipo de degradação provocada pelo hidrogênio (BEZERRA *et al.*, 1995); pesquisas científicas

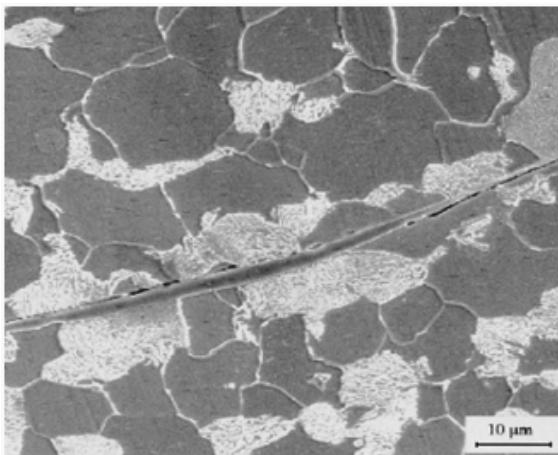


relacionadas com aplicações *offshore* citam com mais frequência o Trincamento Induzido pelo Hidrogênio, a Fragilização por Hidrogênio e a Fragilização por Sulfetos (BENDOKHTI *et al.*, 2009; CARNEIRO *et al.*, 2003; ÓWIEK, 2005a; RAMÍREZ *et al.*, 2008).

### 2.3.1 Trincamento induzido pelo hidrogênio

O trincamento induzido pelo hidrogênio é o dano ocasionado pelo hidrogênio atômico que se recombina ao estado gasoso em áreas específicas da microestrutura, como vazios, a interface entre inclusões alongadas de MnS e a matriz metálica (Figura 16), ou o espaço entre as lâminas do metal trabalhado. Este fenômeno ocorre em situações de trabalho onde a estrutura não se encontra sob o efeito de tensões, sejam aplicadas ou residuais.

Figura 16. Trincamento induzido pelo hidrogênio de um aço-carbono em ambiente de H<sub>2</sub>S.

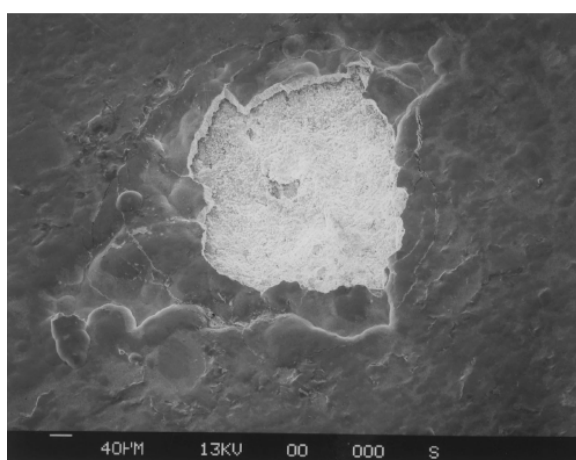


Fonte: Sozańska *et al.* (2001).

Quando o hidrogênio gasoso se acumula nesses sítios, que geralmente são planos e estão orientados na direção paralela à da laminação, a alta pressão desenvolvida cria efetivamente uma área de concentração de tensões e um sítio para nucleação de trincas, que propagam na direção paralela à da laminação. É típico de aços-carbono de média ou alta resistência e de aços de baixa liga, comumente usados em vasos de pressão na indústria química e em dutos que transportam produtos que contém H<sub>2</sub>S (KIM *et al.*, 2008).

Quando o acúmulo de hidrogênio ocorre em falhas próximas à superfície, o gás pode provocar a formação de bolhas ou empolamentos na região subsuperficial (Figura 17), sendo comum denominar este tipo de dano de Empolamento Induzido pelo Hidrogênio (*Hydrogen Induced Blistering* - HIB) (CRAIG e LANE, 2005; KIM *et al.*, 2008). Este fenômeno geralmente é observado em aços ferríticos de baixa resistência e em aços martensíticos altamente revenidos com limite de resistência à tração menor do que 480-550 MPa (ASM, 2003).

Figura 17. Empolamento induzido pelo hidrogênio na superfície de um aço galvanizado.



Fonte: Woodtli e Kieselbach (2000).

### 2.3.2 Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é o dano provocado pela presença de hidrogênio atômico no reticulado dos metais e ligas metálicas sob o efeito de tensões residuais ou aplicadas. O seu acúmulo em determinados sítios da rede cristalina acima de certos níveis toleráveis pode enfraquecer as ligações atômicas, diminuir a capacidade de deformação do material e causar falhas prematuras, podendo acarretar o colapso de uma estrutura em níveis de carregamento inferiores aos suportados quando o material está livre de hidrogênio. O resultado geralmente é uma fratura catastrófica que acontece inesperadamente, em alguns casos após longo tempo em serviço (TAHA e SOFRONIS, 2001).

O termo *fragilização por hidrogênio*, que sugere a existência de uma transição dúctil-frágil ocasionada pela interação de um material com o hidrogênio, foi originado na observação de ensaios de tração com aços em ambientes hidrogenados, onde a

deformação até a fratura diminuía com a taxa de deformação, enquanto a tensão de escoamento e o endurecimento pela deformação permaneciam praticamente inalterados. Após a observação da superfície de fratura na escala macroscópica, onde o espécime parecia ter rompido de uma maneira frágil, passou-se a acreditar que o efeito do hidrogênio era o de fragilizar o aço. Se a superfície de fratura tivesse sido observada na microescala, poderia ter-se verificado que ela não era necessariamente frágil (BEACHEM, 1972; THOMPSON, 1995) e que a plasticidade estaria envolvida, ou seja, que o micromecanismo atuante também seria dúctil, mesmo que o mecanismo dominante fosse diferente para cada aço estudado (GAVRILJUK *et al.*, 2003; KROM, 1998; NAGUMO, 2001; NIBUR *et al.*, 2006; SOFRONIS e ROBERTSON, 2006). É assim que em muitos casos, a denominação da fratura associada com o efeito do hidrogênio como uma fratura frágil esteve baseada na observação da diminuição macroscópica da ductilidade.

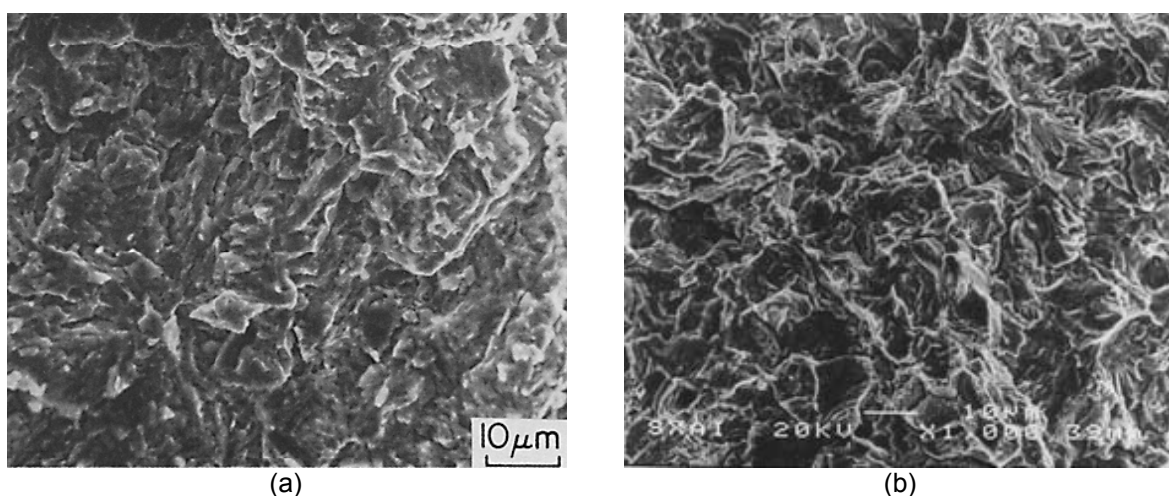
Análises fractográficas realizadas em diferentes aços confirmam que um único modo de fratura associado com a fragilização por hidrogênio simplesmente não existe, e que, mesmo proporcionando evidências da ocorrência desse fenômeno, elas não são suficientes para atribuir a esse processo de degradação a exclusividade na falha de um componente (KIKUTA *et al.*, 1978), que se dá quando um determinado valor do fator de intensidade de tensões aplicado é superado (GANGLOFF, 2003). Atualmente já está bem estabelecido que a fragilização por hidrogênio é apenas um fenômeno que *conduz* a falhas induzidas pelo ambiente, e que os danos acarretados não necessariamente resultam na fratura do material (CRAIG e LANE, 2005).

Na realidade, nos processos de falha associados com a fragilização por hidrogênio podem coexistir os modos de fratura dúctil, clivagem, frágil intergranular, quase-clivagem (CHATTORAJ *et al.*, 2003; ÓWIEK, 2005a; FIGUEROA e ROBINSON, 2010; HERMS *et al.*, 1999; KIKUTA *et al.*, 1978) e um modo não convencional de fratura microscópica denominado Superfície de Topografia Rasgada (*Tearing Topography Surface* - TTS). O aspecto da superfície de fratura, que aparece formada por rasgaduras plásticas e trincas numa escala muito pequena (Figura 18), é a origem desse nome (THOMPSON e CHESNUTT, 1979).

A TTS foi encontrada unicamente em testes com espécimes entalhados, pré-trincados ou não, sob efeito de correntes ou potenciais catódicos, proporcionando

assim, evidência fractográfica da existência de uma região de processamento da fragilização por hidrogênio, que estende o entalhe original ou a pré-trinca, e precede a fratura instável. A dimensão dessa região é governada pela distribuição de tensão hidrostática no espécime, e cresce na medida em que o potencial catódico aplicado se torna mais negativo (CHATORAJJ *et al.*, 2003; TORIBIO, 1997; TORIBIO *et al.*, 1992).

Figura 18. Região TTS na superfície de fratura de aços com estrutura (a) martensítica; (b) perlítica.



Fonte: Thompson e Chesnutt (1979); Toribio *et al.* (2001).

Os efeitos do hidrogênio nos metais e ligas metálicas dependem de interações complexas com algumas características do material (grau de pureza, microestrutura, distribuição de impurezas e fases, história mecânica prévia, química superficial), de aspectos geométricos da estrutura (existência de concentradores de tensões), da temperatura de ensaio e da taxa de deformação. Para alguns metais, como o nióbio e o tálio, é necessária uma concentração de hidrogênio alta o suficiente para poder tornar a fragilização grave; para certas ligas metálicas, como os aços de alta resistência, um conteúdo de hidrogênio da ordem de partes por milhão é suficiente para desenvolver uma fragilização catastrófica (ORIANI, 1993).

Em geral, é admitido que os aços de alta resistência são mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio (ĆWIEK, 2005a; ELIAZ, 2002), e que essa suscetibilidade torna-se maior quanto maior for o nível de resistência do aço. Inclusive, segundo alguns autores, é possível prever que um aço não apresentará problemas de falhas associadas à fragilização por hidrogênio, se a sua resistência ao escoamento se

encontra abaixo de um determinado limite (ESAKLUL e AHMED, 2009). Embora a resistência de um aço possa dar uma primeira indicação da sua provável susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, essa susceptibilidade é mais afetada pela natureza específica da microestrutura do material do que pelo seu nível de resistência. No entanto, não há parâmetros conclusivos para todos os aços produzidos, pois a susceptibilidade difere-se através da sua composição e microestrutura, mesmo para aços com o mesmo nível de resistência (BEIDOKHTI *et al.*, 2009). A influência da microestrutura é dominante, sendo um fator mais importante, inclusive, do que a composição da liga; mas, como microestrutura e composição estão estreitamente inter-relacionadas, não podem ser variadas de forma totalmente independente (OFFSHORE TECHNOLOGY REPORT, 1999). É assim que, através do controle da composição e da microestrutura, foram produzidos alguns modernos aços ARBL que têm susceptibilidade tão baixa como a dos aços 4360, e significativamente mais baixa do que se esperaria tomando em conta apenas sua elevada resistência. Adicionalmente, os aços ARBL apresentam grande variabilidade em suas susceptibilidades à fragilização por hidrogênio (BILLINGAM *et al.*, 2003).

A temperatura também desempenha um papel muito importante na fragilização por hidrogênio dos aços, tendo-se observado que a susceptibilidade do material é máxima numa determinada temperatura. Para a maioria dos aços, essa temperatura encontra-se perto da temperatura ambiente, mas pode variar dependendo da liga e sua condição metalúrgica (LOUTHAN, 2008); no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, a máxima susceptibilidade é atingida a  $-100^{\circ}\text{C}$  (BARTHÉLÉMY, 2006). Foi observado também que, na medida em que há um afastamento da temperatura de máxima fragilização para temperaturas maiores, a susceptibilidade do material tende a cair de forma acentuada, enquanto que, quando o afastamento é para temperaturas menores, a queda é menos brusca (ASM, 2003). Esse efeito é atribuído à dificuldade que o hidrogênio encontra para se acumular nos locais de degradação, devido ao aumento da sua mobilidade e à rápida diminuição da energia de interação quando a temperatura aumenta. Por outro lado, quando a temperatura diminui, os átomos de hidrogênio têm dificuldade para se deslocar até os locais de degradação, devido à redução da sua difusividade (GANGLOFF, 2003).

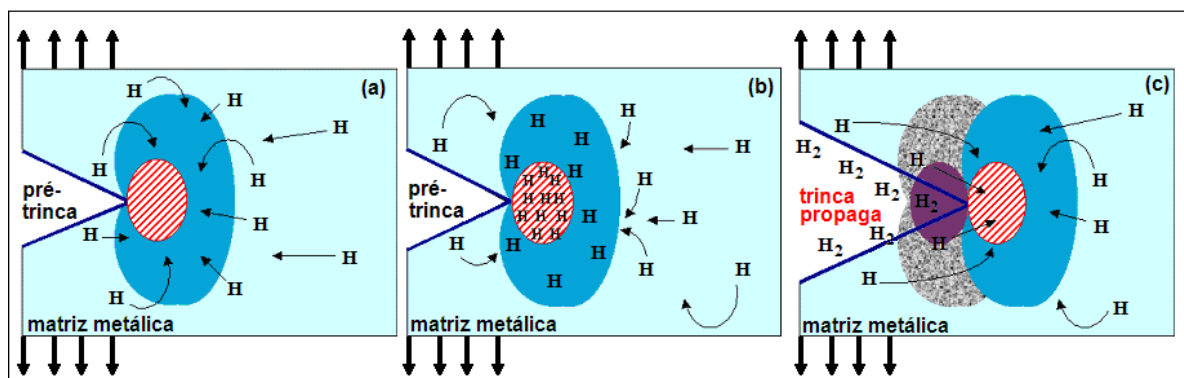
O efeito dos concentradores de tensões sobre a severidade da fragilização por hidrogênio foi verificado experimentalmente em ensaios com corpos de prova em meio hidrogenado, onde foi demonstrado que ela é menos grave em amostras lisas do que em amostras entalhadas, onde a tensão aplicada é amplificada por um fator que é função da geometria do concentrador (GRAY, 1974; WANG *et al.*, 2005). Essa influência se deve ao fato de que os concentradores de tensões induzem estados de alta triaxialidade na raiz do entalhe, sendo que, as regiões da estrutura em que se desenvolve esse estado são precisamente as mais críticas para o início do trincamento nos processos de fragilização por hidrogênio. Do ponto de vista mecânico, o estado triaxial é o estado tensional mais desfavorável possível porque contribui à propagação das trincas, e porque a deformação volumétrica é máxima nas regiões de alta triaxialidade, favorecendo a acumulação de hidrogênio (CAYÓN *et al.*, 2003).

Qualitativamente, a fragilização por hidrogênio envolve os seguintes processos:

- Os átomos de hidrogênio absorvidos difundem através dos sítios intersticiais do reticulado metálico e migram para sítios extraordinários, onde o reticulado encontra-se dilatado. Como estes sítios estão aleatoriamente distribuídos no material, o hidrogênio também é distribuído de forma aleatória e localmente acumulado, não induzindo dano algum enquanto o componente não seja colocado em serviço.
- As cargas resultantes do serviço geram tensões elevadas em locais concentradores de tensões, como as pontas das trincas (Figura 19(a)), para onde os átomos de hidrogênio migram (Figura 19(b)). Quando a sua população atinge um nível crítico, a trinca pode nuclear e propagar após um tempo que depende da condição metalúrgica do material, da temperatura de exposição e da magnitude da concentração de tensões.
- O processo de nucleação e extensão da trinca alivia as tensões e a dilatação na região trincada, como consequência, uma nova região dilatada e tensionada é formada no material imediatamente à frente da nova ponta da trinca (Figura 19(c)).
- O hidrogênio se desloca para a zona recentemente tensionada e dilatada, e o processo de nucleação e propagação é repetido até que a trinca atinja um tamanho crítico. As tensões atuantes sobre o componente podem crescer e

provocar a sua fratura, ou diminuir até um ponto em que a concentração crítica de hidrogênio não pode ser alcançada (LOUTHAN, 2008).

Figura 19. Estágios da propagação da trinca em processos de fragilização por hidrogênio.



Fonte: adaptado de Oliveira e Miranda (2001).

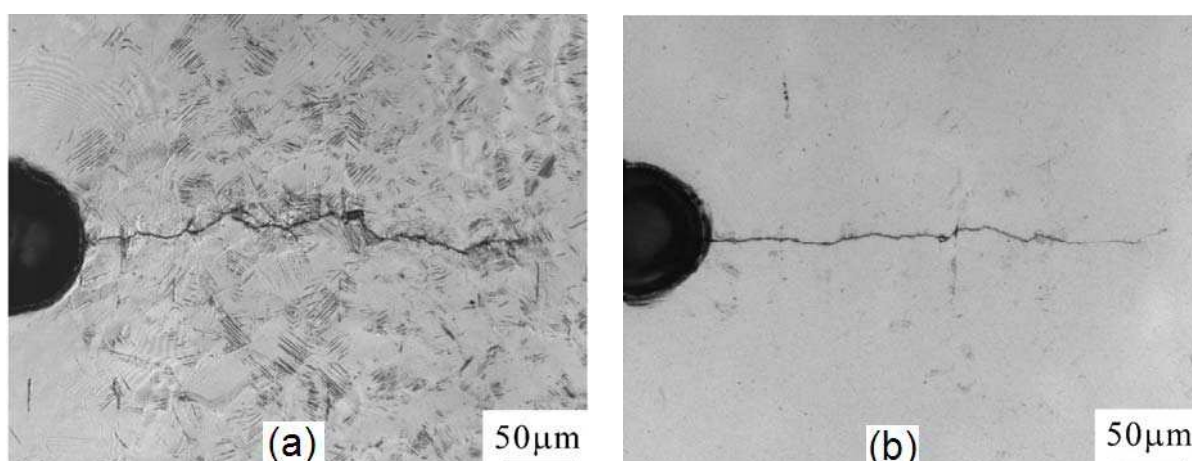
Os efeitos do hidrogênio nos aços também variam conforme a natureza das tensões aplicadas na estrutura. Sob carregamentos estáticos os seus efeitos mais significativos são: a diminuição do tempo de início do microtrincamento, a intensificação do crescimento de trincas subcríticas, a redução da tenacidade à fratura (GANGLOFF, 2005) e a redução do fator de intensidade de tensões limiar para a fratura assistida pelo hidrogênio (YONGWON e GANFLOFF, 2007).

Sob carregamentos cíclicos, os efeitos mais importantes são: a redução do limiar de propagação de trincas por fadiga (BOLOTIN, 2000; CAPELLE *et al.*, 2010), o aumento da taxa de crescimento de trincas (MURAKAMI *et al.*, 2008; ODA e NOGUCHI, 2005), a redução da vida em fadiga do material (KUROMOTO *et al.*, 2004; NAGUMO *et al.*, 2003) e a diminuição da “tortuosidade” do caminho de crescimento das trincas de fadiga (Figura 20), tornando mais fácil a sua propagação (KANEZAKI *et al.*, 2008).

Dependendo da fonte em que o hidrogênio se origina, a Fragilização por Hidrogênio é classificada em dois tipos: Fragilização por Hidrogênio Interno (*Internal Hydrogen Embrittlement* - IHE) e Fragilização por Hidrogênio Ambiental (*Environmental Hydrogen Embrittlement* ou *External Hydrogen Embrittlement* - EHE) (ASM, 2003; ASTM F2078-08a, 2008; ELIAZ *et al.*, 2002; HIRTH e JOHNSON, 1976). Em ambos os casos, a fragilização ocorre após um período de tempo que é função da concentração, temperatura e do estado de tensões na matriz metálica.

A fragilização por hidrogênio interno é provocada pelo hidrogênio produzido durante a fundição do metal ou nos processos industriais de processamento das peças, que ingressa na forma atômica no reticulado metálico antes do início dos testes ou serviço. Nos processos que envolvem altas temperaturas, o ingresso do hidrogênio é facilitado porque a permeabilidade do metal a esse elemento aumenta com o aumento da temperatura, sendo ainda mais alta no material fundido. Fontes de hidrogênio são as reações químicas e eletroquímicas que ocorrem nos processos de fundição, soldagem, galvanização e decapagem, entre outras.

Figura 20. "Tortuosidade" do caminho de crescimento da trinca de fadiga no aço SUS304: (a) sem hidrogênio, (b) com hidrogênio.



Fonte: Kanezaki *et al.* (2008).

Em contraste, a fragilização por hidrogênio ambiental é provocada pelo hidrogênio contido no meio ambiente, que ingressa no reticulado na forma atômica quando a estrutura já se encontra em operações ou serviço. Neste caso, algumas fontes de hidrogênio são os ambientes ácidos, reações de corrosão superficial, a umidade ambiental, a água presente no solo umidificado ou alagado, e os sistemas de proteção catódica, onde o hidrogênio pode ser gerado por reações químicas e/ou eletroquímicas.

Uma das principais diferenças 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. No entanto, apesar de que o fenômeno e o mecanismo são os mesmos (ASTM F2078-08a,



2008), os metais e ligas metálicas podem registrar comportamentos diferentes sob essas duas condições (FOURNIER *et al.*, 1999; HUANG e ALTSTETTER, 1995; SU *et al.*, 2000; SYMONS, 2001).

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

### 2.3.3 Fragilização por sulfetos

A fragilização por sulfetos é um caso especial da fragilização por hidrogênio, que é provocada pelo hidrogênio gerado nas reações de corrosão do metal com sulfetos. Este tipo de degradação frequentemente ocorre nos dutos de transporte de petróleo e gás (ASAHI *et al.*, 1994; RAMIREZ *et al.*, 2008), sendo muito comum nas paredes internas dos tubos, onde o hidrogênio é originado na corrosão do metal pelo H<sub>2</sub>S dissolvido nos hidrocarbonetos transportados, ou pelo gerado na hidrólise dos sulfetos biogênicos excretados por bactérias redutoras de sulfato presentes na água produzida no processo de exploração (GALVÃO, 2008). É muito raro nas paredes externas dos tubos, mas pode ser provocado pelo hidrogênio originado na atividade das bactérias redutoras de sulfato, que existem no solo ou na água em contato com o duto. O sulfeto de hidrogênio, além do efeito corrosivo, tem um efeito "envenenador" que retarda a recombinação do hidrogênio atômico à forma molecular, de modo que uma maior proporção é absorvida pelo metal. O resultado é que a absorção de hidrogênio nessas condições pode aumentar até em uma ordem de grandeza quando comparada com a que ocorre em condições estéreis, ao mesmo potencial (OFFSHORE TECHNOLOGY REPORT, 1999).

Às vezes referida como *Sulphide Stress Corrosion Cracking - SSCC*<sup>1</sup>, é um problema muito grave em locais de alta pressão e alta temperatura. A gravidade do dano depende da composição do aço, da sua microestrutura, resistência, e do estado tensional da estrutura, bem como da severidade do ambiente, definida principalmente pela pressão parcial de H<sub>2</sub>S e pela temperatura. Este problema foi abordado pela Associação Nacional de Engenheiros em Corrosão dos EUA (*National*

---

<sup>1</sup> Não deve ser confundida com a Corrosão Sob Tensão (*Stress Corrosion Cracking – SCC*)

*Association of Corrosion Engineering - NACE*) com a formulação das normas MR0175 em 1975, e TM0177 em 1977. A primeira proporciona requerimentos e recomendações para a seleção de materiais, visando resolver problemas industriais relacionados com a fragilização por sulfetos (NACE MR 0175, 2001) e a segunda, métodos de ensaio normalizados para determinar a resistência dos metais, em especial aços, à fragilização por sulfetos. Este último padrão foi revisado em 1996 para incluir ensaios destinados a determinar a resistência de metais à corrosão sob tensão em ambientes de H<sub>2</sub>S (NACE TM 0177, 2005).

## **2.4 Mecanismos de Dano por Hidrogênio**

A partir da informação precedente, pode-se ver que os processos de degradação por hidrogênio são dependentes de muitas variáveis, como temperatura, magnitude e tipo de tensões, ambiente, propriedades físicas e mecânicas dos materiais, microestrutura e tipo de impurezas no metal, história termomecânica, taxa de difusão do hidrogênio, condições superficiais do material, entre outras. A situação é ainda mais complicada quando se considera que as variáveis listadas têm inter-relações muito complexas.

Na tentativa de explicar o comportamento dos metais sob o efeito do hidrogênio, e com base na experiência adquirida no trabalho industrial e em observações experimentais, vários mecanismos teóricos foram propostos. No entanto, apesar de estudos exaustivos, e de que os experimentos com hidrogênio são difíceis de serem levados a cabo, os mecanismos de degradação atuantes permanecem pouco claros, porque nenhuma das teorias propostas até agora explica todos os fenômenos observados no processo, nem inclui o papel de todos os fatores. Embora elas sejam úteis na compreensão das interações do hidrogênio com os materiais, são de uso limitado na predição da vida dos componentes, visto que não fornecem inter-relações entre parâmetros macroscópicos que são indicadores mensuráveis de danos nos componentes (CHATORAJJ *et al.*, 2003).

Com base na evidência disponível, parece altamente provável que mais de um mecanismo opere durante a fragilização por hidrogênio; também é possível que um mecanismo domine inicialmente, mas como isso pode alterar as condições existentes, o mecanismo também pode ser alterado (ROBERTSON e BIRNBAUM,

2005). Embora seja muito controverso definir qual o mecanismo mais adequado, se aceita que a concentração do hidrogênio perto da ponta da trinca desempenha um papel importante na fragilização por hidrogênio (TAKAYAMA *et al.*, 2011).

Durante as décadas passadas, foram alcançados consensos acerca do papel essencial dos efeitos da interação hidrogênio/deformação, e os numerosos mecanismos propostos para explicar o ataque do hidrogênio refletem em muitos sentidos o que foi observado quando o hidrogênio interage com os metais. Entre os vários mecanismos propostos, os mais comumente citados são: o da Decoção Intensificada pelo Hidrogênio, o da Energia Superficial, o da Plasticidade Localizada Intensificada pelo Hidrogênio e o da Pressão Interna (ĆWIEK, 2010; STROE, 2006; TAHA e SOFRONIS, 2001).

As principais características desses modelos são descritas a seguir:

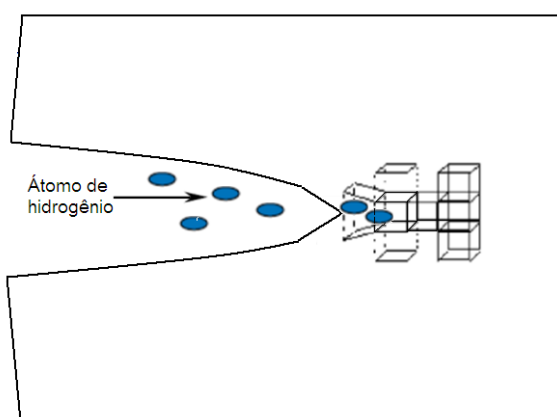
#### 2.4.1 Modelo da decoção intensificada pelo hidrogênio (*Hydrogen Enhanced Decohesion model* - HEDE)

Proposto por Troiano (1960) e modificado por Oriani (1972), este modelo é baseado no postulado de que o hidrogênio diminui as forças para separar cristais ao longo de um plano cristalográfico, ou seja, diminui as forças de coesão entre átomos, e conseqüentemente, a energia para formar planos de clivagem. Na sua forma básica, esse mecanismo pode ser interpretado em termos da energia gasta na separação de duas metades de um sólido à medida que são afastadas, como mostrado na Figura 21.

A teoria desenvolvida por Troiano (1960) baseou-se em aspectos sub-microscópicos da interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde o ente fragilizante não seria mais o hidrogênio gasoso, e sim, o átomo de hidrogênio. De acordo com este modelo, sob a força motriz gerada pelo gradiente de tensões, o hidrogênio difunde até a região de máxima triaxialidade na frente de um entalhe ou trinca, que seriam locais preferenciais para o seu acúmulo, gerando uma alta concentração. O aumento da interação dos elétrons cedidos pelo hidrogênio, com os elétrons do nível 3d dos átomos de ferro, resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, na diminuição das forças interatômicas de coesão, e conseqüentemente, na redução da resistência à fratura do reticulado, que

teria seu menor nível na ponta de uma trinca. O tempo de incubação seria o tempo requerido para que seja alcançada uma concentração crítica de hidrogênio na região da ponta da trinca, e, quando ela fosse atingida, a trinca pularia até a região fragilizada, detendo-se. Para reiniciar o trincamento, o hidrogênio deveria difundir até a nova região de triaxialidade; este processo descontínuo seria repetido, resultando num crescimento subcrítico e estável da trinca. A diminuição dessas forças seria proporcional à concentração de hidrogênio, devendo-se atingir uma concentração crítica antes de ocorrer a fratura. O caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio poderia ser explicado pelo tempo requerido para que ocorra esse agrupamento do hidrogênio.

Figura 21. Representação esquemática do modelo HEDE.



Fonte: adaptado de Stroe (2006).

Oriani (1972) modificou a teoria de Troiano (1960) para mostrar que o hidrogênio dissolvido reduz a força de coesão ou ligação do reticulado do ferro. Baseado nessa ideia, ele formulou um modelo mecanístico da extensão de uma trinca assistida pelo hidrogênio. De acordo com esse modelo, a trinca cresce quando a tensão de tração elástica local, normal ao plano da trinca, iguala à máxima força coesiva por unidade de área, ao mesmo tempo em que esta é reduzida pela grande concentração de hidrogênio deslocado até a ponta da trinca pelo efeito da tensão no potencial químico do hidrogênio. A taxa de crescimento de trinca depende então, da rapidez com que o hidrogênio pode ser transportado até a região da ponta da trinca (DEHDIA, 1980).

O modelo é suportado pelo fato de que a fragilização parece ocorrer na ausência de deformações locais significativas, por argumentos termodinâmicos e por cálculos teóricos da distribuição eletrônica na presença de hidrogênio. No entanto, há uma ausência total de medições experimentais diretas que suportem este mecanismo; há também um número de aspectos pouco claros relacionados com a base experimental na qual este modelo é fundamentado (ĆWIEK, 2005b) e somente pode ser aplicado a fraturas frágeis, pois não explica as fraturas acompanhadas por plasticidade (STROE, 2006).

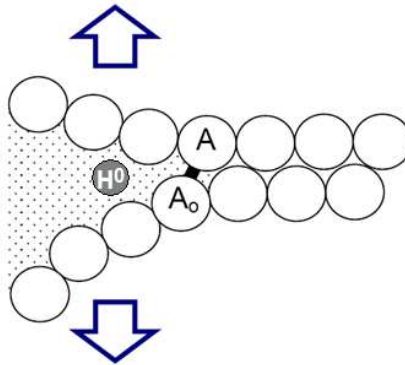
#### 2.4.2 Modelo da energia superficial (*surface energy model*)

Este modelo também está baseado no princípio da redução da força coesiva dos átomos de ferro pelo hidrogênio. Ele sugere que a energia superficial do metal é termodinamicamente diminuída pela adsorção do hidrogênio na superfície da ponta da trinca, levando à diminuição da energia requerida para produzir uma fratura frágil. Isto envolve a redução da força de ligação devido à absorção do hidrogênio e às suas interações com ligações distendidas na ponta da trinca ( $A_0-A$ ), como mostrado na Figura 22. A diferença básica deste modelo com o modelo da decoesão é o local onde a fragilização ocorre, pois postula que o hidrogênio é preferencialmente adsorvido sobre a superfície metálica, e não a uma pequena profundidade (medida em distâncias atômicas) como foi sugerido por Oriani (1972). Desta forma, a teoria da redução da energia superficial tem como vantagem, que por ser a concentração superficial de hidrogênio intrinsecamente grande, não há a necessidade de tensões elevadas para promover a sua acumulação.

Petch e Stables (1952) formularam este modelo utilizando as teorias de Griffith e das discordâncias para associar a perda de resistência dos materiais ferrosos devido ao hidrogênio, com a diminuição da energia de superfície necessária para propagar uma trinca. Por meio de cálculos, eles mostraram que a energia de superfície do ferro em amostras carregadas com hidrogênio, mesmo quando presente em pequenas quantidades, era reduzida drasticamente, e que esta redução estava relacionada com uma diminuição da resistência à fratura. Observaram também que as amostras hydrogenadas e não hydrogenadas seguiram um comportamento acorde à relação de Hall-Petch (que relaciona as propriedades mecânicas com o tamanho

de grão), mas que a linha de tendência no gráfico das amostras hidrogenadas mostrou uma diminuição na inclinação. Essa alteração foi atribuída à redução da energia superficial do ferro quando o hidrogênio está presente, e relacionada com a perda da ductilidade.

Figura 22. Representação esquemática do modelo da energia superficial.



Fonte: adaptado de Charca (2005).

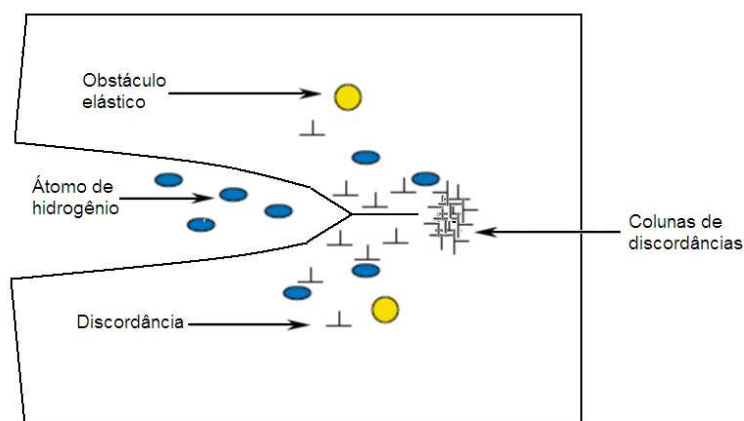
Oriani (1978) considerou insuficiente o argumento termodinâmico em que este modelo foi apoiado, uma vez que o caminho mecanicista não foi especificado, além de que há uma falta de explicação sobre o modo como trincas podem propagar-se a baixas velocidades, sem ficarem embotadas pela deformação plástica.

#### 2.4.3 Modelo de plastificação localizada intensificada pelo hidrogênio (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity model – HELP*)

Proposto inicialmente por Beachem (1972) e depois aperfeiçoado por Birnbaum e Sofronis (1994), este modelo é baseado em observações consistentes para determinados intervalos de temperatura e taxas de deformação, que indicam que a presença do hidrogênio em solução sólida incrementa a mobilidade das discordâncias, promovendo assim, a criação de regiões de alta plasticidade. O incremento dessa mobilidade é atribuído à redução das interações entre discordâncias e outros obstáculos (átomo de carbono, contornos de grão) quando o hidrogênio está presente no sistema, o que por sua vez aumenta a quantidade de deformação que ocorre numa região adjacente à superfície da fratura. Dessa forma, as discordâncias se movimentam mais perto umas das outras e dos obstáculos,

formando colunas (*pile-ups dislocations*), que são mais compactas na medida em que o hidrogênio age dentro do material. O resultado é que regiões microscópicas de deformação elevada (onde o H aumenta a mobilidade das discordâncias) são circundadas por zonas menos dúcteis, onde as discordâncias são estreitamente empacotadas (Figura 23). A tensão aplicada é concentrada nestas zonas (que representam apenas uma pequena porção da secção transversal), e quando é maior do que a resistência à tração do material, a falha ocorre por fratura interna dos pontos frágeis (STROE, 2006).

Figura 23. Representação esquemática do modelo HELP.



Fonte: adaptado de Stroe (2006).

Beachem (1972) observou ruptura de estrias (*tear ridges*) e *dimples* nas superfícies de fratura de um aço fragilizado por hidrogênio, sugerindo que o seu efeito foi o de destravar as discordâncias em vez de travá-las, pois esse elemento facilitaria o movimento ou a multiplicação de discordâncias sob tensões reduzidas. Este modelo foi virtualmente ignorado pela comunidade científica até 1990, apesar da evidência da existência de regiões de fratura dúctil nas superfícies de fratura durante a fragilização por hidrogênio. Na interpretação dessas observações, geralmente concluía-se que a deformação plástica não era influência direta do hidrogênio, e sim, do seu efeito em outra propriedade do material.

Birnbaum e Sofronis (1994) propuseram um mecanismo diferente para explicar o efeito do hidrogênio na mobilidade das discordâncias. Nesse modelo, o hidrogênio forma atmosferas ao redor das discordâncias ou outros centros de tensão elástica. A distribuição dessas atmosferas muda como resultado da sobreposição linear dos

campos de tensão das discordâncias na medida em que se aproximam uma da outra, reduzindo a energia de interação entre elas. Essa redistribuição tem o efeito de diminuir a tensão necessária para movimentar uma discordância em cunha com uma atmosfera de hidrogênio através de um campo de obstáculos elásticos. Consequentemente, a tensão de cisalhamento diminui com o aumento da concentração de hidrogênio (ROBERTSON, 2001).

Observações *in situ* da deformação e fraturamento de espécimes numa célula ambiental, realizadas via microscopia eletrônica de transmissão, proporcionaram evidência de que este modelo é um mecanismo viável de falha para um grande número de metais e ligas (ĆWIEK, 2005b; ROBERTSON e BIRNBAUM, 2005).

As interações do hidrogênio com plasticidade foram revisadas por Gerberich *et al.* (1996), que concluíram que em aços de alta resistência na presença de altas concentrações de hidrogênio e de restrições plásticas (seções espessas), o mecanismo de decoesão predomina, enquanto aços de baixa resistência, baixos níveis de hidrogênio e baixas restrições plásticas (seções finas) tendem a favorecer a plasticidade intensificada pelo hidrogênio.

#### 2.4.4 Modelo da pressão interna (*internal pressure model*)

Este mecanismo foi proposto inicialmente por Zapffe e Sims (1941) e postula que a precipitação de hidrogênio molecular nos defeitos da microestrutura (inclusões não metálicas, vazios) desenvolve altas pressões internas, que são adicionadas à tensão aplicada, o que facilitaria a iniciação e propagação de uma trinca. No entanto, o fato de que baixas pressões de hidrogênio gasoso podem propagar rapidamente trincas em aços de elevada resistência, leva à conclusão de que não é possível a produção de elevadas pressões internas. Isto sugere também que este mecanismo não seria o mais apropriado para a fragilização destas ligas (ORIANI, 1978), e que pode ser mais aplicável na formação de empolamentos em ambientes de alta fugacidade, como os aços de baixa resistência.

Uma versão diferente desta teoria foi proposta por Kazinczy (1954), que sugere que a fragilização por hidrogênio é causada pela diminuição da resistência do material à clivagem e ao cisalhamento. Ele justifica, assumindo que o hidrogênio a alta pressão aprisionado numa trinca origina a fratura. Durante a extensão da trinca,



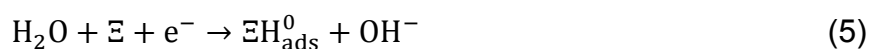
o hidrogênio gasoso sob pressão se expande e a energia liberada é adicionada à energia de Griffith requerida para a extensão de trinca.

Posteriormente, Tetelman e Robertson (1962) propuseram que o hidrogênio na forma molecular se precipita nas inclusões, causando o início de vazios ou microtrincas. De acordo com esta teoria, a pressão do hidrogênio nesses defeitos causa o seu crescimento por deformação plástica ou clivagem, dependendo da tenacidade à fratura do material.

## 2.5 Fragilização por Hidrogênio em Sistemas de Proteção Catódica

Diversos trabalhos de pesquisa foram realizados para estabelecer o efeito do hidrogênio gerado nos sistemas de proteção catódica, sobre as propriedades mecânicas dos aços das estruturas que se encontram submetidas a carregamentos estáticos (HAGIWARA e MEYER, 2001; OLDEN *et al.*, 2009) ou cíclicos (JASKE, 2003; LINDLEY e RUDD, 2001). Há consenso em que um dos fatores-chave que incide na gravidade e extensão da fragilização por hidrogênio é a disponibilidade do hidrogênio atômico para ser adsorvido na superfície metálica, pois a degradação tende a ser mais intensa na medida em que a sua concentração aumenta. Este aspecto adquire relevância quando são comparados processos de fragilização causados por hidrogênio carregado de fonte ambiental e de fonte catódica.

Nos sistemas de proteção catódica o hidrogênio é gerado eletroquimicamente em reações de redução que são cada vez mais dominantes na medida em que o potencial de proteção assume valores mais negativos. Uma reação que ocorre com frequência em soluções neutras ou alcalinas (como a água do mar) é a redução da molécula de água na interface solução/metal (Eq. (3)), que tem como consequência mais importante a adsorção do hidrogênio na superfície metálica (COMER e LOONEY, 2008). Esta reação acontece em duas etapas, o que possibilita que íons  $\text{OH}^-$  descarreguem separadamente (um por um) e que, num estágio intermediário, átomos de hidrogênio ( $\text{H}^0$ ) sejam adsorvidos (ĆWIEK, 2010):



com  $\Xi$  representando uma superfície disponível para a adsorção de hidrogênio.

Durante o carregamento ambiental o hidrogênio é adsorvido na forma molecular, devendo se dissociar para formar  $H^0$ , sendo a pressão e a velocidade de dissociação os passos determinantes na sua atividade. Já nos sistemas de proteção catódica, como o hidrogênio é diretamente adsorvido como  $H^0$ , sua atividade depende da velocidade da reação anódica, que pode chegar a ser muito grande. Por essa razão, a taxa de adsorção do  $H^0$  gerado nessas duas fontes é substancialmente diferente, sendo possível que a concentração na superfície do metal durante o carregamento eletroquímico seja de uma magnitude muito maior que a da concentração criada pela exposição ao hidrogênio ambiental (LOUTHAN, 2008).

Como a evolução do hidrogênio atômico faz parte de reações catódicas que ocorrem, tanto em células de corrosão quanto em sistemas de proteção catódica, que são mecanismos eletroquímicos muito semelhantes, reações de redução em meios ácidos e alcalinos podem ser consideradas idênticas no propósito da evolução de hidrogênio (CARTER e CORNISH, 2001). No entanto, uma vez que o hidrogênio é absorvido pelo material, seja a partir de uma reação de corrosão, de fonte catódica, ou ambiental, o seu efeito é o mesmo, o que tem sido demonstrado para vários materiais (LOUTHAN, 2008).

Foi estabelecido ainda, que a polarização catódica, dependendo da sua intensidade, da natureza do ambiente marinho e do tipo de aço, pode ou não agravar os processos de degradação. Coudreuse *et al.* (1997) reportaram que foi observada uma atividade de hidrogênio muito baixa durante a polarização de quatro aços de alta resistência em água do mar, com potenciais de até -1000 mV, e que os aços testados mostraram um bom desempenho nessas condições. Apesar das divergências entre pesquisadores e resultados das pesquisas, há coincidência na importância que representa realizar estudos destinados a estabelecer os efeitos da proteção catódica nesses materiais estruturais, principalmente porque ainda não estão bem definidos os potenciais de proteção para todos os aços (como o aço API 5CT P110, para o que não foi possível encontrar pesquisas relacionadas). É também de grande importância estabelecer o efeito dos depósitos de sais, formados na superfície de estruturas submersas em água do mar protegidas catodicamente (ELBEIK *et al.*, 1986), na taxa de propagação das trincas.

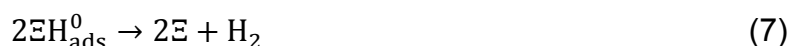
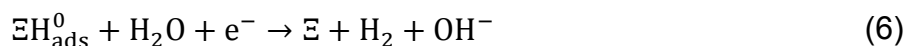
## 2.6 Cinética do Hidrogênio nos Aços

O processo de fragilização por hidrogênio nos metais inclui diversos subprocessos que estão intimamente associados com a difusão do hidrogênio atômico no reticulado, tais como a sua absorção, acumulação nos defeitos microestruturais e o seu transporte para os lugares onde ocorre a degradação. Adicionalmente, o efeito da temperatura, da taxa de deformação e do estado tensional na difusividade, o período de incubação e a formação de uma concentração crítica de hidrogênio antes da fratura, são eventos que descrevem o *transporte cinético* em lugar de mecanismos de falha. Portanto, a análise desses subprocessos constitui uma ferramenta importante para a compreensão dos efeitos de hidrogênio nos metais, e deveria preceder o estudo da fragilização por hidrogênio (TAHA e SOFRONIS, 2001).

### 2.6.1 Evolução e ingresso do hidrogênio no metal

Quando uma estrutura metálica é exposta a soluções neutras ou alcalinas, o hidrogênio atômico produzido por meios electroquímicos é diretamente depositado e adsorvido na superfície do metal, através de uma reação de interface representada pela Reação de Volmer (Eq. (5)). No caso dos eletrólitos aquosos, onde a reação de deposição pode ocorrer pela redução da água ou do íon hidrônio ( $H_3O^+$ ), a população de átomos de hidrogênio na interface metal-eletrólito é controlada pela concorrência da cinética da transição entre o estado de superfície e o estado adsorvido, com a cinética de recombinação de átomos de hidrogênio à forma molecular. Se o hidrogênio atômico é formado nestas condições, *não têm lugar as etapas de adsorção e dissociação da molécula de  $H_2$* , que acontecem quando os átomos de hidrogênio são produzidos a partir de uma fonte ambiental (ORIANI, 1993).

Os átomos de hidrogênio adsorvidos expostos a determinadas condições cinéticas e termodinâmicas na superfície, podem evoluir como hidrogênio molecular (que é liberado do eletrólito como bolhas de gás) através da reação de recombinação química de Tafel (6), ou da reação de recombinação eletroquímica de Heyrovsky (7):



Quando a reação de recombinação que está sendo processada é inibida, inicia-se a etapa de penetração dos átomos de hidrogênio através da superfície, definida por uma reação de absorção no reticulado metálico, representada por (BOKRIS *et al.*, 1965):



Esta reação envolve a superação de uma barreira de potencial que resulta na passagem de um átomo de hidrogênio em estado de adsorção química para o estado de solução em fase sólida, e na sua difusão através dos sítios intersticiais do reticulado.

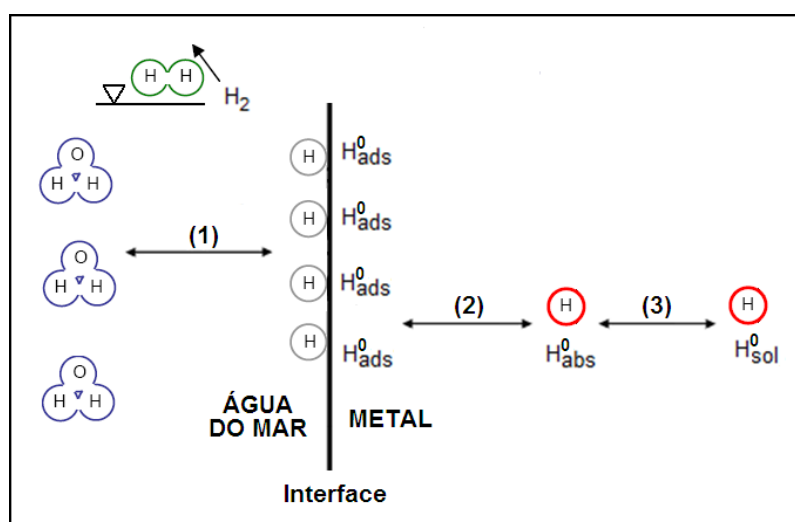
A existência do estado de adsorção, como etapa prévia à absorção, foi objeto de muito debate entre pesquisadores da época: Bagotskaya (1962 *apud* ZHENG *et al.*, 1995) e Frumkin (1963 *apud* ZHENG *et al.*, 1995) postularam que o hidrogênio entra diretamente no metal no mesmo ato elementar em que é descarregado sobre a sua superfície, e não através de um estado intermediário de adsorção. Eles sugeriram que o estado através do qual o hidrogênio entra na estrutura metálica, é diferente do estado intermediário de adsorção que leva à recombinação, e que as duas reações (absorção e recombinação de hidrogênio) ocorrem de forma independente e com energias de ativação muito diferentes. No entanto, Bokris *et al.* (1965) demonstraram experimentalmente que o hidrogênio passa por um estado adsorvido antes de entrar no metal, e que esse estado é o mesmo que leva à recombinação e à evolução como hidrogênio gasoso. Mostraram também, que a taxa de entrada desse elemento no metal é determinada pela sua cobertura, pela energia de transferência deste para o interior do metal e pela energia do processo de recombinação que leva a sua evolução.

Todas as etapas de evolução do hidrogênio no metal, descritas acima, estão esquematizadas na Figura 24.

## 2.6.2 Transporte de hidrogênio no metal

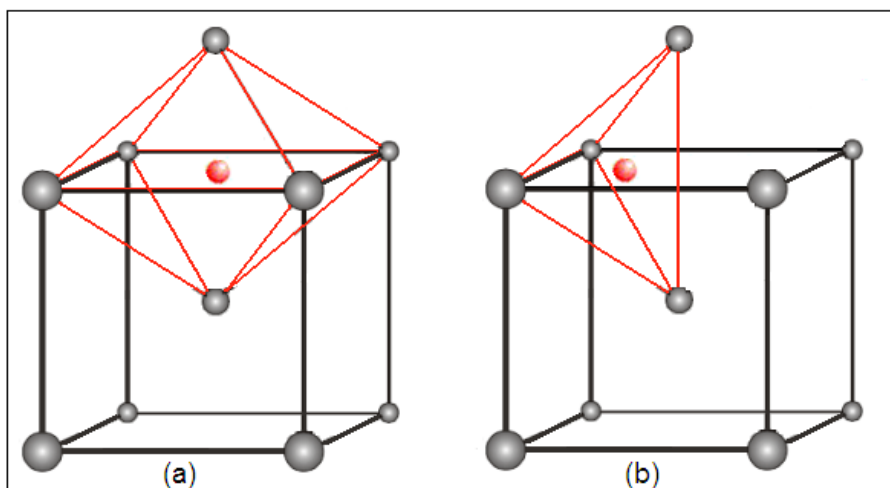
Por ser um átomo muito pequeno e leve, o hidrogênio pode difundir nos metais e ligas metálicas através dos sítios intersticiais do reticulado (*Normal Interstitial Lattice Sites* - NILS) com mais facilidade que outros elementos. Dependendo do poliedro que é possível formar pelos átomos que estão em torno do espaço vazio, podem ser identificados sítios tetraédricos e octaédricos, tanto nas estruturas CCC quanto nas estruturas CFC, como mostrado nas Figuras 25 e 26.

Figura 24. Etapas da dissolução, nos metais, do hidrogênio gerado nos sistemas de proteção catódica em meio neutro/alcalino.



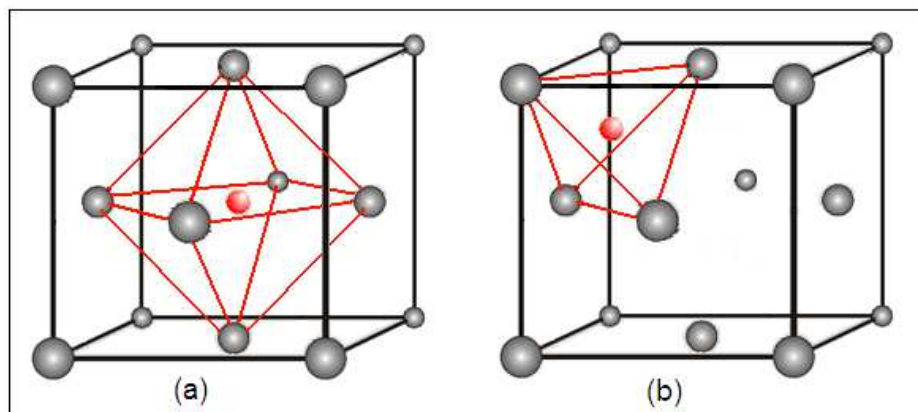
Fonte: autoria própria.

Figura 25. Sítios intersticiais em estruturas CCC: (a) octaédricos; (b) tetraédricos.



Fonte: adaptado de Stroe (2006).

Figura 26. Sítios intersticiais em estruturas CFC: (a) octaédricos; (b) tetraédricos.



Fonte: adaptado de Stroe (2006).

A quantidade de interstícios varia em função do número de átomos existentes na célula unitária, que varia com o tipo de estrutura cristalina. As estruturas CCC têm seis NILS octaédricos e doze tetraédricos, e as estruturas CFC têm dois NILS octaédricos e quatro tetraédricos. O volume destinado a eles está definido pelo fator do empacotamento da célula unitária, mas o tamanho do sítio depende do raio atômico e do tipo de estrutura cristalina, sendo caracterizado em função do parâmetro de rede (a). Os raios dos NILS octaédricos e tetraédricos nas estruturas CCC e CFC são  $0,07a$  e  $0,15a$ , e  $0,13a$  e  $0,08a$ , respectivamente.

Portanto, nas estruturas mais compactas como a CFC, que têm um menor número de NILS, a difusão intersticial é mais difícil. No entanto, essas estruturas são capazes de dissolver uma maior quantidade de átomos de hidrogênio, em razão a que os seus sítios intersticiais são maiores que os das estruturas CCC. A facilidade (ou dificuldade) que o hidrogênio encontra no processo de difusão, faz com que ele ocupe preferencialmente os maiores interstícios do reticulado, que são os tetraédricos nos sistemas CCC e os octaédricos nos sistemas CFC (ORIANI, 1993).

O hidrogênio atômico pode difundir através do material pela existência de um gradiente de concentração, cuja força motriz é o potencial químico do elemento difusível em relação ao solvente, que possibilita o surgimento de um fluxo de átomos do soluto da região de maior concentração para a de menor. Assumindo-se que não existem reações químicas entre os átomos do soluto e do solvente, e que o processo de difusão é desenvolvido idealmente (sem obstáculos que dificultem o movimento do soluto), pode ser utilizada a segunda lei de Fick para descrever o fluxo de átomos de hidrogênio no sólido. Na sua forma unidimensional, está dada por:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} \quad (9)$$

onde  $c_L$  é a concentração de átomos de hidrogênio nos NIS e  $D_L$  é a difusividade no reticulado de um metal puro, governada pela energia de migração entre sítios intersticiais.

No entanto, quando o estado tensional das diversas regiões da estrutura é modificado por forças aplicadas ou residuais (ou por campos de tensões causados por partículas de segunda fase ou discordâncias), o potencial químico do hidrogênio é alterado, passando a ser muito alto em regiões sob o efeito de tensões hidrostáticas de compressão e muito baixo nas regiões com tensão hidrostática de tração, provocando que um fluxo de átomos seja gerado para tentar eliminar os gradientes de potencial criados (TAHA e SOFRONIS, 2000). Portanto, quando uma tensão é aplicada, e regiões comprimidas são esvaziadas enquanto regiões tracionadas são preenchidas, a difusão do hidrogênio ocorre mesmo quando a sua distribuição dentro do material é uniforme, ou seja, quando não existe um gradiente de concentrações (ORIANI, 1993). Fisicamente, pode-se prever que a solubilidade do hidrogênio aumente com o aumento das tensões de tração, e que o hidrogênio se acumule em determinadas regiões do reticulado onde o material é distendido, isto é, onde as distâncias interatômicas são maiores.

A difusão do hidrogênio induzida pela tensão hidrostática pode ser descrita fenomenologicamente através de uma modificação da segunda lei de Fick, que inclui o termo correspondente ao efeito da tensão sobre o potencial químico do hidrogênio intersticial (SOFRONIS, 1995; SOFRONIS e BIRNBAUM, 1995):

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - B_s \frac{\partial c_L}{\partial x} \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial x^2} \quad (10)$$

onde  $D_s$  é o coeficiente de difusão do hidrogênio no sólido,  $\sigma_h$  a tensão hidrostática e  $B_s$  um coeficiente de difusão, dado por:

$$B_s = \frac{D_s \bar{V}_H}{RT} \quad (11)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta e  $\bar{V}_H$  o volume parcial molar do hidrogênio no aço. Este parâmetro descreve a interação elástica

entre os átomos de hidrogênio e o campo elástico hidrostático de sítios intersticiais, inclusões, discordâncias e outros defeitos. O seu valor está associado com a variação de volume interno que resulta da interação de um único átomo de hidrogênio com o campo de deformação local (HIRTH, 1980). O volume parcial molar do hidrogênio nos NISL está associado com o aumento do volume desses sítios quando um átomo de hidrogênio é introduzido neles. Os átomos de hidrogênio nos NISL experimentam apenas a reação mecânica do reticulado, associada com a sua expansão, que é aproximadamente 1/5 do incremento no volume que causaria a adição de um átomo metálico. Já em alguns sítios aprisionadores o valor do volume parcial molar do hidrogênio local pode ser negativo, dependendo das suas características e dimensões; no entanto, a expansão dos NISL e de outros aprisionadores supera esse efeito, condicionando o valor global deste parâmetro, que para a maioria dos metais é positivo (ORIANI, 1993).

Claramente, soluções e interpretações matemáticas para os processos de difusão descritos pelas equações (9) e (10) dependerão de condições de contorno definidas para cada situação física particular.

Diversos estudos argumentaram que o transporte de hidrogênio nos metais pode ocorrer pelo movimento de discordâncias durante a deformação plástica contínua, além do mecanismo de difusão assistida pela tensão (TIEN *et al.*, 1976). Este é um aspecto muito importante no entendimento dos efeitos do hidrogênio nas propriedades do material, e muita controvérsia foi levantada com respeito ao exato papel que o transporte pelas discordâncias desempenha no processo de fragilização. Os modelos de plasticidade propostos para explicá-lo, postulam que o hidrogênio aumenta a velocidade de deslocamento das discordâncias e sugerem que, simultaneamente, elas poderiam transportar hidrogênio durante o seu movimento (STROE, 2006). O primeiro ponto foi experimentalmente verificado por Robertson (2001), mas o transporte de hidrogênio pelas discordâncias é um assunto não definido totalmente: sugere-se com muita ênfase que o movimento líquido delas (e, portanto, também do transporte de hidrogênio) não é importante, já que discordâncias que se movimentam longe da ponta podem cancelar o efeito das que se movimentam para ela. Isto leva a afirmar que as quantidades transportadas são de pouca relevância no processo de fragilização por hidrogênio (TAHA e SOFRONIS, 2001; TORIBIO e KHARIN, 1998a).



Em geral, observações experimentais recentes não puderam sustentar o modelo de transporte por discordâncias (NAGAO *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2007), o que sugere que a difusão de hidrogênio assistida pela tensão é o modo predominante de transporte do hidrogênio até potenciais locais de iniciação de fratura na microestrutura (TORIBIO e KHARIN, 1998a; TORIBIO *et al.*, 2010).

A importância de se analisar os processos de difusão do hidrogênio nos metais está em que, a partir dos conhecimentos adquiridos, é possível compreender melhor o fenômeno da fragilização por hidrogênio e ainda utilizá-los para construir ferramentas de análise que permitam prever a susceptibilidade de peças estruturais, sob diversas condições ambientais de carregamento em serviço.

### 2.6.3 Aprisionamento de hidrogênio no metal

Atualmente é bem conhecido que a suscetibilidade dos aços à fragilização por hidrogênio depende da solubilidade, permeabilidade, difusividade e da existência de certas heterogeneidades microestruturais denominadas *aprisionadores (traps)*, que pela sua capacidade de reter os átomos de hidrogênio, ocasionam o fenômeno conhecido como *aprisionamento de hidrogênio (hydrogen trapping)*, que tem como principal efeito a redução da taxa de transporte desse elemento através do material. Em função disso, foi estabelecido que o aprisionamento é uma parte muito importante do processo de fragilização por hidrogênio (BEGIĆ HADŽPAŠIĆ *et al.*, 2011; TAHA e SOFRONIS, 2001; TSAY *et al.*, 2006), dado que o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços está definido pela sua concentração nos aprisionadores e pela natureza do aprisionador (e intimamente correlacionado com o processo de interação com eles), e não pela sua concentração total no metal (TKACHOV, 2005). Os aprisionadores podem reter até 97% da concentração total de hidrogênio no reticulado (FRAPPART, *et al.*, 2010; ZAKROCZYMSKI, 2006), o que os torna controladores da solubilidade do hidrogênio no material e das quantidades de hidrogênio que podem ser disponibilizadas para difundir até os locais onde ocorre a degradação.

Os aprisionadores são classificados em *reversíveis* e *irreversíveis*, dependendo de sua energia de interação ou de aprisionamento. São reversíveis os que têm energia de interação baixa, comparável à energia dos NILS e o hidrogênio pode

abandoná-los facilmente. São irreversíveis quando uma quantidade muito maior de energia deve ser aplicada para que o hidrogênio seja liberado. A magnitude limite da energia de aprisionamento que define a diferença entre os dois tipos de aprisionadores é 60 kJ/mol (ORIANI, 1993). Outra diferença muito clara é que os aprisionadores reversíveis estão associados com um tempo limitado de residência do hidrogênio no material, enquanto nos irreversíveis o hidrogênio tem um tempo de residência permanente para uma dada temperatura. Aprisionadores de hidrogênio típicos incluem vacâncias, espaços vazios, interfaces, contornos de grãos, discordâncias e átomos de impurezas. Átomos de elementos posicionados à esquerda do ferro na tabela periódica formam aprisionadores (quanto mais à esquerda, mais fortes), enquanto os átomos a sua direita, que mostram interações eletrônicas repulsivas com átomos de hidrogênio, não os formam (MAROEF *et al.*, 2002). A magnitude do aprisionamento depende, por sua vez, do tipo e quantidade de aprisionadores presentes no material (CHAN, 1999; KIM *et al.*, 2009; YAMASAKI e BHADESHIA, 2006).

Estudos realizados em diferentes aços coincidem em qualificar o hidrogênio móbil (átomos nos NISL e nos aprisionadores reversíveis) como o mais prejudicial, em relação à sua contribuição no processo de fragilização, porque é capaz de migrar com mais facilidade para os locais de iniciação de trincas (CHUN *et al.*, 2012; GRABKE e RIECKE, 2000; LUPPO e OVEJERO-GARCIA, 1991; SCULLY *et al.*, 2004). Porém, não há consenso quando se trata de avaliar o efeito do aprisionamento irreversível: apesar de que algumas pesquisas indicam que o hidrogênio retido com alta energia de aprisionamento não participa do processo de fragilização, o que torna o aprisionamento irreversível “benéfico” (CHUN *et al.*, 2012; PRESSOUYRE e BERNSTEIN, 1981; TSAY *et al.*, 2005; TSAY *et al.*, 2006), outras, entretanto, mostram o potencial que os aprisionadores irreversíveis têm para transformar-se em sítios de iniciação do microtrincamento quando saturados com hidrogênio, e participar ativamente no processo de degradação (BEGIĆ HADŽPAŠIĆ *et al.*, 2011; ĆWIEK, 2005a).

No entanto, apenas os aprisionadores irreversíveis com elevada solubilidade específica (número máximo de átomos de hidrogênio que pode ser preso pelo aprisionador) contribuem à fragilização por hidrogênio (PRESSOUYRE, 1979; WERT e FRANK, 1983). Esse é o caso das partículas de segunda fase e precipitados, onde

a acumulação de hidrogênio promove a iniciação de microvazios por um mecanismo de fratura ou pelo enfraquecimento das interfaces partícula-matriz, tendo-se verificado que a suscetibilidade à fragilização está diretamente correlacionada com a densidade deste tipo de aprisionadores irreversíveis. Já os aprisionadores irreversíveis com baixa solubilidade específica são benéficos, pois têm a capacidade de dispersar o hidrogênio de modo que a concentração crítica neles não pode ser atingida e não chegam a se transformar em locais de início de microtrincamento (MICHLER e BALOGH, 2010; POUND, 1990). Átomos de impurezas como Si, Al, Co, Cu e Ag são aprisionadores irreversíveis que podem reduzir a solubilidade do hidrogênio, tendo-se observado que aços com boa distribuição desse tipo de aprisionadores exibem baixa suscetibilidade à fragilização (MAROEF *et al.*, 2002).

Portanto, identificar os tipos de aprisionadores dominantes é crucial para a determinação da suscetibilidade de uma liga à fragilização por hidrogênio.

Diversos modelos matemáticos foram propostos para estudar o comportamento dos aprisionadores de hidrogênio e avaliar os parâmetros cinéticos das reações de aprisionamento. McNabb e Foster (1963) foram os precursores em propor um modelo, baseado em considerações probabilísticas da entrada e fuga do hidrogênio de um aprisionador durante a difusão, que considera o efeito do aprisionamento no transporte de hidrogênio. Apesar de que originalmente foi desenvolvido para o estudo do aprisionamento reversível, a sua aplicabilidade é geral, pois não coloca nenhuma restrição sobre o mecanismo do aprisionamento. Este modelo também pode ser representado através de uma modificação da segunda lei de Fick, onde é incluído o termo do aprisionamento:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - N_T \frac{\partial \theta_T}{\partial t} \quad (12)$$

onde  $D_L$  é a difusividade no material livre de aprisionamento (já definida na seção 2.6.2),  $N_T$  é a densidade de aprisionadores no reticulado (quantidade por unidade de volume) e  $\theta_T$  é a sua cobertura (fração de sítios aprisionadores ocupados), dada por:

$$\theta_T = \frac{c_T}{N_T} \quad (13)$$

onde  $c_T$  é a concentração de hidrogênio nos aprisionadores.

A taxa de variação da cobertura dos aprisionadores é dada por:

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = k c_L (1 - \theta_T) - p \theta_T \quad (14)$$

onde  $k$  e  $p$  são as constantes cinéticas de captura e liberação de hidrogênio (que dependem da natureza do aprisionador), respectivamente.  $k$  representa a probabilidade de que um aprisionador capture átomos de hidrogênio;  $p$  representa a probabilidade de que um átomo de hidrogênio seja liberado por um aprisionador antes que transcorra um segundo. Estas equações são semelhantes às utilizadas em outras aplicações, mas como McNabb e Foster, aparentemente, foram os primeiros em aplicá-las ao aprisionamento, agora são referidas como as equações de McNabb e Foster (WERT e FRANK, 1983).

McNabb e Foster (1963) postularam também, que o equilíbrio local entre o hidrogênio móbil e o aprisionado poderia ocorrer se a espessura de uma membrana,  $a$ , for grande o suficiente de modo que  $\frac{D}{a^2} \ll p$  e  $\frac{D}{a^2} \ll k c_L$ . Sob estas condições, as duas equações do modelo adquirem a forma reduzida (que essencialmente é a forma clássica da Lei de Fick) onde o coeficiente de difusão utilizado corresponde a uma difusividade efetiva, porém, que está relacionada com a difusividade do hidrogênio no material livre de aprisionamento.

Oriani (1970) reconheceu a importância dessa possibilidade e aprofundou o conceito, introduzindo uma solução limitada do modelo de McNabb e Foster (1963), assumindo que o hidrogênio pode residir nos NILS ou nos aprisionadores e que as populações de hidrogênio nesses sítios estão em equilíbrio local para qualquer estágio do processo de difusão. Esse estado de equilíbrio é válido quando o tempo de difusão na estrutura é relativamente longo, comparado ao tempo requerido para recarregar ou esvaziar os aprisionadores. Ele propôs pela primeira vez que a concentração nos aprisionadores é função da concentração nos NILS e que o equilíbrio do hidrogênio entre os dois tipos de sítios poderia ser definido por:

$$\frac{\theta_T}{1 - \theta_T} = \frac{\theta_L}{1 - \theta_L} K_T \quad (15)$$

onde  $\theta_L$  é a cobertura dos NILS, dada por:

$$\theta_L = \frac{c_L}{N_L} \quad (16)$$

onde  $c_L$  é a concentração de hidrogênio nos NILS e  $N_L$  a sua densidade.

Na Eq. (15)  $K_T$  é uma constante de equilíbrio, dada por:

$$K_T = \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) \quad (17)$$

onde  $E_b$  é a energia de interação do aprisionador. Assumindo-se o estado de equilíbrio e com base da teoria de Oriani (1970), a partir das equações (14), (15) e (17) pode ser deduzida a seguinte equação que relaciona as constantes cinéticas  $k$  e  $p$  do modelo de McNabb e Foster (1963):

$$\frac{k}{p} = \frac{K_T}{N_L} \quad (18)$$

Ao contrário da teoria de Oriani (1970), a formulação de McNabb e Foster (1963) não está limitada ao estudo do aprisionamento quando o hidrogênio dos NILS e aprisionadores se encontra em estado de equilíbrio. Embora essa formulação tenha sido originalmente desenvolvida para estudar o aprisionamento reversível, foi utilizada como referência para o desenvolvimento de novos modelos destinados ao estudo do aprisionamento irreversível (CASTAÑO-RIVERA *et al.*, 2012a; GRABKE e RIECKE, 2000; PÉTER *et al.*, 2003; TURNBULL *et al.*, 1989).

O modelo de transporte de hidrogênio de Turnbull *et al.* (1989), desenvolvido com forte base na formulação de McNab e Foster (1963), incorpora o efeito combinado do aprisionamento reversível e irreversível com diferentes graus de cobertura. Este é dado por:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - N_r \frac{\partial \theta_r}{\partial t} - N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} \quad (19)$$

onde  $N_r$  e  $N_i$  são as densidades e  $\theta_r$  e  $\theta_i$  as coberturas dos aprisionadores reversíveis e irreversíveis, respectivamente.

A taxa de variação da cobertura nos dois tipos de aprisionadores está dada por:

$$\frac{\partial \theta_r}{\partial t} = k_r c_L (1 - \theta_r) - p_r \theta_r \quad (20)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = k_i c_L (1 - \theta_i) \quad (21)$$

Nas equações (20) e (21)  $k_r$  e  $k_i$  são as taxas de captura do hidrogênio nos aprisionadores reversíveis e irreversíveis, respectivamente.  $p_r$  é a taxa de liberação, somente considerada para os aprisionadores reversíveis.

A equação (19) indica que a taxa de variação da concentração de átomos de hidrogênio depende da difusão e das taxas líquidas de perda de átomos de hidrogênio nos aprisionadores reversíveis e irreversíveis. As equações (20) e (21) estão relacionadas com a cobertura dos sítios reversíveis e irreversíveis e não contêm termos de difusão, porque é assumido que os sítios são isolados e que não há nenhum caminho direto entre eles.

## 2.7 Fragilização por Hidrogênio em Aços Martensíticos

O aço API 5CT P110 é um aço de Alta Resistência e Baixa Liga - ARBL comumente destinado à fabricação de tubos, com e sem costura, para aplicação em revestimentos de poços de produção de petróleo e gás, que atualmente vem sendo empregado na fabricação de conectores e tubos para *risers* (VALLOUREC & MANESSMANN TUBES, 2008), com boas perspectivas de ser utilizado em longa escala, tendo em vista os resultados de estudos que mostram a viabilidade de seu uso em *risers* rígidos para operações em grandes profundidades (MINERALS MANAGEMENT SERVICE, 2009).

Este aço segue a classificação da norma API 5CT (2006), que não especifica a composição do carbono e dos elementos de liga para o grau P110, sendo especificados unicamente os teores do S e P, que dependem do processo empregado na fabricação do tubo: para tubos sem costura, os teores máximos de S e P são 0,03%, e, para tubos soldados, 0,02% e 0,01%, respectivamente. Dentro das propriedades mecânicas requeridas do aço, não está especificada a dureza máxima permitida.

Essa flexibilidade da norma faz com que os fabricantes do aço não tenham entre suas principais preocupações o controle da composição, desde que se respeitem os teores máximos de P e S e se atinjam as propriedades mecânicas requeridas, como o limite de escoamento, que deve ser no mínimo 758 MPa (110 ksi). Por este motivo, aços API 5CT P110 de diferentes fabricantes têm diferentes composições químicas. A principal exigência da norma, em relação ao processo de fabricação, é que os tubos fabricados com este aço sejam tratados termicamente por um processo de têmpera e revenimento. Um resumo das especificações para este aço está mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Processos de fabricação, composição química e propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 conforme a norma API 5CT.

Processo de fabricação	Sem costura (S) Soldagem por resistência elétrica (EW) Tratamento térmico: têmpera e revenimento								
Composição química (% peso)	C	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	P <sup>(Max)</sup>	S <sup>(Max)</sup>	Si
	--	--	--	--	--	--	0,03*	0,03*	--
	* Para processo EW: P=0,020% Max. e S=0,010% Max.								
Propriedades mecânicas	Alongamento (%)			Limite de escoamento (MPa)			Limite de Resistência (MPa)		
	0,60			758 Min. ; 965 Max.			862 Min.		

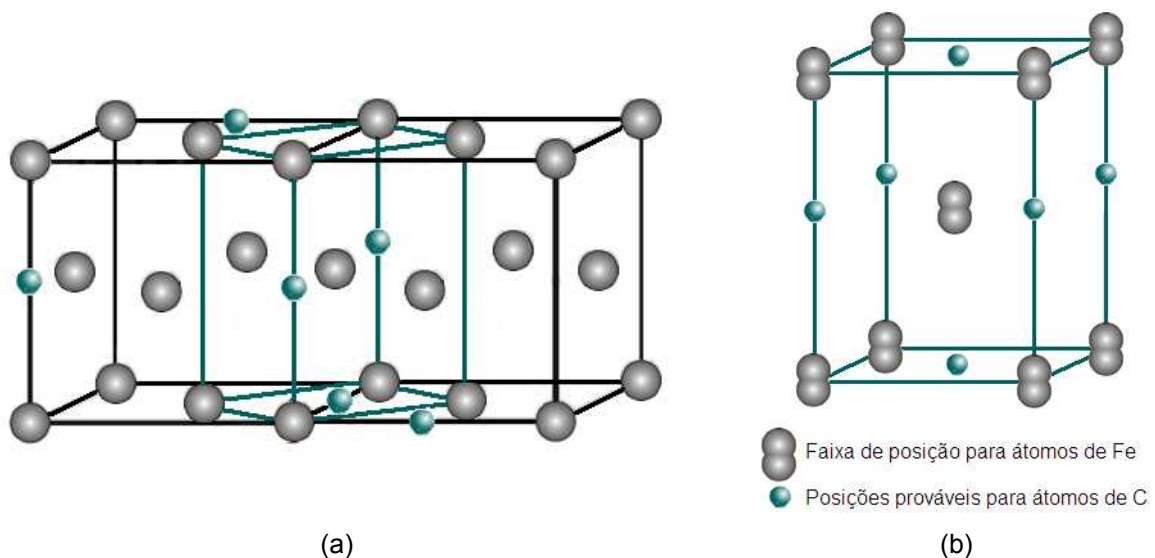
Fonte: adaptado de API 5CT (2006).

Esse tratamento térmico, que resulta na obtenção de uma microestrutura martensítica com baixos níveis de tensão residual e boa tenacidade, está definido pelos seguintes processos (CHIAVERINI, 2002):

- Têmpera: aquecimento e permanência à temperatura para austenitização, seguido de um esfriamento brusco para possibilitar a transformação martensítica cujo objetivo é aumentar a dureza do aço, que é função do teor de carbono e da quantidade de martensita formada.
- Revenimento: reaquecimento para alívio das tensões desenvolvidas nos processos anteriores e aumento da tenacidade do material tratado que pode ser executado numa ampla faixa de temperaturas, desde 120°C até 705°C, dependendo das características principais objetivadas pelo tratamento, seguido de um resfriamento muito lento. Se a tenacidade do material tratado tiver a maior importância, mesmo com algum sacrifício da resistência, deverão ser utilizadas temperaturas entre 400 e 705°C. Temperaturas mais baixas são utilizadas para conferir maior resistência.

A martensita é uma solução sólida supersaturada de C na ferrita, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), formada durante a têmpera pela simples mudança da forma alotrópica do ferro (de Fe- $\gamma$  para Fe- $\alpha$ ) sem ocorrer expulsão do C devido à alta taxa de resfriamento. Apresenta uma extrema dureza, atribuída à distorção do reticulado, causada pela supersaturação de átomos de carbono intersticiais que não têm tempo para se difundir durante a transformação, o que promove o afastamento dos átomos de Fe na direção vertical, como representado na Figura 27. Além do efeito da supersaturação, a dureza da martensita também se deve a uma alta densidade de defeitos cristalinos, especialmente discordâncias e contornos de ângulos altos e baixos. A sua tenacidade é muito baixa, e a não ser em aços de baixo carbono, não é apropriada para o seu uso em determinadas aplicações. Por tal motivo, a maioria dos aços é temperada para produzir quantidades controladas de martensita na sua microestrutura. Um endurecimento satisfatório geralmente significa obter microestrutura, dureza, resistência ou tenacidade apropriadas, e ao mesmo tempo, reduzir ao mínimo as tensões residuais, distorções e risco de trincamento (CHIAVERINI, 2002).

Figura 27. (a) Modelo simples para transformação da austenita em martensita; (b) estrutura da martensita distorcida pelo afastamento dos átomos de C na vertical.



Fonte: adaptado de Chiaverini (2002).

Durante o revenimento ocorrem diversas modificações estruturais decorrentes da temperatura empregada e, através de um processo difusivo de liberação de carbono,



a martensita transforma-se em *martensita revenida*. Quando é utilizada a temperatura máxima de revenimento (705°C), sua estrutura é composta por grande quantidade de partículas de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), muito pequenas e uniformemente dispersas, dentro de uma matriz contínua de ferrita (no caso de aços-liga pode ocorrer a precipitação de outros carbonetos). A cementita reforça a matriz de ferrita ao longo da extensa área de contato formada entre as duas fases; como estes contornos atuam como barreiras ao movimento de discordâncias durante a deformação plástica, conferem à estrutura dureza e boa resistência mecânica. Esse efeito e a ductilidade da ferrita fazem com que a martensita revenida seja quase tão dura e resistente como a martensita, mas com muito maior ductilidade e tenacidade (CALLISTER JR, 2001).

No contexto dos processos de degradação pelo hidrogênio, a martensita é considerada como a microestrutura mais susceptível à fragilização (BILLINGHAM *et al.*, 2003; HIRTH, 1980; NANNINGA, *et al.*, 2010; PRESSOUYRE, 1982; WOODLI e KIESELBACH, 2000), suscetibilidade que está diretamente relacionada com a sua estrutura metalúrgica, altamente tensionada por causa do excesso de carbono aprisionado intersticialmente, e pelas alterações na difusividade e solubilidade do hidrogênio produzidas pelo elevado grau de deformação da rede introduzido durante a têmpera. A estrutura martensítica tem baixa difusividade devido à alta densidade de discordâncias e à grande área de contato no contorno nas ripas, que apresentam resistência à permeação de hidrogênio e funcionam como aprisionadores reversíveis, conferindo uma elevada solubilidade à microestrutura (PARVATHAVARTHINI *et al.*, 2001; SAKAMOTO e HANADA, 1977).

A martensita revenida apresenta uma melhor resistência à fragilização por hidrogênio do que a martensita, o que pode ser atribuído às variações na difusividade, solubilidade e aprisionamento de hidrogênio causadas pelo revenimento, onde a quantidade de defeitos do reticulado e a área de contato nos contornos de grão são reduzidas e induzida a precipitação de carbetos (NANNINGA *et al.*, 2010; PARVATHAVARTHINI *et al.*, 2001). A eficácia dos carbetos no controle da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio foi reportada em distintos trabalhos de pesquisa (RYDER *et al.*, 1982; WEI e TSUZAKI, 2009), onde se demonstrou que desempenham um rol fundamental no aumento da resistência a esse processo de degradação ao agir como aprisionadores irreversíveis, permitindo que o hidrogênio

possa se acumular neles sem causar danos. Foi sugerido ainda, que uma resistência ótima pode ser conseguida com uma estrutura que contém partículas finas de carbeto uniformemente distribuídas ao longo do material, que aprisionam grandes quantidades de hidrogênio e evitam que concentrações locais atinjam o nível necessário para causar a propagação de trincas (OFFSHORE TECHNOLOGY REPORT, 1999).

## 3 MECÂNICA DA FRATURA E MECÂNICA DO DANO CONTÍNUO

### 3.1 Mecânica da Fratura

Ocorrências de fissuração ou trincamento têm sido causa frequente de problemas em estruturas de engenharia, que podem entrar em colapso mesmo submetidas a esforços inferiores aos previstos durante a fase de projeto. Como as trincas sempre estão presentes nos materiais estruturais, seja como defeitos pré-existentes, ou surgidos durante a construção ou operação, é de grande importância determinar se uma estrutura com esse tipo de defeitos está apta a suportar os carregamentos impostos sem que ocorram falhas. A mecânica da fratura surgiu para estudar e prever o comportamento dos materiais, quanto à presença de descontinuidades internas e superficiais, precisamente como resposta às limitações da aplicação dos conceitos tradicionais, tendo sido dividida em duas grandes áreas: a mecânica da fratura linear elástica e a mecânica da fratura elasto-plástica.

#### 3.1.1 Mecânica da fratura linear elástica

A Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE) é empregada para o estudo do comportamento de trincas em materiais frágeis, como os aços de resistência mecânica elevada, onde a fratura ocorre precedida de uma deformação plástica mínima na ponta da trinca. Ela também é aplicável no estudo de trincas em aços com resistência mecânica moderada, desde que seja satisfeita a condição da existência de restrições à deformação plástica extensa, que podem dar-se pelo efeito da temperatura (se ela for suficientemente baixa), pela degradação das propriedades mecânicas (quando há perda de ductilidade em processos de fragilização) ou por fatores geométricos, como as dimensões da estrutura.

Esta metodologia tem como um dos seus principais avanços a definição do *fator de intensidade de tensões*,  $K$ , como um parâmetro que permite definir o campo de tensões nas proximidades da trinca e avaliar quando esta irá iniciar a sua propagação ou, no limite, propagar de forma instável até a fratura do material. Os fatores de intensidade de tensões, em cada um dos três modos básicos de carregamento de um corpo trincado, são denominados  $K_I$ ,  $K_{II}$  e  $K_{III}$ , respectivamente,

e têm como valor limite o *Fator de Intensidade de Tensões Crítico*, que é uma medida do fator de intensidade de tensões necessário para superar a resistência do material à propagação instável de uma trinca presente nele. Essa resistência, mais conhecida como tenacidade à fratura, é uma propriedade intrínseca do material da peça trincada para uma dada situação de temperatura, taxa de carregamento e condição microestrutural. No modo I, considerado o mais comum e por isso o mais estudado, os fatores de intensidade de tensão críticos para corpos em estado plano de deformação e em estado plano de tensão são representados por  $K_{IC}$  e  $K_C$ , respectivamente.

A distribuição de tensões em torno de qualquer trinca numa estrutura com comportamento no regime linear-elástico, carregada num dos três modos, é semelhante e completamente descrita por  $K$ . Isto é, a diferença na magnitude das tensões alcançadas entre componentes trincados depende apenas desse parâmetro, que é governado pela configuração geométrica do componente e pelo nível e modo do carregamento imposto. Portanto, o campo de tensões na vizinhança da ponta de uma trinca no modo I (Figura 28) pode ser caracterizado em termos do fator intensidade de tensões,  $K_I$ , através da seguinte equação:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (22)$$

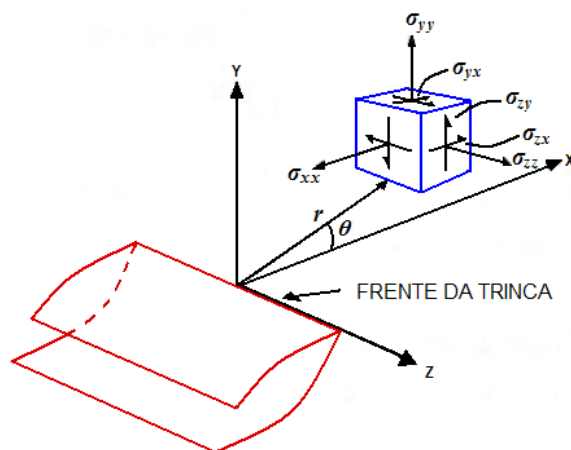
onde  $\sigma_{ij}$  é o tensor de tensões (o índice  $i$  indica a direção normal à face de aplicação do carregamento e o índice  $j$  indica a sua direção),  $r$  e  $\theta$  as coordenadas polares de um ponto próximo à frente da trinca para o caso tridimensional (ou próximo à ponta da trinca para o caso bidimensional), em relação a um sistema com origem na sua frente, e  $f_{ij}(\theta)$  é uma função adimensional de  $\theta$ . Expressões similares são encontradas para trincas nos modos de carregamento II e III.

Os fatores de intensidade de tensões independem de  $r$  e  $\theta$ , portanto controlam a intensidade do campo de tensões, sendo interpretados fisicamente como parâmetros de redistribuição de tensões num corpo pela introdução de uma trinca. A intensidade de tensões na vizinhança da trinca cresce proporcionalmente a esse fator, que é definido por:

$$K_I = Y\sigma_{ap}\sqrt{\pi a} \quad (23)$$

onde  $Y$  é uma função adimensional, denominada *fator geométrico*, que depende da geometria e do carregamento,  $\sigma_{ap}$  é a tensão nominal aplicada e  $a$  o comprimento característico da trinca. Para o caso de trincas internas o comprimento é  $2a$  e para trincas passantes é  $a$ .

Figura 28. Distribuição de tensões na vizinhança da ponta de uma trinca.



Fonte: adaptado de Fortes (2003).

Irwin, no propósito de encontrar uma aplicabilidade à teoria de Griffith para o caso de materiais com alguma deformação plástica na ponta da trinca, utilizando o princípio da taxa de liberação de energia elástica, que representa a energia elástica liberada por unidade de aumento do comprimento da trinca e por unidade de espessura ( $\partial U/\partial a$ ), mostrou que para o modo I de carregamento, a energia elástica total liberada no processo de propagação de uma trinca é dada por:

$$G_I = \frac{\sigma_{ap}^2 \pi a}{E} \quad (24)$$

onde  $E$  é o módulo de Young.

O parâmetro  $G$  está relacionado com o fator de intensidade de tensões, no estado plano de deformações e no estado plano de tensões, através de:

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (25)$$

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad (26)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson.

Quando é alcançado o valor crítico do fator de intensidade de tensões, a situação equivale ao método do balanço de Griffith-Irwin, onde o valor crítico da taxa de liberação de energia de deformação elástica é atingido,  $G_{IC}$ . Nessa situação, substitui-se  $G_I$  por  $G_{IC}$  e  $K_I$  por  $K_{IC}$  ou  $K_C$  nas equações (25) e (26).

Dessa maneira, a formulação de Irwin deu uma grande contribuição ao estudo da fratura, permitindo a extensão da teoria de Griffith à fratura de materiais que apresentam pequena deformação plástica associada ao processo de propagação da trinca. Entretanto, a validade do fator de intensidade de tensões como determinante da amplitude do campo de tensões em torno da ponta da trinca, depende da extensão da zona plástica, que deve ser pequena e estar confinada a uma região em torno da ponta da trinca, dominada pela singularidade da Eq. (22). Dessa forma, fica caracterizada a condição de escoamento em pequena escala (*small scale yielding*), que é a condição básica para a aplicação da MFLE.

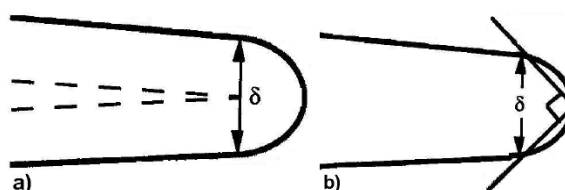
### 3.1.2 Mecânica da fratura elasto-plástica

Nos materiais em que, pela sua tenacidade e ductilidade, a zona plástica se estende de forma importante na frente da trinca, não é possível aplicar os princípios da MFLE nem utilizar os parâmetros nela desenvolvidos. No seu estudo devem ser empregados parâmetros que possam ser relacionados com os campos de tensões e deformações num regime que não é mais o do escoamento em pequena escala, de tal forma que as situações críticas destes campos, definidas pelos micromecanismos da fratura, possam ser caracterizados pelos valores críticos desses parâmetros. A Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP), é a alternativa desenvolvida para o estudo da fratura em materiais com resposta não linear e independente do tempo, que exibem considerável plasticidade na ponta da trinca.

Os dois parâmetros mais utilizados para a representação da elasto-plasticidade no fraturamento são a medida da abertura da ponta da trinca  $\delta$  (*Crack Tip Opening Displacement* - CTOD) e a Integral  $J$ .

À diferença do que ocorre com materiais frágeis, a presença de uma zona plástica de tamanho significativo na ponta da trinca dos materiais dúcteis permite que as duas faces da trinca se separem sem haver crescimento desta; a distância entre elas, medida na ponta da trinca, é o parâmetro  $\delta$ . Os critérios para a sua obtenção estão baseados na relação de proporcionalidade existente entre o grau de arredondamento da ponta da trinca e a tenacidade à fratura do material, pois se espera que  $\delta$  atinja um valor crítico de iniciação para que ocorra o início do crescimento da trinca, portanto,  $\delta_{\text{crítico}}$  é igual à tenacidade à fratura (ASTM E1820-08a, 2008). Das definições alternativas que existem para este parâmetro, as mais comuns são (i) o deslocamento da ponta original da trinca e (ii) o deslocamento da interseção do vértice a  $90^\circ$  com o flanco da trinca, mostradas na Figura 29.

Figura 29. Definições alternativas de CTOD: a) deslocamento da ponta original da trinca, b) deslocamento da interseção do vértice a  $90^\circ$  com o flanco da trinca.



Fonte: adaptado de Anderson (1995).

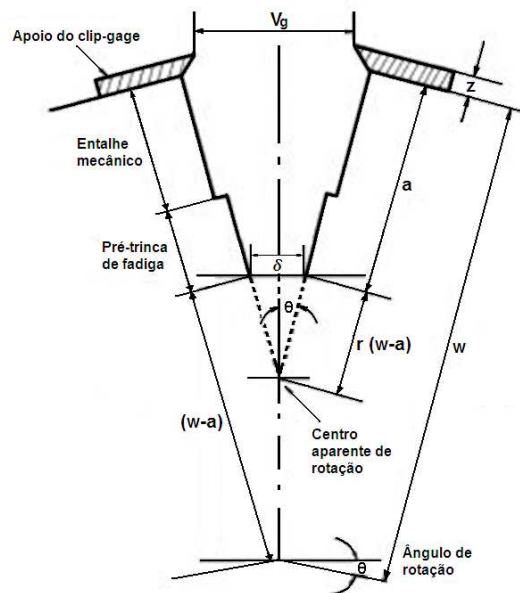
Wells (1961) e Burdekin e Stone (1966) desenvolveram diferentes modelos para estabelecer uma relação entre o valor de  $\delta$  e as tensões e deformações atuantes ao redor da ponta da trinca e o tamanho do defeito, como medida da tenacidade à fratura. A partir do modelo de Burdekin e Stone (1966) e baseado em dados experimentais, Dawes (1974) propôs uma nova expressão para o cálculo de  $\delta$ . Ele utilizou um *clip-gage* para monitorar o afastamento das faces da trinca durante o ensaio, obter o deslocamento da abertura da boca da trinca (*Crack Mouth Opening Displacement* – CMOD) e relacioná-lo com  $\delta$  através de uma formulação adequada. Apesar de essa relação não ser linear, é possível defini-la pelos parâmetros geométricos do corpo de prova, assumindo a deformação como uma rotação em torno de um ponto localizado a uma distância  $r \cdot (w-a)$  abaixo da extremidade da trinca de fadiga, denominado Centro de Rotação Aparente, que funciona como um ponto em torno do qual giram o entalhe usinado e a trinca de fadiga (Figura 30). Esta

expressão é apenas uma aproximação, visto que durante o carregamento do espécime o ponto de rotação desloca-se de uma posição inicial, próxima à ponta da trinca, até aproximadamente a metade do ligamento remanescente. Está dada por:

$$\delta = \frac{rV_g(w-a)}{r(w-a) + (a+z)} \quad (27)$$

onde  $r$  é o fator rotacional,  $V_g$  o CMOD,  $w$  a altura do corpo de prova,  $a$  o comprimento inicial da trinca e  $z$  a altura do suporte do extensômetro.

Figura 30. Representação esquemática do comportamento da trinca durante o ensaio CTOD.



Fonte: adaptado de Dawes (1974).

Para o cálculo dos valores quantitativos de tenacidade à fratura por esta técnica é necessário somar as parcelas elástica e plástica de  $\delta$ . Por esse motivo, Dawes (1974) incorporou ao modelo uma componente elástica, formulada com base na ligação entre  $\delta$  e a força para a extensão da trinca dada pela Eq. (25), modificando a Eq. (27) da seguinte forma:

$$\delta = \frac{K^2(1-\nu^2)}{2\sigma_e E} + \frac{rV_g(w-a)}{r(w-a) + (a+z)} \quad (28)$$

O primeiro membro da direita é a componente elástica e o segundo, a componente plástica. Durante o comportamento elástico,  $V_g$  é aproximadamente



igual a zero e a equação se reduz à primeira parcela; já no comportamento elasto-plástico, a primeira parcela da equação torna-se desprezível em relação à segunda.

Existem variações nas fórmulas empregadas para relacionar  $V_g$  e  $\delta$  baseadas neste modelo, diferindo basicamente na maneira de calcular a componente elástica da abertura da trinca e (ou) o fator rotacional. A Norma Britânica BS 74481 (2002) considera este fator uma constante com valor igual a 0,4.

O parâmetro  $J$  foi definido por Rice (1968) para um pequeno crescimento de uma trinca num material idealmente elástico não linear, onde o caminho de deformação é o mesmo no carregamento e no descarregamento. Ele demonstrou que o valor de  $J$  pode ser determinado através de uma integral de linha calculada no plano normal à trinca, na região ao redor do defeito, e que o valor desta integral é igual à taxa de liberação de energia num corpo de material elástico não linear contendo uma trinca. Dessa forma, através de uma analogia entre o comportamento dos materiais elásticos lineares e o dos elásticos não lineares, verifica-se que os valores de  $J$  coincidem com os valores de  $G$ :

$$J = G = \frac{-d\Pi}{dA} \quad (29)$$

onde  $\Pi$  é a energia potencial e  $A$  é a área da trinca. Essa definição deve ser tomada com cuidado, pois para o caso elástico, esta energia é totalmente dissipada no crescimento da trinca; no caso elasto-plástico parte da energia dissipada é utilizada na formação de deformações permanentes, restando menos energia para a propagação da trinca (HIPPERT, 2004). Conseqüentemente,  $J$  pode ser interpretado como um parâmetro de campo capaz de cobrir a caracterização de todos os processos de trincamento, desde aqueles que desenvolvem uma zona plástica pequena e que podem ser analisados linear-elasticamente, até aqueles que desenvolvem zonas plásticas mais estendidas e que devem ser analisados elasto-plasticamente (ÁLVAREZ *et al.*, 1999).

### 3.1.3 Fratura assistida pelo hidrogênio

A Fratura Assistida pelo Ambiente (*Environmental Assisted Cracking* - EAC) é um processo de fratura retardada que ocorre devido à ação conjunta de esforços

mecânicos e de meios agressivos, cuja ação isolada não acarretaria a falha do componente e que envolve etapas subcríticas de crescimento da trinca até que acontece uma fratura catastrófica por razões puramente mecânicas (TORIBIO e LANCHETA, 1996). Uma característica marcante deste processo de fratura é a dependência do tempo para que o fenômeno se manifeste. 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 geralmente é classificada em três formas diferentes, que apesar de serem de natureza parecida, 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 e LANE, 2005). Este último é um processo de falha onde participam, de maneira isolada ou em conjunto, mecanismos de dano por hidrogênio, como a fragilização por hidrogênio ou o trincamento induzido pelo hidrogênio.

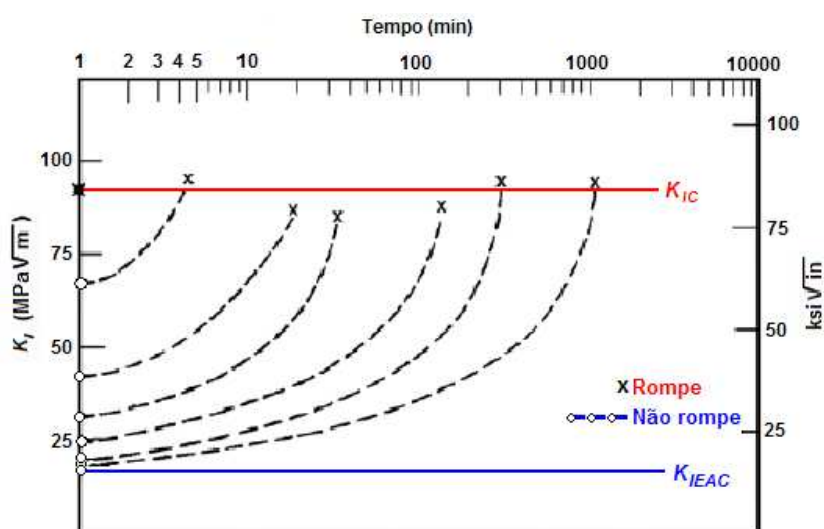
Para uma trinca existente num material não submetido a qualquer interação com hidrogênio, com dimensão inferior à dimensão crítica (ou *trinca subcrítica*), não existe propagação instável. Entretanto, em situações onde há o aporte de uma energia adicional ao sistema, como no caso da fragilização por hidrogênio, pode ocorrer a propagação instável de uma trinca subcrítica, dando lugar ao início da HAC. Nestes processos é possível verificar a existência de um valor do fator de intensidade de tensões aplicado ( $K_I$ ) abaixo do qual não existe propagação de uma trinca subcrítica. Esse valor de  $K_I$  é o denominado  $K_{IHAC}$  do material, definido como o Fator de Intensidade de Tensões Limiar em materiais que trabalham em ambientes com presença de hidrogênio, que é função da concentração desse elemento na estrutura do material.

Este termo é equivalente ao termo  $K_{ISCC}$ , utilizado em processos de corrosão sob tensão fraturante, e que, junto ao  $K_{IHAC}$ , se encontra agrupado sob o rótulo geral de  $K_{IEAC}$ , cujo cálculo permite determinar um patamar referencial acima do qual *haverá* aceleração do crescimento ou propagação de uma trinca subcrítica num material no ambiente avaliado (Figura 31).

Evidência experimental tem demonstrado que nos processos da HAC existe uma relação única entre  $K_I$  e a taxa de crescimento da trinca,  $da/dt$ , para uma dada combinação material/ambiente. Essa relação é usualmente abordada através de

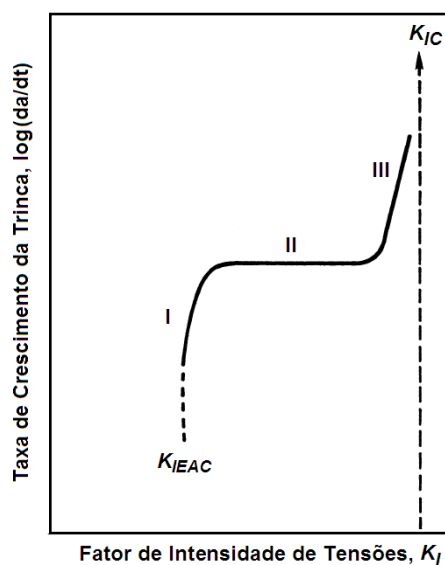
curvas cinéticas de crescimento da trinca que representam a evolução no tempo da extensão da trinca em função do fator de intensidade de tensões aplicado, definidas entre  $K_{IHAC}$  e  $K_{IC}$ . Numa curva típica é possível verificar que a sequência de eventos envolvidos na HAC é dividida em três níveis de influência do  $K_I$  aplicado sobre as taxas de crescimento da trinca, representados pelos três estágios da curva da Figura 32 (INTERRANTE, 2005).

Figura 31. Mudança no nível de  $K_I$  associado com a propagação de trincas subcríticas em condições de assistência pelo ambiente.



Fonte: adaptado de Hertzberg (1996).

Figura 32. Diagrama cinético de crescimento de trincas em processos de HAC.



Fonte: adaptado de Interrante (2005).

O estágio I representa a etapa do processo onde as taxas de crescimento da trinca são fortemente dependentes de  $K_I$  (o processo mecânico governa a taxa de crescimento da trinca) e há tempo suficiente para que o hidrogênio seja transportado e acumulado até que uma concentração crítica seja atingida. A zona plástica é muito pequena (menos do que um grão de diâmetro), sendo a tensão elástica a variável que controla a difusão e as taxas de crescimento da trinca (DAYAL e PARVATHAVARTHINI, 2003). A extrapolação da porção da curva que define esse estágio (linha tracejada) fornece uma estimativa do fator de intensidade de tensões limiar,  $K_{IHAC}$ , que para fins práticos, caracteriza o nível de intensidade de tensão em que ocorre a primeira extensão mensurável da trinca. Isto não implica que sob todas as circunstâncias, realmente exista um valor limiar no sentido de um ponto de corte; pelo contrário, para muitas combinações material/ambiente a existência de um limiar verdadeiro é bastante duvidosa (TORIBIO e KHARIN, 1998b).

O estágio II corresponde à etapa em que a velocidade de crescimento das trincas é relativamente independente do fator de intensidade de tensões aplicado, mas altamente dependente de variáveis ambientais, como a concentração de hidrogênio, podendo ocorrer a falha após períodos de tempo relativamente curtos ou muito longos. A evolução da extensão da trinca é geralmente governada pela difusão de hidrogênio e pela cinética de adsorção e absorção nas superfícies externas (INTERRANTE e RAYMOND, 2005). Análises de velocidades de crescimento de trincas, neste estágio, mostraram que as taxas mais rápidas são diretamente proporcionais à difusividade de hidrogênio numa ampla gama de aços de alta resistência, ligas de níquel e ligas de alumínio (GANGLOFF, 2003). Esta proporcionalidade é consistente com o modelo de fragilização que pressupõe que uma região crítica localizada, com concentração de hidrogênio muito elevada, é precursora para a fragilização. A dimensão dessa região é um assunto que permanece no debate, no entanto, existem evidências de que a sua exposição a uma fonte externa de hidrogênio com pressão elevada, a reduz (LOUTHAN, 2008).

O estágio III representa o crescimento instável da trinca, onde o fator de intensidade de tensões aplicado se aproxima do fator de intensidade de tensão crítico necessário para fraturar o material na ausência de hidrogênio.

Os métodos mais empregados na determinação dos valores de  $K_{IEAC}$  são os ensaios com carregamento constante e com deslocamento constante, padronizados

pela ASTM (ASTM E1681-03-R08, 2008). Embora muito utilizados, requerem longo tempo de ensaio para se obter os valores buscados, o que descaracteriza a simulação em laboratório do fenômeno de fragilização por hidrogênio, que é um processo essencialmente rápido, ao contrario dos processos de corrosão, que são lentos (BOLOTIN e SHIPKOV, 2001). Para superar estas limitações foi desenvolvida a técnica *Incremental Step Loading*, como um ensaio acelerado para a determinação do  $K_{IHAC}$  para os materiais sob efeito de ambientes hidrogenados, que também se encontra padronizada pela norma ASTM F1624-09 (2009). Segundo essa norma, para se validar os valores de  $K_{IHAC}$  é necessário que os corpos-de-prova utilizados atendam a dimensões que garantam um estado plano de deformação em frente à ponta da trinca, o que representa uma grande limitante para a caracterização de materiais que, em condições de assistência pelo hidrogênio, apresentam comportamento dúctil antes da fratura (ARAÚJO *et al.*, 2011a; VIANNA, 2005).

O uso da MFEP, válida nos regimes elástico e elasto-plástico, é justificado para caracterizar a resistência à propagação de trincas subcríticas em materiais que seguem esse comportamento quando se encontram sob efeito do hidrogênio. Por outro lado, o uso da MFLE é justificado quando materiais dúcteis, em condições de assistência pelo hidrogênio, podem falhar de um modo frágil, como foi reportado no trabalho de Dias (2009). Como usualmente é considerado que as trincas durante a fragilização por hidrogênio são geradas em tensões inferiores às necessárias para provocar o escoamento geral e que propagam no regime elástico, a MFLE é habitualmente usada para o estudo da HAC, sendo  $K_I$  o parâmetro que representa a situação tensional na vizinhança da ponta da trinca e a força motriz mecânica de controle do início e extensão da trinca (TORIBIO e KHARIN, 1999).

### **3.2 Mecânica do Dano Contínuo**

O comportamento não linear dos sólidos é uma manifestação de processos irreversíveis de deterioração gradual do material induzidos pela nucleação e crescimento de defeitos existentes na sua microestrutura, como microvazios e microtrincas, que constituem o que se denomina *dano inicial* do material. Na presença de solicitações mecânicas e/ou efeitos ambientais, o dano inicial pode evoluir e afetar o comportamento mecânico global de uma estrutura ou componente,

pela redução da capacidade de suporte de carga do material. Apesar de ser um fenômeno característico do material na mesoescala, essa evolução pode ser observada na escala macroscópica por meio dos efeitos que a acumulação de alterações microestruturais produz nas suas propriedades elásticas. A quantificação desses efeitos pode ser utilizada para proporcionar indiretamente uma medida da magnitude do dano (LEMAITRE, 1992).

A Mecânica do Dano Contínuo proporciona um ambiente apropriado para modelar o efeito desses processos de degradação na resposta mecânica do material. As teorias clássicas estão baseadas num axioma constitutivo fundamental, que é o da ação local, isto é, a resposta constitutiva num ponto não depende daquilo que ocorre nos elementos vizinhos. No meio com dano, o estado físico de um corpo num determinado ponto é completamente determinado pelo estado do material naquele ponto; no meio íntegro, a relação constitutiva de um determinado ponto não é afetada pelo dano (BRÜNIG e RICCI, 2005). Estas teorias são utilizadas como marco de referência para a modelagem da fratura de um dado material, no qual se introduz uma variável auxiliar na equação constitutiva (o dano) para representar a degradação local da resistência. Desde o ponto de vista do contínuo, o início, o crescimento e a propagação de uma trinca surgem naturalmente da evolução da variável dano, até que o seu valor se torna crítico, momento em que se assume que o material já não é capaz de suportar nenhum incremento de tensão.

Nas fases iniciais do seu desenvolvimento, as aproximações do contínuo para a fratura foram consideradas particularmente atraentes desde um ponto de vista computacional. Porém, também foi visto que soluções com elementos finitos de problemas de dano frequentemente pareciam não convergir no refinamento de malha. De fato, eles convergem para uma solução, mas esta solução não tem sentido físico como consequência da limitação da modelagem para descrever corretamente os fenômenos físicos que acontecem. Isto pode ser entendido ao se perceber que o conceito de variável de dano contínuo presume certa homogeneidade local da distribuição do dano microestrutural.

Os modelos do dano contínuo baseados neste conceito permitem soluções descontínuas nas quais o desenvolvimento de dano se localiza numa determinada região, enquanto o material que a rodeia não é afetada. Esta localização do dano está em contradição com a suposta suavidade do campo de dano e assim afeta a

relevância física do modelo. O comportamento não físico é uma consequência direta desta inconsistência (PEERLINGS *et al.*, 2002). Além disso, a localização da deformação se produz num volume infinitamente pequeno e adicionalmente, a falha do material se produz sem dissipação de energia. Esta inconsistência, subjacente no modelo contínuo, se traduz ao espaço discreto da aproximação com elementos finitos: a simulação mostra energia de fratura finita, porém, decrescente na medida em que se refina a malha; no limite, quando o tamanho do elemento tende a zero, a solução numérica prediz uma zona de localização que colapsa com energia de fratura nula (SANCHEZ *et al.*, 2003). Como a maioria dos critérios para propagação da trinca está baseada na quantidade de energia que deve ser liberada para propagar uma trinca, há uma importante inconsistência entre as teorias de dano clássicas e a mecânica da fratura, que assume que a mesma quantidade é finita, não nula.

Para minimizar esse inconveniente, foram propostas diversas alternativas, a maioria delas baseada na inclusão de um parâmetro de comprimento interno dependente da microestrutura do material. Estas estratégias introduzem termos de interação espacial nas equações com o objetivo de regularizar o comportamento constitutivo, limitando a localização a um volume de tamanho finito. As formulações não locais e de gradientes podem ser mencionadas como as mais destacadas. Nos modelos não locais se utilizam expressões integrais para se obter médias ponderadas das variáveis locais, sendo que a porção adequada do domínio para se obter essa média está em função do parâmetro de comprimento interno. As formulações de gradientes incorporam no modelo constitutivo termos de gradientes espaciais de ordem superior de variáveis cinemáticas ou internas, proporcionais ao parâmetro de comprimento interno do material com a finalidade de suavizar e regularizar os mecanismos inelásticos (SÁNCHEZ *et al.*, 2003). Dessa forma, a suavidade “chave” necessária para o campo de dano pode ser assegurada relacionando-se o crescimento do dano em um ponto material à média ponderada da deformação na vizinhança deste ponto (PIJAUDIER-CABOT e BAŽANT, 1987). A grande dificuldade para a implementação destes modelos é a necessidade de se modificar a estrutura básica dos códigos existentes, já que se deve conhecer a informação do entorno de um ponto para avaliar a variável não local nesse ponto.

Algumas propostas para eliminar a inconsistência existente entre os princípios da mecânica da fratura e da mecânica do dano contínuo, e ao mesmo tempo obter um melhor aproveitamento das vantagens que oferecem, compreende a união dessas teorias (GARHWAL e KISHEN, 2008; MAZARS e PIJAUDIER-CABOT, 1996). Apesar dos benefícios que podem ser obtidos e dos resultados até agora conseguidos (SOUZA e MACHADO, 2011), a grande limitante continua sendo a dificuldade em acoplar de maneira satisfatória modelos desenvolvidos no marco de cada uma das duas teorias.

Outras propostas incluem abordagens baseadas numa combinação das duas teorias, que incorporam as características essenciais do processo de dano nas equações constitutivas em lugar de introduzir uma variável interna (definida *a priori* e que reflete o estado de deterioração do material), como faz a maior parte das teorias da mecânica do dano existentes, e utilizam condições de instabilidade baseadas nos critérios empregados na mecânica da fratura (BASISTA, 1989; BOLOTIN e SHIPKOV, 2001; HORSTEN e VAN VROONHOVEN, 1994; VAN VROONHOVEN e DE BORST, 1999). Estas abordagens possibilitam a modelagem das interações entre trincas macroscópicas e dano, como no caso de trincas pré-existentes que interagem com uma zona danificada ou um grande número de microtrincas na sua ponta (KRAJCINOVIC, 1989).

### 3.2.1 Abordagem local da fratura

Deste tempo atrás, vem sendo sugerido que além de predizer o início do trincamento, a mecânica do dano contínuo pode ser usada para predizer o crescimento das trincas. A fim de descrever o efeito dos processos de início, crescimento e coalescência de microvazios na resposta mecânica do material, a mecânica do dano modela a densidade de vazios como um campo contínuo que interage com outros campos, como os campos de deformação (plástica) e de tensão. A evolução do campo de dano contínuo geralmente resulta numa resposta de amolecimento tensão-deformação que culmina na perda total da resistência para um determinado valor crítico do dano, estágio que indica o início de uma trinca. Nesta aproximação, que usualmente é denominada abordagem local da fratura (*local*



*approach*), o crescimento das trincas é governado pela evolução e localização do dano na frente da sua ponta (PEERLINGS *et al.*, 2008).

Os modelos materiais utilizados no ambiente da abordagem local baseiam-se numa descrição física dos processos de dano, o que implica que alguns dos parâmetros materiais podem ser diretamente medidos antes ou depois da falha. Medições de campo local (por exemplo, o deslocamento da ponta da trinca, CTOD) também podem ser utilizadas como dados de entrada.

As vantagens dessa aproximação são:

- O início e a propagação de trincas podem ser abordados num ambiente de trabalho unificado.
- Nenhum critério de separação da fratura é necessário.
- Interações entre trincas e dano (p.ex., trincas pré-existentes devido ao processamento prévio) podem ser explicadas de forma natural.

A abordagem local baseia-se em simulações computacionais com modelos numéricos que utilizam equações constitutivas para descrever o comportamento mecânico do material. Os modelos numéricos (e as equações constitutivas) são baseados na mecânica do contínuo e passam a incorporar em sua análise aspectos fenomenológicos locais associados à evolução do processo de falha e dano material. Portanto, ela é uma metodologia híbrida de ensaios mecânicos e simulações numéricas, utilizada para derivar um critério de falha que considere, tanto aspectos macroscópicos do carregamento, quanto aspectos fenomenológicos do processo de fratura (BESSION, 2004).

## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.1 Modelo Matemático

Esta etapa da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG – LMS/UAEM/UFCG. Foi utilizado um modelo de dano escalar, baseado numa síntese da mecânica do dano contínuo e da mecânica da fratura, proposto inicialmente por Bolotin (1999) e aperfeiçoado por Bolotin e Shipkov (2001), onde o critério de propagação de trincas é fundamentado na mecânica da fratura linear elástica.

O modelo contém equações cinéticas de evolução de cada tipo de dano considerado, além de equações que descrevem o efeito da acumulação do dano na evolução do raio efetivo da ponta da trinca e sobre as forças generalizadas de resistência à propagação. Conta ainda com uma equação de transferência de massa que permite simular o transporte do hidrogênio no espaço existente entre a boca e a ponta da trinca.

Os recursos que o modelo oferece são apropriados para simular o crescimento de uma trinca e o processo de fratura devido a um carregamento mecânico e o efeito de um fenômeno ambiental, como a fragilização por hidrogênio. No entanto, como em qualquer formulação matemática, esses recursos podem ser complementados e melhorados, a fim de representar com um melhor grau de aproximação os processos envolvidos no fenômeno estudado. Nesse sentido, foi formulada e introduzida uma equação no modelo para simular a evolução do dano por fragilização na região à frente da ponta da trinca e incorporada a equação de transporte de hidrogênio em fase sólida proposta por Bolotin (2000), onde o termo de aprisionamento foi substituído pelos termos equivalentes do modelo de Turnbull *et al.* (1989).

#### 4.1.1 Mecânica do crescimento das trincas

Nesta seção é apresentada a teoria para a propagação de trincas desenvolvida por Bolotin (1996), que define as condições válidas para modelar o início e crescimento de uma trinca sob um carregamento estático e o efeito do hidrogênio, que caracterizam o fenômeno da fragilização por hidrogênio:

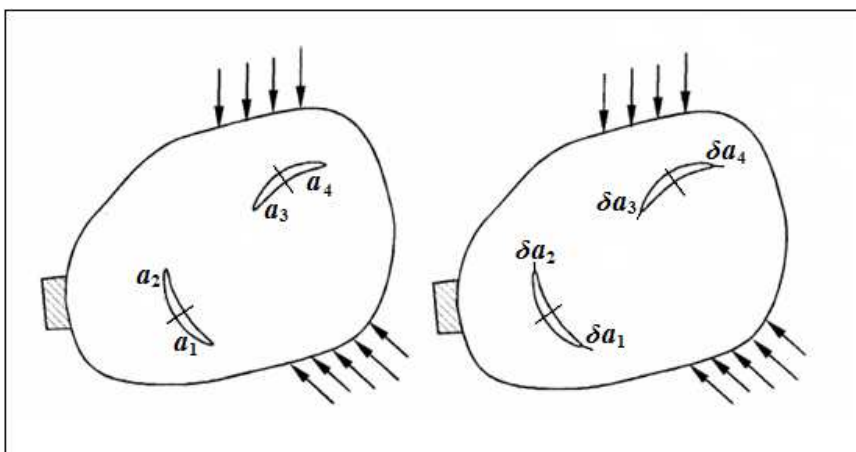
Um corpo trincado submetido a um carregamento e à ação do ambiente é um tipo especial de sistema mecânico, cujo estado corrente é descrito por um grupo de coordenadas-L (Lagrangianas), que descrevem o campo de deslocamentos no corpo e outro de coordenadas-G (Griffithianas), que descrevem o aguçamento, o tamanho e a posição das trincas. Por tal motivo, os problemas de fratura e fadiga se dividem em dois grupos: um dedicado à avaliação dos campos de tensão, deformação e de deslocamento no corpo e outro que trabalha com as coordenadas-G.

Ao se considerar um processo quase-estático, onde somente são desprezados os efeitos inerciais, os estados do sistema são comparados para verificar que todas as equações de equilíbrio, compatibilidade, etc. e as condições de contorno sejam satisfeitas. As coordenadas-G são as únicas sujeitas a variações, isto significa que ao estudar fratura e fadiga, pode-se trabalhar com sistemas mecânicos com restrições unilaterais, desde que todos os requisitos de equilíbrio sejam satisfeitos. Como as trincas são consideradas irreversíveis, as coordenadas-G podem ser escolhidas de forma que suas variações sejam sempre positivas.

O princípio dos trabalhos virtuais para sistemas com restrições unilaterais ideais, indica que um corpo trincado está num estado de equilíbrio se, e somente se, a soma dos trabalhos elementares de todas as forças ativas em todos os pequenos deslocamentos admissíveis é não positiva, sendo dada por  $\delta W \leq 0$ . Relacionar as forças de resistência ao crescimento da trinca com as forças ativas permite tratar as restrições num corpo trincado como se fossem ideais, logo, o trabalho virtual total pode ser definido por:  $\delta W = \delta_L W + \delta_G W \leq 0$ , onde  $\delta_L W$  e  $\delta_G W$  são as quantidades de trabalho produzido nas variações-L e nas variações-G respectivamente.  $\delta_G W$  corresponde aos dois estados de equilíbrio mostrados na Figura 33, que diferem nas dimensões da trinca.

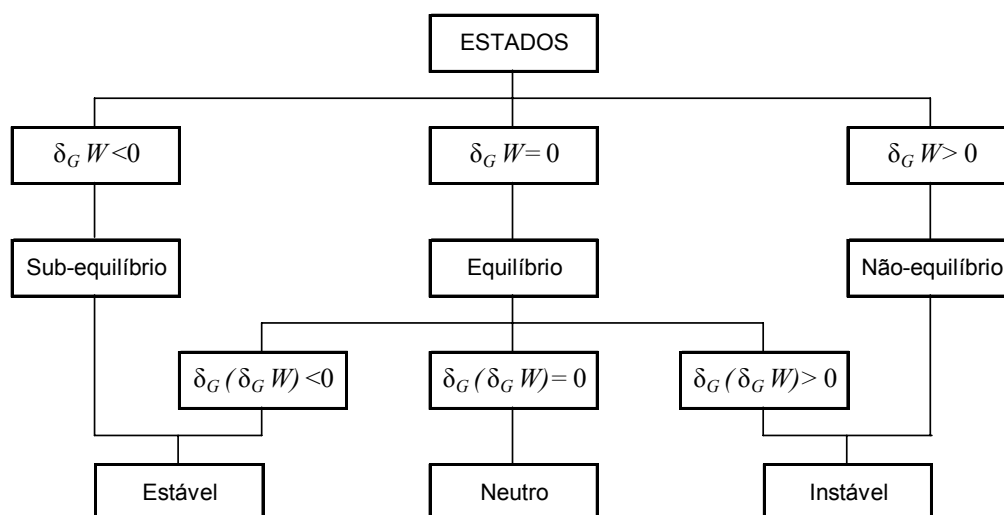
Os estados do sistema *corpo-trincado-carregamentos* podem ser classificados com respeito ao equilíbrio e à estabilidade (Figura 34). Os estados em que o trabalho virtual é negativo para toda  $\delta a_j > 0$ , são chamados de *estados de sub-equilíbrio*. Os estados em que existem algumas variações-G onde o trabalho virtual é zero e nas restantes o trabalho virtual é negativo, são chamados de *estados de equilíbrio*; o estado de *sub-equilíbrio* é também um estado de equilíbrio desde o ponto de vista da mecânica clássica. Se pelo menos para uma das variações o trabalho virtual é positivo, se diz que o sistema está num *estado de não-equilíbrio*.

Figura 33. Definição das variações-G.



Fonte: Bolotin (1996).

Figura 34. Classificação do estado dos corpos trincados, sob os pontos de vista do equilíbrio e da estabilidade.



Fonte: adaptado de Bolotin (1996).

As condições de estabilidade também podem ser expressas em termos do trabalho virtual. Os *estados de sub-equilíbrio* evidentemente são estáveis, pois quantidades adicionais de energia são necessárias para mudar o estado do sistema para qualquer estado vizinho, não existindo essas fontes de energia dentro do sistema. Os *estados de não-equilíbrio* não podem ser percebidos como unidades de equilíbrio, portanto, são instáveis. Os *estados de equilíbrio* podem ser *estáveis*, *neutros* o *instáveis*.

Num *estado de equilíbrio*, quando  $\delta_G W \equiv 0$ , o princípio dos trabalhos virtuais também requer que  $\delta_G(\delta_G W) \leq 0$ . Se todas as variações arbitrárias presentes  $\delta a_j$  ( $j = 1, \dots, m_1$ ) satisfazem que  $\delta_G(\delta_G W) < 0$ , o estado do sistema é *estável*. Se existem variações para as que  $\delta_G(\delta_G W) > 0$ , o equilíbrio é *instável*. Quando existem variações nas que  $\delta_G(\delta_G W) = 0$  e para as variações restantes  $\delta_G(\delta_G W) < 0$ , o estado do sistema é *neutro*.

O estado de *equilíbrio estável* é o mais importante na teoria da fratura e fadiga, pois é o caso típico da *propagação lenta e estável da trinca*. Uma trinca propagará de forma estável quando para alguma coordenada-G,  $\delta_G W = 0$  e  $\delta_G(\delta_G W) < 0$  e ainda, quando a condição  $\delta_G W < 0$  seja satisfeita para as outras.

Em termos das forças generalizadas, o trabalho virtual das variações-G pode ser representado por:

$$\delta_G W = \sum_{j=1}^m G_j \delta a_j - \sum_{j=1}^m \Gamma_j \delta a_j \quad (30)$$

onde  $\delta a_j$  são as variações-G. As forças generalizadas de propagação e de resistência são  $G_j$  e  $\Gamma_j$  respectivamente. As propriedades de equilíbrio de um sistema corpo trincado-carregamentos dependem das diferenças  $G_j - \Gamma_j$  e não das forças  $G_j$  e  $\Gamma_j$  em forma separada. Em termos dessas forças, a trinca não crescerá enquanto a condição  $G_j < \Gamma_j$  for cumprida; iniciará o seu crescimento e propagará estavelmente até a sua imobilização (*arrest*) ou até a falha quando  $G_j = \Gamma_j$ . No caso em que  $G_k > \Gamma_k$  para alguma  $\delta a_k$ , o sistema tornar-se-á instável e a trinca propagará até a fratura do componente.

#### 4.1.2 Dano assistido pelo hidrogênio

Um dos mais frequentes tipos de dano assistido pelo ambiente é aquele causado pela interação do hidrogênio com metais e ligas metálicas. Os átomos do hidrogênio livre ou associado com reações eletroquímicas, quando ingressam no reticulado e são aplicadas tensões na estrutura, podem causar a degradação das propriedades dos materiais, caracterizando processos de fragilização. Para modelar a evolução e acumulação do dano em tais processos, neste modelo é introduzida uma medida

particular para cada tipo de dano considerado, mecânico ou ambiental, e a correspondente equação cinética que governa a sua evolução no tempo. Quando são consideradas ações mecânicas, por exemplo, o dano causado por um carregamento estático é diferenciado do dano devido a outros tipos de carregamentos, como os cíclicos. Da mesma forma, quando considerados efeitos ambientais, o dano causado pelo efeito do hidrogênio num processo de fragilização é diferenciado do dano produzido por um processo de corrosão. Portanto, o campo de dano total é representado por um conjunto de campos escalares de dano, onde o dano por hidrogênio é uma componente aditiva da magnitude total do dano.

O conjunto de equações de governo do modelo está formado por equações de acumulação de dano, de evolução da ponta da trinca e por equações que descrevem o efeito do dano sobre as forças generalizadas, particularmente sobre as forças generalizadas de resistência (BOLOTIN e SHIPKOV, 2001). Tanto o modelo linear-elástico, quanto o modelo de uma zona plastificada fina podem ser usados. No primeiro caso se descrevem as condições da ponta pela evolução do seu raio efetivo  $\rho$ , que depende das taxas de crescimento da trinca e da acumulação do dano. A tensão  $\sigma$ , que corresponde a uma concentração de tensão elástica, é tratada como uma tensão representativa, que no caso da fragilização por hidrogênio pode ser interpretada como uma tensão de tração a uma distância  $\lambda_h$  à frente da trinca estudada, que é a espessura da região fragilizada. Nos metais, essa espessura é da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , existindo evidencia de que algumas propriedades físicas e mecânicas, como o limite de escoamento e o módulo de Young atingem suas magnitudes regulares aproximadamente a essa distância à frente da trinca (BOLOTIN, 1999). No segundo caso,  $\lambda_h$  inclui uma pequena porção do seu comprimento. Por simplicidade, uma aproximação linear da distribuição das tensões para  $a \leq x \leq a + \lambda_h$  pode ser assumida para ambos os casos.

O modelo assume que as equações cinéticas para as medidas particulares de dano *na ponta da trinca* sejam equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem. O caso especial dessas equações para o dano produzido por um carregamento estático,  $\psi_s$ , no modo I de carregamento, é dado por (BOLOTIN, 1999; BOLOTIN e SHIPKOV, 2001):

$$\frac{d\psi_s}{dt} = \frac{1}{t_c} \left( \frac{\sigma - \sigma_{th}}{\sigma_s} \right)^{m_s} \quad (31)$$

onde  $\sigma$  é o valor médio da tensão de tração que atua no ponto material considerado,  $\sigma_s$  caracteriza a resistência ao dano produzido pelo carregamento estático e  $\sigma_{th}$  é um parâmetro de resistência limiar.

Nos processos de fragilização por hidrogênio, além das diminuições na ductilidade e na tenacidade à fratura e das alterações na tensão de escoamento observadas macroscopicamente, ocorrem fenômenos de degradação resultantes de mecanismos associados com a difusão do hidrogênio no metal, como a nucleação de vazios e a formação de bolhas, que podem ser qualificadas como microdanificações e sob um ponto de vista fenomenológico, descritos como dano produzido por ações puramente mecânicas (BOLOTIN, 1999). Neste modelo, a evolução do dano por hidrogênio *depende unicamente* da variação da sua concentração na ponta da trinca, que é descrita por:

$$\frac{d\psi_h}{dt} = \frac{\psi_h^\infty}{c_h} \exp\left(-\frac{c_t}{c_h}\right) \quad (32)$$

onde  $\frac{\psi_h^\infty}{c_h}$  é a medida do dano na ponta da trinca correspondente a um estado de saturação;  $c_t$  é a evolução da concentração na ponta da trinca e  $c_h$  é a concentração estacionária do hidrogênio, atingida para uma trinca estacionária.

A fim de obter uma melhor aproximação do processo de fragilização nas simulações, Carrasco *et al.* (2011) e Carrasco *et al.* (2012a) formularam e introduziram no modelo uma equação que descreve a evolução do dano por hidrogênio *ocasionado pela sua concentração na ponta da trinca e no sólido à sua frente*,  $\psi_{rh}$ , dirigida pelos mecanismos de difusão. Esta mesma formulação é empregada neste trabalho, substituindo a Eq. (32) por:

$$\frac{d\psi_{rh}}{dt} = \frac{1}{t_c} \left( \frac{\langle c_r - c_{th} \rangle}{c_d} \right)^{m_{rh}} \quad (33)$$

onde  $c_r$  é a evolução da concentração a uma distância  $r$  à frente da ponta da trinca, que varia na zona de evolução de dano por hidrogênio,  $\lambda_h$ .  $c_{th}$  é um parâmetro de concentração limiar e  $c_d$  caracteriza a resistência ao dano por hidrogênio.

Nas equações (31) e (33) os expoentes  $m_s$  e  $m_{rh}$  são similares aos expoentes das equações das curvas de fadiga e taxa de crescimento da trinca;  $t_c$  é uma constante do tempo cuja magnitude pode ser escolhida de forma arbitrária.

A concentração de tensão na ponta da trinca está relacionada com o raio efetivo de curvatura da ponta,  $\rho$ . Sua evolução é governada por vários processos, como o crescimento da trinca, a acumulação do dano mecânico e de fragilização. A evolução do raio efetivo da ponta de uma trinca plana com comprimento  $a$ , é descrita por:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left( \frac{\rho_s - \rho}{\lambda_a} \right) \frac{da}{dt} + (\rho_b - \rho) \frac{d(\psi_s + \psi_{rh})}{dt} \quad (34)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação descreve o aguçamento da ponta devido ao crescimento da trinca com a taxa  $da/dt$  até a magnitude  $\rho_s$ , que é o raio de curvatura da ponta aguçada. O segundo descreve o seu embotamento, devido à acumulação do dano, até a magnitude  $\rho_b$ , que é o raio de curvatura da ponta embotada.  $\lambda_a$  é um parâmetro com dimensão de comprimento.

A última relação que fecha o conjunto de equações que governam o modelo, inter-relaciona as forças generalizadas de resistência com as medidas do dano na frente da ponta da trinca. O trabalho específico de fratura, que é igual à energia por unidade de área que deve ser gasta para o avanço da trinca, pode ser associado com a força de resistência generalizada ao crescimento da trinca, dada por:

$$\Gamma = \Gamma_0 [1 - \chi(\psi_s + \psi_{rh})^\alpha] \quad (35)$$

onde  $\Gamma_0$  é o trabalho específico de fratura para um corpo não danificado,  $\chi$  caracteriza a tenacidade à fratura residual para o material danificado e  $\alpha$  é um parâmetro material. Portanto,  $\Gamma = \Gamma_0(1-\chi)$  caracteriza o trabalho específico de fratura residual para um material completamente danificado.

Na literatura pode ser encontrada evidência de que a tenacidade à fratura residual é muito menor do que a do material virgem e que a sua magnitude depende fortemente das composições químicas do material e do elemento fragilizante, da temperatura, da pressão, etc. Em qualquer caso, os diagramas da taxa de crescimento da trinca sob o efeito da fragilização por hidrogênio correspondem a baixas magnitudes do fator de intensidade de tensões, por exemplo, entre 5 e 50



$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , enquanto que a tenacidade à fratura num ambiente neutro pode estar na ordem de  $100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Do ponto de vista da mecânica dos sólidos deformáveis, o início e crescimento de uma trinca são o resultado da interação entre dois mecanismos: a acumulação de dano na ponta da trinca e o balanço geral de forças e energia no sistema corpo trincado-carregamento-ambiente. Portanto, o comportamento da trinca depende da relação entre as forças generalizadas de propagação,  $G$ , e as forças generalizadas de resistência ao trincamento,  $\Gamma$ , que por sua vez, dependem do dano acumulado na região à frente da ponta da trinca.  $G$  pode ser associado com a taxa de liberação de energia elástica da MFLE e  $\Gamma$  com as magnitudes críticas dessa taxa.

#### 4.1.3 Transporte e aprisionamento de hidrogênio

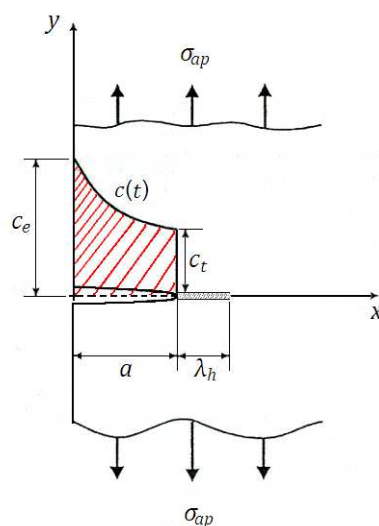
Os átomos de hidrogênio que ingressam nos metais e ligas metálicas provêm de diversas fontes, como reações eletroquímicas ou a umidade do ambiente. O hidrogênio é transportado no espaço da trinca em contato com o ambiente até a sua ponta, adsorvido na superfície metálica, absorvido na interface metal-ambiente e transportado através do reticulado. Este último processo inclui os mecanismos de difusão intersticial e o mecanismo de aprisionamento.

Um dos principais fatores que afetam o dano por fragilização, evidentemente é a concentração do hidrogênio na ponta da trinca. Desde que a concentração é “aplicada” na entrada da trinca, o problema surge do transporte de massa no vazio da trinca, que é uma combinação de vários processos: primeiro, um processo de difusão no ambiente, líquido ou gasoso, devido ao gradiente de concentração; segundo, um processo de migração de íons, que é controlado pelo potencial eletroquímico; em terceiro lugar, um processo puramente hidrodinâmico. Mesmo sob carregamento estático, quando o volume da trinca varia lenta e monotonicamente no tempo, a convecção afeta o transporte do agente ativo para a ponta da trinca.

Considerando o caso mais simples, quando efeitos eletroquímicos são desprezados, a temperatura permanece constante durante todo o processo e o efeito da pressão não é importante, a transferência de massa na trinca é governada pelo escoamento do fluido e a difusão. A distribuição de concentração e velocidade na cavidade da trinca pode ser considerada aproximadamente uniforme, seguindo a

seção transversal, que pode ser trapezoidal, elíptica, parabólica ou com uma abertura constante ao longo do seu comprimento. Isto significa que a difusão e o fluxo são direcionados no eixo  $x$ , da boca da trinca em  $x = 0$  até a sua ponta em  $x = a$ . A concentração do hidrogênio na boca da trinca, denotada por  $c_e$ , geralmente não é a mesma do que a concentração na ponta, denotada por  $c_t$ , devido às “perdas” no transporte através dela (Figura 35), o que pode ser interpretado como o efeito do processo de recombinação do hidrogênio atômico à forma molecular e liberado à atmosfera, discutido no item 2.6.1.

Figura 35. Distribuição do hidrogênio no espaço entre a boca a e ponta da trinca.



Fonte: adaptado de Bolotin e Shipkov (2001).

Uma abordagem fenomenológica para o transporte de hidrogênio na cavidade da trinca, assumindo-se que ocorra monotonicamente, é dada por:

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{c_h - c_t}{\tau_D} + \frac{c_b - c_t}{\lambda_D} \frac{da}{dt} \quad (36)$$

O primeiro termo do lado direito representa o mecanismo de difusão e o segundo, o efeito da propagação da trinca.  $\lambda_D$  é o comprimento característico da zona de difusão e  $\tau_D$  é o tempo característico da difusão;  $c_b$  é uma concentração característica para o rápido crescimento da trinca e  $c_h$  caracteriza a concentração estacionária, atingida para uma trinca estacionária num tempo  $t \gg \tau_D$ , que depende

da concentração de entrada na boca da trinca, Estes três últimos parâmetros são dados por:

$$c_h = c_e \left(1 + \frac{a}{a_\infty}\right)^{-n_a} \quad (37)$$

$$\tau_D = \frac{a^2}{D} \quad (38)$$

$$\lambda_D \approx \frac{D}{k_0} \quad (39)$$

onde  $a_\infty > 0$  e  $n_a \geq 0$  são constantes que dependem das propriedades do material e do ambiente;  $D$  é um coeficiente de difusão do hidrogênio no meio circundante à trinca e  $k_0$  é um parâmetro de transferência de massa.

Após o processo de concentração de hidrogênio na ponta da trinca, a seguinte etapa a ser considerada na simulação do processo de transporte é a sua difusão através do metal. Os átomos de hidrogênio se movimentam no sólido devido à formação de um gradiente de concentração na interface metal-ambiente e/ou quando uma tensão é aplicada na estrutura, como já foi discutido no item 2.6.2. O transporte do hidrogênio passa a depender do gradiente de concentrações, do gradiente de tensões e dos mecanismos de aprisionamento.

Para abordar este problema, Bolotin (2000) propôs incorporar no modelo uma equação de transporte de hidrogênio em fase sólida, que considere o efeito dos gradientes de concentração e de tensões, conforme a Eq. (10), e do aprisionamento:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_s \frac{\partial c_t}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{D_s \bar{V}_H}{RT} c_t \frac{\partial \sigma_h}{\partial x} \right) - \frac{\partial c_T}{\partial t} \quad (40)$$

onde:

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = g(c_t, c_T) \quad (41)$$

A Eq. (41) é o termo que representa o efeito do aprisionamento em função das concentrações na ponta da trinca,  $c_t$ , nos aprisionadores,  $c_T$ , e de parâmetros de concentração limiar nesses sítios, mas não caracteriza o tipo do aprisionador. Esta limitação do modelo já foi observada no trabalho de Carrasco *et al.* (2012b), onde

este termo foi substituído pelo termo de aprisionamento do modelo de McNabb e Foster (1963) dado pela Eq. (12), o que permitiu ratificar a importância que representa considerar o efeito do aprisionamento com diferentes energias de interação nos processos da HAC, dada a sua influência no tempo de início e crescimento de trincas. Num trabalho que segue essa mesma linha, Kanayama *et al.* (2009), reconsideraram o uso da formulação de Oriani (1970) no modelo de Sofronis e McMeeking (1989) e de Krom (1998), mostrando que o modelo de McNabb e Foster (1963) é mais apropriado para modelar o efeito do aprisionamento.

Uma limitação do modelo de McNabb e Foster (1963) é considerar unicamente o efeito do aprisionamento reversível, não permitindo incluir nas simulações o efeito benéfico do aprisionamento irreversível, discutido no item 2.6.3. Por esse motivo e a fim de obter uma melhor caracterização do fenômeno, nas simulações aqui realizadas se inclui o efeito dos dois tipos de aprisionadores, substituindo o termo de aprisionamento da equação de transporte do modelo de Bolotin (2000) pelos termos equivalentes do modelo de Turnbull *et al.* (1989), dado pela Eq. (19).

Após a substituição desses termos, a Eq. (40) fica:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_s \frac{\partial c_t}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{D_s \bar{V}_H}{RT} c_t \frac{\partial \sigma_h}{\partial x} \right) - N_r \frac{\partial \theta_r}{\partial t} - N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} \quad (42)$$

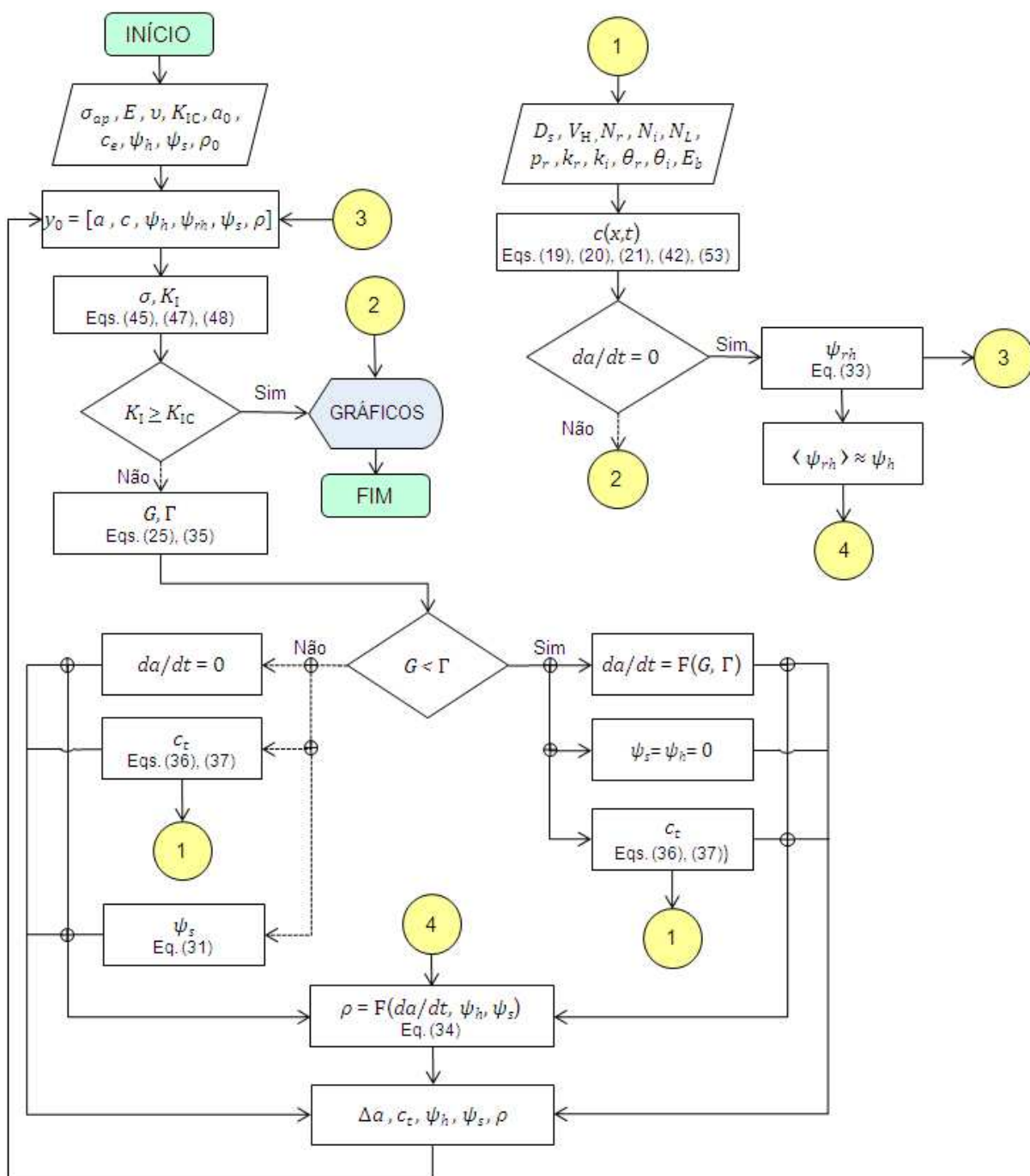
## 4.2 Formulação Numérica

O propósito na formulação deste problema é avaliar a propagação de uma trinca sob a ação de um carregamento mecânico estático e um efeito ambiental, caracterizado pelo hidrogênio, utilizando o modelo matemático descrito no capítulo 4. As equações de evolução do dano, do raio efetivo e comprimento da trinca e das forças generalizadas de resistência formam um sistema de equações diferenciais de 1ª ordem que é resolvido através do método de Runge-Kutta de 4ª ordem. O problema da difusão e aprisionamento do hidrogênio na região à frente da ponta da trinca é resolvido pelo método das diferenças finitas.

Na programação das rotinas computacionais necessárias para aplicação dos métodos numéricos selecionados na resolução do problema, foi utilizado o software MATLAB 7.0. A principal dificuldade enfrentada está na elevada complexidade que representa a implementação do programa computacional, devido a que as equações

do modelo são fortemente acopladas, sendo necessários laços de iteração e recursos especiais para proporcionar estabilidade computacional. O algoritmo do programa utilizado está mostrado na Figura 36.

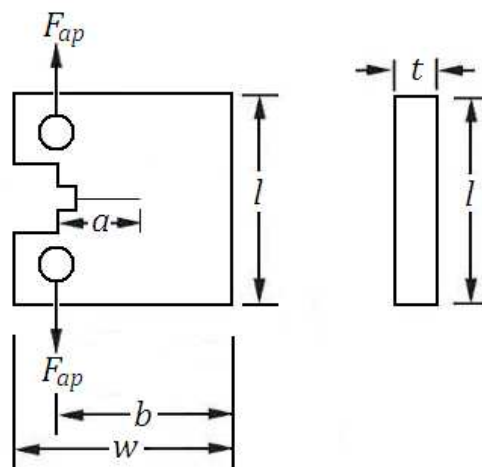
Figura 36. Algoritmo utilizado para a resolução do problema de propagação da trinca.



Fonte: autoria própria.

Para as simulações foi escolhido o corpo-de-prova de tração compacto mostrado na Figura 37. Considera-se que o material é elástico-linear em toda a estrutura. Todas as dimensões adotadas respeitam as relações necessárias para garantir que seja cumprida a condição da abordagem do problema em estado plano de deformação, de acordo com o recomendado pela norma ASTM E1820-08a (2008). A sua configuração geométrica e o estado fragilizado do material, devido ao efeito do hidrogênio, asseguram que o seu comportamento se desenvolva em condições de deformação plástica em pequena escala (*small scale yielding*).

Figura 37. Esquema do corpo-de-prova de tração compacto escolhido para as simulações.



Fonte: autoria própria.

Para considerar o processo de acumulação de dano e a propagação da trinca submetida a um carregamento estático e à ação do hidrogênio, supõe-se que o corpo-de-prova se encontra imerso num ambiente hidrogenado, como é o caso de uma estrutura submarina que conta com um sistema de proteção catódica. Assume-se que a concentração de hidrogênio na boca da trinca,  $c_e$ , é constante e que o carregamento mecânico aplicado no corpo-de-prova é dado pela tensão  $\sigma_{ap}$ . A concentração na ponta da trinca,  $c_t$ , proporciona o gradiente de concentração requerido para iniciar o processo de difusão através da região sólida a sua frente, então, o hidrogênio se acumula nos NISL e nos aprisionadores. Quando a tensão é aplicada, parte dos átomos retidos difunde para a ponta da trinca pelo gradiente de tensão hidrostática gerado, iniciando o processo de degradação nesse local.

As condições de contorno para os problemas de difusão na cavidade da trinca de comprimento  $a$  e na zona de processamento de dano por hidrogênio na frente da sua ponta,  $\lambda_h$ , mostradas na Figura 35, são:

$$\begin{aligned} c = c_e, & \quad \text{para } x = 0 & ; & \quad D(\partial c / \partial x) = 0, & \quad \text{para } x = a \\ c = c_t, & \quad \text{para } x = a + dx & ; & \quad D(\partial c / \partial x) = D_s(\partial c_t / \partial x), & \quad \text{para } x = \lambda_h \end{aligned}$$

A espessura aproximada do filme de hidrogenação, equivalente ao comprimento da zona de processamento do dano por hidrogênio, pode ser calculada por (BOLOTIN, 2000):

$$\lambda_h = a_0 \frac{D_s}{D_0} \quad (43)$$

onde  $a_0$  é a dimensão inicial da trinca e  $D_0$  é a constante soluto/solvente do sistema.

Para avaliar o dano mecânico, os campos de tensão-deformação e de concentração no corpo durante todo o processo considerado devem ser conhecidos, podendo ser utilizadas algumas aproximações simples, baseadas numa analogia entre o fator de concentração de tensões,  $K_t$ , e o fator de intensidade de tensões  $K_I$ . Para uma trinca plana no modo I essa analogia proporciona uma fórmula aproximada para calcular o fator de concentração de tensões na sua ponta e a distribuição da tensão normal na sua frente (Figura 38), que podem ser calculados por:

$$K_t = 1 + 2Y \left( \frac{a}{\rho} \right)^{1/2} \quad (44)$$

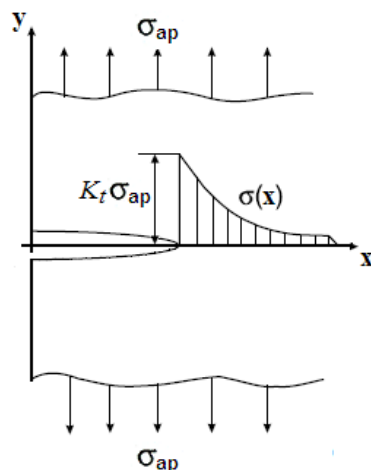
$$\sigma = K_t \sigma_{ap} \left[ 1 + \frac{4(x-a)}{\rho} \right]^{-1/2} \quad (45)$$

A Eq. (44) é apenas uma extensão da conhecida formula de Neuber, que calcula o fator de concentração de tensões levando em consideração o fator de forma  $Y$ . A Eq. (45) é a mais simples das equações empíricas de Shin, onde:

$$x - a = 10\rho \quad (46)$$

essa aproximação para a coordenada medida à frente da ponta da trinca proporciona bons resultados em problemas planos, pois essa distância usualmente é suficiente para estimar o campo do dano, especialmente quando os componentes distantes do campo podem ser desprezados (BOLOTIN, 1999).

Figura 38. Distribuição das tensões na frente de uma trinca superficial no modo I de carregamento.



Fonte: adaptado de Bolotin e Shipkov (2001a).

O corpo-de-prova se encontra em estado plano de deformações, portanto no contexto da MFLE, é possível relacionar as forças generalizadas de propagação com a taxa de energia de deformação elástica e quantificá-las através da equação de Irwin (Eq. (25)). O fator de intensidade de tensões para o corpo-de-prova escolhido, de acordo com a recomendação da ASTM E1820-08a (2008), pode ser calculado através de:

$$K_I = \frac{F_{ap} Y}{t\sqrt{b}} \quad (47)$$

onde  $F_{ap}$  é o carregamento aplicado,  $b$  a largura do corpo-de-prova e  $t$  a sua espessura.  $Y$  é o fator de forma, dado por:

$$Y = \frac{\left(2 + \frac{a_0}{b}\right)}{\left(1 - \frac{a_0}{b}\right)^{1,5}} \left(0,886 + 4,64 \frac{a_0}{b} - 13,32 \left(\frac{a_0}{b}\right)^2 + 14,72 \left(\frac{a_0}{b}\right)^3 - 5,6 \left(\frac{a_0}{b}\right)^4\right) \quad (48)$$



Para avaliar o dano por hidrogênio é necessário estabelecer a quantidade “liquida” de átomos que difundem até a ponta da trinca, impulsionados pelos mecanismos de difusão intersticial e de aprisionamento descritos pela Eq. (42). A tensão hidrostática, que é o “motor” da difusão de hidrogênio induzida por tensão, é dada por:

$$\sigma_h = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (49)$$

onde  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  e  $\sigma_{zz}$  são as componentes do traço do tensor das tensões descrito pela Eq. (22). Para o estado plano de deformações, elas são dadas por:

$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \quad (50)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \quad (51)$$

$$\sigma_{zz} = -\frac{2\nu K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \quad (52)$$

Logo, a tensão hidrostática de um ponto à frente da ponta da trinca quando  $\theta = 0$ , é dada por:

$$\sigma_h = \frac{2K_I}{3\sqrt{2\pi r}} (1 - \nu) \quad (53)$$

Para poder simular numericamente o processo completo da HAC em ambiente do hidrogênio gerado nos sistemas de proteção catódica, além da escolha de modelos matemáticos que possam representar com um bom grau de aproximação os fenômenos e processos a serem estudados, é preciso contar com parâmetros do material escolhido para as simulações. Esses parâmetros, que podem ser conseguidos de artigos científicos ou obtidos de forma experimental, estão listados no Apêndice A.

A falta de informação específica na literatura científica disponível sobre o aço API 5CT P110 escolhido para este trabalho, levou à necessidade de realizar uma investigação destinada a estudar os procedimentos experimentais mais apropriados

para determinar esses parâmetros, bem como para conduzir esses experimentos em laboratório.

Como resultado dessa investigação, foram implementados procedimentos experimentais utilizados por outros grupos de pesquisa e incorporadas novas metodologias, principalmente destinadas à obtenção dos parâmetros de aprisionamento de hidrogênio nos aços com o uso de técnicas eletroquímicas.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Material selecionado

O material selecionado para o estudo é o aço de alta resistência e baixa liga API 5TC P110 produzido pela VALLOUREC & MANNESMANN, disponibilizado em parceria com o CENPES/PETROBRAS na forma de calhas extraídas de um tubo sem costura com diâmetro externo de 330 mm (13 pol.) e parede com espessura de 14 mm, utilizado no revestimento de poços de petróleo (Figura 39).

Figura 39. Calha de aço API 5CT P110.

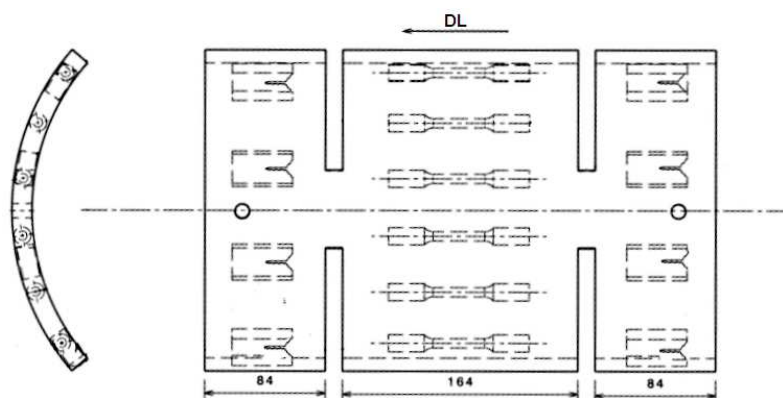


Fonte: autoria própria.

#### 5.1.2 Corpos-de-prova

Inicialmente foi definida a condição de obtenção dos corpos-de-prova para os ensaios, que poderiam ser extraídos da parede do tubo já conformado ou da parede do tubo endireitada e aplainada (*flattening*). É evidente que os corpos-de-prova que melhor representam o material de um tubo em operação, são aqueles retirados da própria parede conformada após o processo de fabricação, que inclui o tratamento térmico. É evidente também, que o tubo aplainado facilita bastante a obtenção das amostras, mas nessa condição o material está mais deformado, ocasionando que a densidade de aprisionadores e o tipo de aprisionamento predominante no material sejam modificados. Por tal motivo, foi decidido obter todos os corpos-de-prova diretamente da calha, de acordo à orientação em relação à direção da laminação (DL), como mostrado no esquema da Figura 40.

Figura 40. Montagem e distribuição dos corpos-de-prova na calha de aço, para usinagem.



Fonte: autoria própria.

### 5.1.2.1 Ensaios de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio

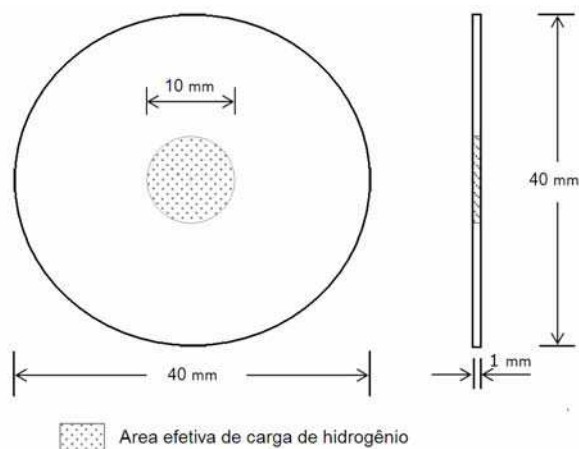
Para os ensaios de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio foram utilizadas 08 membranas metálicas de seção circular (Figura 41), obtidas da calha de aço API 5CT P110, com dimensões de acordo com a Norma ASTM G148-97-R11 (2011) mostradas no esquema da Figura 42. A superfície das membranas foi desbastada com lixas d'água de diferente granulometria (120, 240, 320, 400, 600, 1200) e polida com pasta de alumina (1,0  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ ). A espessura final, de 1 mm, foi medida em cinco locais da região exposta com auxílio de um micrômetro.

Figura 41. Membrana metálica utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.



Fonte: autoria própria.

Figura 42. Esquema das membranas metálicas com dimensões (mm) de acordo à norma ASTM G148-97 R11 (2011).



Fonte: autoria própria.

Após o polimento, as membranas foram quimicamente limpas com acetona num aparelho de limpeza ultrassônica durante 10 min, de acordo com o procedimento recomendado pela norma ASTM G1-03 (2003), a fim de eliminar resíduos de graxa ou produtos de corrosão presentes na superfície.

### 5.1.2.2 Ensaios de tração

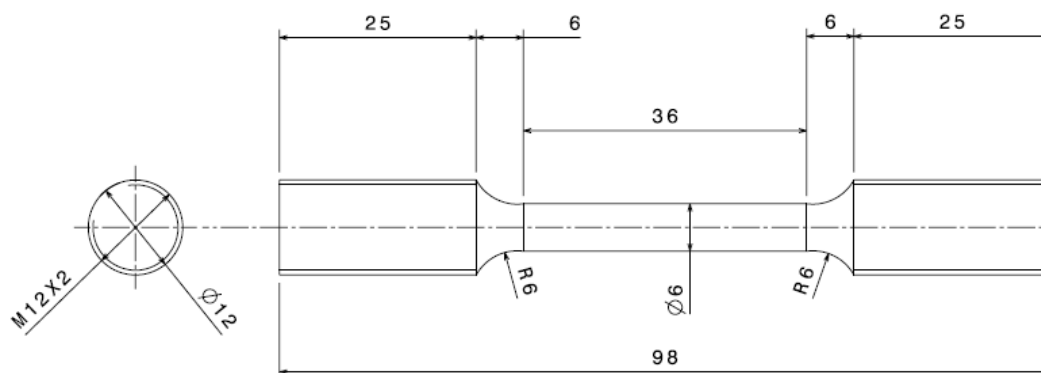
Nestes ensaios foram utilizados 15 corpos-de-prova de seção circular E8M (Figura 43) obtidos da calha em direção paralela à laminação, com dimensões de acordo com norma ASTM E8/E8M-09 (2009), mostradas no esquema da Figura 44.

Figura 43. Corpo-de-prova E8M utilizado nos ensaios de tração.



Fonte: autoria própria.

Figura 44. Esquema do corpo-de-prova de tração E8M com dimensões (mm) definidas de acordo com a espessura da calha e a norma ASTM E8/E8M-09 (2009).



Fonte: autoria própria.

### 5.1.2.3 Ensaios de tenacidade à fratura ao ar

Nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar foram utilizados 03 corpos-de-prova de tração compactos (*Compact Tension*), do tipo *straight notch compact specimen* (Figura 45) cujas dimensões mostradas no esquema da Figura 46 estão de acordo com a norma BS 74481:1991-02 (2002). Todos eles foram usinados na direção TL (T=transversal e L=longitudinal), a primeira letra representando a direção transversal ao plano da trinca e a segunda, a da sua propagação, ambas em relação à direção da laminação.

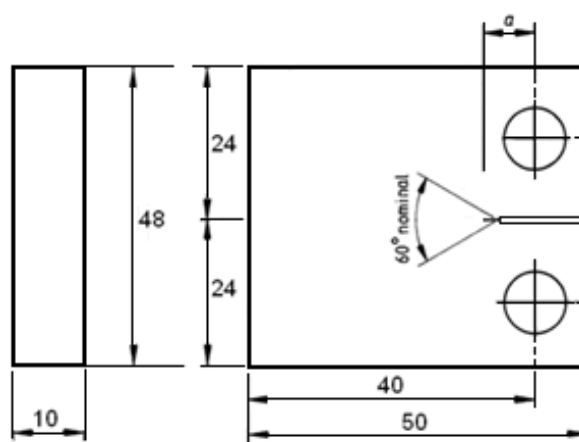
Figura 45. Corpo-de-prova de tração compacto utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.



Fonte: autoria própria.

Estes corpos-de-prova foram pré-trincados por fadiga com o propósito de conferir-lhes uma trinca suficientemente aguda e estreita que possa se aproximar de uma trinca natural. O procedimento foi realizado numa máquina de ensaios de fadiga MTS 810 servo-hidráulica, com capacidade máxima de 100 kN, instalada no Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LAMEF/UFRGS.

Figura 46. Esquema do corpo-de-prova de tração compacto com dimensões (mm) definidas de acordo com a espessura da calha e a norma BS 74481:1991-02 (2002).



Fonte: autoria própria.

## 5.2 Métodos Experimentais

### 5.2.1 Caracterização do material

Para a realização dos ensaios de dureza e a análise metalográfica foram utilizadas as infraestruturas dos Laboratórios de Metalografia e Microscopia Ótica da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande: LMET/UAEM/UFCG e LMO/UAEM/UFCG.

O ensaio de caracterização química foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Ceara, num espectrômetro de emissão ótica.

O ensaio de dureza para obtenção da dureza Rockwell escala C do material foi realizado numa amostra com forma de paralelepípedo, obtida diretamente da calha, cuja superfície foi desbastada com lixas d'água de diferente granulometria (120, 240, 320, 400, 600 e 1200) e polida mecanicamente com pasta de alumina (1,0  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ ). Foi utilizado um durômetro GNEHM HORGEM com um penetrador Brale do tipo

cone de diamante com ângulo de 120°. A força aplicada foi de 150 kgf durante 10s. Foram realizadas três medições em cada uma das três faces da amostra selecionadas para os testes: superior, lateral e posterior.

Para o exame da microestrutura foram obtidas amostras metalográficas com forma de paralelepípedo, nos planos de corte longitudinal, transversal e ao longo da espessura da calha, que foram embutidas em baquelite *a quente*. A superfície das amostras foi desbastada com lixas d'água de diferente granulometria, na sequência 120, 240, 320, 400, 600 e 1200, polida mecanicamente com pasta de alumina (1,0 µm e 0,3 µm), e finalmente atacada com solução Nital 2%. A observação da superfície foi realizada num microscópio óptico OLYMPUS modelo BX51TRF.

### 5.2.2 Ensaio eletroquímico

Na realização destes ensaios foram utilizadas as infraestruturas do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – LEEQ/UAEQ/UFCG e do Laboratório de Ensaio Mecânicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG – LEM/UAEM/UFCG.

#### 5.2.2.1 Polarização potenciodinâmica

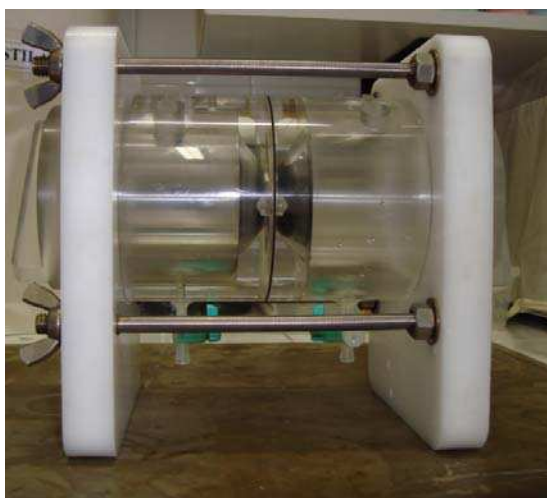
Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados à temperatura ambiente ( $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ) em membranas do aço P110, de 40 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, na célula eletroquímica com duplo compartimento (de carga e detecção) mostrada na Figura 47, utilizando-se unicamente o compartimento de carga. Estes ensaios constituem a etapa prévia aos testes de permeação eletroquímica de hidrogênio, pois fornecem o potencial de corrosão do material testado e o potencial de geração de hidrogênio no eletrólito utilizado.

Num primeiro ensaio, o compartimento de carga foi preenchido com uma solução de água do mar sintética preparada conforme a Norma ASTM D1141-98-R08 (2008), cuja composição está mostrada na Tabela 3, e num segundo ensaio, com uma solução de NaCl de concentração similar à da água do mar sintética (24 g/l). Posteriormente foi aplicada uma rampa linear de diferença de potencial entre o



eletrodo de trabalho (membrana de aço) e o contraeletrodo, deslocando-a a partir do potencial de abandono, que é o potencial constante em circuito aberto medido entre o eletrodo de referência utilizado (neste caso, Ag/AgCl) e o eletrodo de trabalho, até  $-2200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ . O pH das duas soluções foi ajustado a 8,2, similar ao da água do mar, com uma solução 0,1N de NaOH antes do início dos testes.

Figura 47. Célula eletroquímica com duplo compartimento utilizada nos testes de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.



Fonte: Araújo *et al.* (2011a).

Tabela 3. Composição química da água do mar sintética.

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

Fonte: adaptado de ASTM D1141-98-R08 (2008).

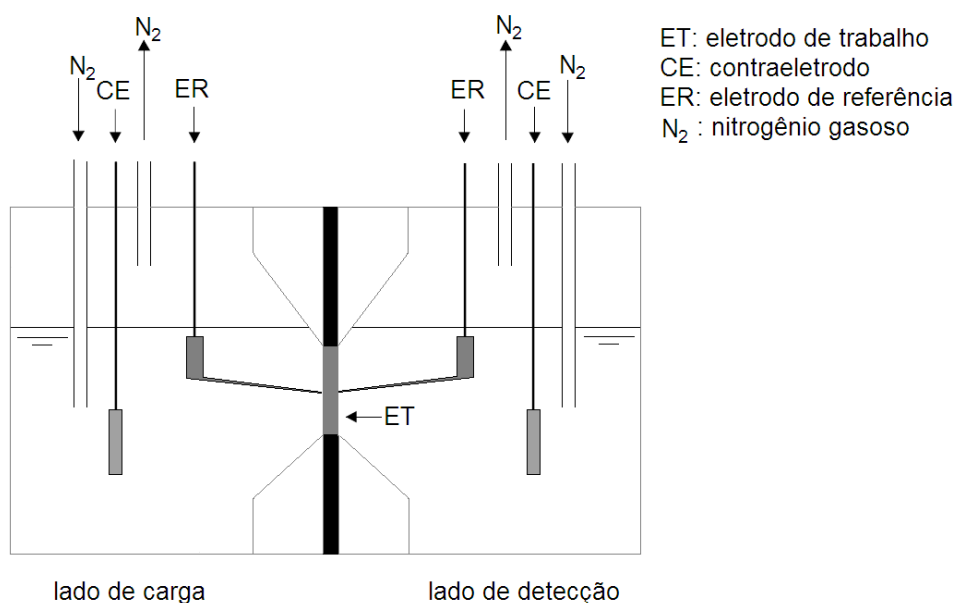
#### 5.2.2.2 Permeação de hidrogênio e caracterização do aprisionamento

Atualmente existem métodos experimentais de caracterização da concentração do hidrogênio nos metais e de identificação do seu aprisionamento no reticulado,

que se dividem em dois grupos: os métodos de caracterização por dessorção térmica e os métodos eletroquímicos. Os métodos por dessorção térmica utilizam o princípio da extração do hidrogênio por aplicação de calor e estão condicionados ao uso de equipamentos sofisticados, como os analisadores de conteúdo de hidrogênio, que determinam a sua concentração nas amostras e realizam a medição da energia utilizada no processo para determinar o nível de aprisionamento. Nos métodos eletroquímicos são obtidos parâmetros como a difusividade e a permeação e, a partir deles, se determinam a concentração e o aprisionamento (STROE, 2006). Neste trabalho de pesquisa foram adotados apenas métodos eletroquímicos.

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados à temperatura ambiente ( $26\pm 1^\circ\text{C}$ ) em membranas metálicas do aço API 5CT P110, com diâmetro de 40 mm e espessura de 1 mm, utilizando o método proposto por Devanathan e Stachurski (1962) e seguindo as recomendações da Norma ASTM G148-97-R11 (2011), na mesma célula eletroquímica utilizada nos testes de polarização potenciodinâmica, cujo esquema está mostrado na Figura 48. O hidrogênio foi produzido no compartimento de carga, via método galvanostático, numa solução de água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141-98-R08 (2008).

Figura 48. Esquema da célula eletroquímica com duplo compartimento utilizada nos testes de polarização potenciodinâmica e de permeação de hidrogênio.



Fonte: autoria própria.

As intensidades de corrente escolhidas para cada teste foram -3,1 mA e -21 mA (correspondentes a potenciais de -1100 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -1300 mV<sub>Ag/AgCl</sub> de acordo à curva de polarização potenciodinâmica), que configurariam uma situação de proteção catódica e outra de superproteção, de acordo com as normas aplicadas no setor. O compartimento de detecção foi carregado com um potencial anódico de +300mV<sub>SCE</sub> numa solução 0,1N de NaOH para oxidar o hidrogênio permeado. A densidade de corrente associada com essa oxidação foi monitorada com o software EC-LB v. 10.02, controlado por um potenciostato multicanal PAR VMP3. As soluções na célula foram desoxigenadas com N<sub>2</sub> puro antes e durante o ensaio.

Estes testes não puderam ser concluídos por causa da instabilidade gerada pelo início de reações simultâneas de oxidação, devido à presença de vários compostos químicos na solução e à falta de renovação do eletrólito em volta da amostra, como ocorre no meio marinho. Por esse motivo se optou por utilizar uma solução de NaCl (24g/l) no compartimento de carga. Este teste é mais severo do que o realizado em água do mar sintética porque não são formados depósitos de sais nem incrustações, que atuam como barreira para a entrada de hidrogênio no material. Por este motivo, do ponto de vista da avaliação da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio do aço estudado, os parâmetros determinados não comprometem os resultados a serem obtidos nos ensaios mecânicos. Soluções de cloreto de sódio são amplamente utilizadas em substituição da água do mar sintética neste tipo de ensaios de laboratório (COMER e LOONEY, 2008; STROE, 2006).

O fluxo de hidrogênio que permeia através da membrana pode ser representado pela 2ª lei de Fick, conforme a Eq. (9). A solução dessa equação depende das condições de contorno aplicadas, que dependem do método utilizado para o carregamento de hidrogênio: potencioestático ou galvanostático. As condições potencioestáticas correspondem a uma concentração constante de hidrogênio na superfície da membrana, enquanto as galvanostáticas correspondem a um fluxo constante de hidrogênio na superfície com potenciais variáveis (BOES e ZUCHNER, 1976; DEVANATHAN e STACHURSKI, 1962).

No método de carregamento galvanostático, o fluxo de hidrogênio,  $J_0$ , é mantido constante no lado de entrada da membrana por uma corrente catódica, enquanto que no lado de saída, a concentração é mantida igual a zero. Essas condições podem ser representadas por:

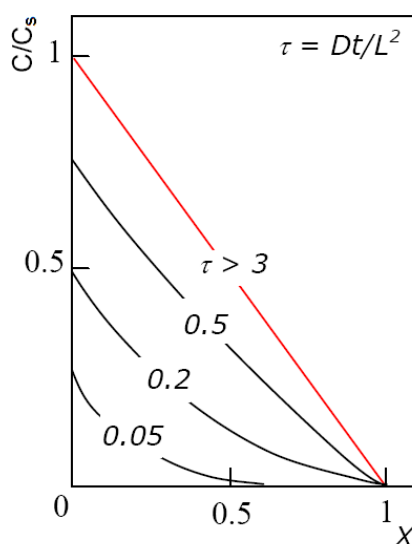
$$\begin{array}{lll}
 C = 0 & 0 \leq x \leq L & t = 0 \\
 C = 0 & x = L & t > 0 \\
 J_0 = J_{ss} = D \frac{c_s}{L} & x = 0 & t = \infty
 \end{array}$$

Onde  $J_{ss}$  é o fluxo de hidrogênio no estado estacionário e  $c_s$  a concentração no lado de saída da membrana de espessura  $L$ ;  $x$  representa a distância e  $t$  o tempo. A solução da Eq. (9), com essas condições de contorno descreve a distribuição de hidrogênio na membrana metálica:

$$C = \frac{J_0}{D}(L-x) - \frac{8JL}{D\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \operatorname{sen} \frac{(2n+1)(L-x)\pi}{2L} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2} \right] \quad (54)$$

Na medida em que o tempo se aproxima do infinito, atingindo a condição de estado estacionário, a parte exponencial da Eq. (54) desaparece e a distribuição da concentração de hidrogênio resultante torna-se linear. Este comportamento é representado na Figura 49, onde é mostrado um perfil de concentração normalizada.

Figura 49. Perfil da concentração normalizada de hidrogênio através de uma membrana fina sob carregamento galvanostático.



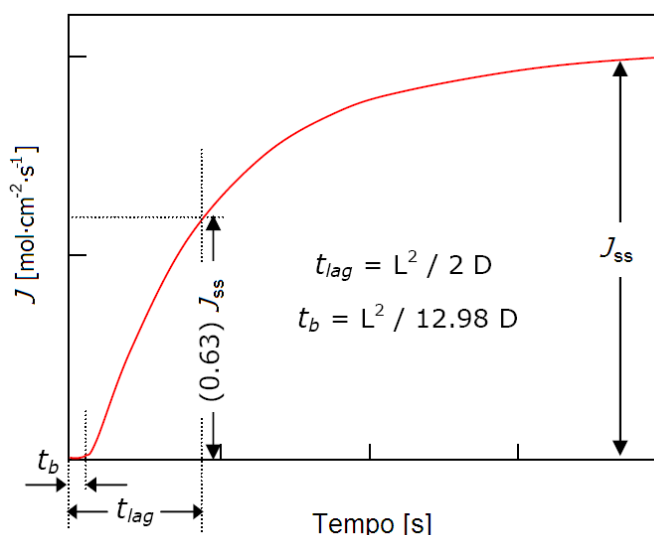
Fonte: adaptado de Boes e Zuchner (1976).

A variação da corrente anódica medida na superfície de saída da membrana, que corresponde à taxa por unidade de área à qual o hidrogênio emerge dela, é dada por:

$$J = J_0 \left\{ 1 + \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \right\} \quad (55)$$

A Eq. (55), que teoricamente descreve transientes de permeação de hidrogênio assumindo uma difusão no reticulado sem nenhum efeito do aprisionamento, é obtida diferenciando a Eq. (54) em relação a  $x$ . Um transiente de permeação de hidrogênio típico, quando é mantido um fluxo constante de hidrogênio no lado de entrada da membrana, é mostrado na Figura 50. O tempo *breakthrough*,  $t_b$ , é o tempo transcorrido para que o primeiro átomo de hidrogênio atravesse a membrana, enquanto que o tempo necessário para alcançar 63% do fluxo no estado estacionário, é representado por  $t_{lag}$ .

Figura 50. Transiente de permeação de hidrogênio típico sob fluxo constante de hidrogênio no lado de entrada da membrana.



Fonte: adaptado de Boes e Zuchner (1976).

Após a conclusão dos testes, os tempos  $t_b$  e  $t_{lag}$  foram graficamente determinados a partir dos transientes de permeação. A difusividade foi calculada através de:

$$D = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (56)$$

$$D = \frac{L^2}{2t_{lag}} \quad (57)$$

$D$  representa a difusividade aparente,  $D_{ap}$ , quando se utilizam os primeiros transientes, e a difusividade efetiva,  $D_{eff}$ , quando se utilizam os segundos transientes. O valor representativo de  $D$  para as duas situações é a média aritmética dos valores obtidos após a aplicação das equações (56) e (57).

A permeabilidade ( $P$ ) e a solubilidade ( $S$ ) para cada condição foram calculadas através das curvas de permeação de hidrogênio e as equações a seguir:

$$J_{ss} = \frac{I_{ss}}{ZF} \quad (58)$$

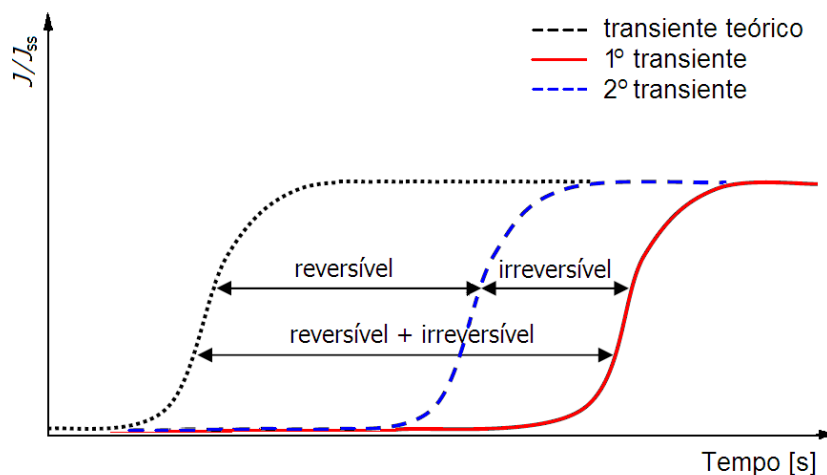
$$P = J_{ss}L \quad (59)$$

$$S = \frac{J_{ss}L}{D} \quad (60)$$

Nas equações (58) à (60),  $J_{ss}$  é o fluxo do hidrogênio no estado estacionário,  $I_{ss}$  a densidade de corrente de permeação no estado estacionário,  $z$  é o número de elétrons que participam da reação eletroquímica e  $F$  é a constante de Faraday.

O nível de aprisionamento de hidrogênio foi determinado, após a obtenção de um segundo transiente de permeação para uma mesma membrana, com o procedimento proposto por Pressouyre e Bernstein (1978). Segundo este procedimento, a corrente catódica aplicada é interrompida para permitir uma dessorção completa do hidrogênio depois de ter sido obtido um primeiro transiente. Após uma nova aplicação da mesma corrente é obtido um segundo transiente que, teoricamente, deverá ser mais rápido devido ao fato de que os aprisionadores irreversíveis do material já foram ocupados durante o primeiro carregamento. A distância relativa entre os dois transientes, e destes com um transiente teórico obtido a partir da 2ª Lei de Fick, indica o tipo de aprisionamento. A Figura 51 apresenta as etapas dessa técnica.

Figura 51. Esquema do procedimento para determinação do nível de aprisionamento por análise de transientes consecutivos.



Fonte: adaptado de Pressouyre e Bernstein (1978).

Quando  $D_L \gg D_{ap}$  ( $D_L$  é a difusividade no ferro puro =  $7.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ), a densidade dos sítios aprisionadores no aço, em condições de carregamento galvanostático, é dada por (CHAUDHARI e RADHAKRISHNAN, 1993):

$$N_T = \frac{J_{ss}L}{D_{ap}} N_A \quad (61)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

Estes dois métodos eletroquímicos, desenvolvidos por Devanathan e Stachurski (1962) e por Pressouyre e Bernstein (1978), vêm sendo utilizados com sucesso para compreender o comportamento dos aços na fragilização por hidrogênio, tanto em trabalhos de pesquisa (ARAÚJO *et al.*, 2011a; ARAÚJO *et al.*, 2011b; CHARCA, 2005; STROE, 2006; VIANNA, 2006), como em diagnósticos e trabalhos de aplicação em campo (UCCSN, 2004; UCCSN, 2009).

### 5.2.2.3 Carregamento de hidrogênio mediante polarização catódica

Para que os fenômenos da HAC ocorram, é necessário que transcorra um determinado tempo, a fim de que os processos cinéticos de ingresso e transporte de hidrogênio no reticulado possam acontecer. Por esse motivo, o tempo que uma estrutura é exposta a uma fonte geradora de hidrogênio influi na resposta mecânica do material quando a tensão é aplicada. Em situações reais, supondo que o material

esteja sujeito sempre às mesmas condições, esse tempo não é relevante, pois sua ordem de grandeza é muito menor que os tempos de serviço, mas para as aplicações de laboratório torna-se muito importante na obtenção dos resultados. A fim de realizar ensaios que mais se aproximem da situação real, o tempo de desenvolvimento dos processos cinéticos do hidrogênio é “acelerado” através de um procedimento de carregamento prévio de hidrogênio na estrutura cristalina, onde o material é exposto às condições de ensaio sem aplicação da carga, o tempo suficiente para que todo o volume do corpo-de-prova seja saturado. O tempo de exposição é definido a partir dos ensaios de permeação e depende do tipo de material, das dimensões do corpo-de-prova e do potencial catódico aplicado.

O procedimento consiste em submergir os corpos-de-prova em água do mar sintética à temperatura ambiente, preparada conforme a Norma ASTM D1141-98-R08 (2008), contida numa célula de proteção catódica por corrente impressa (Figura 52). Um potencial de proteção catódica em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl é aplicado no corpo-de-prova para favorecer a dissociação das moléculas de água, de forma que os átomos de hidrogênio produzidos possam ser adsorvidos e absorvidos pelo metal.

Figura 52. Célula de polarização catódica empregada no carregamento de hidrogênio nas amostras.



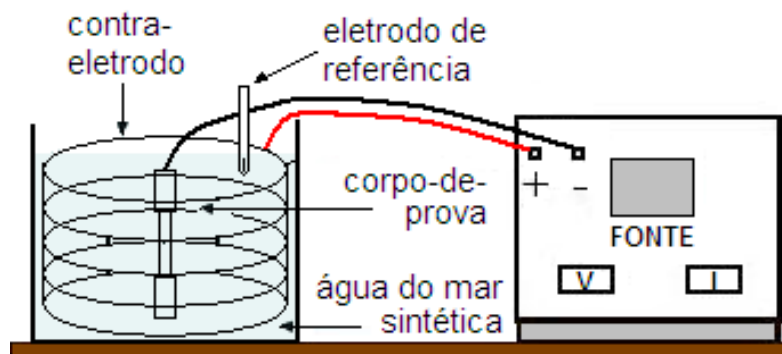
Fonte: autoria própria.

A fim de determinar o potencial de proteção catódica para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética e estabelecer a sua suscetibilidade à fragilização por hidrogênio, foram hidrogenados corpos-de-prova de tração nos potenciais catódicos



de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Foi utilizada uma célula construída no LPM/UAEM/UFCG em parceria com o LEEQ/UAEQ/UFCG. Os detalhes do sistema se encontram no esquema da Figura 53.

Figura 53. Esquema da célula de proteção catódica empregada no carregamento de hidrogênio nas amostras.



Fonte: autoria própria.

### 5.2.3 Ensaios mecânicos

Para a realização destes ensaios foram utilizadas as infraestruturas do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG – LaMMEA/UAEM/UFCG (testes de tração) e do Laboratório de Metalurgia Física de Departamento de Engenharia Mecânica da UFRGS – LAMEF/DEM/UFRGS (testes de tenacidade). Todos estes ensaios foram realizados em triplicata.

#### 5.2.3.1 Ensaios de tração ao ar

Nestes ensaios foram obtidas as propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 livre de hidrogênio: limite de escoamento, limite de resistência à tração e ductilidade. Os corpos-de-prova de seção circular foram tracionados até a ruptura à temperatura ambiente ( $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ) numa máquina universal de ensaios INSTRON 5582 eletromecânica, com capacidade de 100 kN, seguindo as recomendações da norma ASTM E8/E8M-09 (2009).

### 5.2.3.2 Ensaio de tração sob assistência do hidrogênio

A partir destes testes foram obtidas as propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 quando se encontra sob efeito do hidrogênio. Corpos-de-prova previamente hidrogenados pelo procedimento descrito no item 5.2.2.3, foram tracionados até a ruptura à temperatura ambiente ( $26\pm 1^\circ\text{C}$ ) na mesma máquina de ensaios utilizada nos testes de tração ao ar, à taxa de deformação de  $2,5\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ , como recomendado pela norma ASTM G129-00-R06 (2006).

A fim de evitar a dessorção do hidrogênio retido no material, que ocorreria se os testes fossem realizados com os corpos-de-prova hidrogenados expostos ao ambiente do laboratório, os corpos-de-prova continuaram a ser hidrogenados durante os testes de tração, nas mesmas condições do carregamento prévio, numa célula de proteção catódica por corrente impressa acoplada à máquina de ensaios. Adicionalmente, o tempo para transladar os corpos-de-prova da célula de carregamento prévio à máquina de testes com a célula acoplada, foi otimizado de tal forma que nunca ultrapassou cinco minutos. Desta forma, também foi garantido que durante essa operação, houvesse uma mínima perda de hidrogênio por dessorção.

O sistema de acoplamento célula de proteção catódica / máquina de tração e a garra de fixação do corpo-de-prova foram desenvolvidos no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG – LPM/UAEM/UFCG (Figura 54).

A suscetibilidade do material à fragilização por hidrogênio foi avaliada comparando a ductilidade das amostras hidrogenadas (fragilizadas) com a ductilidade das amostras não hidrogenadas, o que permitiu determinar um *índice de fragilização*,  $I_F$ . Valores desse índice próximos à unidade indicam que o material é resistente à fragilização por hidrogênio, enquanto valores mais baixos indicam diminuição dessa resistência e portanto, aumento da sua suscetibilidade a esse processo de degradação. Valores muito baixos, próximos de zero, indicam que o material ensaiado é altamente suscetível (ASTM G129-00-R06, 2006). Este índice foi obtido através de:

$$I_F = \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon} \quad (62)$$

onde  $\varepsilon_H$  representa a deformação do corpo-de-prova com material hidrogenado e  $\varepsilon$  a deformação do corpo-de-prova com material livre de hidrogênio.

Figura 54. Máquina de ensaios de tração com célula de proteção catódica acoplada.



Fonte: autoria própria.

O potencial de proteção catódica do aço foi determinado avaliando a sua suscetibilidade em testes de tração com corpos de prova hidrogenados sob diferentes potenciais catódicos. No primeiro teste foi empregado um potencial considerado de superproteção, nos seguintes, potenciais cada vez “menos negativos”, até que foi encontrado um valor para o qual o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do aço foi praticamente nulo.

#### 5.2.3.3 Ensaios de tenacidade à fratura ao ar

Nestes ensaios, 03 corpos-de-prova de tração compactos, do tipo *straight notch compact specimen*, pré-trincados, do material como-recebido, foram carregados monotonicamente até fratura para obtenção da tenacidade à fratura pelo método CTOD, de acordo com a norma BS 74481:1991-02 (2002). Estes testes foram realizados numa máquina universal de ensaios MTS servo-hidráulica com capacidade de 100 kN. O deslocamento da abertura do entalhe (CMOD) foi

monitorado com um extensômetro padronizado tipo *clip gage*, com abertura mínima de 5 mm. O valor de CTOD ( $\delta$ ) foi calculado com:

$$\delta = \left[ \frac{F_{ap}}{tb^{0,5}} f' \left( \frac{a_0}{b} \right) \right]^2 \frac{(1 - \nu^2)}{2\sigma_e E} + \frac{0,46(w - a_0)V_p}{0,46b + 0,54a_0 + (w - b)} \quad (63)$$

onde o primeiro e segundo termos são as componentes elástica,  $\delta_e$ , e plástica,  $\delta_p$ , do CTOD.  $F_{ap}$  é a carga crítica aplicada,  $a_0$  o comprimento inicial da trinca,  $w$ ,  $b$  e  $t$  são a largura total, a largura efetiva e a espessura do corpo-de-prova, respectivamente.  $E$  e  $\nu$  são o módulo de *Young* e o coeficiente de *Poisson*;  $V_p$  é a componente plástica da abertura do entalhe quando da aplicação de  $P$  e  $\sigma_e$  é o limite de resistência ao escoamento.

#### 5.2.4 Análise fractográfica

A análise das superfícies de fratura dos corpos-de-prova dos diferentes testes foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - LCM/UAEMa/UFCG e no Laboratório de Caracterização II do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTBIO.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental e na simulação computacional. Em primeiro lugar, são mostrados os resultados dos experimentos destinados à obtenção dos parâmetros de transporte de hidrogênio no aço API 5CT P110, que foram utilizados para definir as condições ambientais a serem empregadas nos testes de caracterização do comportamento mecânico desse material. Contribuições desta fase do trabalho, consideradas relevantes, são a determinação experimental do tipo de aprisionamento predominante, das densidades dos aprisionadores e do potencial de proteção catódica do material.

Em segundo lugar, são mostrados os resultados das simulações numéricas realizadas, onde foram transferidas as condições de trabalho utilizadas nos ensaios de laboratório e empregados os parâmetros obtidos na fase experimental. Contribuições desta fase do trabalho, também consideradas de relevância, são a introdução de uma equação de evolução do dano no modelo e a modificação da sua equação de transporte, onde o termo do aprisionamento foi substituído pelos termos equivalentes de outro modelo matemático.

### 6.1 Resultados Experimentais

#### 6.1.1 Caracterização do Material

##### 6.1.1.1 Análise química

A composição química do material está mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química (%peso) 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: autoria própria.

Os resultados mostram que, referente à sua composição química, o aço atende os requisitos da norma API 5CT (2006), que impõe restrição apenas na quantidade

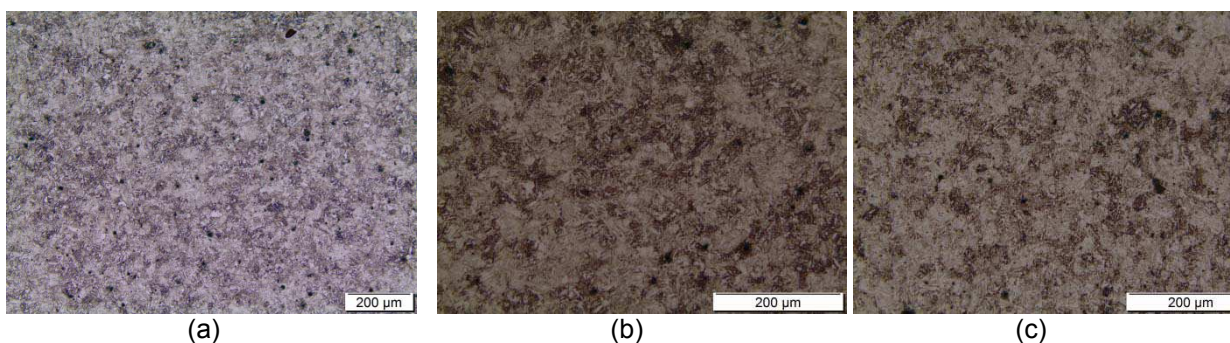
máxima de S e P: 0,03% (peso) de P e S para tubos sem costura e 0,02% (peso) de P e 0,01% (peso) de S para tubos soldados.

### 6.1.1.2 Microestrutura

A análise, realizada nas três faces principais das amostras, revelou uma estrutura fina, homogênea e constituída predominantemente de martensita revenida, típica de aços que foram submetidos a processos de têmpera e revenimento, como o que estabelece a norma API 5CT (2006) para este tipo de aço.

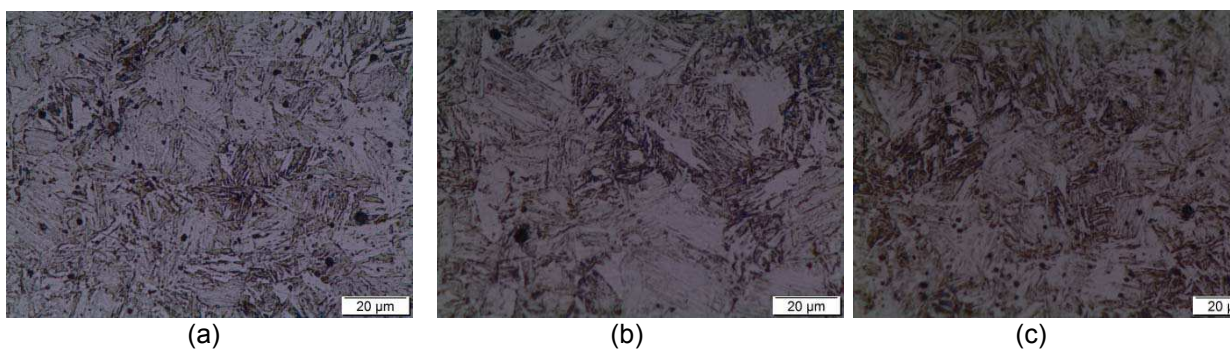
Na Figura 55 estão mostradas as imagens das faces superior, lateral e posterior das amostras com aumento de 200x, e na Figura 56 com aumento de 1000x, que permitem identificar a martensita revenida e visualizar a homogeneidade microestrutural do aço.

Figura 55. Aspecto micrográfico do aço API 5CT P110 como-recebido (aumento 200x), ataque com Nital 2%. (a) face superior, (b) face posterior, (c) face lateral.



Fonte: autoria própria.

Figura 56. Aspecto micrográfico do aço API 5CT P110 como-recebido (aumento 1000x), ataque com Nital 2%. (a) face superior, (b) face posterior, (c) face lateral.



Fonte: autoria própria.

### 6.1.1.3 Dureza

O valor médio obtido foi de  $28,40 \pm 0,51$  HRC, compatível com a diminuição da dureza da martensita devido ao revenimento realizado durante a fabricação do tubo, por imposição da norma. Os valores médios das medidas em cada face estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores médios das medidas da dureza HRC obtidas nas três faces da amostra.

Face da amostra	Dureza HRC
Superior	$27,8 \pm 0,6$
Lateral	$28,5 \pm 0,5$
Posterior	$28,8 \pm 0,4$

Fonte: autoria própria.

Todos os resultados obtidos nesta fase de caracterização do material mostram que, no referido à composição química e à microestrutura caracterizada, o aço grau P110 em estudo foi fabricado conforme ao estabelecido pela norma API 5CT (2006).

## 6.1.2 Determinação de parâmetros de permeação de hidrogênio e caracterização do aprisionamento

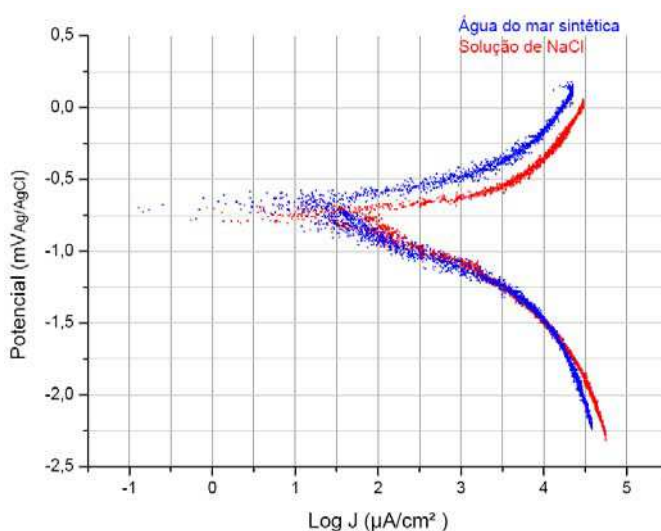
### 6.1.2.1 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética e em solução de NaCl (24 g/l) estão mostradas na Figura 57, e os parâmetros de corrosão obtidos delas, na Tabela 6. Nela pode-se observar que o potencial de corrosão do aço em água do mar sintética é mais alto (mais negativo) que na solução de NaCl (24 g/l), o que indica que o hidrogênio gerado nessa solução estará disponível com um potencial menos negativo do que na água do mar sintética. Isto vem a confirmar, conforme o indicado no item 5.2.2.2, que o teste de permeação na solução de NaCl (24 g/l), relativo à fragilização por hidrogênio, é mais severo do que o teste realizado em água do mar sintética.

Pode ser observado que o potencial de corrosão para o aço API 5CT P110, determinado a partir dos testes em água do mar sintética, encontra-se dentro do intervalo de potenciais de proteção catódica para aços de estruturas submarinas,

recomendado pelas normas do sector em geral e pelas normas ISO 15589-2 (2004) e DNV F103 (2008) em particular:  $[-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}, -1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}]$ . Por esse motivo, os limites inferior e superior desse intervalo parecem não ser potenciais de proteção válidos para o aço API 5CT P110 em ambiente de água do mar. A falta de informação específica para muitos tipos de aços leva a que, na própria norma, se recomende a execução de testes individuais para aços com tensão de escoamento superior a 550 MPa, tal como foi realizado neste trabalho.

Figura 57. Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço API 5CT P110 estudado em solução de NaCl (24 g/l) e em água do mar sintética.



Fonte: autoria própria.

Tabela 6. Parâmetros de corrosão em água do mar sintética e em solução de NaCl (24 g/l) para o aço API 5CT P110 estudado.

Ambiente	Parâmetros de Corrosão		
	Potencial ( $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ )	Densidade de Corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taxa ( $\text{mm}/\text{ano}$ )
Solução de NaCl (24 g/l)	-785,563	14,799	0,076
Água do mar sintética	-848,864	56,256	0,288

Fonte: autoria própria.

Como referência para comparação dos resultados obtidos, cita-se o trabalho de Nozari (2002), que realizou ensaios de polarização potenciodinâmica em água do mar sintética com um aço grau P110, para estudar a influência da temperatura na sua resposta mecânica frente a processos de fragilização causados pelo meio. Esse aço segue as recomendações da norma API 5CT (2006), mas tem composição



química diferente do aço ensaiado neste trabalho. Os resultados desse trabalho se encontram resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de corrosão do aço API 5CT P110 em água do mar sintética.

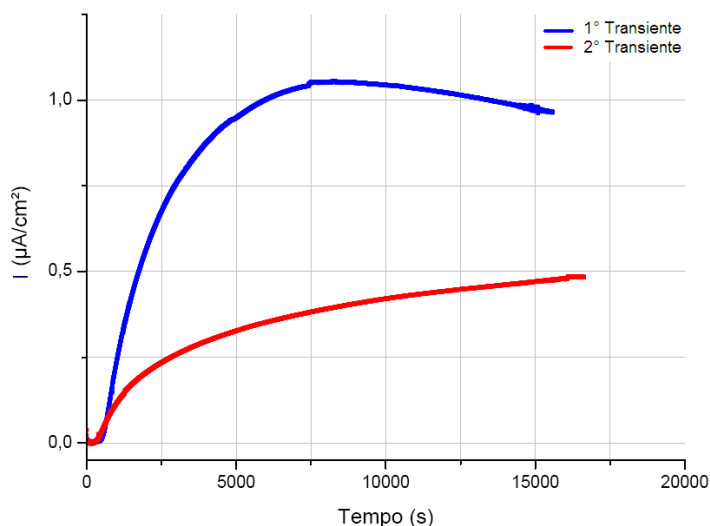
Ambiente	Parâmetros de Corrosão	
	Potencial (mV <sub>ECS</sub> )	Densidade de Corrente (µA/cm <sup>2</sup> )
Água do mar sintética	-833,0	8,0

Fonte: Nozari (2002).

### 6.1.2.2 Permeação de hidrogênio

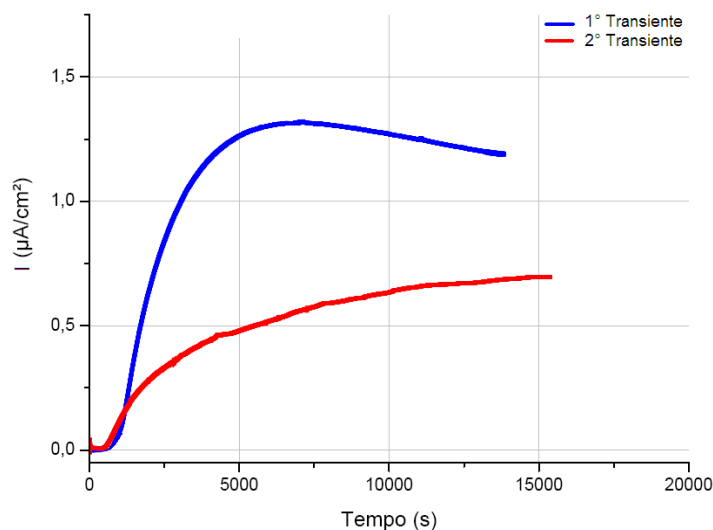
Os transientes de permeação do hidrogênio no aço, obtidos para os dois potenciais de polarização catódica escolhidos com base nas normas aplicadas no setor ( $-1100\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1300\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ), estão mostrados nas Figuras 58 e 59. Em cada ensaio foram levantadas duas curvas correspondentes a dois transientes de permeação sucessivos para a mesma membrana.

Figura 58. Transientes de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de  $-1100\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .



Fonte: autoria própria.

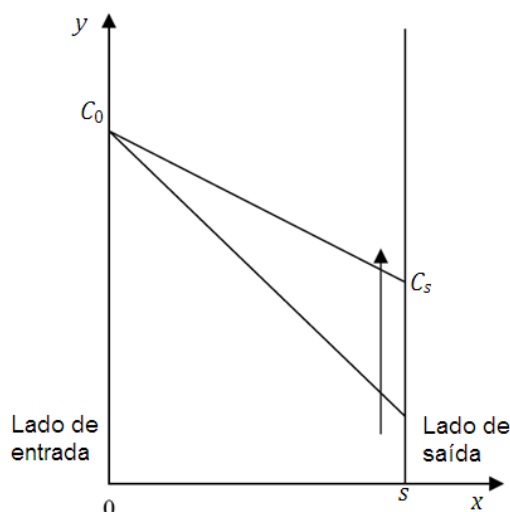
Figura 59. Transientes de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .



Fonte: autoria própria.

Pode ser observado, para os dois potenciais aplicados, que o fluxo de hidrogênio é menor no segundo transiente e que não foi atingido um estado estacionário bem definido em nenhum deles. Os dois primeiros transientes mostram um máximo e diminuem continuamente, enquanto os dois segundos transientes mostram uma subida gradativamente mais lenta. Este fenômeno, já discutido na literatura, foi observado com muito detalhamento por Manolatos *et al.* (1995), que demonstraram que a camada de passivação formada no lado de saída da membrana atua como uma barreira para a oxidação de hidrogênio, não permitindo que a sua concentração nesse lado seja igual a zero, mas possibilitando que esta aumente com o tempo, diminuindo o gradiente de concentração lentamente, conforme mostrado na Figura 60. A evolução da camada passiva afeta o fluxo de permeação, fazendo com que ele diminua e não possa estabilizar, impedindo que as condições de estado estacionário sejam alcançadas e provocando o decaimento lento do fluxo de hidrogênio no final de um transiente. Outro efeito da evolução da camada passiva é o de tornar o segundo transiente mais lento do que o primeiro, contradizendo a lógica (e a teoria) de que um primeiro transiente deve ser mais lento do que o segundo, isto, devido ao fato de que o preenchimento dos NLS e de todos os aprisionadores ocorre necessariamente durante o primeiro transiente. Já num segundo transiente, somente são preenchidos os NLS e os aprisionadores reversíveis.

Figura 60. Esquema da evolução do perfil de concentração de hidrogênio durante a permeação.



Fonte: adaptado de Manolatos *et al.* (1995).

A dificuldade de encontrar nos transientes de permeação uma região que mostre um fluxo estabilizado, sinal da existência do estado estacionário, foi um grande obstáculo para a correta avaliação dos parâmetros de difusão de hidrogênio no metal. Esta dificuldade foi superada após a identificação em cada curva, de uma região onde a estabilidade foi alcançada durante um curto período de tempo.

Os valores médios dos parâmetros obtidos a partir dos transientes resultantes e a aplicação das equações (56) a (60) estão mostrados na Tabela 8. No caso dos primeiros transientes foi calculada  $D_{ap}$ , e, no caso dos segundos transientes,  $D_{eff}$ .

Tabela 8. Parâmetros de permeação de hidrogênio no aço API 5CT P110 estudado.

Potencial (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	Transiente	$D_{ap}$ ou $D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$P$ (mol/cm·s)	$C_0$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$C_0$ (ppm)
-1100	1°	$(1,32 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(8,62 \pm 2) \cdot 10^{-13}$	$(6,51 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	6,27
	2°	$(1,65 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(4,87 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$	$(2,95 \pm 0,0) \cdot 10^{-7}$	2,85
-1300	1°	$(6,55 \pm 4,0) \cdot 10^{-7}$	$(1,61 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$	$(3,15 \pm 2,3) \cdot 10^{-6}$	30,35
	2°	$(1,23 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	$(3,17 \pm 2,6) \cdot 10^{-12}$	$(2,47 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	23,81

Fonte: autoria própria.

Estes resultados estão em sintonia com a teoria apresentada no item 5.2.2.2, pois o segundo transiente foi mais rápido do que o primeiro para os dois potenciais aplicados, o que pode ser verificado pelos valores da difusividade obtidos. Nos dois casos a  $D_{eff}$  é maior do que a  $D_{ap}$ . Os valores da solubilidade obtidos a partir dos

primeiros transientes, maiores que os dos segundos, mostram claramente que é durante a primeira permeação onde o hidrogênio preenche os sítios intersticiais e os sítios aprisionadores do reticulado. O aumento da solubilidade, observado para o potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , está relacionado com a maior quantidade de hidrogênio gerado nesse potencial, disponibilizado para difundir e solubilizar no material. Como as medidas da solubilidade e a permeabilidade estão condicionadas ao fluxo de hidrogênio, que por sua vez depende do potencial catódico aplicado, há absoluta coerência com o aumento na produção de hidrogênio que se espera da aplicação de potenciais mais negativos, discutido no item 2.2.2, e com a resposta mecânica do material, como será visto mais na frente.

O elevado desvio entre os valores da difusividade nas membranas ensaiadas no potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , obtidos dos primeiros transientes, é resultado da dificuldade em encontrar neles a região onde o fluxo alcança a estabilidade. Este problema tornou-se mais grave durante as permeações com potencial mais negativo, apesar de que os procedimentos foram rigorosamente repetidos em todos os experimentos, o que faz pensar que além dos efeitos de superfície, ocorreram outros fenômenos que acentuaram o problema. Este *comportamento anômalo* já foi estudado por Bockris e Subramanyan (1971), que concluíram que potenciais de superproteção muito negativos conduzem a condições eletroquímicas críticas, propícias para que sejam iniciados processos de degradação por hidrogênio sem haver aplicação de qualquer tensão, como a nucleação de microtrincas, onde a acumulação progressiva de hidrogênio também dificulta que o estado estacionário seja alcançado. Uma situação parecida pode ter ocorrido nestes experimentos, no entanto, apesar desta dificuldade e com exceção da permeabilidade, os valores obtidos desses transientes guardam boa coerência com os outros resultados obtidos dos mesmos testes.

### 6.1.2.3 Caracterização do aprisionamento

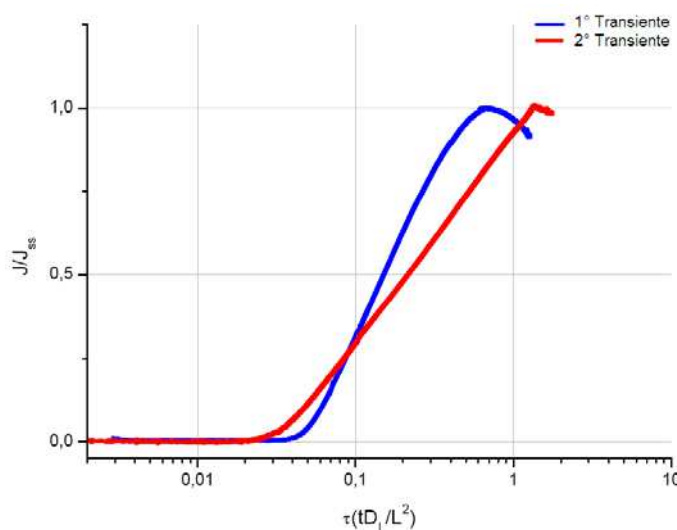
De acordo com o procedimento proposto por Pressouyre e Bernstein (1978), a análise de dois transientes consecutivos, levantados para cada membrana ensaiada nos potenciais de proteção escolhidos, possibilita a determinação da extensão e tipo do aprisionamento predominante no material. Para facilitar essa avaliação, as curvas

devem ser comparadas em termos do fluxo normalizado ( $J/J_{\infty}$ ) e o tempo adimensional ( $\tau = D_L t/L^2$ ), onde  $D_L$  é o coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro puro ( $7,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

A extensão do aprisionamento reversível é determinada pelo valor de  $\tau$  até onde o primeiro transiente de permeação é deslocado. Dependendo da magnitude do aprisionamento reversível, o segundo transiente de permeação é deslocado para valores mais distantes ou mais próximos do valor de  $\tau$  correspondente ao primeiro; quanto maior a proximidade, maior o efeito do aprisionamento reversível. Portanto, a distância relativa entre o primeiro e o segundo transientes indica a extensão do aprisionamento irreversível.

As Figuras 61 e 62 mostram os transientes de permeação normalizados obtidos para os potenciais de proteção catódica de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ :

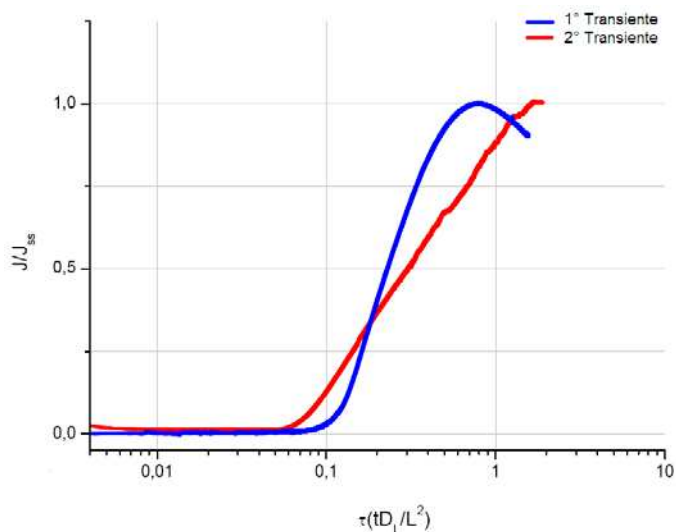
Figura 61. Transientes normalizados de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .



Fonte: autoria própria.

Pode-se observar que a distância relativa entre o primeiro e segundo transientes, levantados para cada uma das duas condições de polarização catódica, é muito pequena. Essa proximidade revela que o aprisionamento de hidrogênio no aço API 5CT P110 estudado é principalmente reversível e que o aprisionamento irreversível é muito baixo, indicando que a maior parte dos átomos de hidrogênio é debilmente retida no aço.

Figura 62. Transientes normalizados de permeação de hidrogênio em solução de NaCl (24 g/l) - potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .



Fonte: autoria própria.

As densidades dos aprisionadores reversíveis e irreversíveis, obtidas a partir dos dois transientes e da Eq. (61), estão mostradas na Tabela 9.

Tabela 9. Densidade de aprisionadores do aço API 5CT P110 estudado.

Potencial ( $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ )	$N_T$ (sítios/ $\text{cm}^3$ )	$N_r$ (sítios/ $\text{cm}^3$ )	$N_i$ (sítios/ $\text{cm}^3$ )
-1100	$3,92 \cdot 10^{17}$	$1,78 \cdot 10^{17}$	$2,14 \cdot 10^{17}$
-1300	$1,90 \cdot 10^{18}$	$1,49 \cdot 10^{18}$	$4,08 \cdot 10^{17}$

Fonte: autoria própria.

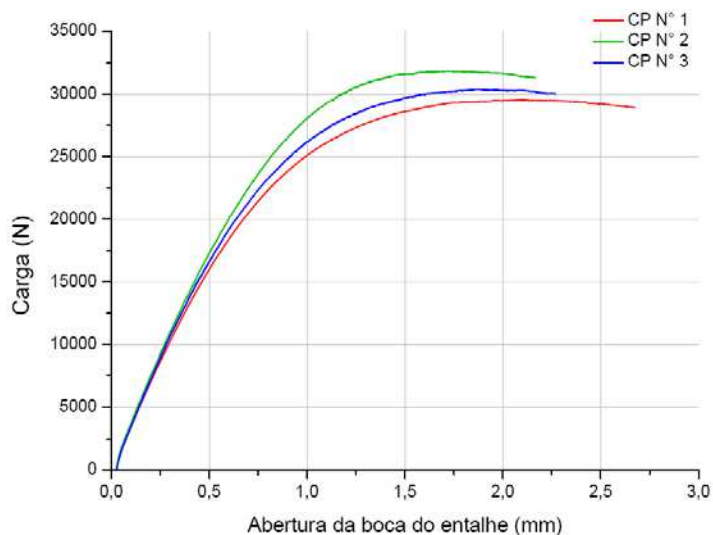
Benamati *et al.* (1994) caracterizaram o aprisionamento de hidrogênio em aços inoxidáveis de estrutura martensítica, encontrando parâmetros da mesma ordem de grandeza que os aqui determinados ( $N_r = 3,4 \cdot 10^{19}$ ;  $N_i = 5,2 \cdot 10^{17}$ ). Embora esses parâmetros não permitam validar os resultados deste trabalho, constituem um referencial da grandeza dos níveis de aprisionamento em aços de estrutura semelhante.

### 6.1.3 Caracterização do comportamento mecânico do material

#### 6.1.3.1 Tenacidade à fratura ao ar

A Figura 63 mostra as curvas carga Vs. abertura da boca do entalhe (CMOD) para os três corpos-de-prova testados ao ar.

Figura 63. Curvas Carga Vs. CMOD dos três corpos-de-prova ensaiados ao ar.



Fonte: autoria própria.

Um comportamento dúctil é observado em todos os casos, com as fraturas dentro do regime elasto-plástico. Devido ao tipo de fratura, o valor do CTOD de carga máxima foi estabelecido como o parâmetro de tenacidade à fratura ao ar, como determinado pela Norma BS 74481:1991-02 (2002), sendo o valor médio  $0,28 \pm 0,03$  mm. O resumo dos resultados obtidos desses ensaios está mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados dos ensaios de CTOD.

Parâmetros	Valores médios
$a_0$ (mm)	$20,7 \pm 0,3$
$V_p$ (mm)	$0,97 \pm 0,15$
$P_c$ (N)	$30.591 \pm 821$
$\delta_e$ (mm)	$0,08 \pm 0,004$
$\delta_p$ (mm)	$0,22 \pm 0,031$
$\delta_c$ (mm)	$0,28 \pm 0,03$
$K_Q$ (MPa $\cdot\sqrt{m}$ )	$157 \pm 0,03$

Fonte: autoria própria.

$K_Q$  é um fator de intensidade de tensões provisional, ou *K aparente*, que não pode ser validado como  $K_{IC}$  devido a que a fratura ocorreu no regime elasto-plástico.

### 6.1.3.1.1 Análise fractográfica

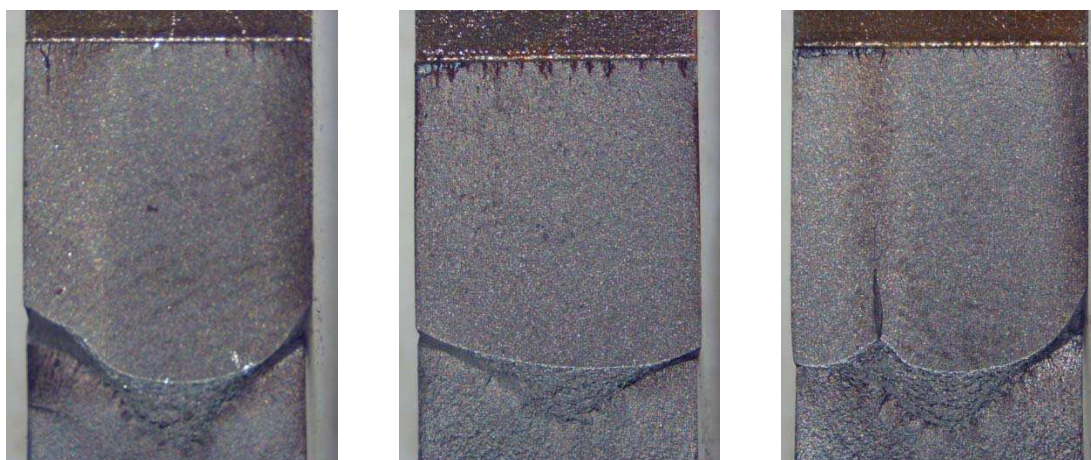
O aspecto das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados está mostrado na Figura 64. Na Figura 65 encontra-se o detalhe da região de propagação estável das trincas. A análise macroscópica mostra que, em todos os casos, o modo de fratura é dúctil, o que confirma que a fratura ocorreu no regime elasto-plástico, como era esperado para este tipo de aço, quando é ensaiado ao ar.

Figura 64. Aspecto das superfícies de fratura dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de CTOD na sequência 1, 2, 3.



Fonte: autoria própria.

Figura 65. Detalhe da superfície de fratura e da região de propagação estável da trinca nos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de CTOD na sequência 1,2,3.



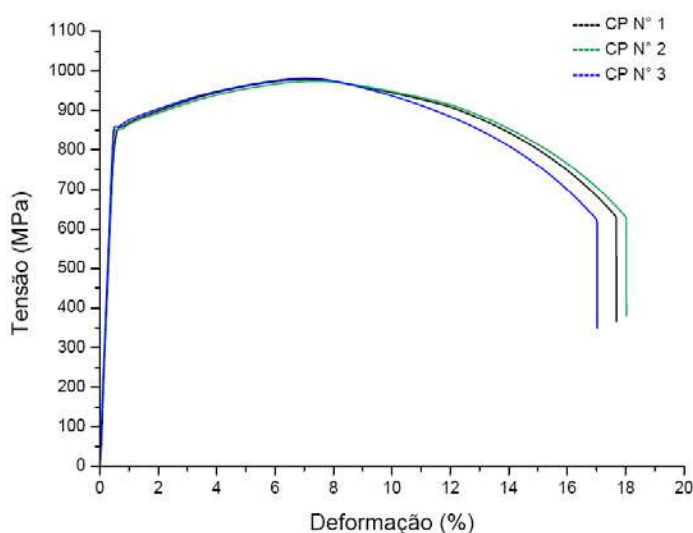
Fonte: autoria própria.



### 6.1.3.2 Propriedades mecânicas em tração ao ar

As curvas tensão-deformação do aço como-recebido obtidas nos ensaios de tração estão mostradas na Figura 66. O limite de escoamento foi convencionado como a tensão correspondente a 0,5% da deformação, conforme a norma API 5CT (2006). Apesar das limitações do teste de tração na determinação do módulo de Young, e apenas para fins referenciais, o valor médio foi estabelecido em  $216 \pm 6$  GPa. O resumo dos parâmetros médios obtidos nos ensaios está mostrado na Tabela 11.

Figura 66. Curvas tensão-deformação do aço API 5CT P110 como-recebido.



Fonte: autoria própria.

Tabela 11. Propriedades mecânicas em tração do aço API 5CT P110 como-recebido.

Parâmetros	Valores médios	Valores referenciais Norma API 5CT
$\sigma_{e(0,5\%)} \text{ (MPa)}$	$869 \pm 5$	758 Min. ; 965 Max.
$\sigma_{LR} \text{ (MPa)}$	$978 \pm 4$	862 Min.
$\varepsilon \text{ (%)}$	$16,8 \pm 0,2$	---

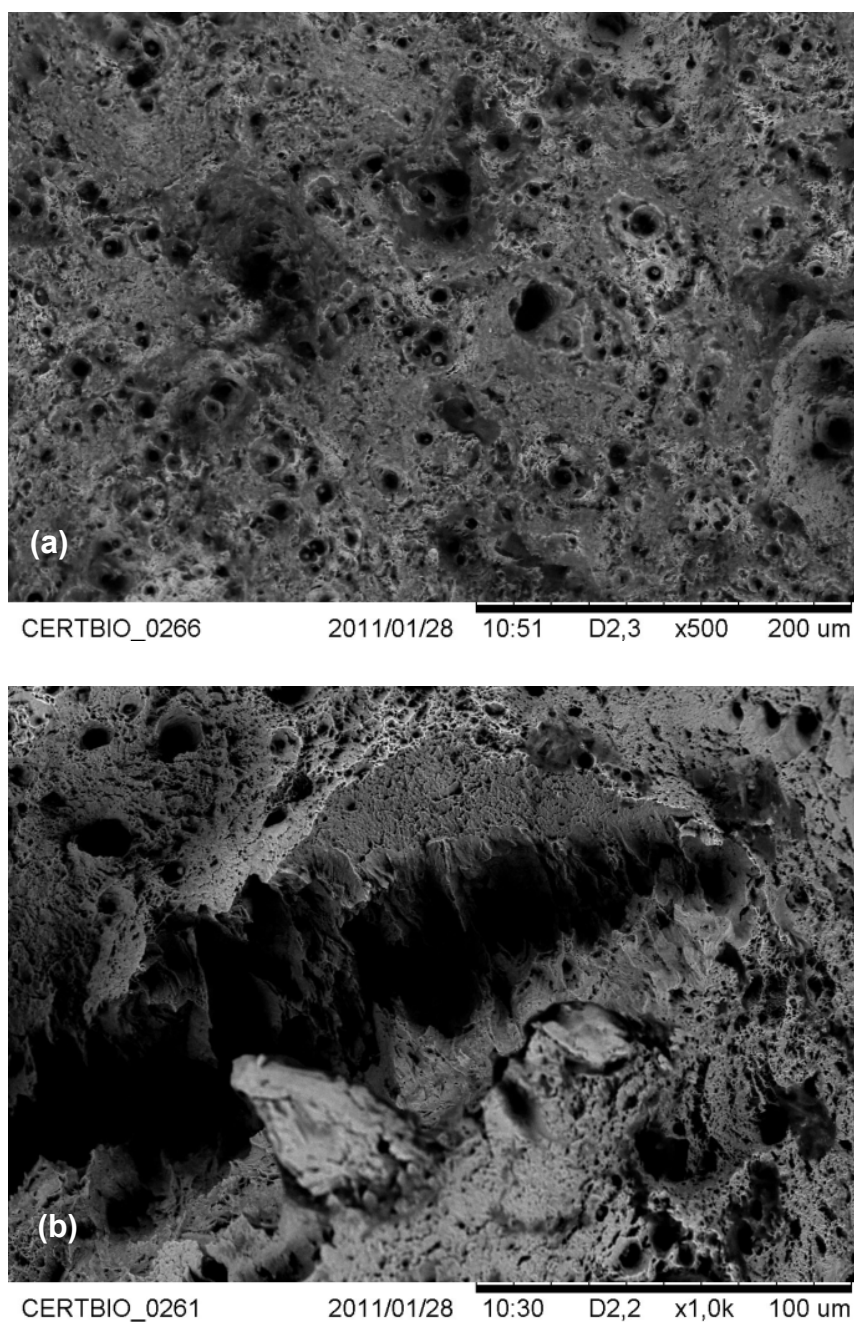
Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos nos ensaios permitem afirmar que, no referido às propriedades mecânicas, o aço API 5CT P110 aqui estudado foi fabricado de acordo com as especificações da norma API 5CT (2006), com todos os parâmetros dentro dos limites estabelecidos.

### 6.1.3.2.1 Análise fractográfica

A Figura 67 mostra imagens das superfícies de fratura de um corpo-de-prova de tração do aço como-recebido, aumentos de 500x e 1000x, onde pode se observar que o modo de fratura predominante é dúctil (*dimples*), comportamento típico deste tipo de aço.

Figura 67. Imagens MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova de tração do aço API 5CT P110 como-recebido, (a) 500x; (b) 1000x.



Fonte: autoria própria.

### 6.1.3.3 Propriedades mecânicas em tração sob assistência do hidrogênio

#### 6.1.3.3.1 Carregamento de hidrogênio mediante polarização catódica

Nestes ensaios, o hidrogênio foi introduzido catodicamente nos corpos-de-prova utilizados nos testes mecânicos de tração, via difusão gerada pelo gradiente de concentração de hidrogênio entre a superfície e a matriz metálica. O carregamento de hidrogênio foi efetuado com os potenciais catódicos escolhidos, sem aplicação de tensões mecânicas, durante um tempo suficiente para conseguir que o material fique completamente saturado. Esse tempo de saturação,  $t_{sat}$ , foi obtido a partir da aplicação da Eq. (57), onde foi utilizado o valor da difusividade aparente,  $D_{app}$ , assumindo-se que a saturação completa do material ocorre quando o regime estacionário é atingido no primeiro teste de permeação. Os tempos de saturação para os potenciais de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  foram calculados utilizando-se os resultados obtidos nos testes de permeação. Os tempos de saturação para  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  foram estimados, visto que não foram realizados testes para esses potenciais. Foi utilizado como valor referencial o tempo calculado para o potencial de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , entendendo-se que um tempo menor que esse seria suficiente para saturar um corpo de prova das mesmas dimensões, com um potencial muito menor. O problema da sobressaturação do material pela nucleação de microtrincas ou outros defeitos, onde grandes quantidades de átomos de hidrogênio são acumuladas (discutido no item 6.1.2.2), foi desconsiderado, tendo em vista que foi observado somente para potenciais muito negativos, quando são dadas condições de superproteção catódica para o material e estrutura sob teste.

É importante ressaltar que é provável que amostras carregadas durante tempos muito longos, como semanas ou meses, e dependendo das características metalúrgicas do metal, sofram trincamentos sem a aplicação de nenhuma carga externa, caracterizando, porém, outro processo de degradação por hidrogênio. Isto, devido ao fato de que o hidrogênio retido em defeitos da microestrutura pode nuclear trincas e gerar espaço para o acúmulo de mais hidrogênio, formando assim, um ciclo de propagação de trinca / acúmulo de hidrogênio até a falha da amostra. Em escala de laboratório, isto é válido principalmente para eletrólitos que não promovem a formação de depósitos de sais, como soluções de hidróxido de sódio, muito empregadas em ensaios de permeação. Em meios salinos aquosos, como soluções

de NaCl ou água do mar sintética, tempos de carregamento muito longos facilitam a formação desses depósitos, que agem como barreiras à formação de hidrogênio na superfície metálica e diminuem o efeito fragilizante, pela menor quantidade de átomos de hidrogênio disponibilizados para serem absorvidos no reticulado. O resultado é que, o material exposto por um período de tempo maior, parece mais resistente à fragilização por hidrogênio.

Os tempos de saturação calculados e estimados estão mostrados na Tabela 12. A título de comparação, foram incluídos os tempos necessários para saturar espécimes de tração compactos nos potenciais de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , similares aos empregados nos testes de tenacidade à fratura ao ar. Pode-se observar que o tempo de saturação está altamente condicionado pelas dimensões do corpo-de-prova que se pretende hidrogenar. Tempos diferentes dos efetivamente necessários, poderão descaracterizar os ensaios ou acarretar os problemas acima discutidos.

Tabela 12. Tempos de saturação para corpos-de-prova de tração e compactos sob diferentes potenciais de polarização catódica.

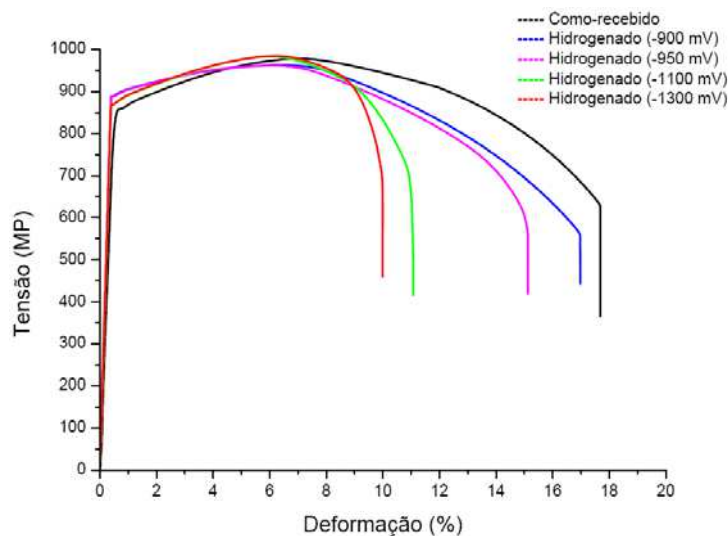
Potencial ( $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ )	Corpo-de-prova	Diâmetro/espessura (mm)	$t_{\text{sat}}$ (h)
-900	Tração	6,0	16
-950	Tração	6,0	16
-1100	Tração	6,0	19
	Compacto	10,0	53
-1300	Tração	6,0	38
	Compacto	10,0	106

Fonte: autoria própria.

#### 6.1.3.3.2 Ensaio de tração sob assistência do hidrogênio

As curvas tensão-deformação do aço carregado com hidrogênio nos potenciais de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ,  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ,  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , obtidas nos ensaios de tração, estão mostradas na Figura 68. O limite de escoamento foi convencionalmente como a tensão correspondente a 0,5% da deformação, conforme a norma API 5CT (2006). O resumo dos parâmetros médios obtidos nos ensaios está mostrado na Tabela 13.

Figura 68. Curvas tensão-deformação do aço API 5CT P110 com hidrogênio. Potenciais de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .



Fonte: autoria própria.

Tabela 13. Propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 com hidrogênio. Potenciais de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .

Parâmetros	Potenciais de proteção ( $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ )			
	-900	-950	-1100	-1300
$\sigma_{e(0,5\%)} \text{ (MPa)}$	$906 \pm 10$	$904 \pm 7$	$881 \pm 9$	$888 \pm 2$
$\sigma_{LR} \text{ (MPa)}$	$963 \pm 6$	$965 \pm 10$	$979 \pm 6$	$982 \pm 5$
$\epsilon \text{ (%)}$	$16,6 \pm 0,4$	$14,0 \pm 0,6$	$10,5 \pm 0,5$	$9,9 \pm 0,6$
$I_F$	0,98	0,84	0,62	0,59

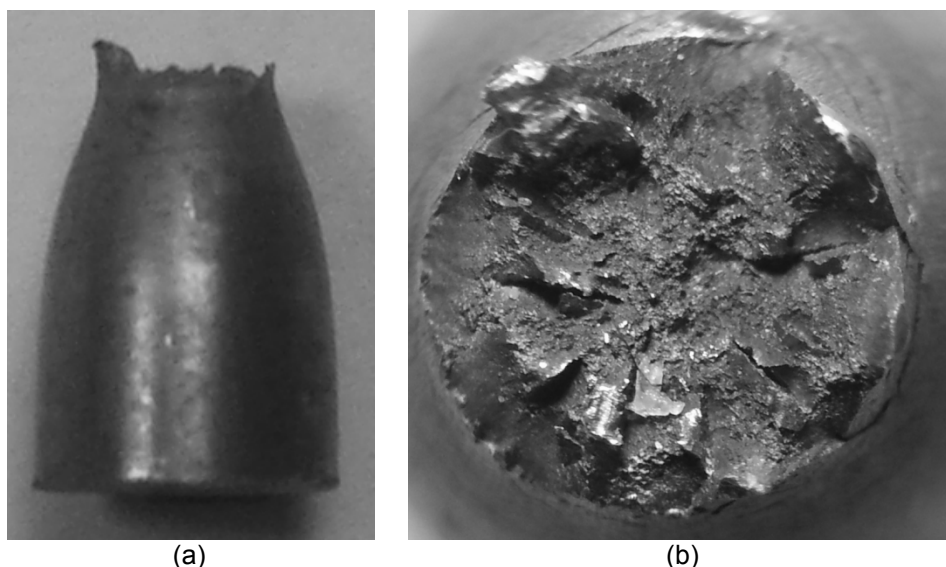
Fonte: autoria própria.

Como era de se esperar, os resultados mostram que o aço ensaiado diminui a sua capacidade de deformação na medida em que o potencial catódico se torna mais negativo e a produção de hidrogênio aumenta. Dessa forma, são disponibilizados mais átomos para solubilizar no reticulado e gerar processos de degradação. Os índices de fragilização do aço para cada condição de ensaio mostram que no caso do potencial de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , o efeito do hidrogênio gerado foi praticamente desprezível e que no caso dos outros potenciais, esse efeito é muito mais intenso a medida que se tornam mais negativos. Portanto, a partir dos resultados aqui encontrados, pode-se afirmar que os potenciais de proteção catódica em água do mar sintética, para ao aço API 5CT P110 estudado, se encontram no intervalo de  $-850 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  a  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e que os outros potenciais aplicados nos testes podem ser considerados potenciais de superproteção.

### 6.1.3.3.3 Análise fractográfica

A Figura 69 mostra imagens da região fraturada de um corpo-de-prova hidrogenado no potencial de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Pode ser observada uma zona de estrição e uma superfície de fratura com características de “taça e cone”, que permitem determinar que a fratura foi predominantemente dúctil.

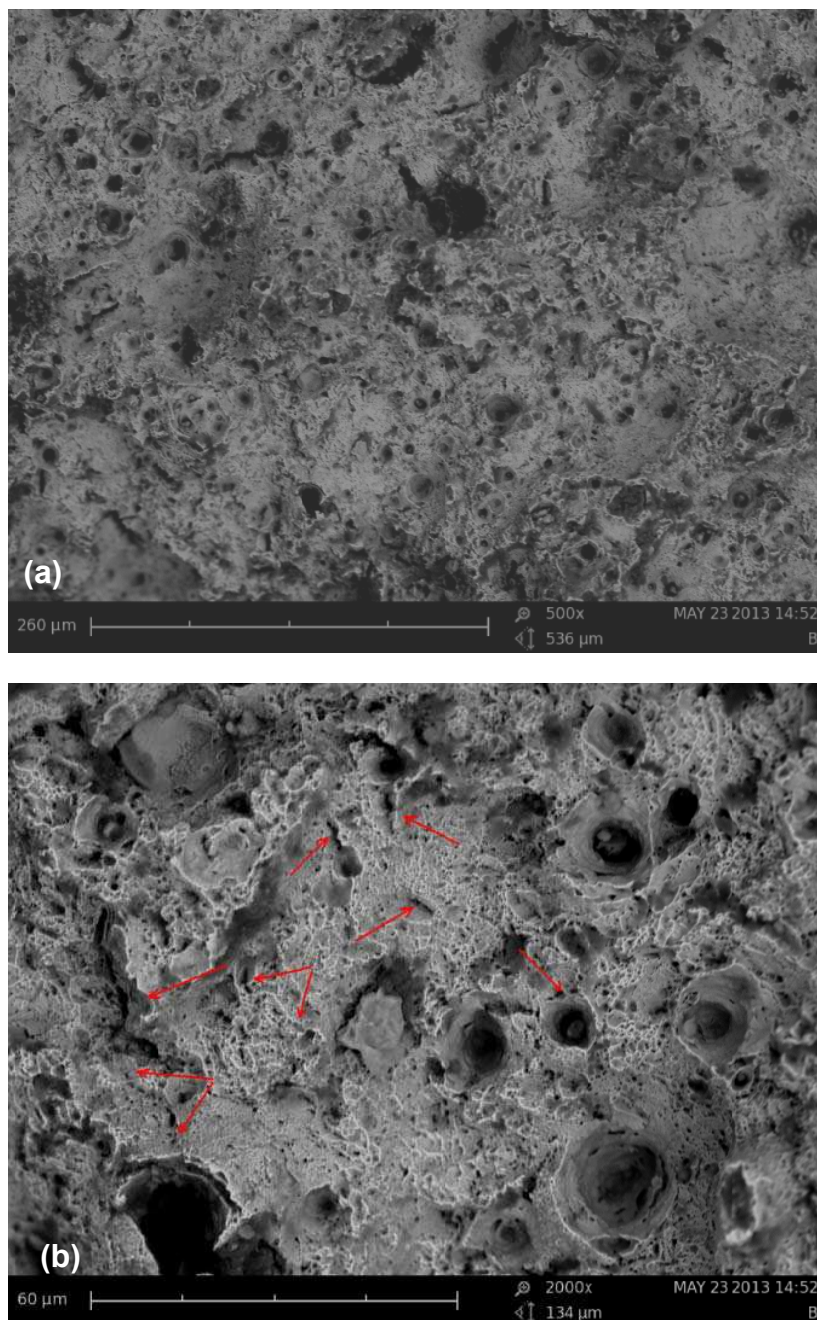
Figura 69. Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , (a) vista lateral: (b) vista de topo.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 70 se encontram imagens da superfície de fratura da região próxima à periferia do corpo-de-prova, obtidas no microscópio eletrônico de varredura - MEV, onde é possível observar que o modo de fratura é predominantemente dúctil. Esta região foi escolhida porque, em termos de processos de fragilização por hidrogênio, é a que registra os efeitos do hidrogênio com maior intensidade, e onde podem ser encontradas as causas da perda de ductilidade, embora muito pequena, do aço hidrogenado neste potencial. Nas duas imagens podem ser observadas microtrincas já formadas ou em processo de coalescimento, sinal de que o material nessa região sofreu um processo de fragilização localizado, com efeitos diretos na sua resposta mecânica.

Figura 70. Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hydrogenado sob potencial de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 500x; (b) 2000x.

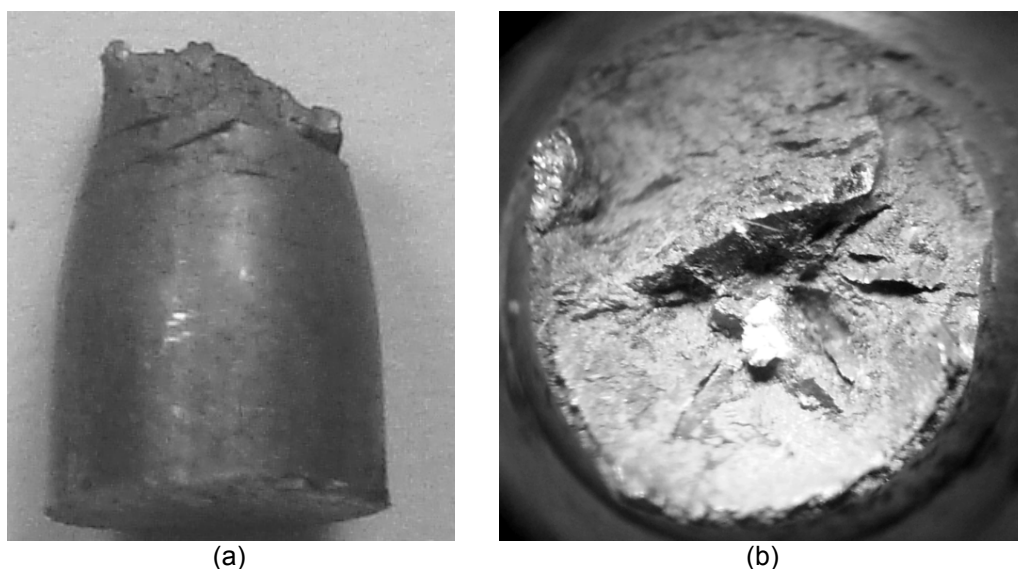


Fonte: autoria própria.

A figura 71 mostra imagens da região fraturada de um corpo-de-prova hydrogenado no potencial de  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , onde também pode ser observada uma zona de estrição, mas a superfície de fratura não tem mais as características de “taça e cone”, sinal de que o modo de fratura predominante não é o dúctil, o que pode ser ratificado pela perda de ductilidade sofrida pelo material nesta condição. Na superfície externa do corpo-de-prova, próximas à região fraturada, podem ser

observadas trincas e na região periférica da superfície de fratura, uma zona frágil de pequena espessura. Embora a região fraturada pareça ter sofrido um processo de escorregamento, típico da falha dúctil, ele não aconteceu, pois a fratura ocorreu de modo frágil na região do corpo-de-prova próxima à periferia e de modo dúctil na parte interna. A presença de trincas superficiais próximas à região de fratura seria um indicativo de que a falha iniciou na superfície e acabou na parte interna; o que faz sentido, dado que o processo de fragilização sofrido pelo material é mais crítico na parte externa e pelo fato de que a região central, mais dúctil, opôs uma maior resistência à fratura. Resultado desse estado tensional particular, é o aspecto da região fraturada do corpo de prova, conhecido como “falso cisalhamento”.

Figura 71. Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hydrogenado sob potencial de  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) vista lateral; (b) vista de topo.



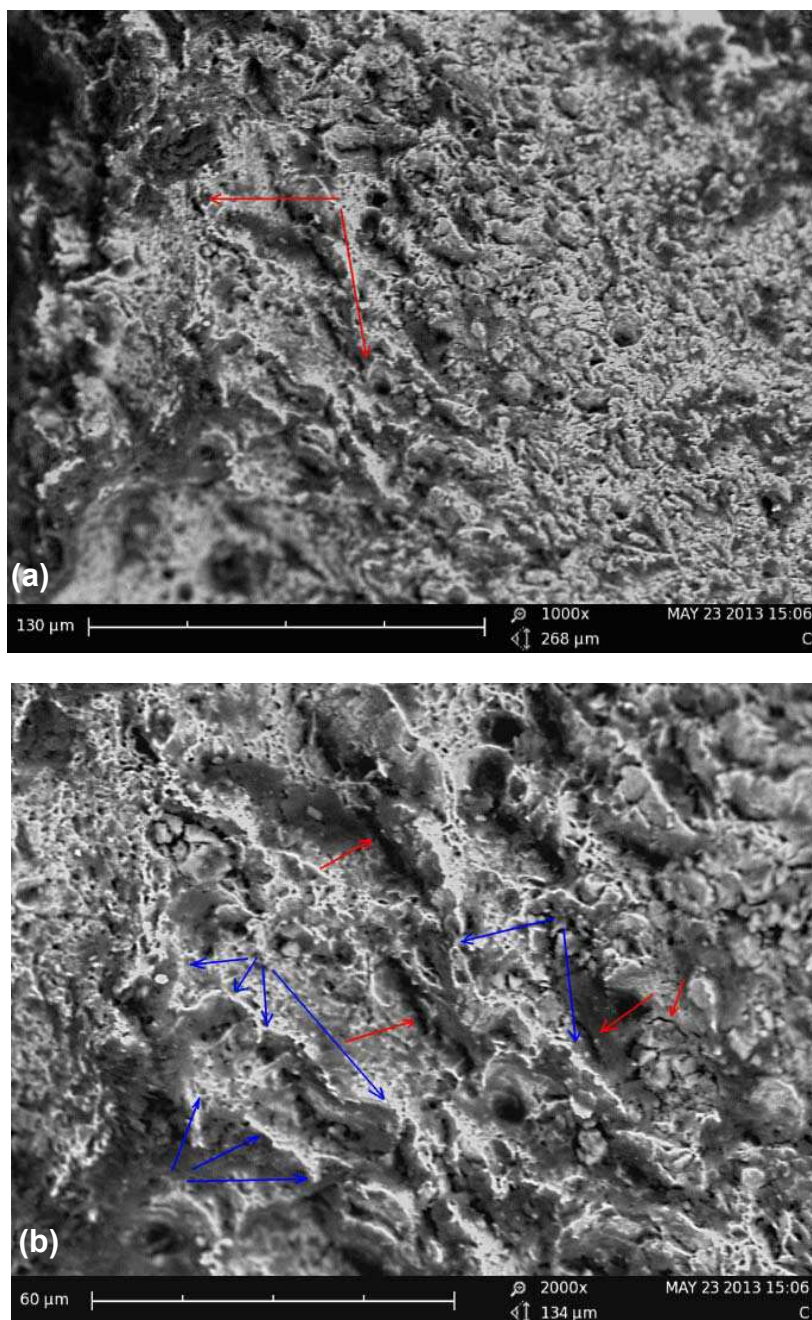
Fonte: autoria própria.

Na Figura 72 encontram-se imagens MEV da região central da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 2000x, onde pode ser observado que o modo de fratura predominante é por ruptura de *dimples*, muito menores e em maior quantidade dos que aparecem no material hydrogenado sob o potencial de  $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Estes *dimples* de menor tamanho são formados pela ativação de um grande número de sítios de nucleação onde os microvazios coalescem antes de ter a oportunidade de crescerem a tamanhos maiores. Este efeito é causado pela grande quantidade de átomos de hidrogênio absorvidos pelo material, que ocasiona que os



dimples falhem “precocemente”, aumentando a sua quantidade. Existem também zonas de um aparente micro-rasgamento dúctil (*ductile tearing*) - setas azuis - e a presença de microtrincas - setas vermelhas -, que podem ser associados com o efeito do hidrogênio.

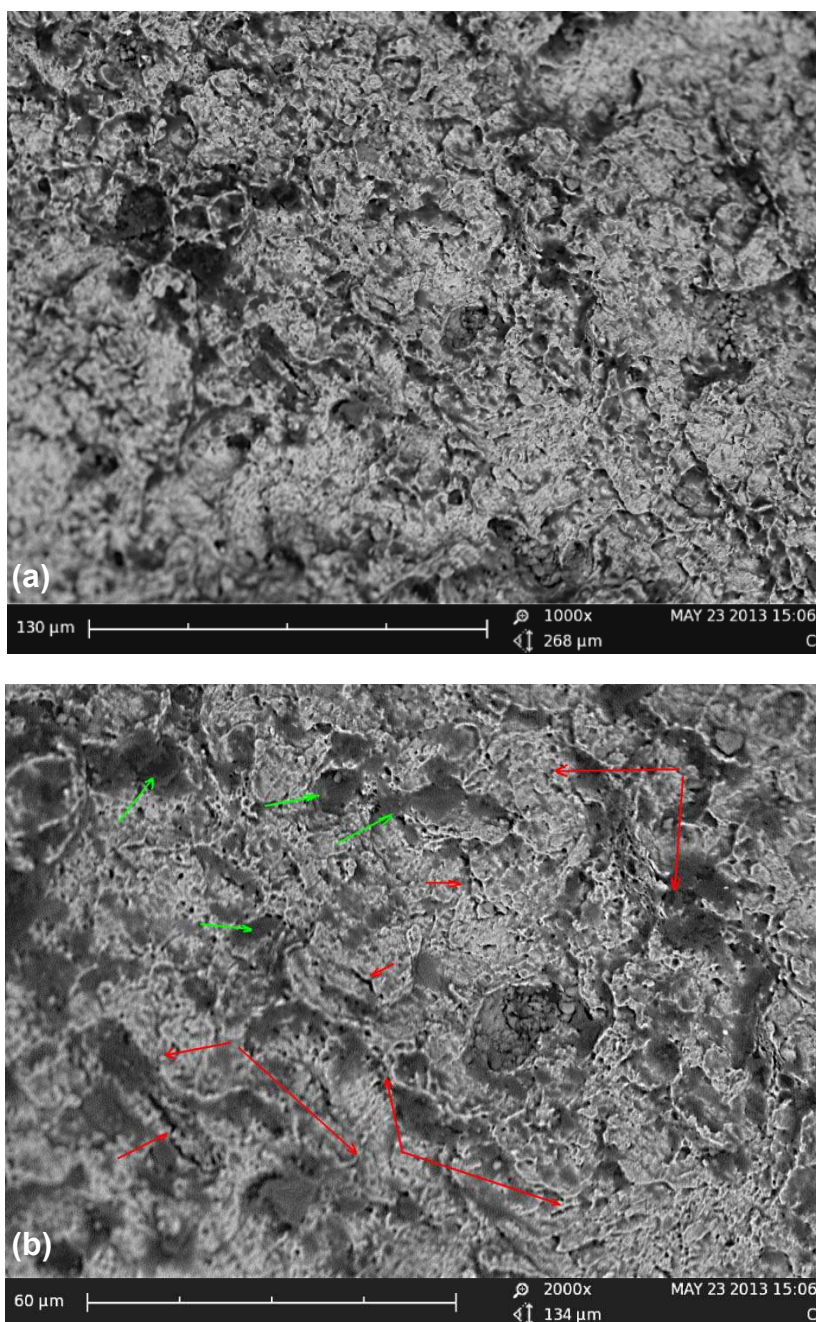
Figura 72. Imagens MEV da região central da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 73 encontram-se imagens MEV da região periférica do corpo-de-prova, onde é observado um modo de fratura por quase-clivagem e microtrincas em grande quantidade. A presença de zonas de clivagem por toda a superfície - setas verdes - e o grande número de microtrincas - setas vermelhas -, explicam o comportamento frágil dessa região da amostra.

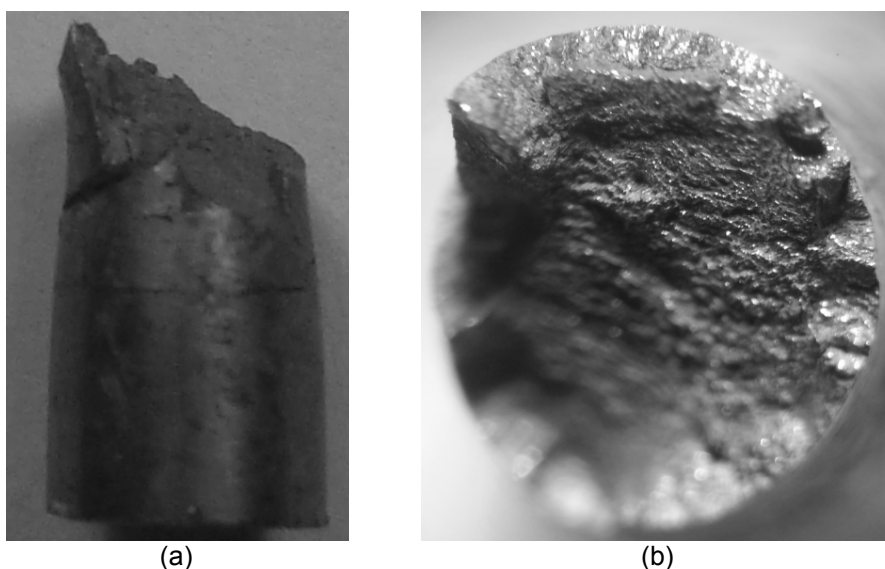
Figura 73. Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.



Fonte: autoria própria.

A Figura 74 mostra imagens da região fraturada de um corpo-de-prova hidrogenado no potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , onde também podem ser observadas as mesmas características, porém mais acentuadas, do espécime hidrogenado no potencial de  $-950 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : a zona de estrição é quase imperceptível, a superfície de fratura também mostra a região central com fratura de tipo dúctil e a região periférica com fratura de modo totalmente frágil, de grande espessura, como resultado do elevado grau de fragilização sofrido pelo material na parte externa. A presença de trincas superficiais próximas à região de fratura também pode ser considerada indicativo de que a falha iniciou na superfície e acabou na parte interna. O aspecto da região fraturada também é de “falso cisalhamento”.

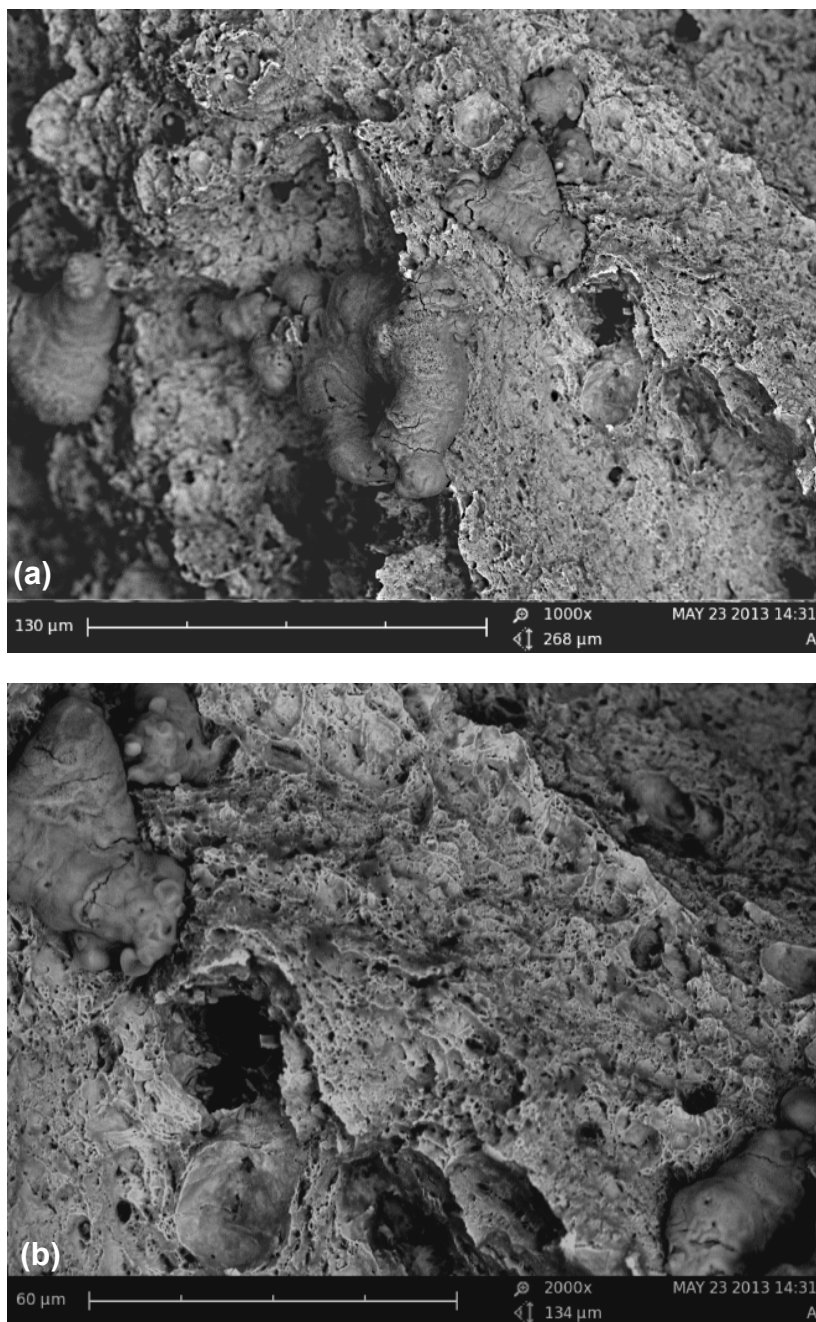
Figura 74. Imagens de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) vista lateral; (b) vista de topo.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 75 se encontram as imagens MEV da região central da superfície de fratura do corpo-de-prova com aumentos de 1000x e 2000x. Nelas é possível observar que o modo de fratura predominante é dúctil pelo micromecanismo de nucleação e coalescimento de vazios muito pequenos e em grande quantidade.

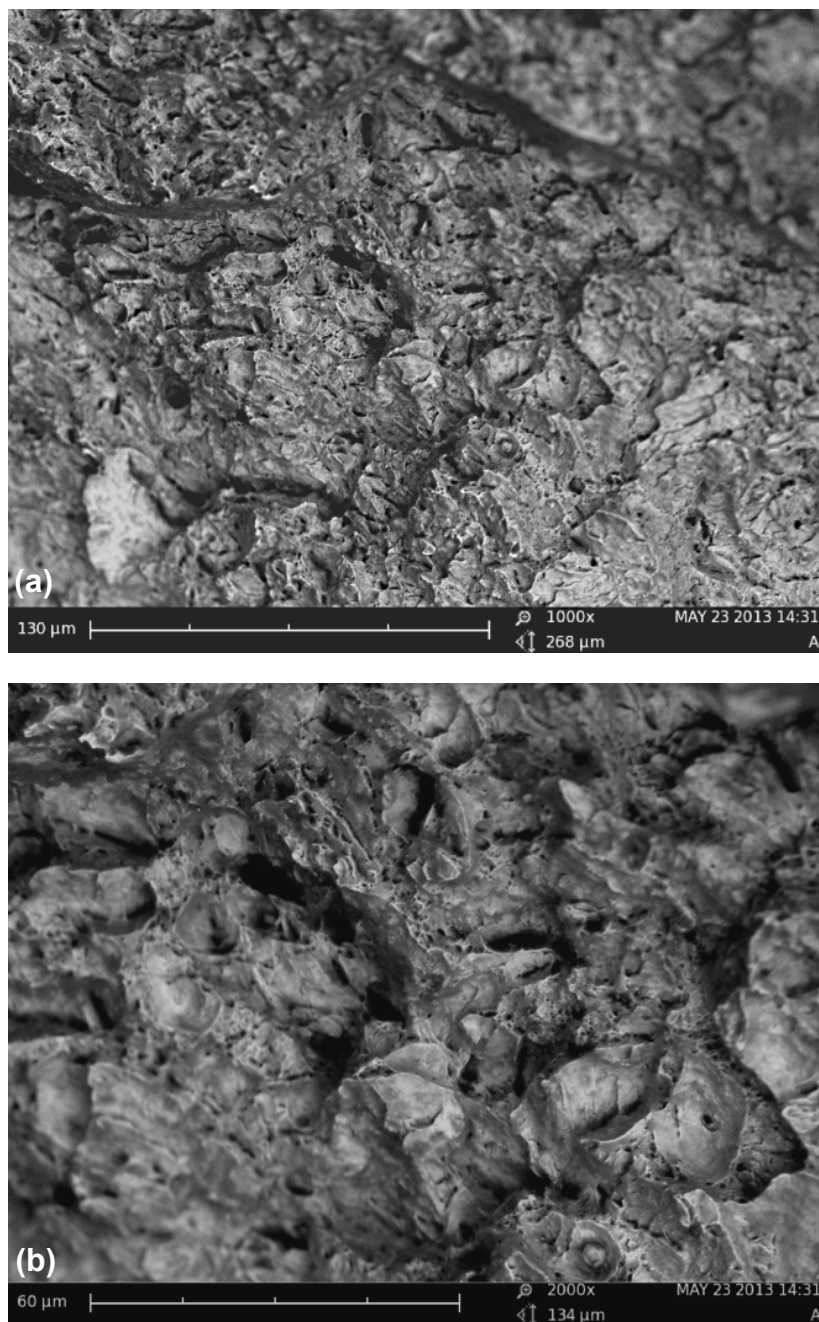
Figura 75. Imagens MEV da região central superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hidrogenado sob potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.



Fonte: autoria própria.

Na figura 76 se encontram as imagens MEV da região periférica da superfície de fratura do corpo-de-prova com aumentos de 1000x e 2000x, onde pode ser observado que o modo de fratura predominante é clivagem intergranular, característico de processos de fragilização por hidrogênio.

Figura 76. Imagens MEV da região periférica da superfície de fratura de corpo-de-prova de tração do aço API 5CT P110 hydrogenado sob potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ : (a) 1000x; (b) 2000x.



Fonte: autoria própria.

## 6.2 Resultados da Simulação Numérica

Para avaliar a aplicabilidade do modelo nas condições definidas no item 4.2, foi simulado numericamente o crescimento e propagação de trincas no corpo-de-prova compacto, mostrado na Figura 37, sob o efeito de um carregamento mecânico quase

estático e do hidrogênio gerado num sistema de proteção catódica à temperatura ambiente.

O material escolhido foi o aço API 5CT P110, cujas propriedades físicas e mecânicas estão resumidas na Tabela 14. Os parâmetros materiais adotados, de acordo com os requerimentos do modelo matemático utilizado para a solução do problema, se encontram na Tabela 15.

Tabela 14. Propriedades físicas e mecânicas do aço API 5CT P110 estudado.

$\sigma_{LR}$ (MPa)	$\sigma_{e(0,5\%)}$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\nu$ (adim)
978	869	216	0,3

Fonte: autoria própria.

Tabela 15. Parâmetros materiais utilizados nas simulações.

$c_{th}$ (ppm)	$c_b$ (ppm)	$c_d$ (adim)	$\tau_D$ (s)	$t_c$ (s)	$\sigma_s$ (Pa)	$\sigma_{th}$ (Pa)	$\rho$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_b$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_D$ ( $\mu\text{m}$ )
2,0	3,0	4,0	100,0	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^9$	$250 \cdot 10^6$	50,0	10,0	100,0	12,7
$\lambda_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$\chi$ (adim)	$m_{rh}$ (adim)	$m_s$ (adim)	$n_a$ (adim)	$D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$k_0$ (m/s)	$a_\infty$ (mm)	$\alpha$ (adim)	$\bar{V}_H$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
100,0	100,0	0,95	4,0	4,0	1,0	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	100,0	1,0	$2 \cdot 10^{-6}$

Fonte: Bolotin e Shipkov (2001); Taha e Sofronis (2001).

O valor do fator de intensidade de tensões aparente,  $K_Q$ , obtido no ensaio CTOD, não pôde ser validado como a tenacidade à fratura do material em EPD,  $K_{IC}$ , pois a fratura ocorre no regime elasto-plástico. A fim de utilizar nas simulações um parâmetro representativo dessa tenacidade, a partir das curvas do ensaio CTOD foi obtido o fator de intensidade de tensões aparente do início da propagação da trinca, aqui denominado  $K_{QI}$ , onde a deformação plástica na ponta da trinca é muito pequena. Este valor pode ser aceito como o  $K_{IC}$  do material, quando as dimensões do corpo-de-prova escolhido para as simulações garantam que o processo será desenvolvido em estado plano de deformações. De acordo com a norma ASTM E1820-08a (2008), essa condição é dada por:

$$a_0 ; t ; b - a_0 \geq 2,5(K_{IC}/\sigma_e)^2$$

O valor médio do  $K_{QI}$  obtido das curvas do ensaio CTOD foi de  $85,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . No contexto da MFLE, esse valor corresponde a um trabalho específico de fratura para o corpo não danificado, de  $31 \text{ kJ/m}^2$ . As dimensões adotadas para o corpo-de-prova, que garantem que o processo é desenvolvido em EPD, se encontram na Tabela 16.

Tabela 16. Dimensões do corpo-de-prova escolhido para as simulações.

$l$ (mm)	$w$ (mm)	$t$ (mm)	$b$ (mm)	$a_0$ (mm)
60,0	62,5	25,0	50,0	24,3

Fonte: autoria própria.

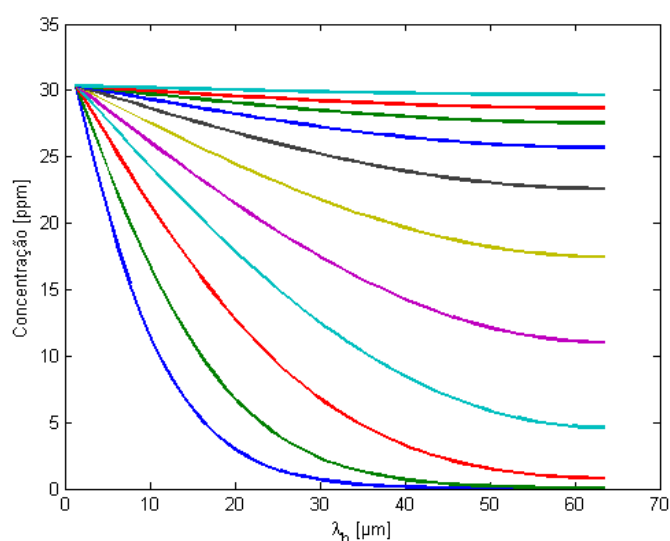
Foram consideradas concentrações de hidrogênio que permitem simular o efeito agressivo do hidrogênio em condições altamente desfavoráveis, como as dadas pela superproteção catódica. Para o aço escolhido, são  $30,35 \text{ ppm}$  ( $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) e  $6,27 \text{ ppm}$  ( $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) de acordo com os resultados dos testes de permeação. Assumiu-se que o metal contém sítios intersticiais reversíveis e irreversíveis, não havendo nenhum sítio especialmente atrativo que capture mais átomos de hidrogênio do que outros sítios da mesma natureza. Os aprisionadores reversíveis foram contornos de grão e discordâncias, devido a que a microestrutura martensítica do aço escolhido tem uma alta densidade deste tipo de defeitos, que não são totalmente eliminados após o revenimento. Os aprisionadores irreversíveis foram carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e carbeto de titânio ( $\text{TiC}$ ), porque a sua precipitação é induzida durante o revenimento dos aços martensíticos. Os carbeto de titânio são aprisionadores muito fortes e altamente eficazes no controle da suscetibilidade à fragilização por hidrogênio, a cementita também tem efeito positivo no controle dessa suscetibilidade (CASTAÑO-RIVERA *et al.*, 2012b). Os valores da energia de interação dos contornos de grão, discordâncias,  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{TiC}$ , foram  $20 \text{ kJ/mol}$ ,  $26 \text{ kJ/mol}$ ,  $84 \text{ kJ/mol}$  e  $95 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente (MAROEF *et al.*, 2002). Os valores adotados para  $k_r$  e  $k_i$  foram  $4,5e^{-19} \text{ átomos/cm}^3 \text{ s}$  (TURNBULL *et al.*, 1989).

Os resultados obtidos da aplicação do modelo para condições de polarização catódica de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e uma tensão aplicada de  $50 \text{ MPa}$ , são mostrados nos gráficos a seguir:

As Figuras 77, 78, 79 e 80 mostram curvas de distribuição de hidrogênio na zona de processamento do dano à frente da ponta da trinca,  $\lambda_h$ , para diferentes tempos de difusão. A evolução de hidrogênio, considerando unicamente o termo do gradiente

de concentração da Eq. (42), está mostrada na Figura 77. Na Figura 78, quando é considerado o efeito dos gradientes de concentração e de tensões. Na Figura 79 se encontram as curvas de distribuição do hidrogênio quando é incluído o termo de aprisionamento reversível na Eq. (42) e na Figura 80, quando é utilizado o modelo completo. Em todos esses cenários pode ser observado que o processo de transporte de hidrogênio é alterado na medida em que mais mecanismos de difusão e aprisionamento são considerados.

Figura 77. Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando unicamente o efeito do gradiente de concentração.

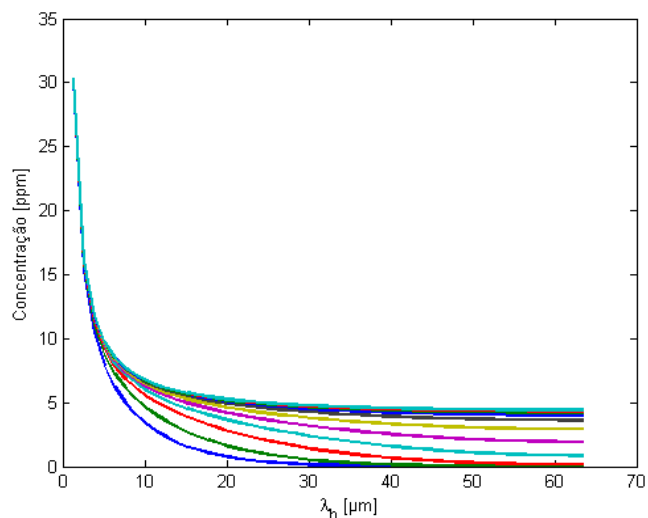


Fonte: autoria própria.

A Figura 77 mostra que a difusão de átomos de hidrogênio é condicionada exclusivamente pelo gradiente de concentração e que o fluxo se dirige na direção da menor concentração. Portanto, mesmo quando o estado estacionário é atingido e o material se encontra totalmente saturado, a interrupção do fornecimento de hidrogênio fará com que ocorra um processo de dessorção, pois no cenário considerado, não há nenhum mecanismo que o impeça. Quando uma tensão é aplicada, parte do hidrogênio que difunde para regiões de menor concentração migra para a região perto da ponta da trinca; não é mais possível uma distribuição uniforme do hidrogênio na estrutura, devido a que ele se acumula nos locais concentradores de tensões, como as pontas das trincas. Mesmo quando o regime estacionário é alcançado, a distribuição do hidrogênio não é uniforme, como pode ser visto na Figura 78.



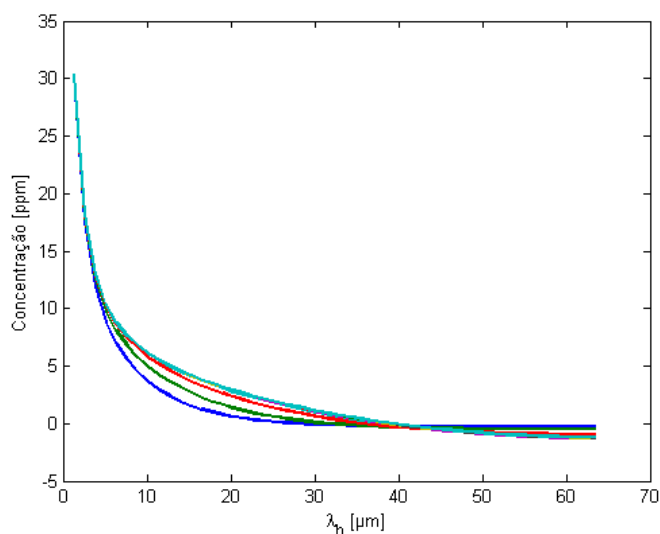
Figura 78. Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando o efeito dos dois gradientes, de concentração e de tensões.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 79 pode ser observado que a velocidade do fluxo é alterada quando o mecanismo de aprisionamento reversível é incluído na simulação, pois parte do hidrogênio difusível fica preso, dificultando o processo de transporte. A sua distribuição não é uniforme, pois uma parte migra para a ponta da trinca e outra é debilmente retida nos aprisionadores reversíveis, ficando disponível para migrar até os locais de concentração de tensões ou para se incorporar ao fluxo difusivo, que é a porção restante da quantidade inicialmente distribuída no reticulado.

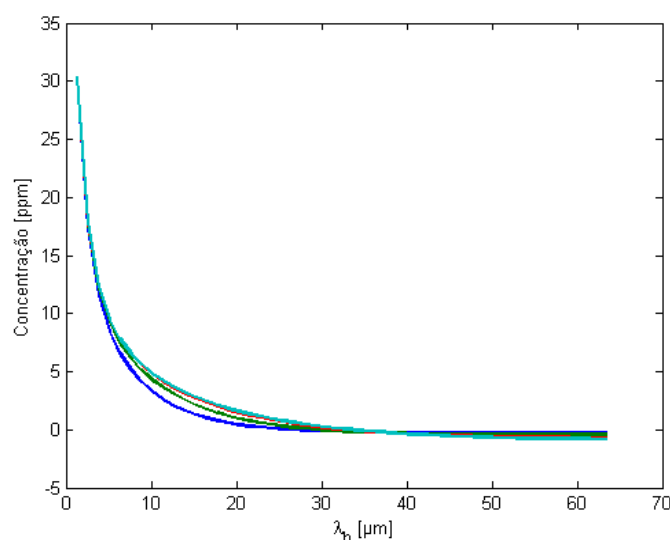
Figura 79. Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando o efeito dos dois gradientes, de concentração e de tensões, e do aprisionamento reversível.



Fonte: autoria própria.

Quando se inclui o mecanismo de aprisionamento irreversível, que é um cenário muito mais próximo de uma situação real, o fluxo do hidrogênio novamente é alterado, pois parte dele é retida com altas energias de aprisionamento, desta vez, não estando disponível para migrar até os locais concentradores de tensões quando uma tensão é aplicada, ou para se incorporar ao fluxo difusivo em direção às regiões de baixa concentração. Por esse motivo, o perfil de concentração na região à frente da ponta da trinca é mais baixo, como pode ser observado na Figura 80, mostrando que há menos disponibilidade de átomos de hidrogênio para difundir, seja pelo gradiente de concentração ou de tensões. Uma consequência importante dos mecanismos de aprisionamento é o efeito que eles têm nos processos de fragilização por hidrogênio, uma vez que são responsáveis por disponibilizar maiores ou menores quantidades de hidrogênio para difundir até os locais de concentração de tensões, o que define a intensidade do processo de degradação do material.

Figura 80. Distribuição de hidrogênio na frente da ponta da trinca considerando todos os termos da equação de transporte de hidrogênio.

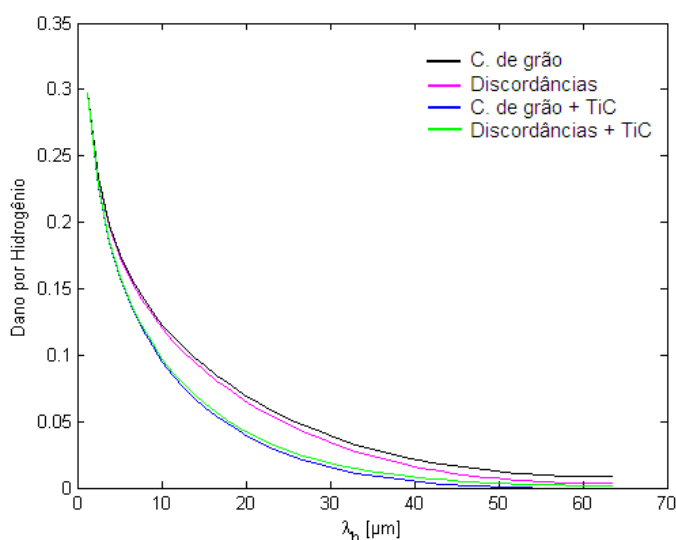


Fonte: autoria própria.

Na Figura 81 apresentam-se as curvas de evolução de dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, sob um potencial catódico de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , considerando-se quatro cenários de aprisionamento: a) reversível nas discordâncias; b) reversível nos contornos de grão; c) reversível nos contornos de grão e irreversível no TiC; d) reversível nas discordâncias e irreversível no TiC. Em todas as curvas se observa que a região mais próxima da ponta da trinca é que mais sofre o

processo de degradação, como resultado direto da concentração de hidrogênio nesses locais associada com o carregamento mecânico. O efeito dos diferentes tipos de aprisionamento na evolução de dano por hidrogênio também é facilmente percebido: quando somente é considerado o aprisionamento reversível, a magnitude do dano é maior na ponta da trinca, mas também é importante na região de processamento à sua frente. Este perfil de degradação está associado com o efeito do hidrogênio *liberado* dos aprisionadores reversíveis ao longo da zona de processamento e é mais notório para os aprisionadores com menor energia de interação, como os contornos de grão. Quando a energia de interação do aprisionador reversível é maior, como no caso das discordâncias, há mais dificuldade para que os átomos de hidrogênio sejam liberados quando uma tensão é aplicada e não podem participar tão ativamente nos processos de degradação que ocorrem na região à frente da ponta da trinca.

Figura 81. Evolução do dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .



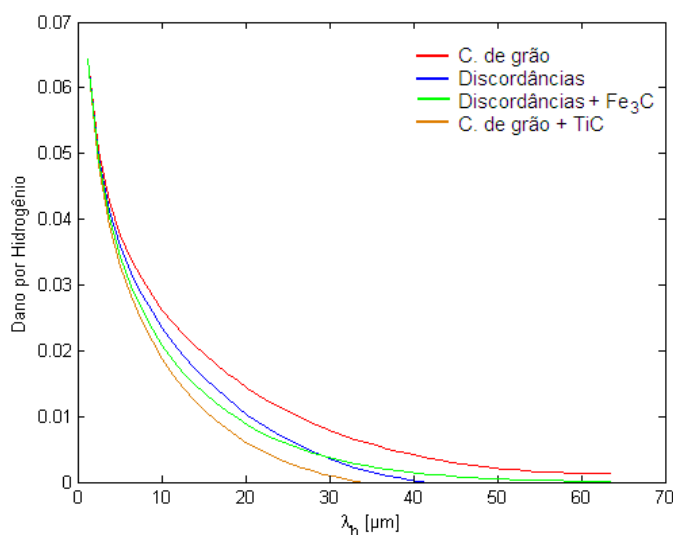
Fonte: autoria própria.

Um comportamento similar pode ser observado quando o efeito conjunto de aprisionadores reversíveis e irreversíveis é incorporado no modelo: quanto maior a energia do aprisionador reversível, o hidrogênio tem mais dificuldade em participar dos processos de degradação, mas quando aprisionadores irreversíveis são incluídos, o hidrogênio retido neles *não participa* nesses processos. Pode ser observado, num cenário mais completo, que somente a região mais próxima à ponta

da trinca sofre os efeitos da degradação por hidrogênio. Esta situação, como será visto adiante, tem uma importante influência na definição dos tempos de início e crescimento de trincas nos processos da HAC.

Na Figura 82 apresentam-se as curvas de evolução de dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, sob um potencial catódico de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , novamente, considerando-se quatro cenários de aprisionamento: a) reversível nos contornos de grão; b) reversível nas discordâncias; c) reversível nos contornos de grão e irreversível no TiC d) reversível nas discordâncias e irreversível no  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Como no caso do potencial de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , em todas as curvas se observa que a região mais próxima da ponta da trinca é a que mais sofre o processo de degradação, como resultado da concentração de hidrogênio associada com o carregamento mecânico e o efeito do aprisionamento. A diferença principal entre as duas situações de carregamento catódico está na quantidade disponibilizada de hidrogênio, que como já foi discutido, é maior no potencial mais negativo, ocasionando que os níveis de degradação sejam muito maiores nesse potencial.

Figura 82. Evolução do dano por hidrogênio na região à frente da ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potencial de  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

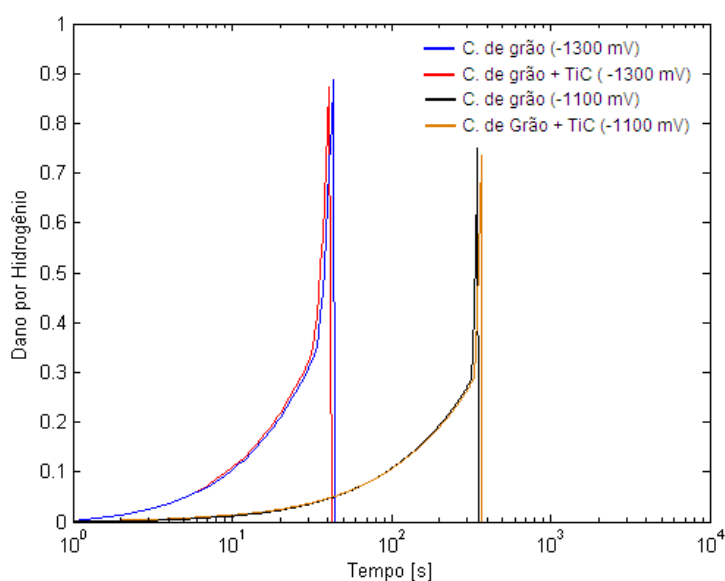


Fonte: autoria própria.

Na Figura 83 são mostradas as curvas de evolução de dano pelo hidrogênio na ponta da trinca sob os potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , tomando em conta a influência do tipo de aprisionador em dois cenários diferentes de aprisionamento: a) reversível nos contornos de grão; b) reversível nos contornos de

grão e irreversível no TiC. Pode ser observado que a acumulação de dano é maior quanto maior a concentração de hidrogênio na ponta, que por sua vez, é condicionado pela energia de interação do aprisionador e pela disponibilidade de hidrogênio promovida pelo potencial catódico aplicado, como discutido acima. O estado de degradação no material da ponta da trinca e o da região a sua frente, é a peça-chave que define as condições para o seu crescimento e posterior propagação.

Figura 83. Evolução do dano por hidrogênio na ponta da trinca, considerando-se a influência do tipo de aprisionador, sob potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ .



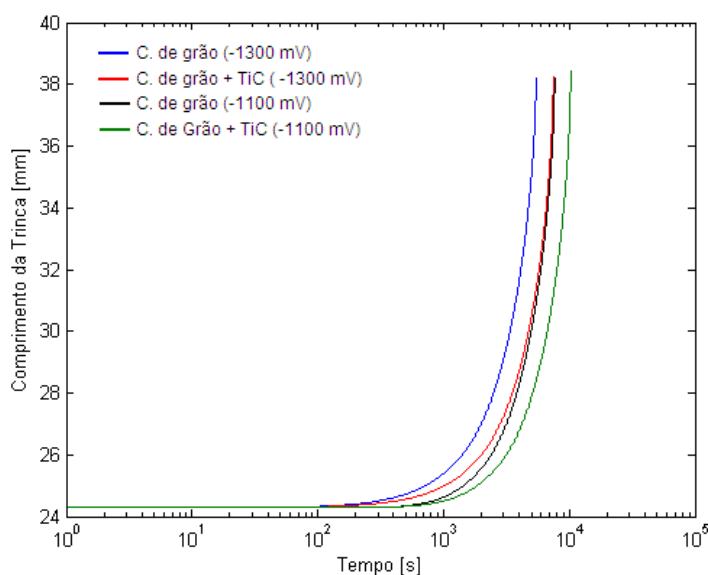
Fonte: autoria própria.

Na Figura 84 são mostradas quatro curvas de evolução do crescimento de trincas quando o corpo-de-prova está sob a ação de uma carga estática e do hidrogênio em quatro cenários de aprisionamento: a) aprisionamento reversível nos contornos de grão; b) aprisionamento reversível nas discordâncias; c) efeito combinado do aprisionamento reversível em contornos de grão e do aprisionamento irreversível na cementita; d) aprisionamento combinado nas discordâncias e no carbeto de titânio (TiC). Em todas elas se observa aumento nos tempos de início e crescimento das trincas, na medida em que a energia de interação dos aprisionadores considerados também o faz. O efeito é mais notório quando é incluído o efeito combinado dos dois tipos de aprisionamento, pois as curvas de evolução registram um afastamento maior que aquelas onde unicamente é considerado o aprisionamento reversível. Este comportamento já era esperado, pois

os mecanismos de aprisionamento têm uma influência muito importante no transporte de hidrogênio no reticulado, que afeta os níveis de concentração nos locais onde ocorrem processos de degradação, o que por sua vez, afeta o comportamento mecânico do material.

Observa-se também, que sob o efeito conjunto de aprisionadores com energia de interação mínima e máxima (o aprisionamento reversível mais fraco e o irreversível mais forte), o tempo de início e crescimento das trincas é maior, como ocorre em situações reais, conforme discutido no item 2.6.3. Em todos os casos simulados, o ponto mais alto da curva representa o início da propagação instável e a fratura final do componente.

Figura 84. Evolução do crescimento de trincas sob o efeito de um carregamento estático no material hidrogenado nos potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e a influência de diferentes tipos de aprisionadores.



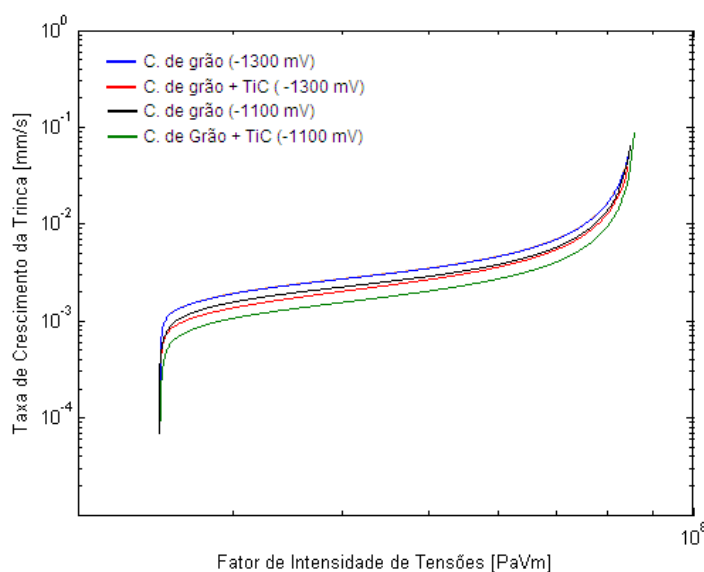
Fonte: autoria própria.

Na Figura 85 estão apresentados os diagramas cinéticos de crescimento da trinca para os mesmos cenários descritos no parágrafo anterior. Neles pode se observar que o valor limiar do fator de intensidade de tensões na fratura assistida pelo hidrogênio,  $K_{\text{IHAC}}$ , é o mesmo em todos os casos simulados, podendo ser obtido por extrapolação do estágio I das curvas, como discutido no item 3.1.3. Como a magnitude de  $K_{\text{IHAC}}$  depende do carregamento aplicado e da concentração de hidrogênio para uma dada dimensão da trinca, o comportamento observado guarda absoluta coerência com situações reais, dado que o carregamento mecânico

aplicado e o nível de concentração inicial de hidrogênio foram os mesmos em todas as simulações.

Os diagramas também mostram que, em todos os casos, a taxa de crescimento da trinca no estágio II depende da concentração de hidrogênio nos locais do reticulado onde ocorrem os processos de degradação, que está associada com o tipo de aprisionamento predominante no material. Quanto mais débil o aprisionamento, maior a quantidade de hidrogênio que pode difundir para locais concentradores de tensão, menor o tempo necessário para iniciar e propagar uma trinca e mais alta a taxa de crescimento. A situação mais desfavorável corre quando o material tem alta densidade de aprisionadores reversíveis com baixa energia de interação. A mais favorável ocorrerá quando há na microestrutura, quantidade suficiente de sítios aprisionadores irreversíveis, como foi discutido no item 2.6.3.

Figura 85. Diagramas cinéticos de crescimento de trincas no material hidrogenado nos potenciais de  $-1300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  com diferentes tipos de aprisionadores.



Fonte: autoria própria.

## 7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho de tese foi realizada uma simulação numérica do processo da fratura assistida pelo hidrogênio num aço API 5CT P110, utilizado na fabricação de tubos para *risers* de produção de petróleo, sob o efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica. A fim de modelar o fenômeno estudado com maior precisão, foi adotado um modelo matemático combinado da mecânica da fratura e do dano, que foi aprimorado com a substituição da equação de dano por hidrogênio na ponta da trinca pela equação desenvolvida por Carrasco *et al.* (2012a) e com a modificação da equação de transporte em fase sólida, cujo termo de aprisionamento foi substituído pelos termos equivalentes do modelo de Turnbull *et al.* (1989).

Devido à falta de literatura especializada sobre o aço estudado, foi conduzida uma investigação experimental para determinar alguns parâmetros, que abriu novas possibilidades de pesquisa, principalmente no uso de técnicas eletroquímicas para o estudo do comportamento do hidrogênio em aços de alta resistência e baixa liga.

Em relação aos objetivos traçados, pode-se concluir o que segue:

- a) Foi proposto um modelo mais completo e aprimorado, onde foram incorporados termos adicionais de aprisionamento reversível e irreversível, que se mostrou promissor para a avaliação da fratura assistida pelo hidrogênio em aços estruturais.
- b) Os resultados obtidos das simulações mostraram que os tempos de início e propagação de trincas, em processos da fratura assistida pelo hidrogênio, são altamente influenciados pela sua concentração no reticulado, que por sua vez, depende da cinética do hidrogênio no material, altamente dependente dos mecanismos de aprisionamento. Foi confirmado através das simulações, que a resistência do aço estudado à fragilização por hidrogênio aumenta com a presença de aprisionadores irreversíveis no reticulado.
- c) O potencial de proteção catódica para o aço API 5CT P110 em ambiente de água do mar sintética foi determinado experimentalmente, o que permitiu estabelecer que os potenciais de proteção catódica, da ordem de  $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  até  $-1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , recomendados para a maioria dos aços pelas normas técnicas atuais, não são aplicáveis para estruturas submarinas construídas com o aço estudado.



d) A suscetibilidade à fragilização por hidrogênio do aço API 5CT P110 foi avaliada experimentalmente com uso de técnicas e procedimentos eletroquímicos e mecânicos. Foi estabelecido, através de análises das curvas tensão-deformação, plotadas para diversas condições de polarização catódica, e da caracterização das superfícies de fratura dos espécimes ensaiados, que o aço estudado é muito suscetível à fragilização por hidrogênio e que essa suscetibilidade aumenta na medida em que o potencial catódico é mais negativo.

Para futuros trabalhos nesta mesma linha de pesquisa, recomenda-se o seguinte:

- a) Aprofundar o estudo e uso do modelo proposto, incorporando novas equações que permitam simular os processos da fratura assistida pelo hidrogênio sob a influência de outras variáveis físicas, como pressões altas e baixas temperaturas, típicas do ambiente de trabalho submarino.
- b) Aplicar o modelo para simular o efeito de diferentes tipos de aprisionadores reversíveis e irreversíveis ao mesmo tempo.
- c) Simular o crescimento de trincas no regime de grandes deformações plásticas na ponta da trinca, empregando um critério de propagação de trincas fundamentado na MFEP.
- d) Obter experimentalmente o valor limiar da tenacidade à fratura para o aço estudado e compará-lo com o obtido através da simulação numérica. Levantar curvas de crescimento de trincas e identificar outros parâmetros do modelo.
- e) Obter experimentalmente os valores de  $k_i$  e  $k_r$  e utilizá-los no modelo. Dessa forma será obtida uma maior aproximação do mecanismo de aprisionamento simulado.
- f) Utilizar a metodologia experimental empregada neste trabalho para determinar a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de outros aços utilizados em aplicações similares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLVAREZ, J.A.; GUTIÉRREZ-SOLANA, F. An Elastic–Plastic Fracture Mechanics Based Methodology to Characterize Cracking Behavior and its Application to Environmental Assisted Processes. **Nuclear Engineering and Design**, v.188, p.185-202, 1999.

ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. Boca Raton: CRC, 1995.

ANDREIKIV, A.E.; GEMBARA, O.V. Evaluation of the Residual Service Life of Structural Elements in Hydrogen-Containing Media. **Strength of Materials**, v. 38, n. 3, p. 241-247, 2006.

API 5CT. **Specification for Casing and Tubing**. American Petroleum Institute, Englewood, USA, 2006.

API. **2010 Publications Programs and Services**. American Petroleum Institute, Englewood, USA, 2010.

ARAÚJO, B.A.; CARRASCO, J.P.; VILAR, E.O.; SILVA, A.A. Fragilización por Hidrógeno de los Aceros API 5L X60 y API 5L X80. **Información Tecnológica**, v. 22 n. 6, p. 129-140, 2011a.

ARAÚJO, B.A.; TRAVASSOS, G.D.; SILVA, A.A.; VILAR, E.O.; CARRASCO, J.P.; ARAÚJO, C.J. Characterization of Hydrogen Embrittlement in API 5L X60 and API 5L X80 Steels. **Key Engineering Materials**, v. 478 p. 34-39, 2011b.

ASAHI, H.; UENO, M.; YONEZAWA, T. Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars. **Corrosion Science**, v. 50, n. 7, p. 537-545, 1994.

ASM Handbook. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. v. 13a: Materials Park, Ohio: ASM International, 2003.

ASTM D1141-98-R08. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. American Society for Testing Materials, New York, 2008.

ASTM E1681-03-R08. **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 E1820-08a. **Standard Test Method for Measurements of Fracture Toughness**, American Society for Testing Materials, New York, 2008.

ASTM E8/E8M-09. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. American Society for Testing Materials, New York, 2009.

ASTM F1624-09. **Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique**. American Society for Testing Materials, New York, 2009.

ASTM F2078-08a. **Standard Terminology Relating to Hydrogen Embrittlement Testing**. American Society for Testing Materials, New York, 2008.

ASTM G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. American Society for Testing Materials, New York, 2003.

ASTM G129-00-R06, **Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking**. American Society for Testing Materials, New York, 2006.

ASTM G148-97-R11. **Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique**. American Society for Testing Materials, New York, 2011.

BAI, Y; BAI Q. **Subsea Pipelines and Risers**, Oxford: Elsevier, 2005.

BARTHÉLÉMY, H. Compatibility of Metallic Materials with Hydrogen - Review of the Present Knowledge. In: 16th World Hydrogen Energy Conference, 16, 2006, Lyon. **Proceedings of Sixteen World Hydrogen Energy Conference**, Lyon, 2006, p. 1-19.

BASISTA, M.; GROSS, D. A Note on Brittle Damage Description. **Mechanics Research Communications**, v. 16, n. 3, p. 147-154, 1989.

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

BEGIĆ HADŽPAŠIĆ, A.; MALINA, J.; MALINA, M. The Influence of Microstructure on Hydrogen Diffusion and Embrittlement of Multiphase Fine-Grained Steels with Increased Plasticity and Strength. **Chem. Biochem. Eng. Q.**, v. 25, n. 2, p. 159-169, 2011.

BEIDOKHTI, B.; DOLATI Y, A; KOUKABI, A.H. Effects of Alloying Elements and Microstructure on the Susceptibility of the Welded HSLA Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. **Materials Science and Engineering A**, v. 507, p. 167-173, 2009.

BENAMATI, G.; DONATO, A.; SOLINA, A.; VALENTINI, R.; LANZA, S. Experimental Studies on Hydrogen Diffusion and Trapping in Martensitic and Austenitic Stainless Steels for Fusion Application. **Journal of Nuclear Materials**, v. 212-215, p. 1401-1405, 1994.

BESSON, J. (Org). **Local Approach to Fracture**. Paris: École des Mines de Paris, 2004.

BEZERRA, P.S. A.; JOIA, C.J.B.M.; ASSUNCAO, F.C.R. Avaliação da Tenacidade A Fratura de Materiais Expostos ao H<sub>2</sub>S. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, 16, 1995, Rio de Janeiro. **Proceedings of International Meeting on Corrosion Science and Control Technologies**, Rio de Janeiro: ABRACO, 1995. v. 1, p. 41-42.

BILLINGHAM, J; SHARP, J.V.; SPURRIER, J.; KILGALLON, P.J. **Review of the Performance of High Strength Steels used Offshore**. Sudbury: HSE books, 2003.

BIRNBAUM, H.K.; SOFRONIS, P. Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - A Mechanism for Hydrogen Related Fracture. **Materials Science and Engineering**, v. A176, p. 191-202, 1994.

BOCKRIS, J.; MCBREEN, J.; NANIS, L. The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into Alpha-Iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 112, p.1025-1031, 1965.

BOCKRIS, J.; SUBRAMANYAN, P. Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Traps. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1114-1119, 1971.

BOES, N.; ZUCHNER, H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. **Journal of Less Common Metals**, v. 49, p. 223-240, 1976.

BOLOTIN, V.V. Mechanical Aspects of Hydrogen Enhanced Fatigue-Crack Growth. **Doklady Physics**, v. 45, n. 6, p. 291-293, 2000.

BOLOTIN, V.V. **Mechanics of Fatigue**. Boca Ratón: CRC, 1999.

BOLOTIN, V.V. **Stability Problems in Fracture Mechanics**. New York: Willey, 1996.

BOLOTIN, V.V.; SHIPKOV, A.A. Mechanical Aspects of Corrosion Fatigue and Stress Corrosion Cracking. **International Journal of Solids and Structures**, v. 38, p. 7297-7318, 2001.

BRITTON, J. The Role of Cathodic Protection in Offshore Pipeline Integrity. **Hart's Pipeline Digest**: Technical Library, Deepwater Corrosion Services, 1998.

BRÜNIG, M.; RICCI, S. Nonlocal Continuum Theory of Anisotropically Damaged Metals. **International Journal of Plasticity**. v. 21, p. 1346-1382, 2005.

BS 74481:1991-02. **Fracture Mechanics Toughness Tests - Part 1: Method for Determination of  $K_{IC}$ , Critical CTOD and Critical J Values of Metallic Materials**. British Standard Institution, London, 2002.

BURDEKIN, M.F.; STONE, D.E.W. The Crack Opening Displacement Approach to Fracture Mechanics in Yielding Materials. **Journal of Strain Analysis**, v. 1, n. 2, p. 145-153, 1966.

CABRAL, H.D. **Desenvolvimento de Ferramentas Computacionais para Modelagem e Análise Automática de Defeitos de Corrosão em Dutos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

CALLISTER JR, W.D., **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 15 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

CAPELLE, J.; GILGERT, J.; PLUVINAGE, G. A fatigue Initiation Parameter for Gas Pipe Steel Submitted to Hydrogen Absorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 833-843, 2010.

CARNEIRO, R.A.; RATNAPULI, R.C.; CUNHA LINS, V.F. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking. **Materials Science and Engineering A**, vol. 357, pp. 104-110, 2003.

CARRASCO, J.P.; DINIZ D.S.; BARBOSA, J.M.; SILVA, A.A. Numerical Modeling of Hydrogen Diffusion in Structural Steels under Cathodic Overprotection and its Effects on Fatigue Crack Propagation. **Materials Science and Engineering Technology**, v. 43, n. 5, p. 392-398, 2012a.

CARRASCO, J.P.; DINIZ, D.D.; SILVA, E.T.; BARBOSA, J.M.A.; SILVA, A.A. Numerical Simulation of Hydrogen Trapping Effect on Crack Propagation in API 5CT P110 Steel under Cathodic Overprotection. In: Multiphysics 2012, 7, 13-14 set 2012, Lisboa, Portugal. **Abstract Book of MULTIPHYSICS 2012**, Lisboa: ISM, 2012b, p. 67.

CARRASCO, J.P.; DINIZ, D.S.; BARBOSA, J.M.; SILVA, A.A. Effect of Hydrogen Diffusion in Solid Phase on Fatigue Crack Propagation in High Strength Steels - A Numerical Simulation. In: International Congress of Mechanical Engineering, 21, 24-28 oct. 2011, Natal, Brasil. **Proceedings of COBEM 2011**, Natal: ABCM, 2011.

CARTER, T.J.; CORNISH, L.A. Hydrogen in Metals. **Engineering Failure Analysis**, v. 8, p. 113-121, 2001.

CASTAÑO-RIVERA, P.; RAMUNNI, V.; BRUZZONI, P. Numerical Study of Hydrogen Trapping: Application to an API 5L X60 - Steel. **ISRN Materials Science**, v. 2012, p. 01-14, 2012a.

CASTAÑO-RIVERA, P.; RAMUNNI, V.; BRUZZONI, P. Hydrogen Trapping in an API 5L X60 Steel. **Corrosion Science**, v. 54, p. 106-118, 2012b.

CAYÓN, A.; ÁLVAREZ, J.A.; GUTIÉRREZ-SOLANA, F. Influencia de la Microestructura y de los Estados Triaxiales de Tensiones en Fenómenos de Fisuración Inducida por Ambiente. **Anales de Mecánica de la Fractura**, v. 20, p. 273-278, 2003.

CHAN, S.L.I. Hydrogen Trapping Ability of Steels with Different Microstructures. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. 22, n. 1, p. 43-53, 1999.

CHARCA, S. **Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration**. 87 f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - University of Porto Rico, Mayagüez, 2005.

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.

CHAUDHARI, B.S.; RADHAKRISHNAN, T.P. A Reexamination of the Trapping of Hydrogen in Iron and Steel. **Materials Transactions**, v. 34, n. 5, p. 443-449, 1993.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7 ed. São Paulo: ABM, 2002, 599p.

CHUN, Y.S.; KIM, J.S.; PARK, K.T.; LEE, Y.K.; LEE, C.S. Role of  $\epsilon$  Martensite in Tensile Properties and Hydrogen Degradation of High-Mn Steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 533, p. 87-95, 2012.

CICERO, S. **Evaluación de la Integridad Estructural de Componentes Sometidos a Condiciones de Bajo Confinamiento**. Tese (Doutorado em Engenharia de Caminhos, Canais e Portos) - Universidad de Cantabria, Santander, 2007.

COUDREUSE, L.; RENAUDIN, C.; BOCQUET, P.; CADIOU, L. Evaluation of Hydrogen Assisted Cracking Resistance of High Strength Jack-up Steels. **Marine Structures**, v. 10, p. 85-106, 1997.

COMER, A.; LOONEY, L. Crack propagation resistance of Zeron 100 GTA and SMA Weld Metal in Synthetic Seawater under Cathodic Overpotential. **International Journal of Fatigue**. v.30, p. 444-452, 2008.

CRAIG, B.D. Hydrogen Damage. **ASM Handbook v. 13A**, p 367-380, 2003.

CRAIG, B.D.; LANE R.A. 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. Prevention Methods Against Hydrogen Degradation of Steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 43, n. 1, p. 214-221, 2010.

ĆWIEK, J. Hydrogen Assisted Cracking of High-Strength Weldable Steels in Sea-Water. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 164, n. 165, p. 1007-1013, 2005a.

ĆWIEK, J. Hydrogen Delayed Cracking of High-Strength Weldable Steels. **Advances in Materials Science**, v. 5, n. 1 (6), p 06 -13, 2005b.

DAWES, M.G., Fracture Control in High Yield Strength Weldments. **Welding Research International**, v. 4, n. 4, p. 41-73, 1974.

DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen Embrittlement in Power Plant Steels. **Sādhanā**, v. 28, p. 431-451, 2003.

DEEPWATER Corrosion Services. **Offshore Corrosion Prevention and Cathodic Protection Systems. Bracelet Anodes for Pipelines**: catálogo do fabricante, 2010.

DEHDIA, D.D. **Effect of Microstructure on Internal and External HE of a Ultrahigh Strength Steel**. 200 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Oregon Graduate Center, EUA, 1980.

DEVANATHAN, M.A.V.; Z. STACHURSKI. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. **Proceedings of the Royal Society: A270**, p. 90-102, 1962.

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, 2009.

DNV-B401. **Recommended Practice for Cathodic Protection Design**. Det Norske Veritas, 2005.

DNV-F103. **Recommended Practice for Cathodic Protection of Submarine Pipelines by Galvanic Anodes**. Det Norske Veritas, 2008.

ELBEIK, S.; TSEUNG, A.C.C.; MACKAY, A.L. The Formation of Calcareous Deposits During the Corrosion of Mild Steel in Sea Water. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 669-680, 1986.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High Strength Steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, p. 167-184, 2002.

ESAKLUL, K.A.; AHMED, T.M. Prevention of Failures of High Strength Fasteners in Use in Offshore and Subsea Applications. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, p. 1195-1202, 2009.

FIGUEROA, D.; ROBINSON, M.J. Hydrogen Transport and Embrittlement in 300m and Aermet100 Ultra High Strength Steels. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 1593-1602, 2010.

FORTES, C. **Mecânica da Fratura – Apostila**. Vila Velha: Escola Superior Aberta do Brasil, 2003.

FOURNIER, L.; DELAFOSSE, D.; MAGNIN, T. Cathodic Hydrogen Embrittlement in Alloy 718. **Materials Science and Engineering A**, v. 269, p. 111-119, 1999.

FRANCISS, R. Subsurface Buoy Configuration for Rigid Risers in Ultra Deepwater. In: 24th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2005, Halkidiki, Greece. **Proceedings of OMAE 2005**, Halkidiki, 2005.

FRAPPART, S.; FEAUGAS, X.; CREUS, J.; THEBAULT, F.; DELATTRE, L.; MARCHEBOIS, H. Study of the Hydrogen Diffusion and Segregation into Fe–C–Mo Martensitic HSLA Steel Using Electrochemical Permeation Test. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1467-1479, 2010.

FROUFE, L.M. **Análise Comparativa de Critérios de Dimensionamento de Risers Rígidos**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Oceânica) - Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GALVÃO, M.M. **Efeito do Potencial de Proteção Catódica na Corrosão Microbiologicamente Induzida**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GANGLOFF, R.P. Critical Issues in Hydrogen Assisted Cracking of Structural Alloys. In: SHIPILOV, S. (Ed.). **Environment Induced Cracking of Metals**. Oxford: Elsevier Science, 2005.

GANGLOFF, R.P. Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys. **Comprehensive Structural Integrity**, v. 6, Elsevier Science, New York. 2003

GARHWAL, V.; KISHEN, J.M. Correlation Between Fracture and Damage for Quasi-Brittle Bi-Material Interface Cracks. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 75, p. 2208-2224, 2008.

GAVRILJUK, V.G.; SHIVANYUK, V.N.; FOCT, J. Diagnostic Experimental Results on the Hydrogen Embrittlement of Austenitic Steels. **Acta Materialia**, v. 51, p. 1293-1305, 2003.

GERBERICH, W.W.; MARSCH, P.G.; HOEHN, J.W. Hydrogen Induced Cracking Mechanisms - are there Critical Experiments? **Hydrogen Effects in Materials**, v.1., p. 539-551, 1996.

GRABKE, H.J.; RIECKE, E. Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels, **Materiali in Tehnologije**, v. 34, n. 6, p. 331-342. 2000.

GRAY, H.R. Testing for Hydrogen Environment Embrittlement: Experimental Variables. In: RAYMOND, L. (Ed.). **Hydrogen Embrittlement Testing**. Baltimore: ASTM international, p.133-151, 1974.

HAGIWARA, N; MEYER, M. Evaluating Hydrogen Stress Cracking of Line Pipe Steels under Cathodic Protection using Crack Tip Opening Displacement Tests. **JSME International Journal Series A**, v. 44, n. 2, p. 309-317, 2001.

HARTT, W.; CHU, W. **Design of Cathodic Protection Systems for Deep Water Compliant Petroleum Production Risers - Final Report**. Dania Beach, 2005.

HERMS, E.; OLIVE, J.M.; PUIGGALI, M. Hydrogen Embrittlement of 316L Type Stainless Steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 272, p. 279-283, 1999.

HERTZBERG, R.W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

HIPPERT, E. **Investigação Experimental do Comportamento Dúctil de Aços API-X70 e Aplicação de Curvas de Resistência  $J-\Delta a$  para a Previsão de Colapso em Dutos**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

HIRTH, J.P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 11A, p. 861-890, 1980.



HIRTH, J.P. and JOHNSON, H.H. Hydrogen Problems in Energy Related Technology. **Corrosion**, v. 32, pp. 3-15, 1976.

HORSTEN, J.; VAN VROONHOVEN, J. A Hybrid Fracture/Damage Propagation Model. **Transactions on Engineering Sciences**, v. 6, p. 367-374, 1994.

HUANG, J.H.; ALTSTETTER, C.J. Internal Hydrogen Embrittlement of a Ferritic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26A, p. 845-849, 1995.

INTERRANTE, C.G; RAYMOND, L. Hydrogen Damage. In: BABOIAN, R. (Ed.). **Corrosion Tests and Standards - Application and Interpretation**, Baltimore: ASTM international, p. 322-340, 2005.

ISO 15589-2. **Petroleum and Natural Gas Industries - Cathodic Protection of Pipeline Transportation Systems - Part 2: Offshore Pipelines**. International Standard Organization, Switzerland, 2004.

JASKE, C.E. The Effect of Cathodic Polarization on Fatigue Behavior. In: Corrosion 2003 Annual Conference and Exhibition, San Diego, EUA. **Proceedings of NACE Expo 2003 Annual Conference and Exhibition**, San Diego: NACE International, 2003.

JOHNSEN, R. **Cathodic Protection**. NTNU - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2004.

KAMOUTSI, H.; HAIDEMENOPOULOS, G.; BONTOZOGLOU, V.; PANTELAKIS, S. Corrosion-Induced Hydrogen Embrittlement in Aluminum Alloy 2024. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1209-1224, p. 2006.

KANAYAMA, H.; NDONG-MEFANE, S.; OGINO, M.; MIRESMAEILI, R.; Reconsideration of the Hydrogen Diffusion Model Using the McNabb-Foster Formulation. **Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University**, v. 69, n. 4, p.149-161, 2009.

KANEZAKI, T.; NARAZAKI, C.; MINE, Y., MATSUOKA, S., MURAKAMI, Y, Effects of Hydrogen on Fatigue Crack Growth Behavior of Austenitic Stainless Steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2604-2619, 2008.

KAZINCZY, F. A Theory of Hydrogen Embrittlement, **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 85-92, 1954.

KIKUTA, Y.; ARAKI, T.; KURODA, T. Analysis of Fracture Morphology of Hydrogen-Assisted Cracking in Steel and its Welds. In: STRAUSS, B.M.; CULLEN, W.H. (Eds.). **Fractography in Failure Analysis**, Baltimore: ASTM international, p. 107-127, 1978.

KIM, W.K.; KOH, S.U.; YANG, B.Y.; KIM, K.Y., Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of HSLA Steels, **Corrosion Science**, v. 50, p. 3336-3342, 2008.

KIM, J.S.; LEE, Y.H.; LEE, D.L.; PARK, K.-T.; LEE, C.S. Microstructural Influences on Hydrogen Delayed Fracture of High Strength Steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 505, p. 105-110, 2009.

KOLACHEV, B.A. Hydrogen in Metals and Alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 41, n. 3-4, p. 93-100, 1999.

KOLACHEV, B.A.; GABIDULLIN, R.M. Forms of Manifestation of Hydrogen Embrittlement in Metals and Alloys. **Materials Science**, v. 12, N. 5, p. 463-468, 1976.

KRAJCINOVIC, D. Damage Mechanics. **Mechanics of Materials**, v. 8, p. 117-197, 1989.

KROM, A.H.M. **Numerical Modelling of Hydrogen Transport in Steel**. 105 f., Tese (Doutorado em Engenharia) - Technische Universiteit Delft, Amsterdam, 1998.

KUROMOTO N.K.; GUIMARÃES, A.S.; LEPIENSKI, C.M. Superficial and internal hydrogenation effects on the fatigue life of austenitic steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 381, p. 216-222, 2004.

LEE, C.M.; JACOB, R.; MORGAN, P.; WEATHERHEAD, R. **International Experiences with Cathodic Protection of Offshore Pipelines and Flowlines**. TWI Report 17562/1/07 for Petroleum Safety Authority Norway, Stavanger, 2007.

LEMAITRE, J. **A Course on Damage Mechanics**. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 210p.

LINDLEY, C.; RUDD, W. Influence of the Level of Cathodic Protection on the Corrosion Fatigue Properties of High-Strength Welded Joints. **Marine Structures**, v. 14, p. 397-416, 2001.

LOUTHAN Jr., M.R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst. **J. Fail. Anal. and Preven**, v. 8, p. 289-307, 2008.

LUPPO, M.; OVEJERO-GARCIA, J. The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion of Hydrogen in a Low Carbon Steel. **Corrosion Science**, v. 32, n. 10, p. 1125-1136, 1991.

MANOLATOS, P.; LE COZE, J.; DURET-THUAL, C.; JÉROME, M. Use of Pure Metals to Analyze Hydrogen Electrochemical Permeation in Steels. **Journal de Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique III**, v. 5, p. 409-414, 1995.

MAROEUF, I.; OLSON, D.L.; EBERHART, M.; EDWARDS, G.R. Hydrogen Trapping in Ferritic Steel Weld Metal. **International Materials Reviews**, v. 47, n. 4, p. 191-223, 2002.

MAZARS, J.; PIJAUDIER-CABOT, G. From Damage to Fracture Mechanics and Conversely: A Combined Approach. **Int. J. Solids Structures**, v. 33 n. 20-22, p. 3327-3342, 1996.

McNABB, A.; FOSTER, P.K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steel. **Trans. AIME**, 1963.

MEDEIROS, E.G. **Avaliação de Método de Proteção Catódica Remota para Instalações Submarinas**. Dissertação (Mestrado em Eng. Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MICHLER, T.; BALOGH, M.P. Hydrogen Environment Embrittlement of an ODS RAF Steel - Role of Irreversible Hydrogen Trap Sites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9746-9754, 2010.

MINERALS MANAGEMENT SERVICE - MMS. **Compliant Vertical Access Riser Risk Assessment Study. Final Report**. Granherne Project Number: J51025, Houston, 2009.

MURAKAMI, Y.; KANEZAKI, T.; MINE, Y.; MATSUOKA, S. Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39<sup>a</sup>, p. 1327-1339, 2008.

NACE MR 0175. **Materials for Use in H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production. Part 1: General Principles for Selection of Cracking-Resistant Materials**. NACE International Standard, Houston, 2001.

NACE TM 0177. **Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments**. NACE International Standard, Houston, 2005.

NAGAO, A.; KURAMOTO, S.; ICHITANI, K.; KANNO, M. Visualization of Hydrogen Transport in High Strength Steels Affected by Stress Fields and Hydrogen Trapping. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 1227-1232, 2001.

NAGUMO, M. Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels. **ISIJ International**, v. 41, n. 6, p. 590-598, 2001.

NAGUMO, M.; SHIMURA, H.; CHAYA, T.; HAYASHI, H.; OCHIAI, I. Fatigue Damage and its Interaction with Hydrogen in Martensitic Steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 348, p.192-200, 2003.

NANNINGA, N.; GROCHOWSI, J.; HELDT, L.; RUNDMAN, K. Role of Microstructure, Composition and Hardness in Resisting Hydrogen Embrittlement of Fastener Grade Steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1237-1246, 2010.

NIBUR, K.A.; BAHR, D.F.; SOMERDAY, B.P. Hydrogen Effects on Dislocation Activity in Austenitic Stainless Steel. *Acta Materialia*, v. 54, p. 2677-2684, 2006.

NOZARI, L.H.S. **Influência da Temperatura e da Presença de H<sub>2</sub>S no Comportamento Mecânico e Eletroquímico do Aço API 5CT grau P110 em Água do Mar Sintética**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ODA, Y.; NOGUCHI, H. Observation of Hydrogen Effects on Fatigue Crack Growth Behaviour in an 18Cr-8Ni Austenitic Stainless Steel. **International Journal of Fracture**, v. 132, p. 99-113, 2005.

OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R.; ØSTBY, E.; BERSTAD, T. Influence of Hydrogen from Cathodic Protection on the Fracture Susceptibility of 25%Cr Duplex Stainless Steel – Constant Load SENT Testing and FE-Modelling Using Hydrogen Influenced Cohesive Zone Elements. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 76, p. 827-844, 2009.

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

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

ORIANI, R.A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel. **Acta Metall.**, v. 18, n.1, p. 147-157, 1970.

ORIANI, R.A. The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals. In: International Conference on Cold Fusion, 4, 06-09 dec. 1993, Lahaina, Maui. **Proceedings of Fourth International Conference on Cold Fusion**, Palo Alto: EPRI, 1993.

ORIANI, R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 8, p. 327-357, 1978.

OFFSHORE TECHNOLOGY REPORT - OTO 1999 056. **A Review of the Effects on the Hydrogen Embrittlement of High Strength Offshore Steels**. Offshore Technology Centre, Cranfield University, Reino Unido, 1999.

PARVATHAVARTHINI, N; SAROJA, S.; DAYAL, R.K.; KHATAK, H.S. Studies of Hydrogen Permeability of 2.25% Cr - 1% Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, p. 187-196, 2001.

PEERLINGS, R.H.J.; DE BORST, R.; BREKELMANS, W.A.M.; GEERS, M.G.D. Localisation Issues in Local and Nonlocal Continuum Approaches to Fracture, **European Journal of Mechanics A/Solids**, v. 21, p. 175-189, 2002.

PEERLINGS, R.H.J.; JAVANI, H.R.; MEDIAVILLA, J.; GEERS, M.G.D. Modelling of Damage Initiation and Propagation in Metal Forming. **International Journal of Materials Forming**, v. 1, p. 1123 -1126, 2008.

PETCH, N.J.; STABLES, P. Delayed Fracture of Steel Under Static Load. **Nature**, v. 169, n. 4307, p. 842-843, 1952.

PÉTER, L.; ALMÁSI, B.; VERŐ, B.; SCHNEIDER, H. Theoretical Analysis of Entrapment Kinetics in Hydrogen Permeation Experiments. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, p. 245-254, 2003.

PIJAUDIER-CABOT, G.; BAŽANT, Z.P. Nonlocal Damage Theory. **Journal of Engineering mechanics**, v. 113 n. 10, p. 1512-1533, 1987.

POUND, B.G. Hydrogen Trapping in Precipitation-Hardened Alloys. **Acta. Metall. Mater.**, v. 38, n. 12, p. 2373-2381, 1990.

PRESSOUYRE, G.M; BERNSTEIN, I.M An Example of the Effect of Hydrogen Trapping on Hydrogen Embrittlement. **Metall. Trans. A**, v. 12A, p. 835-844, 1981.

PRESSOUYRE G.M. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steel. In: International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, 01-05 nov. 1982, Washington DC, EUA. **Proceedings of First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels**, Materials Park, Ohio: ASM International, p. 18-34, 1982.

PRESSOUYRE G.M. A Classification of Hydrogen Traps in Steel, **Metall. Trans. A**, v. 10A, p. 1571-1573, 1979.

PRESSOUYRE, G.M; BERNSTEIN, I.M. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. **Metall Trans**, v. 9A, p. 1571-1580, 1978.

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](http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/prote_c3_a7_c3_a3o_20cat_c3_b3d.pdf). Acesso em: 07/04/2011.

RAMIREZ, E.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J.G.; TORRES-ISLAS, A; SERNA, S.; CAMPILLO, B.; DOMINGUEZ-PATIÑO, G.; JUÁREZ-ISLAS, J.A. Effect of Microstructure on the Sulphide Stress Cracking Susceptibility of a High Strength Pipeline Steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3534-3541, 2008.

RICE, J.R. A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks. **Journal of Applied Mechanics**, v. 35, p. 379-386, 1968.

RIGZONE, **HIW\_risers1.jpg. [2011?]**. 1 fotografia, color. Disponível em: [http://www.rigzone.com/images/howitworks/HIW\\_risers1.jpg](http://www.rigzone.com/images/howitworks/HIW_risers1.jpg). Acesso em 05 jun. 2011.

ROBERTSON, I.M. The Effect of Hydrogen on Dislocation Dynamics. **Eng. Fract. Mech.**, v. 68, p. 671-692, 2001.

ROBERTSON, I.M.; BIRNBAUM, H.K. Dislocation Mobility and Hydrogen - a Brief Review. In: International Conference of Fracture, 11, Symposium on Hydrogen Embrittlement, 20-25 mar. 2005, Turin, Italia. **Proceedings of the 11th International Conference of Fracture**, New York: Curran Associates, 2005.

RYDER, D.A.; GRUNDY, T.; DAVIES, T.J. The Effect of the Microstructure of Steel on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement. In: International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, 01-05 nov. 1982, Washington DC, EUA. **Proceedings of First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels**, Materials Park, Ohio: ASM International, p. 272-274, 1982.

SANCHEZ, P.J.; SONZOGNI, V.E.; HUESPE, A.E. Modelización de Fractura Utilizando un Modelo de Gradientes Implícito, **Mecánica Computacional**, v. 22, p. 2233-2247, 2003.

SAKAMOTO, Y.; HANADA, U. Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel. **Mater. Trans. JIM**, v. 18, p. 466-470, 1977.

SCULLY, J.R.; DOGAN, H.; LI, D.; GANGLOFF, R.P. Controlling Hydrogen Embrittlement in Ultra-High Strength Steels. **Corrosion 2004**, NACE International, 2004.

SHIPILOV, S.A.; MAY, I.L. Structural Integrity of Aging Buried Pipelines Having Cathodic Protection. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, p. 1159-1176, 2006.

SOFRONIS, P. The Influence of Mobility of Dissolved Hydrogen on the Elastic Response of Metal. **J. Mech. Phys. Solids**, v. 43, n. 1, p. 385-407, 1995.

SOFRONIS, P.; BIRNBAUM, H.K. Mechanics of Hydrogen-Dislocation-Impurity Interactions - I. Increasing Shear Modulus. **J. Mech. Phys. Solids**, v. 90, p. 49-49, 1995.

SOFRONIS, P.; ROBERTSON, I.M. Viable Mechanisms of Hydrogen Embrittlement - a Review. In: International Symposium on Hydrogen in Matter, 2, 13-17 jun. 2005. Uppsala, Sweden. **AIP Conferences Proceedings**, Syracuse, EUA, American Institute of Physics, v. 837, p. 64-70, 2006.

SOFRONIS, P.; McMEEKING, R.M. Numerical Analysis of Hydrogen Transport near a Blunting Crack Tip. **J. Mech. Phys. Solids**, v. 37, p. 317-350, 1989.

SOUZA, L.F.; MACHADO, R.D. Proposta de Modelagem para o Concreto Fundamentada nas Teorias da Mecânica do Dano Contínuo e Mecânica da Fratura. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, v. 13, n. 61, p. 33-46, 2011.

SOZAŃSKA, M.; SOJKA, J.; BETÁKOVÁ, 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, p. 239-243, 2001.

STROE, M.E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 236 f. Tese (Ph.D. em Ciências Aplicadas) - Université Libre de Bruxelles, Bélgica, 2006.

SU, J.Q., S.J. GAO Y Z.Q. HU, Environmental and Internal Hydrogen Embrittlement of a Directionally Solidified Ni-rich Ni<sub>3</sub>Al Intermetallics. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1433-1438, 2000.

SYMONS, D.M. A Comparison of Internal Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Environment Embrittlement of X-750, **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 751-771, 2001.

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

TAKAYAMA, K.; MATSUMOTO, R.; TAKETOMI, S.; MIYAZAKI, N. Hydrogen Diffusion Analyses of a Cracked Steel Pipe under Internal Pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 1037-1045, 2011.

TELLES, J.C.F.; SANTIAGO, J.A.F. ; BRASIL, S.D.C.; SANTOS, H.O. Avaliação da Proteção Catódica de Estruturas Metálicas por Simulação Numérica. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2, 15-18 jul. 2003, Rio de Janeiro. **Anais do II PDPETRO**, Rio de Janeiro: ABPG, 2003.

TETELMAN, A.S.; ROBERTSON, W.D. The Mechanism of Hydrogen Embrittlement Observed in Iron-Silicon Single Crystals, **Trans. Met. Soc. AIME**, v. 224, p 775-792, 1962.

THOMPSON, A.W., Hydrogen-Assisted Fracture at Notches. **Materials Science and Technology**, v. 1, n 9, p. 711-718, 1985.

THOMPSON, A.W.; CHESNUTT, J.C. Identification of a Fracture Mode: The Tearing Topography Surface. **Metallurgical Transactions A**, v. 10A, p. 1193-1196, 1979.

TIEN, J.K.; THOMPSON, A.W.; BERNSTEIN, I.M.; RICHARDS R.S. Hydrogen Transport by Dislocations, **Metallurgical Transactions**, v. 7A, p. 821-829, 1976.

TKACHOV, V.I. Effect of Hydrogen on the Properties of Structural Steels. **Materials Science**, v. 41, n. 4, p. 547-550, 2005.

TORIBIO, J. Micromechanical Aspects of Hydrogen Degradation in High-Strength Structural Steels. **Materials Science**, v. 33, n. 4, p. 43-410, 1997.

TORIBIO, J.; AYASO, F.J.; OVEJERO, E. Evolución de la Topografía de Daño por Hidrógeno en Aceros Perlíticos Progresivamente Trefilados. **Anales de Mecánica de la Fractura**, v. 18, p. 57-64, 2001.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. Fracture Mechanics Approach to Hydrogen Assisted Cracking: Analysis of the K-Dominance Condition. **Materials Science**, v. 35, n. 4, p. 461-476, 1999.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. Evaluation of Hydrogen Assisted Cracking: The Meaning and Significance of the Fracture Mechanics Approach, **Nuclear Engngn. and Design.**, v. 182, n. 2, p. 149-163, 1998a.

TORIBIO, J.; KHARIN, V. The Meaning of the Thresholds of Hydrogen-Assisted Cracking. **Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 27-38, 1998b.

TORIBIO, J.; KHARIN, V.; VERGARA, D.; LORENZO, M. Optimization of the Simulation of Stress-Assisted Hydrogen Diffusion for Studies of Hydrogen Embrittlement of Notched Bars. **Physicochemical Mechanics of Materials**, v. 6, p. 91-105, 2010.

TORIBIO, J.; LANCHÁ, A.M.; Stress Corrosion Behavior of High-Strength Steel: Design on the Basis of the Crack Growth Kinetics Curve. **Materials & Design**, v. 16, n. 5, p. 283-288, 1996.

TORIBIO, J.; LANCHÁ, A.M.; ELICES, M. The Tearing Topography Surface as the Zone Associated with Hydrogen Embrittlement Process in Pearlitic Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 23A, p. 1573-1584, 1992.

TROIANO, A.R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Trans. ASM**, v. 52, p. 57-62, 1960.

TSAY, L.W.; CHI, M.Y.; WU, Y.F.; WU, J.K.; LIN, D.Y. Hydrogen Embrittlement Susceptibility and Permeability of Two Ultra-High Strength Steels. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1926-1938, 2006.

TSAY, L.W., HU, Y.F., CHEN, C. Embrittlement of T-200 Maraging Steel in a Hydrogen Sulfide Solution. **Corrosion Science**, v. 47, p. 965-976, 2005.

TURNBULL, A.; CARROLL, M.W.; FERRISS, D.H. Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel. **Acta Metall.**, v. 37, n. 7, p. 2039-2046, 1989.

UCCSN - Final Technical Report TR-06-001. **Corrosion Research on Rock Bolts and Steels Sets for Sub-Surface Reinforcement of the Yucca Mountain Repository**. University of Nevada, Reno, 2009.

UCCSN - Final Technical Report TR-03-17. **Corrosion Research on Rock Bolts and Steels Sets for Sub-Surface Reinforcement of the Yucca Mountain Repository**. University of Nevada, Reno, 2004.

VALLOUREC & MANESSMANN TUBES. **VAM RISER - Top Tensioned Riser Systems for Deepwater & Ultra Deepwater**. catálogo do fabricante, Rio de Janeiro, 2008.

VAN VROONHOVEN, J.; DE BORST, R. Combination of Fracture and Damage Mechanics for Numerical Failure Analysis. **Int. J. Solids Struct.**, v. 36 n. 8, p. 1169-1191, 1999.

VIANNA, C.S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 com e sem Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Eng. Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of Hydrogen on the Fracture Behavior of High Strength Steel During Slow Strain Rate Test. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4081-4097, 2007.

WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of Hydrogen and Stress Concentration on the Notch Tensile Strength of AISI 4135 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, p. 37-46, 2005.



WEI, F.G.; TSUZAKI, K. Hydrogen Trapping Character of Nano-Sized NbC Precipitates in Tempered Martensite. In: 2008 International Hydrogen Conference, 07-10 set. 2008, Jackson Lake Lodge, EUA. **Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference - Effect of Hydrogen on Materials**, Materials Park, Ohio: ASM International, p. 456-463, 2009.

WELLS A.A. Application of Fracture Mechanics at and Beyond General Yielding. **British Welding Journal**, v. 10, p. 563-570, 1961.

WERT, C.A.; FRANK, R.C. Trapping of Interstitials in Metals. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v.13, p. 139-172, 1983.

WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. Damage due to Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. **Engineering Failure Analysis**, v. 7, p. 427-450, 2000.

YAMASAKI, S.; BHADESHIA, H.K.D.H.  $M_4C_3$  Precipitation in Fe-C-Mo-V Steels and Relationship to Hydrogen Trapping. **Proc. R. Soc. A**, v. 462, p. 2315-2330, 2006.

YONGWON, L.; GANGLOFF, R.P. Measurement and Modeling of Hydrogen Environment Assisted Cracking of Ultra High-Strength Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, p. 2174-2190, 2007.

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

ZAKROCZYMSKI, T. Adaptation of the Electrochemical Permeation Technique for Studying Entry, Transport and Trapping of Hydrogen in Metals. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 11, p. 2261-2266, 2006.

ZHENG, G.; POPOV, B.N.; WHITE, R.E. Hydrogen-Atom Direct-Entry Mechanism into Metal Membranes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 1, p. 154-156, 1995.

## APÊNDICE A – Parâmetros requeridos pelo modelo

Tabela A1. Fonte de obtenção dos parâmetros requeridos para as simulações.

Parâmetro	Fonte utilizada
Constante que depende do material e do ambiente ( $a_{\infty}$ )	Literatura científica
Comprimento característico da zona de difusão ( $\lambda_D$ )	Literatura científica
Comprimento da zona de processo de dano mecânico ( $\lambda_s$ )	Literatura científica
Constante do tempo ( $t_c$ )	Literatura científica
Constante que depende do material e do ambiente ( $n_a$ )	Literatura científica
Constante soluto/solvente do sistema hidrogênio/aço ( $D_0$ )	Literatura científica
Expoente da equação de dano por H ( $m_{rh}$ )	Literatura científica
Expoente da equação do dano pelo carregamento estático ( $m_s$ )	Literatura científica
Módulo de Poisson ( $\nu$ )	Literatura científica
Parâmetro de comprimento ( $\lambda_a$ )	Literatura científica
Parâmetro de concentração limiar ( $c_{th}$ )	Literatura científica
Parâmetro de concentração para o rápido crescimento da trinca ( $c_b$ )	Literatura científica
Parâmetro de concentração para uma trinca estacionária ( $c_h$ )	Literatura científica
Parâmetro de resistência ao dano pelo carregamento estático ( $\sigma_s$ )	Literatura científica
Parâmetro de transferência de massa ( $k_0$ )	Literatura científica
Parâmetro material ( $\alpha$ )	Literatura científica
Parâmetro que caracteriza a resistência ao dano por H ( $c_d$ )	Literatura científica
Parâmetro que caracteriza a tenacidade à fratura residual ( $\chi$ )	Literatura científica
Raio de curvatura da ponta aguçada ( $\rho_s$ )	Literatura científica
Raio de curvatura da ponta da trinca ( $\rho$ )	Literatura científica
Raio de curvatura da ponta embotada ( $\rho_b$ )	Literatura científica
Tempo característico da difusão ( $\tau_D$ )	Literatura científica
Tensão limiar ( $\sigma_{th}$ )	Literatura científica
Volume parcial molar do H no ferro ( $\bar{V}_H$ )	Literatura científica
Módulo de elasticidade ( $E$ ).	Procedimento experimental
Tenacidade à fratura ao ar ( $K_{IC}$ ).	Procedimento experimental
Difusividade do hidrogênio no aço ( $D$ ).	Procedimento experimental
Concentração do hidrogênio gerado na aplicação da proteção catódica ( $C_0$ ).	Procedimento experimental
Densidade de aprisionamento reversível do hidrogênio no aço ( $N_r$ ).	Procedimento experimental
Densidade de aprisionamento irreversível do hidrogênio no aço ( $N_i$ ).	Procedimento experimental

## ANEXO A - Norma API 5CT

O instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute - API*) é a entidade encarregada de normatizar e recomendar práticas, especificações dos equipamentos, documentos técnicos, relatórios e estudos para ajudar à indústria de petróleo a realizar operações de fornecimento de energia de forma segura, eficiente e responsável.

As publicações API para operações *upstream* abrangem estruturas marítimas e sistemas flutuantes de produção, estruturas tubulares, válvulas e equipamentos de cabeça de poço, além de equipamentos de perfuração e de produção. Todas estas práticas recomendadas e especificações técnicas estão divididas em procedimentos, que vão desde guias de inspeção para plataformas após o efeito de furacões até especificações para fabricação de tubos. Para operações *downstream*, as publicações API são voltadas ao mercado de equipamentos para transporte dutoviário e de refino, incluindo tanques de armazenamento, sistemas de alívio de pressão, compressores, turbinas e bombas (API, 2010).

É importante destacar que atualmente os fabricantes de produtos tubulares para campos de petróleo (*Oil Country Tubular Goods - OCTG*) continuam desenvolvendo produtos com propriedades melhoradas em relação às especificadas pela API, denominados “graus proprietários” (*proprietary grades*), para aplicações em condições extremas, como altas profundidades, ambientes corrosivos, altas pressões e altas temperaturas.

A norma API 5CT (2006) 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*). Esta edição é a versão modificada da ISO 11.960, adotada nos EUA para a indústria de tubos de aço para revestimento e produção de poços de petróleo.

Devido à diversidade de condições (esforços, temperaturas e ambientes) a que um tubo de aço pode ser exposto durante as etapas de perfuração e produção de poços de petróleo, esta norma estabelece os principais requisitos para processos de fabricação, propriedades mecânicas e composição química, apresentados nas Tabelas A1, A2 e A3.

Tabela A2. Graus dos aços e processos de fabricação e tratamento.

Grupo	Grau	Tipo	Processo de fabricação <sup>a</sup>	Tratamento térmico	Temperatura mínima de revenimento (°C)
1	H40	---	S o EW	Nenhum <sup>b</sup>	---
	J55	---	S o EW	Nenhum <sup>b</sup>	---
	K55	---	S o EW	Nenhum <sup>b</sup>	---
	N80	1	S o EW	<sup>c</sup>	---
	N80	Q	S o EW	Q&T	---
2	M65	---	S o EW	<sup>d</sup>	---
	L80	1	S o EW	Q&T	566
	L80	9Cr	S	Q&T <sup>e</sup>	593
	L80	13Cr	S	Q&T <sup>e</sup>	593
	C90	1	S	Q&T	621
	C90	2	S	Q&T	621
	C95	---	S o EW	Q&T	538
	T95	1	S	Q&T	649
	T95	2	S	Q&T	649
3	P110	---	S o EW <sup>f,g</sup>	Q&T	---
4	Q125	1	S o EW <sup>g</sup>	Q&T	---
	Q125	2	S o EW <sup>g</sup>	Q&T	---
	Q125	3	S o EW <sup>g</sup>	Q&T	---
	Q125	4	S o EW <sup>g</sup>	Q&T	---

a S = processo sem costura; EW = processo de soldagem por resistência elétrica.  
b Normalizado (N), normalizado e revenido (N&T), ou temperado e revenido (Q&T), a critério do fabricante ou conforme especificado no pedido.  
c (N) ou (N&T), a critério do fabricante  
d Todo o tubo deve ser tratado termicamente. (N), (N&T), ou (Q&T), a critério do fabricante ou conforme especificado no pedido.  
e Tipos 9Cr e 13Cr podem ser temperados (Q) ao ar.  
f Composição química especial para o P110 (EW) especificada na Tabela A2  
g Requisitos especiais para P110 (EW) e Q125 (EW) especificados no item A.5 da norma.

(Fonte: adaptado de API 5CT, 2006)

Tabela A3. Graus dos aços e principais requisitos de composição química.

Grupo	Grau	Tipo	C		Mn		Mo		Cr		Ni	Cu	P	S	Si
			Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	Max	Max	Max	Max
1	H40	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
	J55	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
	K55	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
	N80	1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
	N80	Q	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
2	M65	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	---
	L80	1	---	0,43 <sup>a</sup>	---	1,90	---	---	---	---	0,25	0,35	0,03	0,03	0,45
	L80	9Cr	---	0,15	0,30	0,60	0,90	1,10	8,00	10,00	0,50	0,25	0,02	0,01	1,00
	L80	13Cr	0,15	0,02	0,25	1,00	---	---	12,00	14,00	0,50	0,25	0,02	0,01	1,00
	C90	1	---	0,35	---	1,20	0,25 <sup>b</sup>	0,85	---	1,50	0,99	---	0,02	0,01	---
	C90	2	---	0,50	---	1,90	---	NL	---	NL	0,99	---	0,03	0,01	---
	C95	---	---	0,45 <sup>c</sup>	---	1,90	---	---	---	---	---	---	0,03	0,03	0,45
	T95	1	---	0,35	---	1,20	0,25 <sup>d</sup>	0,85	0,40	1,50	0,99	---	0,02	0,01	---
T95	2	---	0,50	---	1,90	---	---	---	---	0,99	---	0,03	0,01	---	
3	P110	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,03 <sup>e</sup>	0,03 <sup>e</sup>	---	
4	Q125	1	---	0,35	---	1,35	---	0,85	---	1,50	0,99	---	0,02	0,01	---
	Q125	2	---	0,35	---	1,00	---	NL	---	NL	0,99	---	0,02	0,02	---
	Q125	3	---	0,50	---	1,90	---	NL	---	NL	0,99	---	0,03	0,01	---
	Q125	4	---	0,50	---	1,90	---	NL	---	NL	0,99	---	0,03	0,02	---

a O conteúdo de C para o L80 pode subir até 0,50% max. se o produto for temperado no óleo.  
b O conteúdo de Mb para o C40 Tipo 1 não possui tolerância mínima se a espessura < 17,78 mm.  
c O conteúdo de C para o C95 pode subir até 0,55% max se o produto for temperado no óleo  
d O conteúdo de Mb para o T95 Tipo 1 pode ser reduzido até 0,15% min se a espessura < 17,78 mm.  
e Para o P110 (EW), o P deve ser 0,020% max e o S 0,010% max.  
NL Sem limite. Estes elementos devem ser reportados na análise do produto

(Fonte: adaptado de API 5CT, 2006)

Tabela A4. Graus dos aços e requisitos de propriedades mecânicas.

Grupo	Grau	Tipo	Alongamento (%)	Limite de escoamento (MPa)		Limite de Resistência (MPa)	Dureza Máxima <sup>a</sup>		Espessura Especificada (mm)	Variação Permissível da Dureza <sup>b</sup>
				Min	Max	Min	HRC	HBV/HBS		
1	H40	---	0,50	276	552	414	---	---	---	---
	J55	---	0,50	379	552	517	---	---	---	---
	K55	---	0,50	379	552	655	---	---	---	---
	N80	1	0,50	552	758	689	---	---	---	---
	N80	Q	0,50	552	758	689	---	---	---	---
2	M65	---	0,50	448	586	586	22	235	---	---
	L80	1	0,50	552	655	655	23	241	---	---
	L80	9Cr	0,50	552	655	655	23	241	---	---
	L80	13Cr	0,50	552	655	655	23	241	---	---
	C90	1&2	0,50	621	724	689	25,4	255	≤12,70	3,00
	C90	1&2	0,50	621	724	689	25,4	255	12,71 a 19,04	4,00
	C90	1&2	0,50	621	724	689	25,4	255	19,05 a 25,39	5,00
	C90	1&2	0,50	621	724	689	25,4	255	≥25,40	6,00
	C90	1&2	0,50	655	758	724	---	---	---	---
	C95	---	0,50	655	758	724	25,4	255	≤12,70	3,00
	T95	1&2	0,50	655	758	724	25,4	255	12,71 a 19,04	4,00
T95	1&2	0,50	655	758	724	25,4	255	19,05 a 25,39	5,00	
T95	1&2	0,50	655	758	724	25,4	255	≥25,40	6,00	
3	P110	---	0,60	758	965	862	---	---	---	---
4	Q125	<sup>c</sup>	0,65	862	1034	931	<sup>b</sup>	---	≤12,70	3,00
	Q125	<sup>c</sup>	0,65	862	1034	931	<sup>b</sup>	---	12,71 a 19,04	4,00
	Q125	<sup>c</sup>	0,65	862	1034	931	<sup>b</sup>	---	≥19,05	5,00

<sup>a</sup> Em caso de conflito, a dureza Rockwell C deve ser usada com método de referência.  
<sup>b</sup> Nenhum limite de dureza é prescrito, mas a máxima variação é limitada como controle de processo de fabricação, conforme item 7.8 e 7.9 da norma.  
<sup>c</sup> Todos os tipos

(Fonte: adaptado de API 5CT, 2006).