

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**Influência da Temperatura e da Presença de H₂S no Comportamento Mecânico
e Eletroquímico do Aço API 5CT grau P110 em Água do Mar Sintética**

Luiz Henrique Selbach Nozari

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Influência da Temperatura e da Presença de H₂S no Comportamento Mecânico e Eletroquímico do Aço API 5CT grau P110 em Água do Mar Sintética

Luiz Henrique Selbach Nozari
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller
LAPEC - PPGEM - UFRGS

Banca Examinadora: Dr. Alexandre Meirelles Pope
CENPES – Petrobrás / RJ

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
LAMEF - PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior
LACOR - PPGEM - UFRGS

Coordenador do PPGEM: Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

AGRADECIMENTOS

À orientadora Prof^a Dr^a Iduvirges Lourdes Müller pela dedicação, acompanhamento e estímulos prestados a realização deste trabalho.

Ao Dr. Roberto Moreira Schroeder e à Dr^a. Gelsa Edith Englert pelas sugestões e grande auxílio prestado.

A todos os estagiários e colegas do LAPEC que de alguma maneira contribuíram para este trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Ação do Hidrogênio	5
2.2 - Corrosão-Sob-Tensão (CST)	7
2.3 - Fatores que influenciam na Fratura Assistida pelo Meio	9
2.3.1 - Efeito do potencial	9
2.3.2 - Efeito dos fatores metalúrgicos e da estrutura interna do material	12
2.3.3 - Efeito do meio corrosivo	14
2.3.4 - Efeito do pH (e da presença e concentração de H ₂ S)	15
2.3.5 - Efeito da temperatura	16
2.4 - Tipos de ensaio para avaliação da susceptibilidade à Fratura Assistida pelo Meio ..	19
2.4.1 - Método de velocidade de deformação constante	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 - Materiais	24
3.1.1 - Solução	24
3.1.2 - Material ensaiado	25
3.1.3 - Corpos de prova	26
3.1.3.1 - Corpos de prova para ensaios de polarização potencioestáticos	26
3.1.3.2 - Corpos de prova para ensaios de tração	27
3.1.4 - Equipamentos	28
3.1.4.1 - Célula de trabalho e acessórios	28
3.1.4.2 - Sistema de tração	35
3.1.4.3 - Outros equipamentos de controle e registro dos ensaios	37
3.2 - Métodos	37
3.2.1 - Ensaios de polarização potencioestáticos	37

3.2.2 - Ensaio de tração	40
3.2.3 - Análise microscópica	43
4. RESULTADOS	44
4.1 - Ensaio de polarização potencioestáticos	44
4.2 - Ensaio de tração de baixa taxa de deformação	54
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	76
5.1 - Ensaio de polarização potencioestáticos	76
5.2 - Ensaio de tração de baixa taxa de deformação	79
5.2.1 - Efeito da presença de H ₂ S	82
5.2.2 - Efeito do potencial	83
5.2.3 - Efeito da temperatura	86
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1</u> : Gráfico mostrando a queda da tensão de ruptura no meio agressivo, em relação a tensão de ruptura do ensaio padrão (ao ar), em função do potencial externo aplicado para dois tipos de aços de alta resistência	10
<u>Figura 2</u> : Uso de polarização eletroquímica para distinguir entre mecanismos de CST e de FAH em aço de alta resistência imerso em solução de cloreto de sódio	11
<u>Figura 3</u> : Gráfico esquemático da taxa de crescimento de trinca em função do inverso da temperatura ($1/T$) para (a) aço com 3% Ni em água e (b) aço SAE 4340 em hidrogênio gasoso	18
<u>Figura 4</u> : Gráfico esquemático mostrando a diferença de comportamento de fenômenos de CST e FAH em função de velocidade de deformação em ensaios de taxa de deformação constante, e usando a redução da área na zona de ruptura (estricção) como parâmetro de fragilização	21
<u>Figura 5</u> : Metalografia transversal de amostra de aço API 5CT P110 obtida a partir de tubos cilíndricos utilizados na perfuração de petróleo, sendo: (a) ampliação de 100 X e (b) ampliação de 400 X	26
<u>Figura 6</u> : Representação esquemática do CP de tração <i>subsize</i> referido na norma NACE TM 0177-90	27
<u>Figura 7</u> : Fotografia de CPs utilizados nos ensaios de tração, sendo: (a) CP apenas lixado, (b) CP lixado revestido com fita de teflon fora da área útil, e (c) CP inserido nas buchas de teflon para vedação na célula	28
<u>Figura 8</u> : Representação esquemática da célula utilizada tanto nos ensaios de tração quanto nos ensaios potencioestáticos com suas dimensões	29
<u>Figura 9</u> : Fotografia da célula eletroquímica com sua tampa e bucha de teflon	30
<u>Figura 10</u> : Representação esquemática da célula e acessórios montados para ensaios de tração ..	31
<u>Figura 11</u> : Representação esquemática da célula e acessórios montados para ensaios potencioestáticos	32
<u>Figura 12</u> : Fotos da célula eletroquímica montada para ensaio de tração (sem solução), com ampliação menor para maior de a para c. Na figura 12a é possível ver além da célula e seus componentes, o recipiente do eletrodo com sua camisa, a máquina de tração, parte da célula de carga e os neutralizadores de H_2S . A figura 12b mostra mais detalhadamente as mesmas partes mostradas na figura anterior, principalmente a célula de carga (no extremo direito da máquina de tração). A figura 12c mostra basicamente apenas a célula com seus componentes, na parte frontal é possível ver o borbulhador de gás e mais em cima o termômetro	34
<u>Figura 13</u> : Representação esquemática da máquina e sistema de tração	35
<u>Figura 14</u> : Curva de calibração para a célula de carga relacionando a carga aplicada sobre ela em função da leitura do Condicionador de Sinais	36
<u>Figura 15</u> : Curvas de polarização esquemáticas, sendo: a) representação gráfica da Lei de Tafel, mostrando como se obtém a densidade de corrente de corrosão a partir de tal gráfico; e b) a representação das correntes limites catódica e anódica	39

<u>Figura 16</u> : Curva típica obtida em ensaio de BTB relacionando a carga aplicada sobre o CP em função do tempo transcorrido de ensaio (que com a velocidade de deformação determina a deformação (ϵ))	41
<u>Figura 17</u> : Curva típica $\sigma \times \epsilon$ obtida em ensaio de BTB com as duas correções necessárias, comparada com a curva obtida diretamente pelo registrador (figura 16)	42
<u>Figura 18</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética não-desaeada, em diversas temperaturas	45
<u>Figura 19</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética desaeada, em diversas temperaturas	46
<u>Figura 20</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética não-desaeada e em presença de H_2S , em diversas temperaturas	47
<u>Figura 21</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética desaeada e em presença de H_2S , em diversas temperaturas	48
<u>Figura 22</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $4^\circ C$, para diversas condições	49
<u>Figura 23</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $20^\circ C$, para diversas condições	50
<u>Figura 24</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $40^\circ C$, para diversas condições	51
<u>Figura 25</u> : Curvas de polarização potencioestática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $60^\circ C$, para diversas condições	52
<u>Figura 26</u> : Comparação entre duas curvas obtidas a $60^\circ C$ em óleo mineral, mostrando a razoável reprodutibilidade do método. A curva 1 foi a escolhida como a mais representativa e usada no restante do trabalho	56
<u>Figura 27</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética ao potencial de corrosão, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	57
<u>Figura 28</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética em potenciais anódicos, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	58
<u>Figura 29</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1000 mV_{ECS}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	59
<u>Figura 30</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1100 mV_{ECS}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	60
<u>Figura 31</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1200 mV_{ECS}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	61
<u>Figura 32</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1500 mV_{ECS}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	62
<u>Figura 33</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética e em presença de H_2S , comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral	63
<u>Figura 34</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a $4^\circ C$, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral	64
<u>Figura 35</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a $25^\circ C$, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral	65
<u>Figura 36</u> : Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a $60^\circ C$, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral	66

<u>Figura 37</u> : Alongamento máximo do aço API 5CT P110 , em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S. As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada	67
<u>Figura 38</u> : Alongamento máximo do aço API 5CT P110 obtidos nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV _{ECS} Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S	67
<u>Figura 39</u> : Tensão máxima do aço API 5CT P110 , em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S. As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada	68
<u>Figura 40</u> : Tensão máxima do aço API 5CT P110 obtidos nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV _{ECS} Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S	68
<u>Figura 41</u> : Redução da área do aço API 5CT P110 , em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S. As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada	69
<u>Figura 42</u> : Redução da área do aço API 5CT P110 obtidos nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV _{ECS} Quando não indicado, o ensaio se fez sem H ₂ S	69
<u>Figura 43</u> : Fotografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando aspecto de fratura dúctil, em CP rompido em ensaio de BTB realizado em óleo mineral, onde em A a fratura é vista lateralmente e em B é vista de topo	70
<u>Figura 44</u> : Fotografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando aspecto de fratura frágil, para CPs rompidos a -1500 mV _{ECS} e -1200 mV _{ECS} (A e B, respectivamente), em ensaios de BTB realizados a 25°C e sem H ₂ S	71
<u>Figura 45</u> : Fotografia obtida em MEV de CP rompido a 60° C, -1100 mV _{ECS} e sem H ₂ S, mostrando a região de ruptura com aspecto frágil e recoberta com depósitos	72
<u>Figura 46</u> : Fotografia obtida em MEV de CP rompido a 25° C, -600 mV _{ECS} e sem H ₂ S, mostrando a região de ruptura bastante atacada devido ao potencial anódico aplicado	72
<u>Figura 47</u> : Estrutura na região de ruptura, vista em MEV, em 4 condições distintas a 25 °C: A em óleo mineral; B, C e D em água do mar sintética, sendo B e C sem H ₂ S (a -1100 mV _{ECS} e a -1500 mV _{ECS} , respectivamente) e D com H ₂ S ao E _{corr} . Em A é possível ver coalescência de microcavidades (aspecto dúctil) e em B pode-se ver o aspecto não-intergranular. Em C e D não é possível distinguir o aspecto da fratura devido a presença de filme sobre a superfície	73
<u>Figura 48</u> : Fotografias, obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando fissuras na superfície de CP ensaiado a 4° C, -1000 mV _{ECS} e sem H ₂ S. A foto B mostra em detalhe a região marcada em A	74
<u>Figura 49</u> : Fotografias, obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando fissuras na superfície de CP ensaiado a 25° C, -1100 mV _{ECS} e sem H ₂ S. A foto B mostra em detalhe a região marcada em A	75

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1</u> : Exemplos históricos de metais em presença de meios onde se verifica queda das suas propriedades mecânicas	04
<u>Tabela 2</u> : Relação entre os tipos e o caráter de algumas armadilhas	06
<u>Tabela 3</u> : Composição química da solução de água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-90	24
<u>Tabela 4</u> : Composição média aproximada das amostras do aço API 5AX 110	25
<u>Tabela 5</u> : Comparação dos valores obtidos de E_{corr} (em mV_{ECS}), na diminuição (ascendente) e no aumento (descendente) de potencial, para todas as situações ensaiadas nos ensaios de polarização potencioestáticos	53
<u>Tabela 6</u> : Comparação dos valores obtidos de i_{corr} (em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$), na diminuição (ascendente) e no aumento (descendente) de potencial, para todas as situações ensaiadas nos ensaios de polarização potencioestáticos	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- FAM - Fratura Assistida pelo Meio
- FAH - Fratura Assistida pelo Hidrogênio
- TIH - Trincamento Induzido pelo Hidrogênio
- CST - Corrosão-Sob-Tensão
- NACE - National Association Corrosion Engineering
- API - American Petroleum Institute
- ASTM - American Society of Testing and Materials
- CP - Corpo de Prova
- CS - Condicionador de Sinais
- CC - Célula de Carga
- BTD - Baixa Taxa de Deformação
- MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
- i - densidade de corrente
- i_{corr} - densidade de corrente de corrosão
- E - potencial
- E_{corr} - potencial de corrosão
- σ - tensão convencional aplicada
- ε - deformação convencional
- V_{ECS} - Volts (potencial) medidos em relação a Eletrodo de Calomelano Saturado
- K_{I} - Fator de intensidade de tensões para o modo I de abertura da trinca
- K_{IC} - Fator de intensidade de tensões crítico para o modo I
- C_{k} - Concentração crítica de hidrogênio no interior da armadilha para nuclear trincas
- C_{h} - Concentração de hidrogênio aprisionado no interior da armadilha

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de um aço de alta resistência e baixa liga (com amostras de composição aproximada de 0,4% C, 0,6% Cr e 0,4% Mo), da classe API 5CT P110, utilizado na perfuração de petróleo *offshore*, frente a processos de fragilização causados pelo meio. Água do mar sintética foi utilizada como meio, com intuito de padronizar, em laboratório, as condições a que o material fica submetido na prática. Buscou-se avaliar e comparar o comportamento mecânico do material pela modificação dos parâmetros: temperatura, potencial aplicado ao material, e o efeito da presença ou ausência de H₂S na solução. Para isso, foram realizados ensaios de tração pelo método de baixa taxa de deformação (da ordem de 10⁻⁶ s⁻¹), obtendo-se as curvas tensão × deformação nas diferentes situações ensaiadas, comparadas com as obtidas em óleo mineral. Análises fractográficas também foram utilizadas como forma de caracterizar os processos de fragilização. Além disso, estudou-se o comportamento eletroquímico do material nas diferentes condições através de ensaios de polarização potencioestáticos. Com isso, pode-se determinar quais as condições mais danosas e de maior risco para a utilização do material e em quais delas o seu uso é seguro. O aço estudado apresentou-se susceptível a processos de fragilização e todos os parâmetros analisados mostraram-se importantes no estudo desses processos.

ABSTRACT

The objective of this research was to study the behavior of a high-strength low-alloy steel, of the API 5CT P110 class, used for the offshore oil drilling, when faced with the embrittlement caused by the environment. Synthetic seawater was used as the environment trying to reproduce in the laboratory the conditions to which the steel is submitted in practice. The evaluation of the mechanical behavior of the material was sought through the modification of the parameters: temperature, applied potential and the effect of H₂S in the solution. To achieve the objectives, tensile tests using the slow strain-rate method (strain-rate in the order of 10^{-6} s^{-1}) were performed, obtaining the stress \times strain curves in the different experimental situations, comparing the results with those obtained in a mineral oil environment. Fractographic analysis facilitated the evaluation of the degree of embrittlement. Furthermore, the electrochemical behaviour of the steel was studied under different conditions, using potentiostatic polarization tests. From the results, the most damaging and highest risk conditions for the utilization of the material were determined, and also under which conditions its use was safe. The steel studied showed to be susceptible to the environmentally induced cracking process, and all the parameters analyzed were shown to be important in the study of this process.

1. INTRODUÇÃO

Com uma demanda energética mundial crescente, a exploração petrolífera e de gás natural em regiões adversas tem se tornado uma necessidade imperiosa. Perfurações *offshore* em profundidades cada vez maiores são uma tendência atual das companhias petrolíferas, já que as reservas de mais fácil exploração vêm se esgotando gradativamente. Devido às grandes pressões operacionais utilizadas, nestas circunstâncias, o uso de materiais de alta resistência mecânica é imprescindível; no entanto, falhas mecânicas inesperadas têm sido relatadas em plataformas em nível mundial ^{1,2}, o que tem motivado estudos de materiais relacionados à prospecção *offshore* de petróleo.

Tais falhas têm sido relacionadas, entre outras causas, com a ação do meio externo sobre o material. Os materiais utilizados na perfuração estão em contato com espécies químicas agressivas oriundas do meio externo, em geral água do mar (rica em cloreto); ou presentes no produto extraído, como ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2); e até as produzidas por microorganismos presentes no meio externo. Além disso, a aplicação de proteção catódica, utilizada para a atenuação dos efeitos puramente eletroquímicos (corrosão), pode agravar o problema.

Basicamente dois efeitos, relacionados ao meio externo, são responsáveis pela degradação das propriedades mecânicas do material: Fratura Assistida pelo Hidrogênio (FAH) e Corrosão-sob-tensão (CST). Tanto num, como no outro caso, o material tende a romper de forma frágil e com tensões menores do que aquelas necessárias para rompê-lo quando simplesmente exposto ao ar. O hidrogênio é um dos fatores preponderantes nos processos de fragilização ^{3,4,5,6,7}, sendo sua presença no interior da rede cristalina altamente danosa às propriedades mecânicas dos materiais. De todos os agentes corrosivos o que mais tem sido relacionado com tais efeitos nocivos é o H_2S . Vários trabalhos ^{8,9,10,11} têm confirmado a sua ação deletéria sobre as propriedades mecânicas de diversos materiais. Entretanto, materiais metálicos

de baixa ductilidade, como os aços de alta resistência, podem apresentar fragilização em determinadas circunstâncias mesmo sem H_2S . Essas circunstâncias ainda não foram bastante estudadas, embora, descobrir todas as condições que podem abreviar a vida útil do material seja de extrema relevância para as companhias petrolíferas.

O estudo de aços da classe API 5CT P110 já tem sido apresentado na literatura ^{12,13,14,15,16}. Isso, por ser um aço de alta resistência utilizado em tubos que revestem os poços de petróleo, condição que expõe o material a grandes esforços mecânicos e circunstâncias corrosivas bastante severas. Aprofundar o estudo desse tipo de material é, pois, algo de interesse relevante para as companhias ligadas à prospecção de petróleo. Neste trabalho, optou-se por avaliar o comportamento desse material frente à solução de água do mar sintética, que simula o meio encontrado na prática, variando-se diversos parâmetros para encontrar as situações mais danosas ao material e prever riscos para o seu uso. Escolheu-se os parâmetros temperatura, potencial aplicado ao material e a presença ou não de H_2S , por serem parâmetros que podem variar nas aplicações práticas e influir no comportamento do material. O H_2S pode facilmente estar presente no interior dos poços ou ser gerado por bactérias redutoras de sulfato, sendo o seu efeito, conforme dito anteriormente, já bastante estudado na literatura, mas o comportamento sem H_2S , não. Também em temperaturas baixas não há muito estudo na literatura, o que se torna interessante já que a temperatura do fundo do mar tende a ser $4^\circ C$, por ser esta a temperatura de maior densidade da água. Neste trabalho escolheu-se comparar o comportamento do material a temperatura ambiente com o obtido em uma temperatura menor (onde a temperatura de $4^\circ C$ foi escolhida justamente para poder simular a temperatura do fundo do mar) e uma maior. Também se variou o potencial aplicado desde potenciais anódicos a potenciais catódicos para tentando estudar o comportamento mecânico do material em possíveis aplicações da prática, como a da aplicação de proteção catódica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde a 2ª metade do século XIX começou-se a observar que, em certas circunstâncias, alguns materiais metálicos podiam romper bem abaixo de seu limite de resistência. Quando isso acontecia o material tendia a romper de forma frágil, mesmo para materiais intrinsecamente dúcteis. À medida em que mais casos eram descobertos associou-se estes fenômenos com a interação sinérgica do esforço mecânico sobre o material e da ação degradante do meio a que estavam expostos. Em muitos casos não havia uma corrosão superficial acentuada do material, o que também levava a crer na existência de um processo diferente dos que atuam independentemente forças mecânicas e químicas, e resultante da interação entre os dois. Uma definição moderna para esses fenômenos é dada como sendo a falha em serviço de materiais de engenharia, que ocorrem por propagação lenta de uma (ou mais) trinca(s) induzida(s) pelo meio ¹⁷. A propagação dessas trincas pode se dar de forma intergranular ou transgranular, ou ainda nas duas formas na mesma fratura, e sua morfologia é de grande interesse para o estudo dos fenômenos de fragilização provocados pelo meio.

Até meados da década de 50 simplesmente catalogou-se em que condições ocorria essa degradação das propriedades mecânicas dos materiais, relacionando uma variedade de binômios material / espécie química agressiva em que há risco para a sua utilização. A tabela 1 mostra alguns exemplos históricos desses casos, que são dependentes, entre outras variáveis, da temperatura, grau de aeração do meio, potencial em que se encontra o material, microestrutura interna deste e concentração das espécies iônicas presentes no meio; sendo que a ocorrência ou não de fragilização, e em que grau, é uma função desses parâmetros.

Tabela 1: Exemplos históricos de metais em presença de meios onde se verifica queda das suas propriedades mecânicas ¹⁷.

Liga	Meio
Aço-carbono	Soluções contendo nitrato (a quente), hidróxidos e/ou carbonatos/bicarbonatos
Aços de Alta Resistência	Eletrólitos aquosos, particularmente quando contém H ₂ S
Aços Inoxidáveis austeníticos	Soluções de cloreto, particularmente quando concentrado e a quente
Ligas de alto Níquel	Vapor d'água de alta pureza
Latão α	Soluções amoniacaais
Ligas de Alumínio	Soluções aquosas contendo íons Cl ⁻ , Br ⁻ e/ou I ⁻
Ligas de Titânio	Soluções aquosas contendo Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , líquidos orgânicos e/ou N ₂ O ₄
Ligas de Magnésio	Soluções aquosas de cloreto
Ligas de Zircônio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , líquidos orgânicos, I ₂ (a 350°C)

Posteriormente, começou-se a propor modelos que pudessem explicar essa interação, da mesma forma que surgiram novas metodologias para avaliar a susceptibilidade do material, como a mecânica da fratura; mas até o presente tempo ainda não se conseguiu modelos que esclarecessem o mecanismo em todas as condições em que tais fenômenos ocorrem. Os processos de fragilização, particularmente, para aços de média e alta resistência, foram diferenciados basicamente em dois tipos: Fratura Assistida pelo Hidrogênio (FAH), ou simplesmente Fragilização por Hidrogênio; e Corrosão-Sob-Tensão (CST). A diferença mais marcante entre os dois é que o primeiro pode ocorrer mesmo sem a presença de tensões externas aplicadas, com trincas tendendo a propagar na direção paralela à de laminação ^{18,19}. Já a CST ocorre sempre com a aplicação de tensões, quando esta é de natureza trativa ⁱ, observando-se propagação de trincas na direção transversal à da aplicação da tensão ^{21,22}, e que tendem a ser mais irregulares que as produzidas por FAH. Estas tensões podem ser produzidas por fontes externas mas também podem ser tensões residuais provenientes de trabalho a frio, tratamento térmico ou da ação de produtos de corrosão. Combinações híbridas entre os dois processos também podem ocorrer, gerando trincas mistas em direções diagonais a de carregamento ²³. Outra característica da CST é que ela é comumente observada em combinações liga / meio que re-

ⁱ Casos raros de ocorrência de CST por compressão externa do material já foram observados ²⁰, mas o mecanismo desses casos ainda é discutível: a tensão de compressão aplicada externamente poderia gerar componentes de tração e/ou cisalhamento e estas sim estarem associadas com o fenômeno de CST ¹⁷

sultam na formação de filmes na superfície do metal, que podem ter um caráter passivante e proteger o material da corrosão superficial.

Classicamente tais fenômenos eram relacionados unicamente a materiais metálicos, mas verificou-se que outras classes de materiais (polímeros e cerâmicos) também podem ser susceptíveis nas condições apropriadas. Ampliaram-se os casos de ação do meio sobre os materiais ao descobrir-se novos fenômenos fragilizantes, como os produzidos por metais líquidos, metais sólidos e qualquer outro meio não aquoso (tanto líquido quanto sólido e gasoso); assim como os produzidos pela ação conjunta do meio e de cargas cíclicas relacionadas com a fadiga (num processo chamado de corrosão-fadiga). Atualmente, utiliza-se o termo Fratura Assistida pelo Meio (FAM) para englobar todos os fenômenos nos quais o meio em contato com determinado material influencia nas suas propriedades mecânicas e tende a abreviar a sua vida útil ¹⁷ incluindo-se, assim, todos esses fenômenos. Confusões entre os termos de CST e FAM são comuns mas deve-se optar pelo segundo quando se referir de uma forma mais genérica a todos os fenômenos fragilizantes provocados pelo meio.

2.1 – AÇÃO DO HIDROGÊNIO

A presença de hidrogênio no interior do material é um fator que está estreitamente relacionado com a perda das suas propriedades mecânicas ^{3,4,5,6,7,24,25,26}. O uso do termo Fratura Assistida pelo Hidrogênio como nomenclatura para tal ação, conforme THOMPSON ²⁷, é mais global que Fragilização por Hidrogênio, porque inclui não apenas o fato de que a fratura sempre ocorre a menores tensões ou menores deformações quando o hidrogênio está presente, mas também pela possibilidade de que a fratura não seja necessariamente frágil. O termo Trincamento Induzido pelo Hidrogênio (TIH) também pode ser utilizado para descrever esses fenômenos em situações mais adversas em que há uma fonte de hidrogênio mais efetiva, como é o caso dos meios contendo H₂S.

O estudo desses fenômenos levou a propor-se mecanismos onde o hidrogênio proveniente do meio externo acabaria adsorvido na superfície do material e, reduzido na sua forma atômica (hidrogênio nascente), poderia migrar facilmente para o interior da rede cristalina devido ao seu pequeno tamanho e a sua grande mobilidade. A fonte de hidrogênio do meio pode estar tanto na forma de H₂ (hidrogênio molecular ou gasoso) quanto na de íons H⁺ (hidrogênio ácido, nascente ou catódico). A atividade dessa segunda é muito maior que a da primeira, podendo o átomo resultante de sua redução, migrar mais facilmente para dentro do material, o que torna

soluções ácidas, ricas em íons H^+ , meios com grande tendência fragilizante. Mesmo em meios não ácidos pode ocorrer uma aceleração de ingresso de hidrogênio produzido pela aplicação de potenciais catódicos no material. Tais potenciais, aplicados muitas vezes para prevenir a corrosão superficial do material, podem introduzir hidrogênio e levar a sua fratura prematura ⁴.

Alguns sítios dentro do material, localizados nos pontos de maior energia da estrutura cristalina, ou seja, as suas descontinuidades (defeitos), têm a capacidade de reter o hidrogênio, sendo, por isto, chamados de armadilhas. Nestes defeitos, fissuras podem ser nucleadas se a concentração de hidrogênio no seu interior (C_H) atingir um valor crítico (C_k) ²⁸. A partir desse valor, à medida que a oferta de hidrogênio aumenta e sua concentração dentro das armadilhas também, maior será a tendência do efeito fragilizante sobre o material. Aumentando ainda mais a oferta de hidrogênio, e aumentando C_H , a velocidade com que as armadilhas absorvem hidrogênio diminui, tendendo a se saturarem. Tanto C_k quanto C_H dependem da natureza da armadilha, do material, da tensão sobre o defeito e da temperatura ^{28,29}. A concentração crítica depende também da estrutura cristalina do material enquanto a concentração de hidrogênio depende da pressão de hidrogênio, da fonte de hidrogênio e do tempo de exposição.

As armadilhas podem ter um caráter reversível ou irreversível ^{30,31} e, nestas últimas, mesmo que o material tenha sido retirado do contato com as fontes de hidrogênio, esse permanece aprisionado no seu interior. Sendo assim, mesmo o processo de fabricação e aplicações anteriores de determinada peça metálica podem encurtar a vida útil em aplicações futuras. A tabela 2 relaciona alguns tipos de descontinuidade com o caráter da armadilha.

Tabela 2: Relação entre os tipos e o caráter de algumas armadilhas ^{17, 30,31}.

Classificação do defeito	Tipo de descontinuidade	Natureza da armadilha
Pontual	Vacâncias	Reversível
	Átomos de solutos	Depende do soluto, em geral reversível
Linear (ou de linha)	Discordâncias (em cunha e em hélice)	Reversível
Superficial (interfaces)	Contornos de grão de pequeno ângulo, macas, superfície de precipitados coerentes	Reversível
	Contornos de grão de alto ângulo, trincas, superfície externa, superfície de precipitados incoerentes	Irreversível
De volume (ou espacial)	Precipitados coerentes	Reversível
	Precipitados incoerentes	Irreversível

Em fenômenos de FAH o hidrogênio atômico presente no interior do material pode se recombinar e originar hidrogênio molecular, desde que haja espaço para tal, ou então reagir com fases não-metálicas e gerar outras espécies gasosas, como o metano (CH_4) formado nos aços a partir da reação do H com a cementita (Fe_3C). Espécies gasosas, de volume consideravelmente maior, geram pressão no interior do material, podendo formar “bolhas” em aços de baixa resistência, se essas espécies atingirem uma concentração crítica, num fenômeno conhecido como empolamento (*blistering*). A FAH também pode ocasionar trincas, normalmente paralelas à direção de laminação da peça, associadas ou não com os *blisters*. Quando a quantidade dessas fissuras atingir um número elevado elas podem se interligar formando trincas em “degraus”, num processo chamado de *stepwise cracking*, podendo levar à falha catastrófica do material. Se forem aplicadas tensões externas, associações com fenômenos de CST também podem ocorrer e a FAH contribuir para a nucleação de trincas perpendiculares à direção de carregamento.

O hidrogênio também pode causar, quando inserido no reticulado cristalino, dois efeitos antagônicos nas propriedades mecânicas dos materiais: o seu endurecimento ou o seu amolecimento^{32,33}. Isso dependendo das condições a que estão expostos como: a temperatura, as condições de carregamento de hidrogênio, o material e as suas características metalúrgicas. Enquanto esse amolecimento verificado seria de caráter reversível, com o material recuperando as suas condições iniciais após a interrupção do carregamento de hidrogênio; o endurecimento, ao contrário, seria de caráter irreversível, e mais comum de ser verificado. Nos aços, o endurecimento pelo hidrogênio seria causado pela interação entre átomos de impurezas, átomos de hidrogênio e discordâncias³³.

2.2 - CORROSÃO-SOB-TENSÃO (CST)

Atualmente ainda não se conseguiu propor um único mecanismo que pudesse ser aplicado a todos os sistemas metal / meio onde é observada a CST, apesar da similaridade que existe entre todos os casos; o que é uma limitação dos mecanismos atuais, que também não conseguem prever novos sistemas sujeitos à fragilização. Utiliza-se os mecanismos atuais, ou uma combinação destes, para explicar o processo de fragilização para cada sistema, no qual, ainda, variando-se parâmetros, como potencial e temperatura, pode-se, aparentemente, alterar a natureza do mecanismo predominante. Por exemplo, pela aplicação de potenciais catódicos (em relação ao potencial de equilíbrio do material no meio) fenômenos de FAH são favoreci-

dos, enquanto que em potenciais anódicos aumenta a tendência a processos de CST onde as trincas seriam iniciadas pela corrosão superficial do material ou pela presença de pites.

Quando o mecanismo de fragilização envolve a dissolução do metal durante a iniciação e a propagação da trinca o processo é denominado de CST por dissolução anódica, uma vez que é baseado na dissolução do metal na ponta da trinca. Atualmente, apenas um mecanismo é relacionado para este processo, que envolve a ruptura do filme passivo superficial. Neste modelo a tensão aplicada atuaria rompendo o filme superficial em lugares onde este seria mais frágil. Com a exposição localizada do metal, este poderia sofrer ataque do meio agressivo dissolvendo-se e passando para a solução rapidamente, fazendo com que a propagação da trinca evolua de maneira acelerada. Essa dissolução se daria em lugares preferenciais, o que faz esse processo ser chamado de CST por caminho ativo, que poderiam ser pré-existentes no material, como os contornos de grão do material; ou gerados por deformação plástica, onde o ataque se daria nos planos de deslizamento. Neste processo, a velocidade de repassivação do metal, e o tempo disponível para tal, exerceria um papel fundamental no processo de CST. Na etapa de propagação existem divergências entre pesquisadores quanto ao seu mecanismo; a ponta da trinca permaneceria descoberta do filme protetor se a taxa de ruptura do filme for maior que a sua taxa de repassivação; caso contrário, se a ponta da trinca repassivar totalmente, ela seria rompida periodicamente pela “erupção” de degraus de deslizamento ³⁴.

Por ser um processo resultante da dissolução anódica, trincas só podem propagar por processos de CST por dissolução anódica se a densidade de corrente anódica for diferente de zero, e mais favorecido deve ser quanto maior for a densidade de corrente anódica. Sistemas onde o metal apresenta passividade dentro de uma faixa de potenciais, como no caso do aço inoxidável em vários meios, são exemplos típicos que apresentam esses fenômenos, mas não são os únicos.

O modelo da CST por caminho ativo é aceito para muitos sistemas que apresentam CST intergranular mas não é geralmente aceito como mecanismo de CST transgranular. Para explicar fraturas transgranulares em fenômenos de CST, SIERADZKI e NEWMAN ³⁵ propuseram um modelo que considerava que a propagação da trinca seria causada por um processo de clivagem induzido pela dissolução de um elemento menos nobre (em ligas) ou pela presença de filme de óxido. Neste segundo caso, o processo de clivagem seria resultado da modificação local dos estados de tensão e deformação produzida pela presença do filme. Limitações nesse modelo levaram FLANAGAN et al ³⁶ a propor uma alteração, na qual o processo de

clivagem estaria relacionado com a dissolução seletiva na ponta da fissura, sendo que tal dissolução estaria diminuindo o fator de intensidade de tensões crítico (K_{IC}^{ii}).

GALVELE³⁷ propôs um mecanismo baseado na mobilidade superficial das espécies e que teria aplicação, inclusive, para materiais não-metálicos, e que se propõe a explicar tanto a CST intergranular quanto transgranular e casos de FAH. Entretanto, tal modelo ainda apresenta algumas limitações em explicar todos os fenômenos relacionados com a FAM.

2.3 - FATORES QUE INFLUENCIAM NA FRATURA ASSISTIDA PELO MEIO

2.3.1 - Efeito do potencial

Em todos os fenômenos de FAM de materiais metálicos, com qualquer mecanismo que se utilize para explicá-lo, a prática demonstra que os fatores eletroquímicos, principalmente o potencial em que se encontra o material, têm grande influência sobre o processo de nucleação e propagação de fissuras. O material pode tanto estar no seu potencial de corrosão no meio quanto ter um potencial aplicado externamente.

O potencial de corrosão pode, ainda, ser alterado pela adição de novas espécies químicas, já que o mesmo é função da concentração de todas as espécies aniônicas e catiônicas presentes no meio, alterando o seu comportamento (eletroquímico e mecânico) frente ao meio.

Ao se aplicar um potencial externo no material é comum se observar fenômenos de FAM em sistemas metal / meio no qual eles não seriam esperados, ou ainda, mesmo em sistemas já susceptíveis, um aumento dessa susceptibilidade^{17,38}. Isso pode ser observado na pela aplicação de potenciais catódicos e/ou anódicos, sendo que, de um modo geral, as melhores condições para a utilização dos metais, pelo menos desse ponto de vista, seria por volta do seu potencial de corrosão. A figura 1 mostra a tensão de ruptura (no gráfico dividida pela tensão do ensaio padrão, ao ar) de dois aços de alta resistência na presença de meio agressivo em função do potencial aplicado, mostrando duas zonas de maior susceptibilidade, uma em potenciais catódicos (com maior tendência a fragilização) e outra em potenciais anódicos.

ⁱⁱ Valor de K_I (fator que leva em consideração a tensão aplicada e a forma geométrica) crítico a partir do qual propagam trincas de forma instável no material (ver seção 2.4)

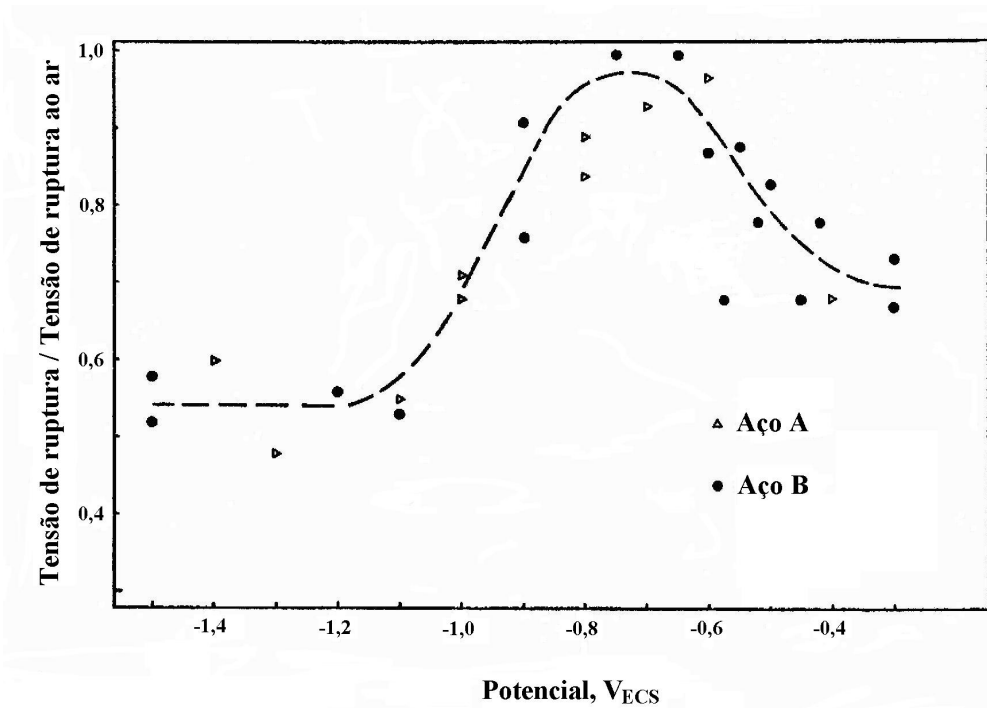


Figura 1: Gráfico mostrando a queda da tensão de ruptura no meio agressivo, em relação a tensão de ruptura do ensaio padrão (ao ar), em função do potencial externo aplicado para dois tipos de aços de alta resistência ³⁸.

No caso da polarização catódica ocorre o favorecimento das reações de formação de hidrogênio atômico sobre a superfície do metal à medida que o potencial torna-se mais catódico, o que aumenta a tendência à ocorrência dos processos de FAH. A partir de um certo ponto, a diminuição do potencial (mais catódico) não gera mais aumento de susceptibilidade, com o material atingindo, com polarização catódica, a sua situação mais susceptível ao meio. Nesse ponto as armadilhas se encontram saturadas de hidrogênio e não se pode aumentar sua concentração justamente nos pontos de maior energia por onde são nucleadas trincas.

Já na polarização anódica mecanismos de CST por caminho ativo pré-existente podem ser facilitados. Trincas poderiam ser iniciadas pela dissolução anódica e propagarem pelo efeito do hidrogênio na rede cristalina, já que são encontradas velocidades de propagação muito semelhantes às encontradas em zonas catódicas, o que indica mecanismos de propagação parecidos ³⁹. Fenômenos fragilizantes em zonas anódicas são mais fáceis de serem observados em metais que possuem uma zona passiva bem definida. Fora dessa zona e nos outros casos nem sempre pode-se comprovar tais fenômenos (principalmente em potenciais muito longe do potencial de corrosão). Isso devido ao aumento da dissolução anódica e conseqüente redução da área dos CPs, o que também resultaria na diminuição das propriedades mecânicas do material, particularmente o alongamento obtido em ensaios de tração.

Em zonas de potenciais anódicos a variação do potencial aplicado pode gerar diferenças na forma de fratura para materiais sujeitos a CST por dissolução anódica ¹⁷. Fraturas transgranulares podem ser observadas em regiões de transição entre a corrosão ativa e a formação de filme passivo, tanto quando o material torna-se passivo com o aumento do potencial quanto quando ele deixa a passividade (sendo que nesse último caso fissuras podem ser nucleadas pelo aparecimento de pites). Já fraturas intergranulares são mais observadas em potenciais maiores que o dessas zonas.

O comportamento mecânico do material no meio frente à polarização catódica e anódica, portanto, também é uma característica do sistema. A figura 2 mostra o comportamento genérico de aços de alta resistência em contato com soluções de cloreto de sódio ³⁴. A curva A representa um caso onde apenas FAH é observada, a curva B mostra um sistema onde apenas CST por caminho ativo acontece, enquanto as curvas como a C e D mostram sistemas aonde os dois processos ocorrem. A curva E é de um sistema para o qual tanto a polarização catódica quanto a anódica encurtam a vida do material mas onde não é possível determinar qual mecanismo prevalece sem a aplicação de corrente externa. Curvas como a F e G podem ser esperadas em soluções ácidas quando o potencial de corrosão é mais anódico que o potencial de formação de hidrogênio. Na curva H tanto a aplicação de potenciais catódicos quanto anódicos não produz nenhum efeito sobre as propriedades mecânicas do material, isso é possível de ser observado em alguns casos onde mecanismos de FAH estão envolvidos, como os que, segundo MIRANDA ²³, o hidrogênio entra no aço não eletroquimicamente.

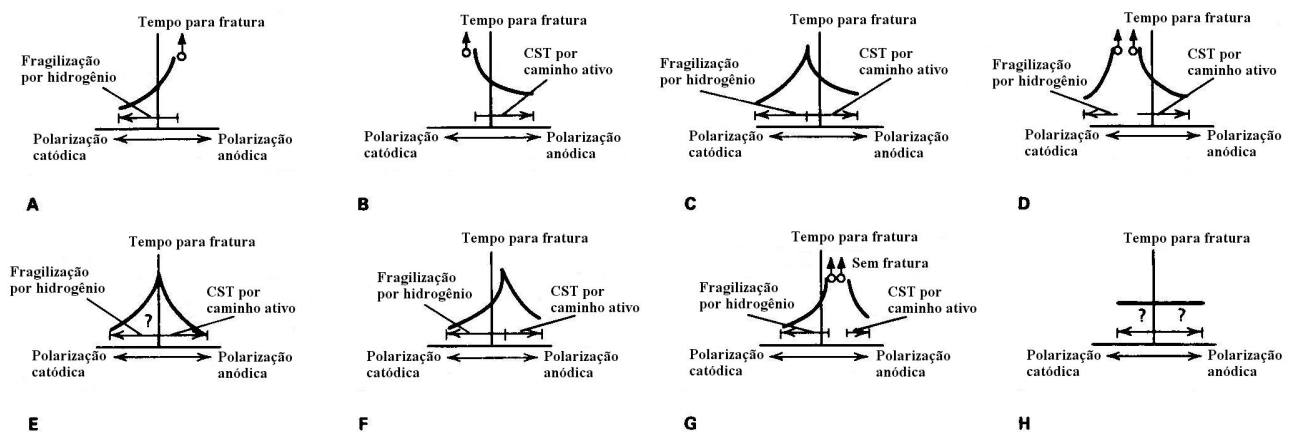


Figura 2: Uso de polarização eletroquímica para distinguir entre mecanismos de CST e de FAH em aço de alta resistência imerso em solução de cloreto de sódio ³⁴.

Para que fenômenos de FAH e CST ocorram, é preciso que seja dado tempo para que os mecanismos de fragilização atuem, o que quer dizer que o tempo em que o material fica exposto a determinado potencial influi nas suas propriedades mecânicas. Para situações reais, supondo que o material esteja sujeito sempre às mesmas condições, isso não é relevante, já que esse tempo é de ordem de grandeza muito menor que os tempos de serviço; mas para as aplicações de laboratório, isso torna-se importante na análise dos resultados. Para uniformizar os ensaios e fazê-los nas condições mais conservadoras possíveis, deve-se utilizar um tempo de pré-exposição (ou pré-carregamento de hidrogênio na estrutura cristalina). Durante esse tempo o material é exposto às condições de ensaio (com a aplicação do potencial) mas sem a aplicação da carga, conseguindo-se com isso que o material fique exposto tempo suficiente para atingir a sua máxima susceptibilidade nas condições ensaiadas. SCULLY e MORAN ⁴⁰, realizando vários ensaios em NaCl com a técnica de BTM (ver item 2.4.1), e velocidades de deformação em torno de 10^{-6} e 10^{-7} s^{-1} , com tempos de pré-exposição que variavam de 3 a 75 dias não encontraram diferenças significativas entre os resultados, sendo que tempos menores que esses podem já ser bastante razoáveis.

2.3.2 - Efeito dos fatores metalúrgicos e da estrutura interna do material

A estrutura cristalina do material tem importante influência nos processos de Fratura Assistida pelo Meio. Sobre este aspecto, existe uma diferenciação entre os processos de CST intergranular e CST transgranular. Rupturas intergranulares estão associadas a uma maior fragilização justamente nos contornos de grão, o que faz com que a forma e o tamanho dos grãos sejam fatores altamente relevantes para estes processos e, em geral, grãos maiores e de forma mais alongada são mais danosos. Essa fragilização do contorno de grão poderia estar associada a fenômenos de precipitação e segregação no contorno de grão, que os tornariam pontos mais susceptíveis ¹⁷. Fenômenos de FAH também podem ser localizados em contornos de grão e gerar fraturas intergranulares.

A presença de inclusões não-metálicas (precipitados incoerentes) é um dos principais fatores que aumentam a susceptibilidade do material ^{19,41}. Como já foi discutido anteriormente, tais inclusões, como defeitos espaciais do reticulado cristalino, têm caráter de armadilha irreversível, sendo pontos de nucleações de trincas. A quantidade, o tamanho, a forma, os elementos químicos que o compõem e o posicionamento dessas inclusões influi no efeito de fragilização do material ^{41,42,43}. Quanto a forma, de um modo geral, inclusões poligonais e, principalmente, mais agudas (alongadas) tendem a ser mais nocivas, sendo as suas extremida-

des pontos de alta concentração de tensões e de mais fácil nucleação de fissuras. Dessas, as inclusões de sulfetos são as que mais tendem a aumentar a susceptibilidade do material a CST e FAH e, dentre essas, as de sulfeto de manganês (MnS) se destacam ^{2,10,18,19,22,41,42,43,44,45}. Além dessas, a literatura ^{45,46,47,48,49}, também reporta inclusões de fosfetos como sendo responsáveis pela queda da resistência do material em fenômenos de Fratura Assistida pelo Meio. Sendo assim, recomenda-se ^{47,50} a diminuição de elementos contaminantes, como o S, P e Mn na composição dos aços para aumentar a sua vida útil, já que inclusões desses elementos tem uma alta tendência a aumentar a susceptibilidade aos fenômenos de fragilização.

Comparando o comportamento dos aços frente a fratura assistida pelo ambiente, aços de maior teor de carbono (com as mesmas concentrações dos outros elementos de liga) tendem a ser menos resistentes aos processos de fragilização ^{4,18,45,47}. A medida que o teor de carbono aumenta (sem alterar os outros componentes) de maior dureza é o aço e, de um modo geral, aços de maiores limites de escoamento (e maior dureza) são mais susceptíveis.

Não só o teor de carbono mas o aumento da dureza do material, por trabalho a frio ou por tratamentos térmicos de têmpera, por exemplo, também pode aumentar a sua tendência de fragilização. A literatura ¹⁸ tem sugerido limites de dureza para a utilização de aços em circunstâncias agressivas. A norma NACE MR 01 80, por exemplo, limita o uso de aços com dureza maior que 20 HR_c em poços de petróleo considerados críticos. Por outro lado, têm-se notado ^{12,51} que tanto tratamentos de normalização quanto de têmpera seguida de revenido aumentam a resistência dos aços a fragilização, pelo menos em presença de H₂S. Alguns autores, como NAKAY et al ⁴³ e TAWSEND ⁵², relataram, inclusive, que a melhor condição é obtida através de têmpera seguida de revenido e que quanto maior a temperatura de revenido maior tende a ser o aumento da resistência. Explicações para isso estariam na microestrutura dos materiais, sendo que se têm observado ^{18,41,44,47} que microestruturas mais finas apresentam melhor desempenho do ponto de vista da Fratura Assistida pelo Meio. CHOU e TSAI ⁵³, por exemplo, mostraram, ensaiando aço inox duplex em solução de NaCl, que quanto maior o tamanho do grão mais susceptível tende ser o aço a TIH. O controle, o refinamento e a homogeneização da microestrutura são aspectos relevantes para aumentar a resistência do aço a fragilização. Com isso e com um controle sobre as inclusões pode-se conseguir utilizar aços com limite de dureza maior que os estipulados em norma para condições agressivas.

Têm-se demonstrado na literatura ^{2,43,44} que a adição de elementos de liga ao aço como o Cu, Cr e Ni diminuem a difusibilidade do hidrogênio para seu interior, mesmo assim seu efeito sobre a FAM ainda não está totalmente esclarecido. Resultados contraditórios têm sido

encontrados ^{2,44,54} quanto ao aumento ou diminuição da susceptibilidade com o aumento do teor de Ni e Cr no material.

2.3.3 - Efeito do meio corrosivo

Contrariando o que se considerava inicialmente, que os meios que induziam fenômenos de FAM eram bastante específicos, hoje, admite-se que tais fenômenos são bastante genéricos para uma diversidade de sistemas metal / meio. De um modo geral, para o meio ser favorável a fragilização, suas propriedades devem ser tais que sejam compatíveis com as condições em que se produz a propagação de fissuras, precisando, para tanto, reagir com maior velocidade na ponta da trinca do que no resto do material ⁵⁵.

Como os cátions metálicos têm menor influência sobre o comportamento catódico e anódico dos metais, do que os ânions, seriam basicamente estes últimos os responsáveis pelas propriedades fragilizantes de determinado meio. Mesmo assim, em alguns casos, as espécies catiônicas têm efeito indireto sobre tais propriedades. Há, basicamente, dois tipos de efeitos dos ânions sobre o material: ruptura localizada da passividade e retardamento da repassivação ⁵⁵.

A adição de novas espécies químicas em determinado meio pode alterar o comportamento eletroquímico do material no meio, e mesmo em quantidades muito pequenas, podem fazer com que material torne-se, ou deixe de ser ⁵⁶, susceptível a CST.

Dos muitos sistemas metal / meio nos quais pode ser observada a FAM os que têm a água do mar como meio, têm grande interesse. Isso, é claro, por ser encontrado numa variedade muito grande de situações da prática e, também, por sua agressividade do ponto de vista eletroquímico. A água do mar é composta, principalmente, por cloretos, sulfatos, carbonatos, brometos, boratos e fluoretos, nessa ordem de concentração (ver tabela 3, seção 3.1.1). O íon cloreto, sua espécie de maior concentração (cerca de 0,5 M), é, também, uma que está mais relacionada com fenômenos de CST ^{40,53,57,58,59}, numa diversidade muito grande de materiais, mesmo em concentrações relativamente baixas. Tanto em solução de 3,6% de NaCl quanto em água do mar (sintética ou mais raramente natural), têm-se demonstrado o poder deletério do Cl⁻ sobre os aços de alta resistência, mesmo sem a presença de H₂S. Apesar de em concentração menor, os efeitos dos outros elementos da água do mar não podem ser desprezados. Espécies como brometo, carbonato e sulfato também são relacionados historicamente a vários sistemas susceptíveis a CST. Também fluoretos, que apesar de estarem em concentrações

muito baixas na água do mar, têm um poder fragilizante mesmo em concentrações da mesma ordem (10^{-5} M), como demonstrado por ZUCHI et al ⁶⁰.

A presença e concentração de oxigênio dissolvido no meio também têm que ser levada em consideração, já que pode participar de reações com os diversos componentes do meio e mudar o potencial de corrosão do metal. Em meios onde pode reagir e formar espécies estáveis, o oxigênio, apesar da sua tendência oxidante, reduz a agressividade, como é o caso dos meios contendo H_2S . Além disso, quanto maior a concentração de oxigênio dissolvido na solução maior a tendência a formação de óxidos que podem se depositar na superfície do metal e, assim, formar uma camada que dificulta a dissolução do material, reduzindo o efeito corrosivo do meio ⁶¹. Sendo assim, em meios em que o oxigênio não é o fator principal no processo de oxidação, sua presença tende a diminuir a velocidade de corrosão; e nos meios onde ele é, o aumento da concentração de oxigênio dissolvido aumenta a velocidade de dissolução até certo valor de concentração quando esta taxa passa a diminuir devido a formação da camada de óxido superficial.

2.3.4 - Efeito do pH (e da presença e concentração de H_2S)

O pH da solução é um dos fatores que mais influi nos processos de FAM, sendo que a presença de espécies ácidas tem poder fragilizante em vários materiais metálicos.

Quanto mais baixo o pH da solução, maior a oferta de íons H^+ e mais facilmente podem os átomos de hidrogênio migrar para o interior do material, sendo assim maior a tendência a ocorrer fenômenos de TIH. BIEFER ² demonstrou este fato ensaiando aços da classe API 5LX X42 e X52 em solução de água do mar sintética, água pura e solução de ácido acético, todas saturadas com H_2S (com pH aproximado das soluções, respectivamente, de 5, 4 e 3), e obtendo trincas tipo *stepwise* mais facilmente à medida que se diminuía o pH. Alguns autores ^{22,62} encontraram uma grande diferença na permeação de hidrogênio, diretamente associada a FAH, em função do pH da solução. Se comparadas as taxas de permeação de hidrogênio para meios ácidos e alcalinos se verifica, como seria esperado, uma taxa muito maior para meios ácidos.

Também os fenômenos de CST podem ser influenciados pelo pH da solução, já que este modifica o potencial de corrosão do meio e pode alterar a solubilidade de hidróxidos e óxidos passivantes.

Dentre todas as espécies químicas com caráter ácido, o gás sulfídrico é uma das que tem maior poder fragilizante. Meios contendo somente H_2S têm mostrado maior poder deletério sobre as propriedades mecânicas do que meios contendo H_2S e CO_2 , como demonstrado por EDWARDS¹⁶ em ensaios com aço da classe API 5CT P110. Têm sido relatados⁴⁵ efeitos fragilizantes sobre aços, mesmo com concentrações baixas de H_2S , o mesmo EDWARDS¹⁶ observou fragilização em concentrações de H_2S da ordem de 0,1 ppm. Autores^{45,63} têm notado que o aumento da concentração de H_2S aumenta a susceptibilidade do material, levando a crer que a concentração de saturação do H_2S no meio é a concentração de maior poder fragilizante sobre o material. Isso, entretanto, não é totalmente provado, podendo haver uma concentração de máxima fragilização, menor que a concentração de saturação, a partir da qual aumentos na concentração de H_2S não ocasionariam uma maior susceptibilidade do material ou até a diminuiriam.

A concentração de saturação de H_2S no meio é função direta da temperatura e da pressão em que este se encontra, sendo que esta concentração tende a diminuir (e por conseqüência o pH a aumentar) com o aumento de temperatura. TURNBULL et al⁶⁴, ensaiando um aço inoxidável em solução de água do mar sintética, encontrou que para esse meio a 23°C a concentração de saturação seria de 3000 ppm enquanto a 80°C esta passaria a ser de 600 ppm. Apesar disso, o efeito do H_2S sobre os fenômenos de fragilização é complexo e contraditório, porque ao mesmo tempo em que o aumento da temperatura diminui a solubilidade do H_2S no meio (diminuído a sua concentração de saturação) aumenta a sua difusibilidade.

Não só a concentração de saturação mas a forma em que este se encontra no meio depende tanto da temperatura quanto do pH do meio²², sendo o H_2S um ácido diprótico e a sua forma estável em meio aquoso relacionada com suas constantes de dissociação. A temperatura ambiente, abaixo de pH 7 o ácido sulfídrico estaria predominantemente na forma de H_2S , entre pH 7 e 13 estaria na forma de HS^- , enquanto acima desses valores estaria na forma de S^{2-} .

2.3.5 - Efeito da temperatura

Pesquisadores têm observado, em fenômenos de FAH produzidos por meio externo (tanto aquoso^{16,65} quanto gasoso^{66,67}), a existência de uma temperatura na qual a susceptibilidade do material é máxima, e que, a medida em que há um afastamento dessa temperatura (tanto para valores maiores quanto para menores) a susceptibilidade cai gradativamente. Essa queda de susceptibilidade tende a ser mais brusca com o aumento da temperatura, do que com

a sua redução, sendo que o material pode deixar de sofrer FAH para temperaturas maiores que determinado valor. NAGASUKI et al ⁶⁶ estudaram a susceptibilidade de aço-carbono frente à solução de água do mar sintética e encontraram a temperatura de maior susceptibilidade a FAH como sendo próxima à ambiente (25°C). Outros trabalhos ^{2,16} também indicam que, para boa parte dos aços, a temperatura mais agressiva estaria próxima da temperatura ambiente, mas, como regra geral, se observa que a temperatura de máxima fragilização tende a ser maior quanto maior for a pressão (ou fugacidade) de hidrogênio contido no meio e quanto maior for a resistência mecânica do aço ⁶⁷.

É certo que a temperatura influencia tanto na difusividade e solubilidade do hidrogênio no material quanto na capacidade das armadilhas de aprisionar o hidrogênio, mas tais efeitos sobre o comportamento global ainda não são claros. Uma explicação ⁶⁷ para esse comportamento do material estaria relacionada com o ingresso de hidrogênio no metal, considerando a existência de duas etapas concorrentes para tal: a adsorção do hidrogênio na superfície do metal e a sua redução a hidrogênio atômico. A temperaturas baixas, a adsorção de cátions hidrogênio na superfície do metal seria favorecida, havendo uma grande oferta desses na superfície do metal, mas não a sua reação de redução. Com o aumento da temperatura, maior torna-se o ingresso de hidrogênio para dentro do metal, já que mais hidrogênio atômico é formado, até a temperatura de máxima fragilização, quando a adsorção do hidrogênio passa a ser o passo controlador do processo. A partir desse ponto, a oferta de hidrogênio adsorvido cairia drasticamente, o que explicaria a queda acentuada na susceptibilidade do material a FAH. Entretanto, o efeito da temperatura é bastante complexo na FAH, além de tudo que foi discutido acima, ainda aumenta com a temperatura a velocidade de recombinação de hidrogênio nascente a hidrogênio gasoso, causando a queda da oferta do hidrogênio adsorvido na superfície do metal a temperaturas mais altas.

Em alguns materiais, como os ensaiados por MAGDOWSKY e SPEIDEL ⁶⁵, foi encontrada uma terceira zona distinta no comportamento mecânico em função da temperatura. Em temperaturas mais baixas, o comportamento desses materiais seria semelhante ao já explicado acima, com uma temperatura de máxima fragilização, a partir da qual, tanto o aquecimento quanto o resfriamento reduz a sua tendência à fragilização, mas com um aumento ainda maior da temperatura essa tendência volta a aumentar. Nesse caso os autores propõem que atuariam dois processos diferentes que explicam esse comportamento: em temperaturas mais baixas a fragilização por hidrogênio e em temperaturas mais altas a CST por dissolução anódica, já que este último fenômeno tende a aumentar com o aumento da temperatura, podendo, inclusive, não ser observado em temperaturas muito baixas.

A figura 3 mostra dois casos da variação da susceptibilidade a FAM com a temperatura, mantendo os outros parâmetros iguais, sendo que no primeiro (a) o material apresenta tendência a CST por dissolução anódica em altas temperaturas e a FAH em baixas; e no segundo (b) o material é susceptível apenas a FAH nas condições ensaiadas. Utilizou-se como parâmetro de avaliação do grau de susceptibilidade do material a velocidade de propagação de trincas ⁱⁱⁱ (ou taxa de crescimento de trincas), colocada como função do inverso da temperatura ($1/T$).

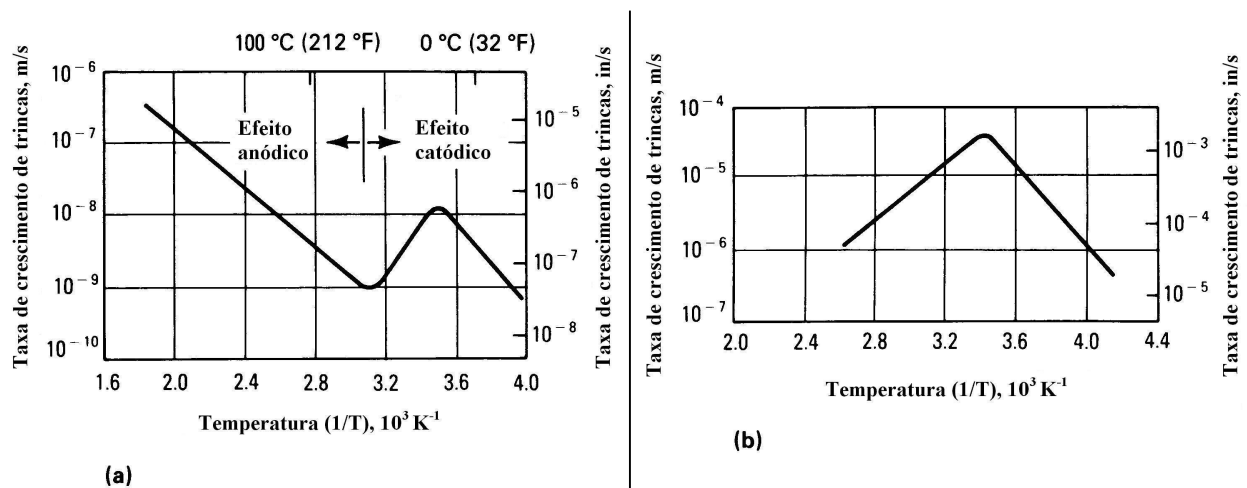


Figura 3: Gráfico esquemático da taxa de crescimento de trinca em função do inverso da temperatura ($1/T$) para (a) aço com 3% Ni em água e (b) aço SAE 4340 em hidrogênio gasoso ¹⁷.

O comportamento frente a FAM em função da temperatura, portanto, a combinação de dois fenômenos distintos, visualizados na figura 3, sendo um efeito de ação anódica (CST por dissolução anódica) e outro de ação catódica (FAH). Dessa forma, o potencial aplicado também afetaria o efeito que a temperatura tem sobre a fragilização do material, uma vez que fenômenos anódicos e catódicos são influenciados de forma diferente com a temperatura. Estes poderiam estar atuando, em função do potencial, mais ou menos intensamente e de forma diferente, ou, ainda, simplesmente deixando de atuar. SCHROEDER ³¹, por exemplo, encontrou, em ensaios com aço utilizado em armaduras de concreto, que a máxima agressividade estaria por volta da temperatura de 70°C ao potencial de corrosão e 10°C em potencial catódico, deixando de propagar trincas (onde o hidrogênio não atuaria mais) a 90°C e a 60°C , respectivamente.

ⁱⁱⁱ Velocidade com que propagam trincas na zona de concentração de tensão com velocidade constante.

2.4 - TIPOS DE ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO MEIO

Quando o material é submetido a uma força, ele absorve a energia de duas formas: se deformando (elasticamente e/ou plasticamente) ou “fissurando” (nucleando e/ou propagando trincas). A maneira como ele faz isso, o que define se um material é dúctil ou frágil, depende de muitos fatores, como a natureza do material, sua estrutura interna, temperatura e forma geométrica da peça, sendo que os fenômenos de Fratura Assistida pelo Meio influem diretamente nestas características. O processo de trincamento tem um interesse de estudo muito grande já que leva diretamente à ruptura do material quando as trincas atingem um tamanho crítico.

Classicamente a abordagem utilizada nos ensaios para avaliar a tendência à fragilização leva em conta o tempo de ruptura de determinada liga associada a certo meio com a aplicação de uma carga externa. Por essa abordagem, esse tempo até a ruptura inclui tanto o tempo gasto para deformar-se quanto para propagar fissuras. Mais recentemente, surgiu uma metodologia que permite avaliar diretamente o processo de propagação de trincas no material: a mecânica da fratura. Essa abordagem diferencia-se da metodologia clássica, pelo uso de corpos de prova (CP) entalhados e, geralmente, pré-trincados em fadiga, nos quais concentra-se a tensão aplicada na ponta da trinca a partir de onde estas devem propagar³⁴. Na fractomecânica consegue-se medir a velocidade de propagação das trincas em função de um fator de intensidade de tensões (que leva em consideração a carga aplicada e a forma geométrica), permitindo avaliar melhor a vida útil do material sob as condições estudadas. Contudo essa metodologia é de mais difícil execução, requerendo uma infra-estrutura e tempo maior que a abordagem clássica. Por outro lado, a abordagem clássica se mostra muito eficaz como forma de comparação entre as diferentes situações a que pode ser exposto o material e como forma de prever quais as condições não recomendáveis ao seu uso.

Variações de ensaios podem ser obtidas segundo a forma de aplicação da carga ao longo do tempo e, por conseqüência, ao longo da interação metal / meio. Desse modo, os métodos são basicamente classificados como: de deformação constante, carga constante e taxa (velocidade) de deformação constante.

Os métodos de deformação constante são os de mais fácil execução. O mais tradicional ensaio dessa classe é o que utiliza corpos de prova dobrados em forma de “U”, os quais são postos em contato com o meio corrosivo por um tempo padronizado, avaliando-se se há ou não fissuras na sua superfície. Em caso de fragilização pode-se, também, medir o tempo

para o aparecimento de trincas ou, ainda, o tempo para fratura total do material se ela ocorrer. Na deformação constante a carga tende a cair com o tempo, à medida que o corpo de prova propaga trincas, além disso pode haver relaxamento do CP com o passar do tempo. São ensaios de mais difícil reprodutibilidade devido ao relaxamento do CP, imprecisões na carga e na deformação ao dobrar os corpos de prova e variações diferentes da carga ao longo do tempo. Os ensaios em “U” são, ainda, ensaios que produzem resultados muito limitados se comparados com outros métodos.

Na técnica de carga constante é aplicada uma determinada tensão (de tração) sobre um corpo de prova imerso no meio em estudo. De forma análoga ao método da deformação constante, mede-se o tempo necessário para a falha do material, e se após um tempo padronizado ela não ocorrer, considera-se o ensaio concluído. Com isso diminui-se as incertezas do método anterior, mas ainda tem-se um tempo muito grande de ensaio. Uma vez que se produzem resultados em função da carga aplicada, deve-se fazer ensaios com várias cargas diferentes para poder avaliar o comportamento do material em função da tensão aplicada.

Essas duas primeiras classes de ensaios não foram utilizadas nesse trabalho e não serão mais abordadas.

2.4.1 - Método de velocidade de deformação constante

Nessa técnica o CP é tracionado, em um meio corrosivo, continuamente com uma taxa de afastamento das garras constante, em geral até a sua ruptura. Podem ser feitos ensaios com essa velocidade de afastamento (relacionada com a deformação do CP) alta ou baixa, mas tal velocidade influi diretamente nos processos de fragilização e de forma diferente, dependendo se for um mecanismo de FAH ou de CST. Essas diferenças também podem ser usadas para caracterizar qual o mecanismo dominante.

Com taxas de deformações maiores que determinado valor, não é dado tempo necessário para que ocorra a interação metal / meio necessária para os processos de CST e a ruptura ocorre basicamente por processos mecânicos puros. À medida que a velocidade de deformação diminui desse valor, a tendência à fragilização do material aumenta até um certo valor de máxima fragilização, a partir do qual volta a cair até novamente não ocorrer CST para taxas de deformação menores. Nessas taxas ocorre o oposto do que no primeiro caso, ou seja, o domínio dos mecanismos puramente eletroquímicos onde o material é dissolvido anodicamente ou se passiva, dependendo do caso, como já discutido anteriormente.

Já a FAH pode ocorrer tanto para velocidades altas e baixas, desde que seja dado tempo para o hidrogênio penetrar em concentração suficiente na estrutura cristalina do material. Como nos ensaios considera-se, em geral, apenas os efeitos produzidos pela introdução do hidrogênio ao longo de sua execução, para velocidades de deformação muito altas não é dado esse tempo e não é verificada a FAH. Existe, portanto, uma velocidade máxima para que possa ocorrer a Fragilização por Hidrogênio, à medida que se diminui a velocidade aumenta a concentração de hidrogênio que pode ser acumulada no interior do material e maior é a sua susceptibilidade a FAH, até certa velocidade na qual o aumento da susceptibilidade do material não é mais significativo com o decréscimo da velocidade de deformação. Se for feito um pré-carregamento de hidrogênio antes do tracionamento do CP, e esse for suficiente para as armadilhas atingirem a concentração crítica, a FAH pode ser observada, em princípio, com qualquer velocidade de deformação, sendo que mais susceptível deve ser o material quanto maior esse tempo de carregamento até certo valor a partir do qual o aumento da susceptibilidade torna-se pouco significativo.

A figura 4 mostra o comportamento dos processos de CST e FAH, expresso como redução da área na zona de ruptura, com a velocidade de deformação.

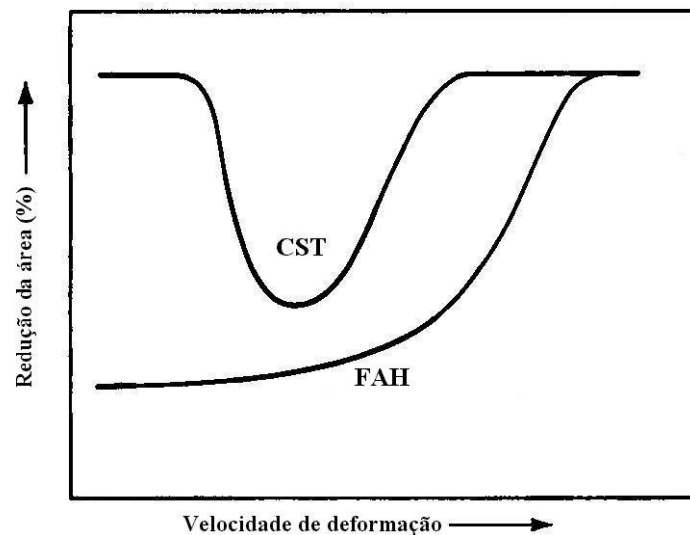


Figura 4: Gráfico esquemático mostrando a diferença de comportamento de fenômenos de CST e FAH em função de velocidade de deformação em ensaios de taxa de deformação constante, e usando a redução da área na zona de ruptura (estricção) como parâmetro de fragilização³⁴.

A CST, portanto, só pode ser observada numa faixa de velocidades de deformação muito menor que a FAH, e que varia para cada binômio metal / meio. Em geral se encontram

faixas que variam entre as ordens de grandeza ^{iv} de 10^{-2} s^{-1} a 10^{-8} s^{-1} ^{3,17,68,69}. Para se poder fazer uma análise mais conservadora é interessante ensaiar-se o mais próximo possível da velocidade de deformação com maior tendência à fragilização. Trabalhos ^{21,32,70,71} têm demonstrado que para grande parte das situações de estudo envolvendo aços essa velocidade estaria por volta de 10^{-6} ou 10^{-7} s^{-1} .

Uma aplicação do método de velocidade de deformação constante que utiliza velocidades baixas dessa ordem é o denominado de Baixa Taxa de Deformação (BTD). Foi PARKINS ⁷², na década de 60, quem primeiro introduziu essa técnica, que consiste em deformar continuamente e lentamente um CP cilíndrico sem entalhes, em contato com o meio desejado, até a sua ruptura, medindo a tensão aplicada ao longo do tempo. Como a velocidade de deformação é constante, pode-se calcular a deformação do CP ao longo do tempo e obter curvas tensão (σ) \times deformação (ϵ) para cada situação ensaiada. Comparando-se essa curva com a obtida por um padrão, normalmente em ar ou em óleo mineral, onde não se espera fragilização, avalia-se o efeito do meio sobre as propriedades mecânicas do material. Em situações de Fratura Assistida pelo Meio, encontra-se uma significativa queda da ductilidade do material.

O método de BTD tem se mostrado uma excelente forma de avaliação da susceptibilidade do material aos fenômenos de Fratura Assistida pelo Meio, simplesmente comparando as propriedades mecânicas do material nas diferentes situações. Tem a vantagem de não ter seu resultado vinculado a uma carga ou a uma deformação específica, não precisando mais que um ensaio diferente para caracterizar uma mesma situação ensaiada.

HOEY et al ⁷³ mostraram que o alongamento juntamente com a redução de área na zona de ruptura são os principais fatores na avaliação da susceptibilidade a CST e FAH. Reduções consideráveis do alongamento são observadas em curvas $\sigma \times \epsilon$ na ocorrência desses fenômenos, juntamente com a diminuição da estrição na ponta da fratura devido ao comportamento mais frágil do material. Podem ainda ser observadas quedas na tensão máxima, mas esse parâmetro é de mais difícil avaliação. A redução de área é um parâmetro de grande imprecisão pela dificuldade de medição em áreas tão pequenas como as da seção transversal dos CPs ^{21,48} o que faz do alongamento o melhor parâmetro de avaliação. Para uma análise criteriosa é necessário considerar todos esses parâmetros juntamente com o uso da microscopia, óptica e/ou eletrônica, já que podem ser modificados por outros fatores.

^{iv} Para velocidade medida como: $[(\text{comprimento deformado}) - (\text{comprimento inicial})] / [(\text{comprimento inicial}) \times (\text{tempo})]$

Apesar de ensaios realizados segundo o método de BTD representarem uma forma mais propícia de avaliar fenômenos de CST, alguns autores têm usado velocidades altas ou intermediárias para avaliar o comportamento do material sob condições fragilizantes. O que se faz é utilizar um princípio descrito por HOAR e SCULLY ⁷⁴ no qual, para um CP mantido a um potencial constante, a variação da densidade de corrente que passa por ele, à medida que é deformado, poderia indicar a susceptibilidade do material à CST. O que se observa é que, sempre que o material é susceptível na condição ensaiada, ocorre um aumento da corrente com o aumento da deformação, podendo, assim prever a morfologia da trinca. Entretanto, este método tem algumas limitações, como a de partir de um pressuposto que o único mecanismo atuante na corrosão seja simplesmente a dissolução anódica e a de não considerar a ocorrência de FAH ⁷⁵, enquanto ensaios de BTD ainda têm se mostrado mais confiáveis, mais abrangentes e de mais fácil análise dos resultados. Atualmente este método de alta velocidade de deformação vem sendo cada vez menos utilizado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 – Solução

Nos ensaios realizados neste trabalho foi utilizada solução padrão de água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-90⁷⁶. A composição desta solução é apresentada na tabela 3, sendo que seu pH é de aproximadamente 8,2. Ao saturar-se com H₂S esse pH cai para cerca de 5,2 a temperatura ambiente¹⁴, sendo que quanto maior a temperatura maior o pH da solução saturada com H₂S (a 60°C o pH estaria por volta de 6,3¹³).

Tabela 3: Composição química da solução de água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-90⁷⁶.

Componente	Concentração		Por Ânions	Conc. Molar (M)
	(g/l)	Molar (M)		
NaCl	24,53	$4,20 \times 10^{-1}$	Cloreto	$5,59 \times 10^{-1}$
MgCl ₂	5,2	$5,46 \times 10^{-2}$	Sulfato	$2,88 \times 10^{-2}$
Na ₂ SO ₄	4,09	$2,88 \times 10^{-2}$	Carbonato	$2,39 \times 10^{-3}$
CaCl ₂	1,16	$1,05 \times 10^{-2}$	Brometo	$8,49 \times 10^{-4}$
KCl	0,695	$9,32 \times 10^{-3}$	Borato	$4,37 \times 10^{-4}$
NaHCO ₃	0,201	$2,39 \times 10^{-3}$	Fluoreto	$7,14 \times 10^{-5}$
KBr	0,101	$8,49 \times 10^{-4}$		
H ₃ BO ₃	0,027	$4,37 \times 10^{-4}$		
SrCl ₂	0,025	$1,58 \times 10^{-4}$		
NaF	0,003	$7,14 \times 10^{-5}$		

3.1.2 – Material ensaiado

Ensaiou-se um aço de alta resistência e baixa liga que segue a classificação API 5CT P110. Os corpos de prova (CP) eram obtidos a partir de tubos cilíndricos fornecidos pela Petrobrás. Tais tubos são utilizados na perfuração de poços de petróleo *offshore*, aplicação típica para este material, e tinham 245 mm de diâmetro externo e 12 mm de espessura. Todos os ensaios foram realizados com o material na forma como recebido, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento térmico.

A análise química do aço em questão, obtida por laboratório independente, aparece na tabela 4.

Tabela 4: Composição média aproximada das amostras do aço API 5CT P110.

Elemento	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Cu	Al	Ti	Ca
%	0,41	0,011	0,048	0,33	1,72	0,59	0,01	0,41	<0,01	<0,01	0,01	0,02	<0,01	<0,01

A norma API 5CT não especifica a composição do carbono e dos elementos de liga para o grau P110, mas para o aço utilizado estes estariam basicamente em torno de 0,4% de C, 0,6% de Cr e 0,4% de Mo. Para as impurezas a norma não especifica os teores de Mn e Si enquanto os máximos teores de S e P permitidos seriam de 0,03%. Em termos de enxofre as amostras estão dentro de especificação mas em relação ao fósforo seu teor está alto demais, além do que a norma permite.

As propriedades mecânicas médias do material, todas obtidas a temperatura ambiente pelo mesmo laboratório, são apresentadas a seguir:

Limite de escoamento: 796 MPa;

Limite de Resistência: 1007 MPa;

Dureza: 285 HV / 270 BNH / 27 HR_C;

Energia gasta para ruptura em ensaio Charpy V (espessura de 10 mm): 21,6 J.

Em termos das propriedades mecânicas a norma API 5CT especifica para os aços dessa classe como tendo uma tensão de escoamento mínima de 110.000 psi (758 MPa) e máxima de 140.000 psi (965 MPa), e uma tensão máxima de 125.000 psi (861 MPa). Para as amostras ensaiadas tanto a tensão de escoamento quanto a tensão máxima estão dentro da especificação da norma.

A figura 5 mostra fotografias da microestrutura dos tubos. A análise metalográfica mostra que a estrutura é composta por ferrita e perlita fina, com possíveis regiões bainíticas, estando deformada, o que é compatível com o resultado de dureza obtido. Isso indica que provavelmente o tubo não sofre tratamento térmico após a sua conformação.

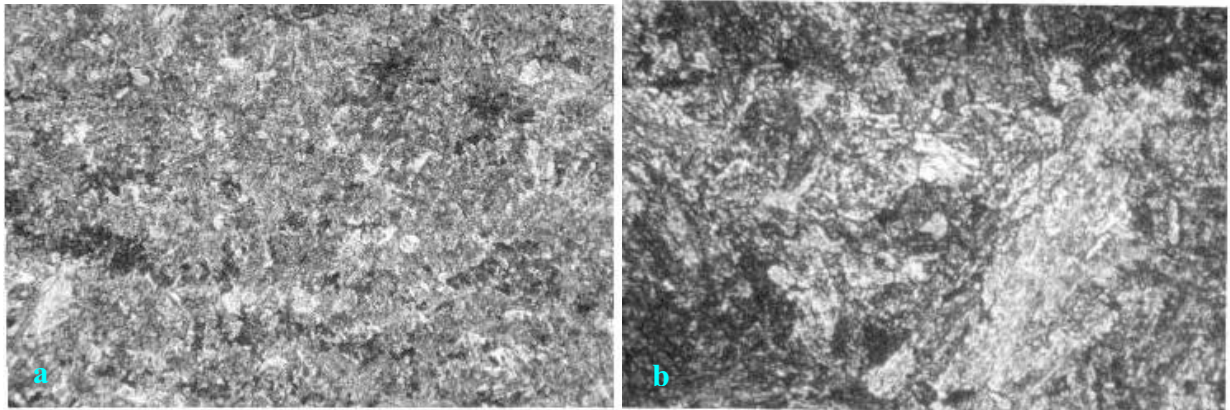


Figura 5: Metalografia transversal de amostra de aço API 5CT P110 obtida a partir de tubos cilíndricos utilizados na perfuração de petróleo, sendo: (a) ampliação de 100 X e (b) ampliação de 400 X.

3.1.3 – Corpos de prova

Foram realizados neste trabalho ensaios de tração e ensaios de polarização potencios-táticos, sendo que cada tipo de teste utilizou um respectivo Corpo de Prova (CP).

3.1.3.1 - Corpos de prova para ensaios de polarização potencios-táticos

Nos ensaios de polarização os corpos de prova foram obtidos como pequenas chapas, aproximadamente retangulares (cerca de $1 \times 1,5 \times 0,5$ cm). As chapas foram retiradas dos tubos descritos na seção anterior e cortadas a partir de uma tira longitudinal ao tubo.

Foi feito um pequeno furo perto da borda de um dos lados menores das chapas para facilitar a conexão elétrica e, então, lixou-se uma das faces das chapas com lixa de granulometria 100 até a eliminação de todas as marcas provenientes do corte. Prosseguiu-se lixando com lixas de granulometrias menores (220, 280, 320, 400, 600) sucessivamente, para diminuir a rugosidade do material. A rugosidade aumenta a área do material em contato com a solução e dificulta no cálculo da densidade de corrente, já que esta leva em consideração essa área. Depois de lixados, os CPs eram desengraxados com álcool e acetona. Pelo furo das chapas era passado um fio de cobre pressionando-o contra a chapa para garantir contato elétrico entre a chapa e o fio. O fio

de cobre era introduzido dentro de um tubo de vidro, devendo ter um comprimento tal que a outra extremidade ficasse para fora do tubo de vidro. Após o contato elétrico ser testado com multímetro colou-se o tubo de vidro na chapa com resina epóxi. Isolou-se também com resina toda a superfície do fio de cobre que ficava à mostra, a face da chapa não lixada e em suas laterais. Com a mesma resina delimitou-se uma superfície retangular na face lixada de aproximadamente 1 cm^2 de área. Apenas essa área foi ensaiada por estar em contato com a solução.

Após o término da confecção, os CPs eram desengraxados com álcool e acetona comerciais e guardados até o seu uso em recipiente dessecador com sílica-gel, no interior no qual era feito vácuo o que dificulta a pré-corrosão dos CPs. Antes de serem utilizados os CPs eram ainda lixados levemente na lixa de menor granulometria e novamente desengraxados, para a retirada de qualquer filme de óxido que pudesse ter sido formado.

3.1.3.2 – Corpos de prova para ensaios de tração

Para os ensaios de tração foram usinados CPs segundo a norma NACE TM 0177-90. Devido à limitação da forma original em que o material se encontrava (em tubos) optou-se pela usinagem dos CPs no formato *subsize*, referido na norma. O formato e as dimensões dos CPs, padronizados pela norma, estão descritos na figura 6.

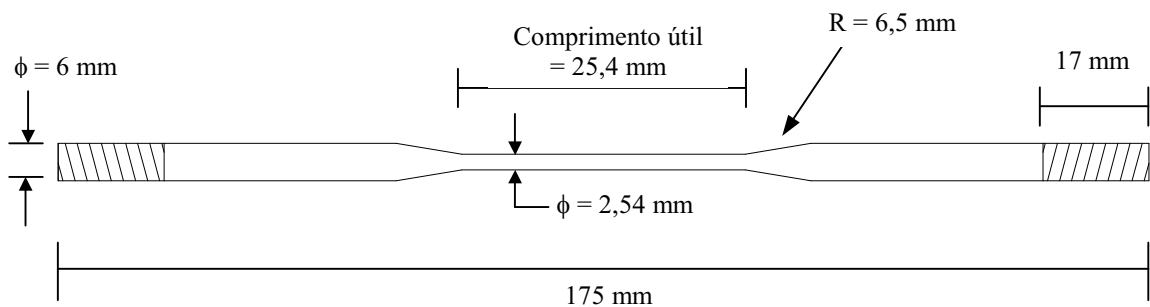


Figura 6: Representação esquemática do CP de tração *subsize* referido na norma NACE TM 0177-90.

Os corpos de prova antes de ensaiados foram lixados com lixas d'água, partindo da granulometria 100 até a 600, removendo todas as marcas de usinagem que poderiam facilitar a nucleação de alguma trinca. Após isso, os CPs eram desengraxados com álcool e acetona e guardados em recipiente dessecador. Da mesma forma que os CPs para ensaios de polarização, os de tração também foram lixados levemente e desengraxados antes do início dos ensaios.

Antes de serem colocados na célula, os CPs foram medidos, tanto no comprimento quanto na espessura da seção útil, com micrômetro digital, para evitar que eventuais erros nas medidas, provenientes de imprecisões do método de usinagem e preparação, interferissem no resultado final. Nos cálculos para a representação das curvas tensão x deformação utilizou-se, portanto, os valores reais medidos pelo micrômetro.

Como apenas a parte cilíndrica de diâmetro menor (seção útil) do CP deveria ser ensaiada, todo o resto era revestido com fita de polímero fluorocarbonado (“teflon”) para isolá-lo da solução e, também, para garantir a vedação do CP na célula, como será visto posteriormente.

A figura 7 mostra uma foto com CPs lixados, sendo um revestido com a fita de teflon.

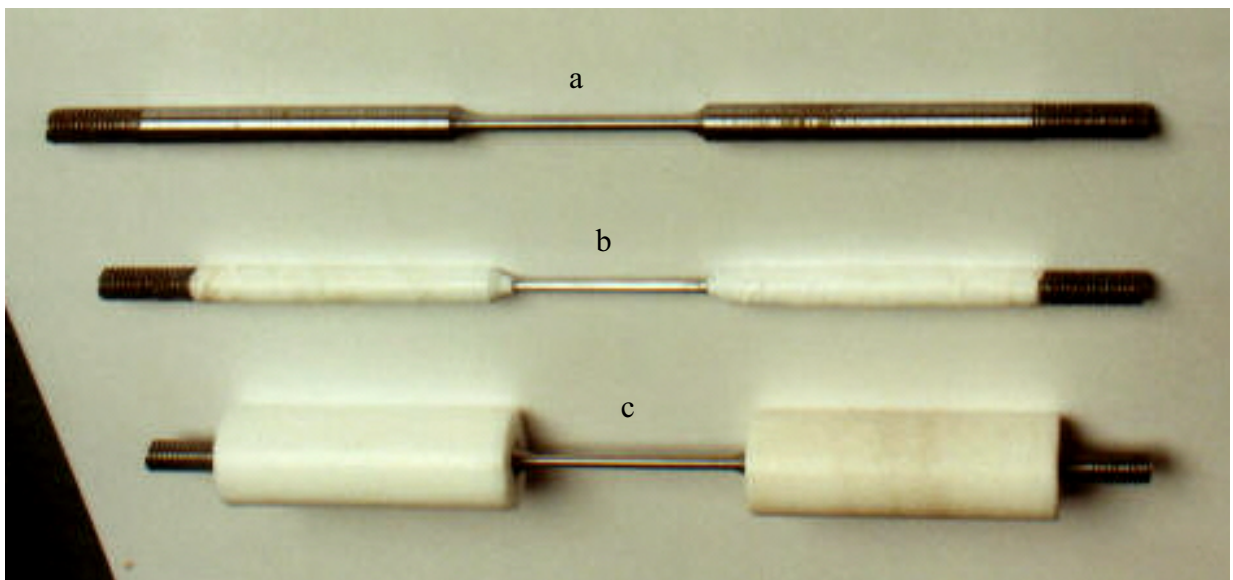


Figura 7: Fotografia de CPs utilizados nos ensaios de tração, sendo: (a) CP apenas lixado, (b) CP lixado revestido com fita de teflon fora da área útil, e (c) CP inserido nas buchas de teflon para vedação na célula.

3.1.4 - Equipamentos

3.1.4.1 – Célula de trabalho e acessórios

Tanto para os ensaios de tração como para os ensaios potenciostáticos foi utilizada a célula de vidro cilíndrica, mostrada esquematicamente juntamente com alguns de seus acessórios na figura 8.

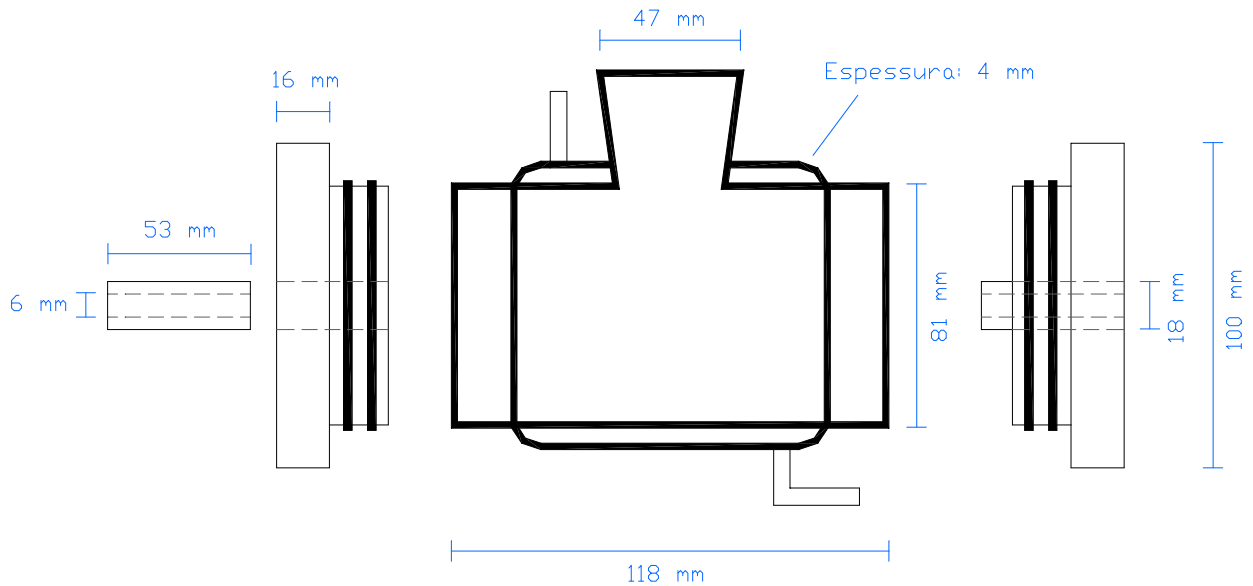


Figura 8: Representação esquemática da célula utilizada tanto nos ensaios de tração quanto nos ensaios potencioestáticos com suas dimensões.

A célula possui uma camisa externa ao compartimento do ensaio, para controle de sua temperatura, ligando-se a um banho termostático, para que o fluido de aquecimento ou resfriamento (no caso água) entrasse por baixo da célula e saísse por cima. Tal sistema servia para obter uma boa homogeneidade e precisão da temperatura no interior da célula, no caso, conseguiu-se uma variação mínima de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, em temperaturas próximas a ambiente, e máxima de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, nos ensaios a temperaturas mais afastadas.

Os dois orifícios localizados nos extremos do corpo cilíndrico da célula eram vedados cada um com uma tampa de teflon. Na superfície interna da tampa, que entrava em contato com a célula, havia 2 anéis *O-ring* em cada uma para garantir a vedação na interface célula-tampa. Nas tampas de teflon havia orifícios por onde passavam tirantes de aço. Os tirantes ficavam por fora da célula, entrando numa tampa e saindo na outra. Suas extremidades eram aparafusadas por porcas que apertavam as tampas contra a célula. Entre a tampa e as porcas era colocado um anel de aço, com furos coincidentes aos da tampa, para não apertar as porcas diretamente contra o teflon.

Para os ensaios de tração, o corpo de prova, descrito na seção anterior, após ser revestido de fita polimérica que cobria todas as regiões não úteis (que não deveriam interferir no ensaio), era embutido em buchas de teflon. Tais buchas entravam em orifícios das tampas e eram vedados por um conjunto de 4 anéis *O-ring* em série. Após a colocação, os CPs iam de

um extremo ao outro da célula, ficando com suas extremidades rosqueáveis à mostra. Nessas extremidades eram rosqueadas as garras por onde eram presos os CPs à máquina de tração, conforme será descrito na seção seguinte (3.1.4.2). A figura 9 mostra uma foto da célula com sua tampa e bucha de teflon.

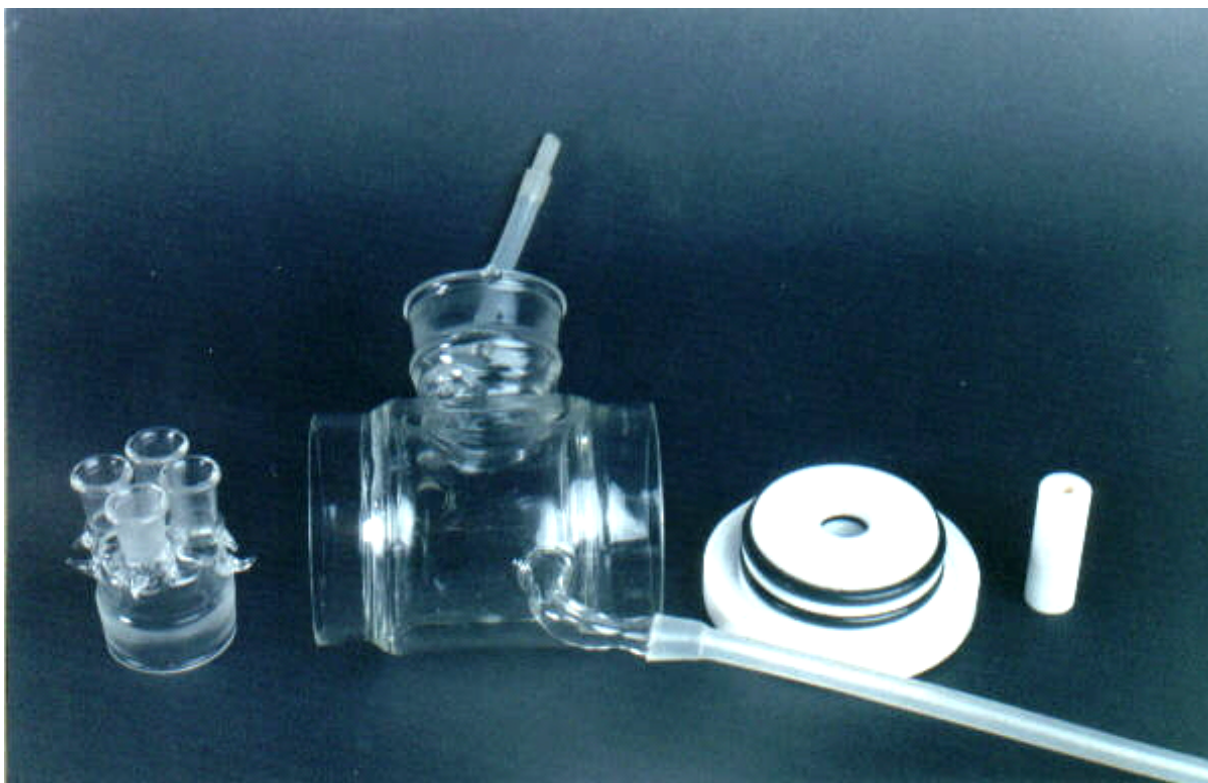
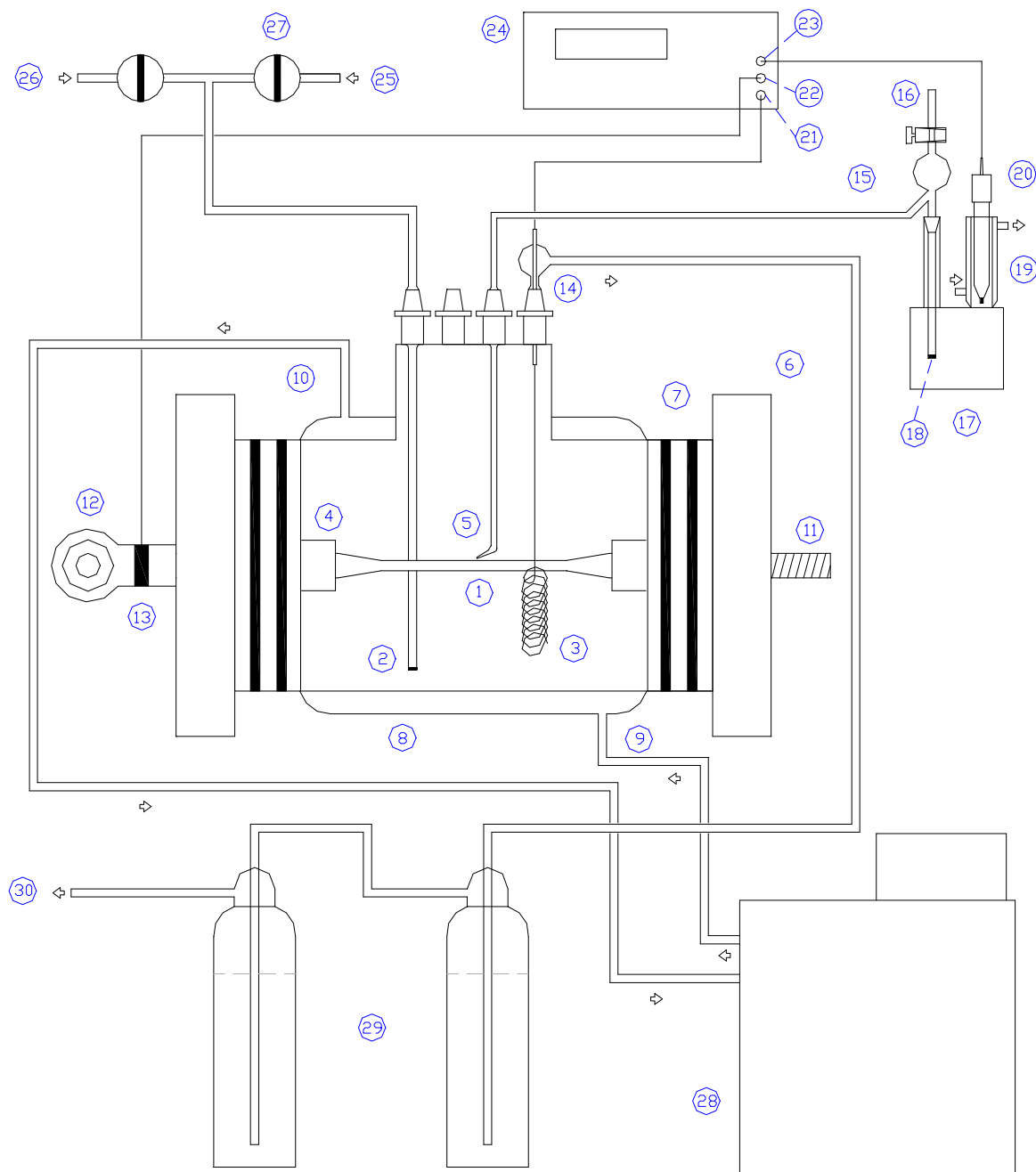


Figura 9: Fotografia da célula eletroquímica com sua tampa e bucha de teflon.

Para os ensaios de polarização, tais orifícios das tampas laterais eram simplesmente fechados por rolhas, já que não seriam utilizados para o ensaio.

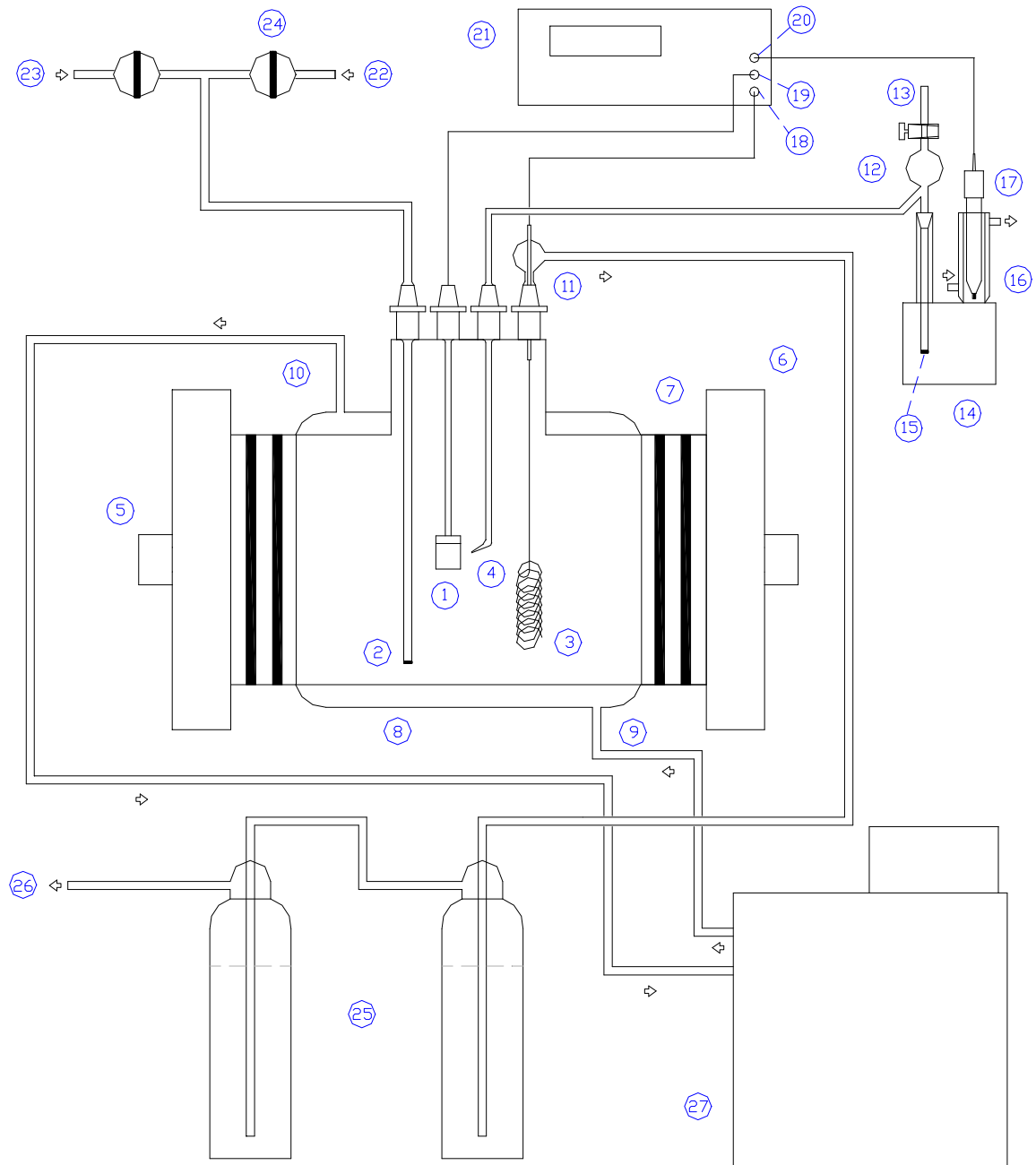
No orifício superior da célula, encaixava-se uma tampa de vidro, com 4 entradas que permitem o acesso de diferentes acessórios ao interior da célula. Em cada uma dessas encaixava-se uma junta, previamente esmerilhada contra a entrada.

As figuras 10 e 11 mostram a representação esquemática da célula, com seus acessórios montados para os ensaios de tração e polarização, respectivamente.



1) CP de tração	12) Junta articulada	22) Entrada do eletrodo de trabalho do potenciostato
2) Tubo borbulhador com frita na ponta	13) Fio de cobre enrolado na junta	23) Entrada do eletrodo de referência do potenciostato
3) Fio de platina	14) Saída de gás da célula	24) Potenciostato
4) Bucha de teflon revestindo CP	15) Ponte salina	25) Entrada de N_2
5) Capilar de Luggin	16) Saída para sucção da solução e torneira	26) Entrada de H_2S
6) Tampa de teflon	17) Recipiente com solução de condutora (KCl)	27) Válvula para bloqueio da entrada de gás
7) Anéis O-ring	18) Frita	28) Banho Térmico
8) Camisa externa ao recipiente da solução para controle de temperatura	19) Entrada para eletrodo com camisa	29) Recipientes de neutralização contendo soda cáustica (NaOH) comercial
9) Entrada de água do banho	20) Eletrodo de Calomelano saturado	30) Saída para o esgoto
10) Saída de água para o banho	21) Entrada do contra-eletrodo do potenciostato	
11) Extremidade rosqueável do CP		

Figura 10: Representação esquemática da célula e acessórios montados para ensaios de tração.



1) CP de polarização	10) Saída de água para o banho	19) Entrada do eletrodo de trabalho do potenciostato
2) Tubo borbulhador com fritas na ponta	11) Saída de gás da célula	20) Entrada do eletrodo de referência do potenciostato
3) Fio de platina	12) Ponte salina	21) Potenciostato
4) Capilar de Luggin	13) Saída para sucção da solução e torneira	22) Entrada de N_2
5) Rolha vedando a entrada para os CPs de tração	14) Recipiente com solução de condutora (KCl)	22) Entrada de H_2S
6) Tampa de teflon	15) Fritas	24) Válvula para bloqueio da entrada de gás
7) Anéis O-ring	16) Entrada para eletrodo com camisa	25) Recipientes de neutralização contendo soda cáustica
8) Camisa externa ao recipiente da solução para controle de temperatura	17) Eletrodo de Calomelano saturado	26) Saída para o esgoto
9) Entrada de água do banho	18) Entrada do contra-eletrodo do potenciostato	27) Banho Térmico

Figura 11: Representação esquemática da célula e acessórios montados para ensaios potenciostáticos.

Numa junta entrava o capilar de Luggin ligado a uma ponte salina dotada de frita, que permitia o contato eletroquímico entre a célula e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) que era mantido a temperatura ambiente. Para garantir essa condição, havia uma camisa por fora do recipiente do eletrodo, envolvendo-o, e pela qual passava água da rede hidráulica.

Na segunda entrada, ficava o borbulhador de gás, um tubo de vidro com uma frita na ponta que permitia a distribuição uniforme de gás. A instalação de gás permitia que se permutasse entre o borbulhamento de N_2 (com 99,999% de pureza) e H_2S .

Na 3^a, entrava uma peça que servia de saída de gás e entrada para fio de platina. Da saída, o gás proveniente da célula passava por 2 recipientes neutralizadores e seguia para o esgoto. Os recipientes neutralizadores eram vasos cilíndricos longos fechados e com tubos borbulhadores no seu interior, cheios com uma solução alcalina (solução de soda cáustica (NaOH)). Tais artefatos tinham dois objetivos: o de neutralizar o gás ácido, contendo H_2S , oriundo da célula e de servir como selo d'água e impedir a entrada de ar pela saída de gás da célula. Eventual gás não neutralizado que saia dos neutralizadores era conduzido ao esgoto, junto com um fluxo de água proveniente da rede hidráulica para a mistura e diluição do gás. No mesmo ponto onde saía o gás da célula entrava o fio de platina que servia como contra-eletrodo do sistema.

A última entrada da célula servia para diversos acessórios utilizados em diferentes situações: um adaptador para colocar termômetro no interior da célula, uma coluna de refluxo para ensaios a altas temperaturas e um adaptador para colocar os corpos de prova de ensaios de polarização (conforme descrito na seção 3.1.3.1).

Para garantir a vedação de todas as conexões, tanto a tampa, como cada uma de suas juntas, foram esmerilhadas quando a célula foi confeccionada, e colocado graxa de silicone nos encaixes das juntas, quando a célula era montada para o ensaio. Todas as conexões eram presas com atílios de borracha apertando uma peça contra a outra e ajudando a impedir a troca de gases quando a célula era pressurizada.

A figura 12 mostra fotos da célula montadas para ensaio de tração.

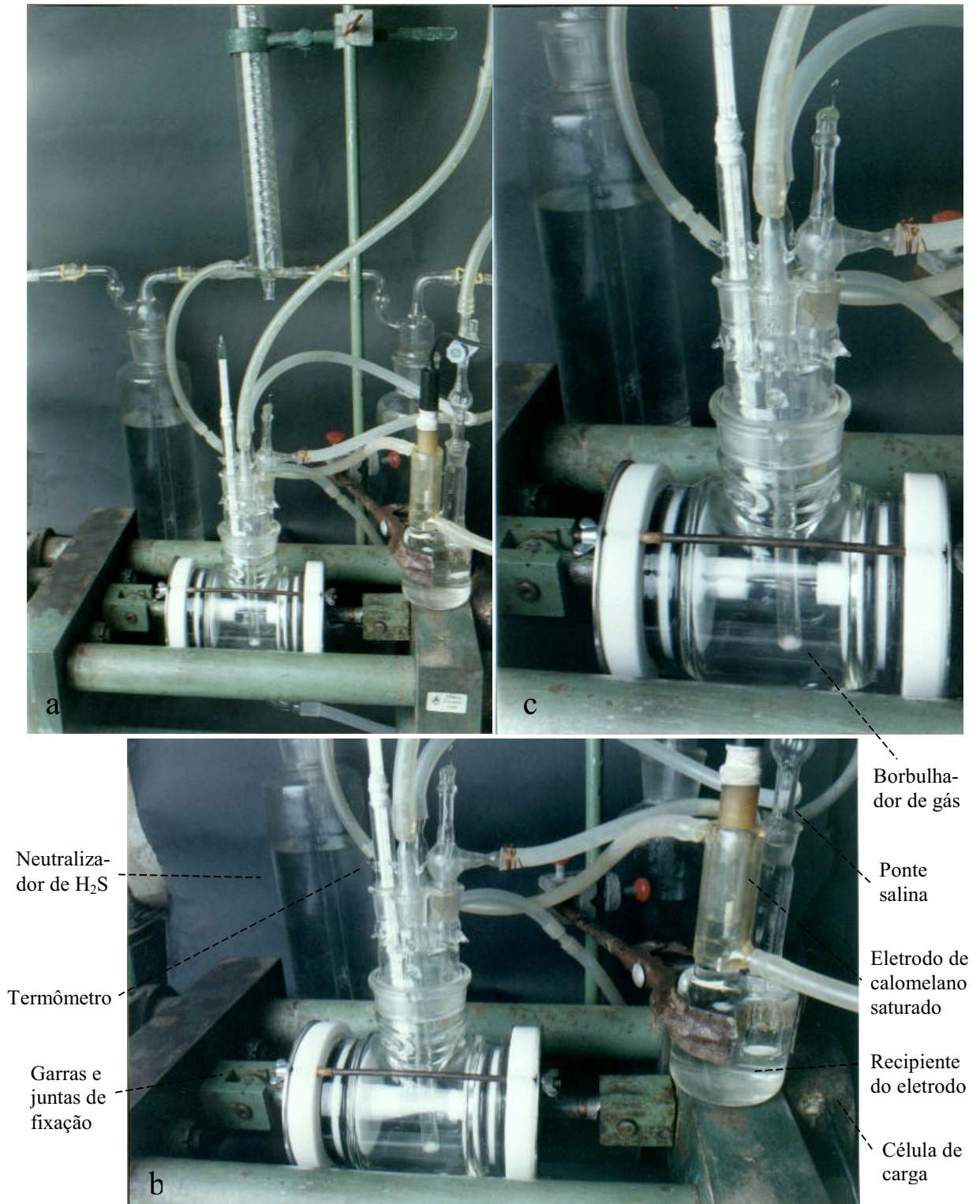
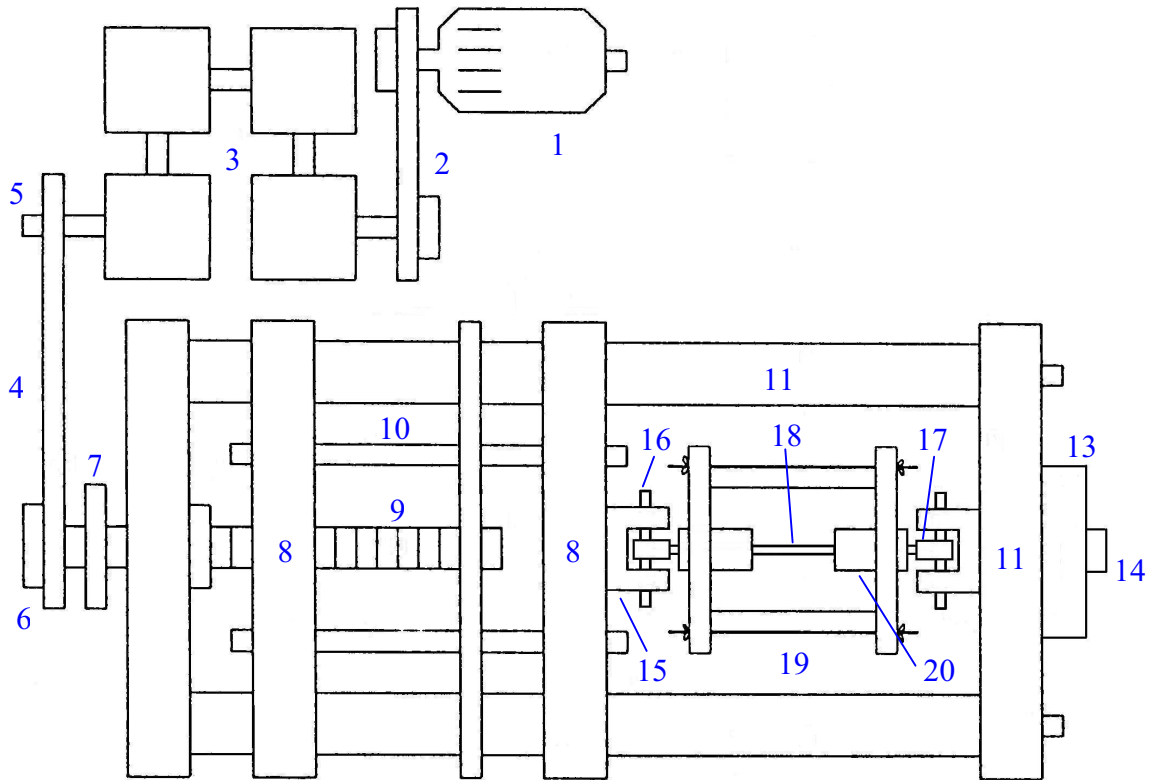


Figura 12: Fotos da célula eletroquímica montada para ensaio de tração (sem solução), com ampliação menor para maior de a para c. Na figura 12a é possível ver além da célula e seus componentes, o recipiente do eletrodo com sua camisa, a máquina de tração, parte da célula de carga e os neutralizadores de H_2S . A figura 12b mostra, mais detalhadamente, as mesmas partes mostradas na figura anterior, principalmente a célula de carga (no extremo direito da máquina de tração). A figura 12c mostra basicamente apenas a célula com seus componentes, na parte frontal é possível ver o borbulhador de gás e mais em cima o termômetro.

3.1.4.2 – Sistema de tração

Para os ensaios de tração, utilizou-se uma máquina de baixa taxa de deformação (BTD) projetada no Laboratório de Conformação Mecânica da UFRGS. A figura 13 mostra a representação esquemática da máquina.



1) Motor assíncrono trifásico ¾ CV, 1680 RPM	11) Cilindro longitudinal (trilho)
2) Correia	12) Barra transversal retangular fixa
3) Conjunto de 4 redutores 1/25 ligados em série	13) Célula de Carga
4) Correia dentada	14) Porca de fixação da célula de carga
5) Polia dentada c/ 95 mm de diâmetro (30 dentes)	15) Garras (em forma de C)
6) Polia dentada c/ 190 mm de diâmetro (60 dentes)	16) Pinos de fixação
7) Mancal com rolamento	17) Juntas articuladas
8) Barras transversais retangulares móveis	18) Corpo de prova
9) Parafuso sem-fim	19) Célula eletroquímica
10) Barra circular	20) Bucha de teflon para vedação

Figura 13: Representação esquemática da máquina e sistema de tração.

A velocidade de afastamento das garras é constante e de 0,465 mm/h. Para os corpos de prova utilizados (de seção útil de 2,54 cm) isso resulta numa velocidade de deformação do CP em torno de $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. A velocidade de deformação do CP não é perfeitamente constante, já que não é perfeitamente proporcional à velocidade de afastamento entre as garras da máquina. A máquina e o sistema de tração também se deformam, elasticamente, com a tensão

aplicada, e posteriormente (seção 3.2.2) será discutido como se corrige isso no resultado final do ensaio (curvas tensão \times deformação).

As garras são estruturas em “C” com orifícios passantes por onde entrava um pino de fixação no qual era preso uma junta articulada. Na extremidade da junta era previamente rosqueado o CP. Essas juntas garantiam a uniaxialidade de tensões, já que permitiam o movimento nas direções y (transversal à máquina) e z (altura).

Uma célula de carga (CC) com *strain gages* ativos acoplados a um condicionador de sinais (fabricado no Laboratório de Instrumentação Elétrica da UFRGS) permitia a medida de forças até 2000 kg_f com auxílio de uma curva de calibração. Todo o sistema do condicionador de sinais (CS), ponte de Wheatstone e *strain gages*, tem a finalidade de permitir que o sinal de resposta seja amplificado ao máximo e para que pequenas variações de deformação da CC gerem grandes variações no sinal de resposta. A curva de calibração da CC encontra-se na figura 14. Através de extrapolação linear pôde-se obter a relação: $F = 1,1061 \cdot CS$, onde F é a força (carga) medida em kg_f e CS é o valor lido diretamente do condicionador de sinais (em mV/V). Os valores do CS plotados foram obtidos pela média dos medidos na carga e na descarga, que devido a baixa histerese da CC foram praticamente coincidentes.

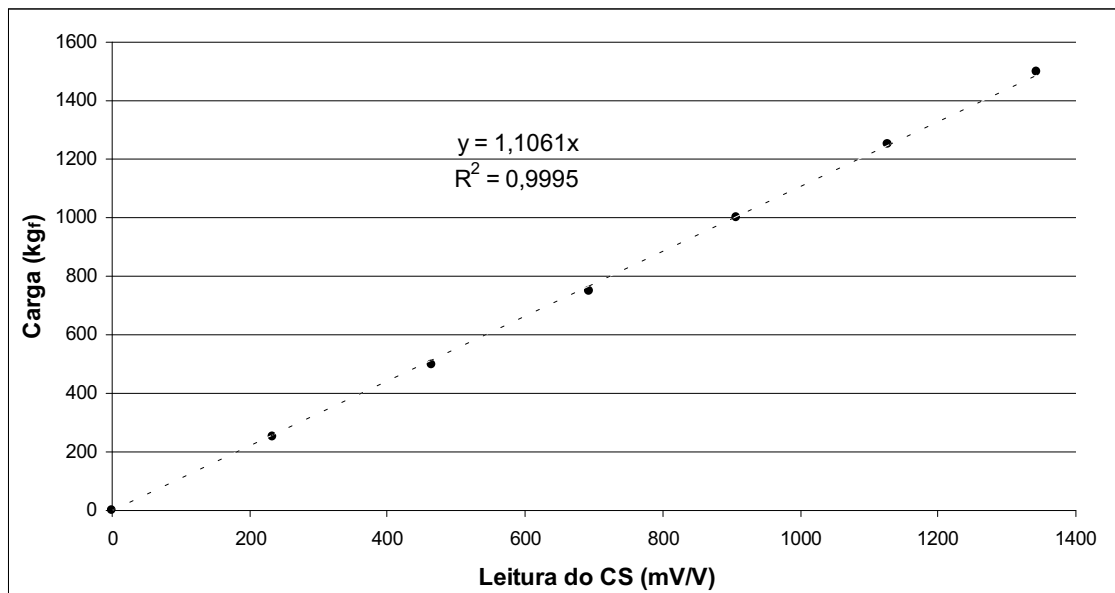


Figura 14: Curva de calibração para a célula de carga relacionando a carga aplicada sobre ela em função da leitura do Condicionador de Sinais.

Pelo orifício no centro da célula era atravessado um parafuso que a prendia na barra transversal da máquina, descrita anteriormente. Pelo outro lado da barra era fixado ao parafu-

so o sistema de garra e junta articulada. Uma porca na outra extremidade do parafuso era rosqueada, até prender a CC na máquina. Ao tracionar o CP, a máquina puxava o parafuso e a porca de fixação, comprimindo a CC contra a máquina. Esse sistema de medição de força só funcionava, portanto, para tração do CP e compressão da CC. É interessante ressaltar que essa etapa de fixação é crítica para o processo. A porca não pode ser apertada excessivamente, já que isso pode pré-tensionar o CP e até atingir a capacidade nominal da CC, saturando o sistema de medidas.

3.1.4.3 – Outros equipamentos de controle e registro dos ensaios

Para controlar a temperatura nos ensaios, foi utilizado um banho termostático da marca Érica que permitia tanto aquecer como resfriar a célula eletroquímica, fazendo circular, pela camisa externa desta, água na temperatura desejada. Permitia uma boa reprodutibilidade e precisão da temperatura ($\leq 0,5^\circ \text{C}$) da solução da célula, após o sistema atingir o estado estacionário.

Tanto para os ensaios de polarização quanto para os de tração onde era aplicado um potencial, foi usado para tal um potenciostato Bank modelo Wenking LB 75 H.

Foi utilizado ainda um registrador x-t da marca ECB modelo RB 102 que nos ensaios de tração registrava o valor lido pelo CS em função do tempo. Nos ensaios de polarização o registrador era utilizado para registrar a corrente lida no potenciostato em função do tempo. Um programador mudava o potencial aplicado pelo potenciostato em função do tempo, a uma velocidade de 1 mV/s (60 mV/min) de maneira semi-contínua (em pequenos “saltos”).

Com um multímetro lia-se o potencial do CP em relação ao eletrodo de referência.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 – Ensaio de polarização potenciostáticos

Foram realizadas curvas de polarização em quatro temperaturas diferentes (4° , 20° , 40° e 60°C) e em quatro condições diferentes (sem desaerar, desaerado, sem desaerar e com H_2S , desaerado com H_2S), todos em presença de solução de água do mar sintética segundo norma ASTM D1141-90⁷⁶.

Com todas as conexões da célula feitas e com tudo perfeitamente vedado, media-se, com um milivoltímetro, o potencial de corrosão (E_{corr}) do CP.

Para os ensaios sem desaeramento, esperava-se simplesmente o potencial de corrosão estabilizar, para iniciar o teste. Para os desaerados, borbulhava-se N_2 na solução por uma hora. Para os ensaios com H_2S borbulhou-se o gás sulfídrico, de forma análoga ao N_2 , por 1 hora. Nos ensaios desaerados e com H_2S , primeiro borbulhou-se N_2 e depois H_2S , cada um por uma hora. Cuidando para que a solução no interior da célula não ficasse opaca, indício da presença de oxigênio no interior da solução, que obrigava o descarte do ensaio. Manteve-se sempre a pressão no interior da célula um pouco maior que a do meio externo continuando o borbulhamento (de N_2 ou H_2S) durante a execução dos ensaios. Isso era realizado com a finalidade de evitar a entrada de ar externo para o interior da célula.

Após o borbulhamento (quando esse era necessário) e o potencial de corrosão ter estabilizado, iniciava-se o ensaio, partindo do potencial de corrosão para potenciais catódicos, registrando a corrente no registrador, até o potencial de $-2000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Após um curto período de tempo nesse potencial, reiniciou-se a varredura invertendo a sua direção, ou seja, aumentando o potencial aplicado, passando por um novo potencial de corrosão e continuando-a em sentido anódico até atingir o potencial de $+200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Ao término do ensaio, a célula era desmontada e a solução neutralizada com solução de NaOH para os ensaios com H_2S .

Com os valores de potencial (E) e de densidade de corrente (i) calculado para diversos pontos, construiu-se as curvas $E \times i$.

Na região das curvas de polarização próxima ao potencial de corrosão, onde a corrente é dominada pelo processo de transferência eletrônica, a curva catódica e anódica seguem aproximadamente o comportamento previsto pela Lei de Tafel ⁶¹, expressa para as reações anódicas e catódicas, respectivamente como:

$$\eta_a = a_a + b_a \cdot \log(i) \quad \eta_c = a_c - b_c \cdot \log(i)$$

onde: η_a e η_c = sobrepotencial ou sobretensão, potencial aplicado em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{corr}}$) anódico e catódico, respectivamente;

a_a e a_c = constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente;

b_a e b_c = inclinação anódica e catódica de Tafel, respectivamente.

A partir do potencial de corrosão (E_{corr}), inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avan-

ça, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel prevista pela equação. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), a corrente de equilíbrio entre as reações catódicas e anódicas ao E_{corr} . A corrente de corrosão é diretamente proporcional a velocidade de corrosão do material no meio.

Esta relação linear entre o logaritmo da densidade de corrente e o potencial aplicado é válida para uma região não muito ampla de sobrepotenciais, a partir de determinado sobrepotencial outros processos e/ou reações começam a dominar. Em sobrepotencias muito elevados (tanto anódicos quanto catódicos) o processo é limitado pelo transporte das espécies químicas envolvidas nas reações, chegando-se a condição onde não será mais possível aumentar a chegada ou saída das espécies na interface metal-solução. Nesse caso, o potencial continuará aumentando sem haver acréscimo na corrente, ou seja, o aparecimento de uma corrente limite.

A figura 15 curvas de polarização esquemáticas onde é possível observar as representações gráficas da Lei de Tafel, juntamente com a demonstração de como se obter a densidade de corrente de corrosão a partir de tal gráfico, e das correntes limite.

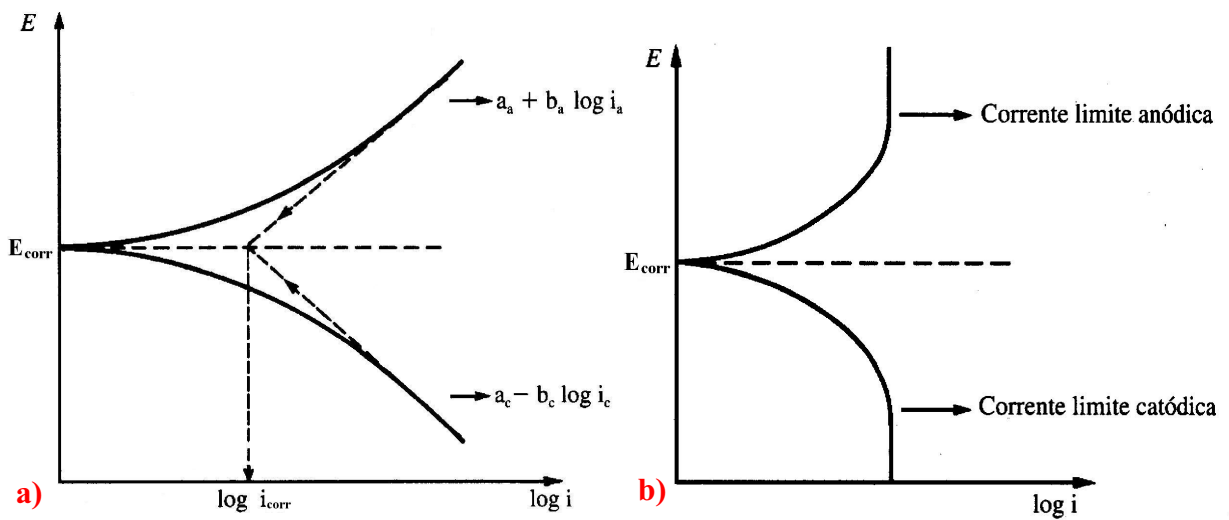


Figura 15: Curvas de polarização esquemáticas sendo: a) representação gráfica da Lei de Tafel mostrando como se obtém a densidade de corrente de corrosão a partir de tal gráfico; e b) a representação das correntes limites catódicas e anódicas.

3.2.2 – Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração em três temperaturas distintas (4°, 25° e 60° C), em diferentes potenciais (no potencial de corrosão e em potenciais catódicos e anódicos) e em duas situações distintas (com e sem H₂S), todos em água do mar artificial desaerada. Além destes, ainda foram feitos testes com óleo mineral (nas 3 diferentes temperaturas) para servirem como padrão para os outros. Utilizou-se, para tal, o óleo mineral puro vendido para fins farmacêuticos (Nujol).

Com a célula montada, os anéis de aço eram postos sobre as tampas e tudo apertado com os tirantes. Nas pontas dos CPs eram rosqueadas às juntas articuladas e a célula ficava pronta para ser colocada na máquina. Com os pinos de fixação, as juntas eram presas às garras da máquina, primeiramente no lado fixo (lado da CC). A correia das polias dentadas era removida e a distância do lado móvel da máquina era ajustada, de forma a ser suficiente para prender o outro lado do CP.

Depois de prender o CP, a correia era novamente colocada conectando a saída do banho termostático à conexão embaixo da célula e a entrada à conexão na parte de cima. O banho foi previamente ligado circulando água num circuito auxiliar (*by-pass*) para atingir a temperatura desejada. Com torneiras tirava-se a circulação do *by-pass*, transferindo-a para a célula. Enchia-se a célula com solução até quase o seu bocal e colocava-se a tampa de vidro de cima da célula com suas conexões.

Com exceção dos ensaios em óleo, procedeu-se o borbulhamento de N₂, enquanto a temperatura no interior da célula estabilizava e atingia o estado estacionário na temperatura desejada. Nos ensaios com H₂S, após 1 hora de borbulhamento forte de N₂, trocou-se o gás e partiu-se para a aplicação do gás sulfídrico.

Enquanto era borbulhado gás, aplicava-se o potencial desejado para o ensaio com potenciostato por 24 horas antes do início do ensaio, ou deixou-se o CP ao potencial de corrosão, registrando-o, neste caso, com o passar do tempo. No caso dos ensaios ao E_{corr} após a estabilização do potencial, num tempo não menor que 1 h, aplicou-se esse mesmo potencial com potenciostato no restante do tempo até o fim do ensaio, para que não houvesse variação do E_{corr} durante o ensaio. Esse tempo inicial de 24 horas era usado em todos os ensaios, com exceção dos em óleo, para garantir que houvesse um carregamento suficiente de hidrogênio na rede cristalina do material e, assim, poder-se avaliar a sua susceptibilidade a hidrogênio. Foi escolhido o tempo de 24 horas por já ter sido utilizado em outros ensaios realizados no

LAPEC e, nestes, ter-se demonstrado um tempo eficaz. Pode-se, assim, padronizar e comparar os diversos ensaios. Manteve-se o sistema sempre saturado com gás e com uma pressão interna levemente maior do que a pressão atmosférica.

Antes de prender-se à CC à máquina pela porca, ligava-se a máquina de tração duas horas antes do início previsto para o ensaio a fim de eliminar folgas do acoplamento mecânico existentes no sistema de tração. Mesmo assim, as folgas do sistema não eram perfeitamente eliminadas e tinham que ser corrigidas no resultado final. Continuou-se com o potencial aplicado durante a realização do ensaio que foi levado até a ruptura do CP.

Com álcool limpou-se a superfície dos CP, que eram embalados, rotulados e armazenados em dessecador para posterior análise microscópica.

Os dados do registrador eram usados para construção da curva tensão \times deformação. A deformação é calculada com a distância horizontal em determinado ponto, já que a velocidade de deslocamento das garras (associada com a velocidade de deformação) é constante com o tempo e também a velocidade de deslocamento do papel do registrador é constante.

Depois de obtidos os valores de tensão (σ) \times deformação (ϵ) era preciso ainda fazer duas correções. A figura 16 mostra o aspecto de uma curva hipotética nesse estágio do processo.

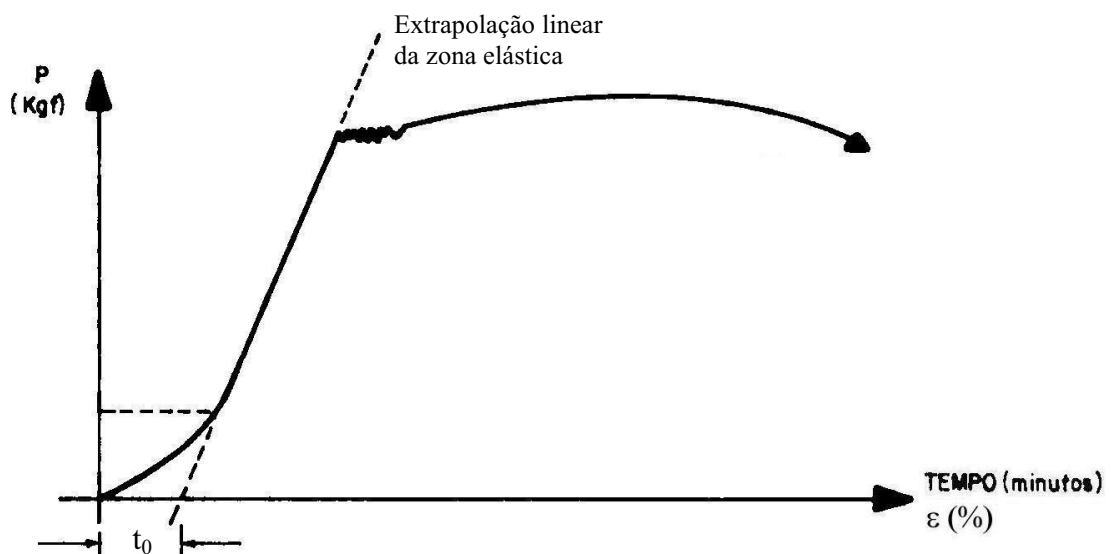


Figura 16: Curva típica obtida em ensaio de BTB relacionando a carga aplicada sobre o CP em função do tempo transcorrido de ensaio (que com a velocidade de deformação determina a deformação (ϵ)).

A primeira correção era necessária para eliminar a influência das folgas, existentes ainda, no início do ensaio. Devido a essas folgas o início do gráfico apresenta a curvatura mos-

trada na figura 16. A partir de certo ponto, a curva torna-se uma linha reta, indicando que o CP está se deformando elasticamente. Tal comportamento deveria iniciar na interseção dos eixos (ponto zero), por isso, para corrigir a curva, prolonga-se o trecho linear até interceptar o eixo das abscissas (eixo x). No ponto onde ocorre a interseção (novo tempo zero) marca-se o novo eixo das ordenadas (eixo y), deslocando-se toda a curva, de modo que seu início seja uma linha reta.

A segunda correção é para eliminar dos resultados do alongamento a deformação elástica da máquina e de todo sistema de tração, linearmente proporcional à tensão aplicada. Uma constante de deformação da máquina relaciona a tensão e a deformação resultante. Tal constante altera toda a curva, mas seu efeito sobre a sua parte linear é o de deslocá-la de forma a mudar sua inclinação, diminuindo o ângulo entre a reta e o eixo das abscissas. A tangente de tal ângulo deveria ser o módulo de elasticidade do material. Sabe-se que para todos os aços o módulo de elasticidade médio é aproximadamente igual a 210000 MPa ⁷⁷. Para corrigir as curvas, utilizou-se esse valor para calcular um valor para a constante da máquina, quer dizer, por extrapolação linear calculou-se a inclinação da zona elástica do gráfico, relacionando com o valor médio do módulo de elasticidade e calculou-se a constante da máquina. Em cada ponto, subtraindo o valor original da deformação pela divisão entre tensão aplicada e esta constante encontra-se finalmente os valores corrigidos da deformação. Com a correção, a curva deve “levantar”, formando um ângulo mais próximo de 90° com o eixo das abscissas.

A figura 17 mostra o aspecto da curva da figura 16 após as duas correções realizadas.

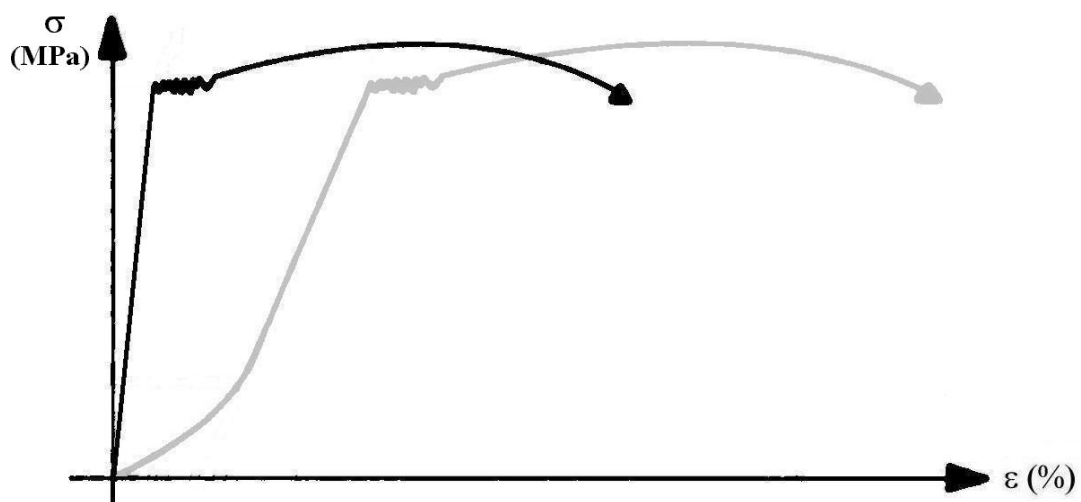


Figura 17: Curva típica $\sigma \times \epsilon$ obtida em ensaio de BTD com as duas correções necessárias, comparada com a curva obtida diretamente pelo registrador (figura 16).

3.2.3 – Análise microscópica

Para poder avaliar adequadamente o efeito fragilizante do meio sobre o material obteve-se em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) uma visualização da superfícies dos CPs utilizados nos ensaios de tração após o seu término. As duas metades do CP rompido eram limpas e desengraxadas com álcool etílico comercial, embaladas, rotuladas e armazenadas em dessecador com sílica-gel a vácuo, até a sua observação.

Para a análise no MEV apenas a seção útil do CP era relevante. Sendo assim, para poder fixar a amostra no microscópio, as seções úteis precisavam ser antes cortadas das duas metades. Analisou-se separadamente amostras obtidas em cada uma das situações ensaiadas, para poder analisar o aspecto da fratura e procurar por possíveis trincas superficiais.

4. RESULTADOS

4.1 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICOS

Todas as curvas de polarização foram obtidas com CP de aço API 5CT P110 em contato com solução de água do mar sintética. Utilizou-se uma taxa de variação de potencial de 0,001 V/s (1 mV/s) constante durante todo o processo, em pequenos “saltos” de aproximadamente 5 mV. As curvas iniciaram a partir do potencial de corrosão diminuindo para potenciais catódicos até o potencial de $-2 V_{ECS}$ ($-2000 mV_{ECS}$). Após um intervalo de cerca de 5 minutos foi aumentado novamente o potencial até um valor superior a $+0,2 V_{ECS}$ ($200 mV_{ECS}$). Os testes foram realizados em duplicata para verificar a sua reprodutibilidade, e quando isso não foi verificado novos ensaios foram realizados até pelo menos duas curvas poderem ser consideradas semelhantes. Ao final foi escolhida a curva mediana ou a mais significativa, dentro da tendência dos resultados, como representante da situação ensaiada.

Os resultados dos ensaios de polarização potencioestáticos são apresentados a seguir em gráficos de $E \times i$ (com a densidade de corrente em escala logarítmica), agrupados por temperatura e por condições semelhantes, como forma de comparação entre as diferentes condições ensaiadas.

A figura 18 mostra as curvas obtidas com a solução simplesmente ao ar, enquanto a figura 19 mostra o resultado quando a solução é desaerada. As figuras 20 e 21 mostram os ensaios realizados com H_2S , sendo primeiro com a solução não-desaerada e segunda com a solução desaerada. Já as figuras 22, 23, 24 e 25 mostram, respectivamente, as curvas obtidas a $4^\circ C$, $20^\circ C$, $40^\circ C$ e $60^\circ C$.

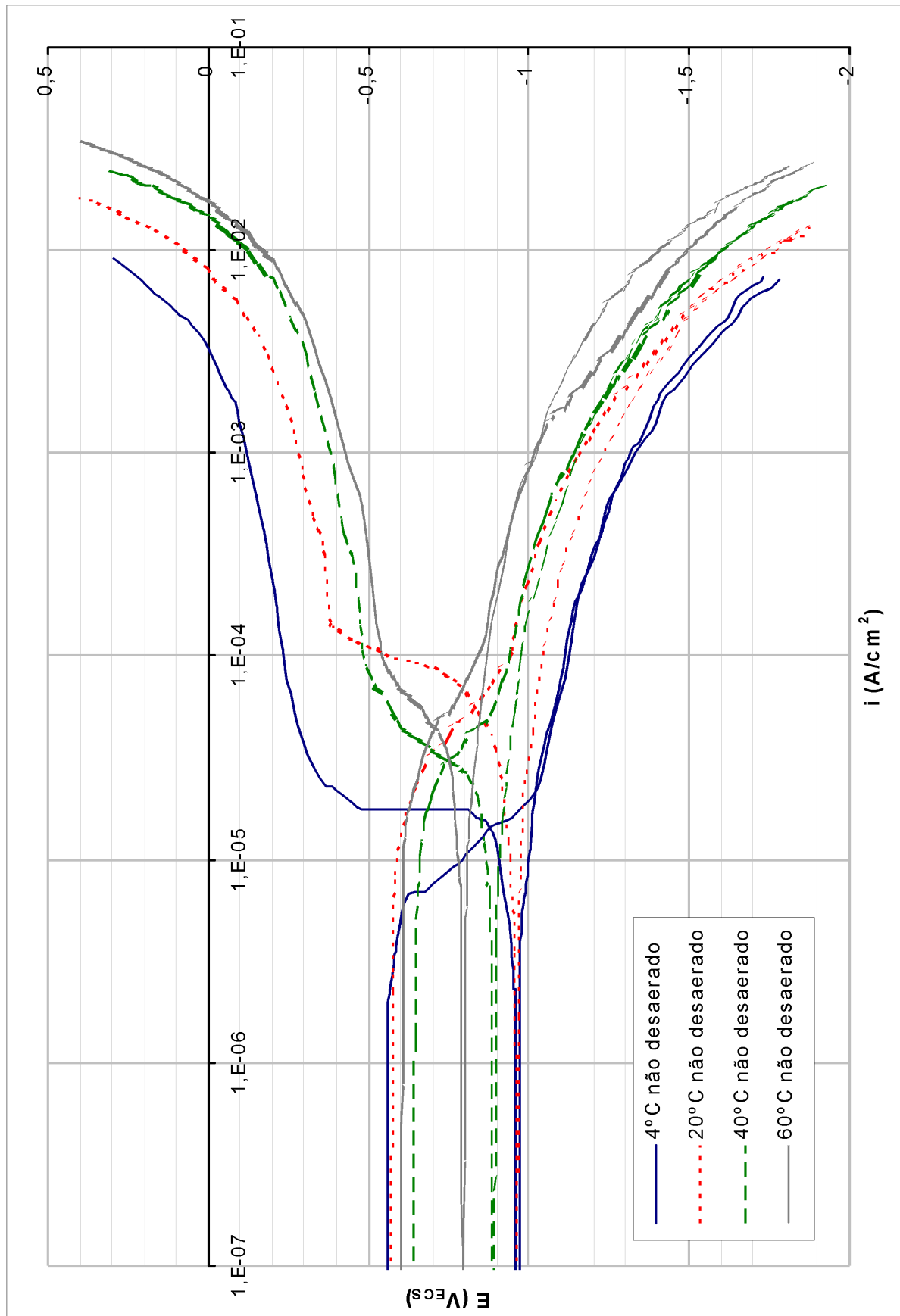


Figura 18: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética não-desaerada, em diversas temperaturas.

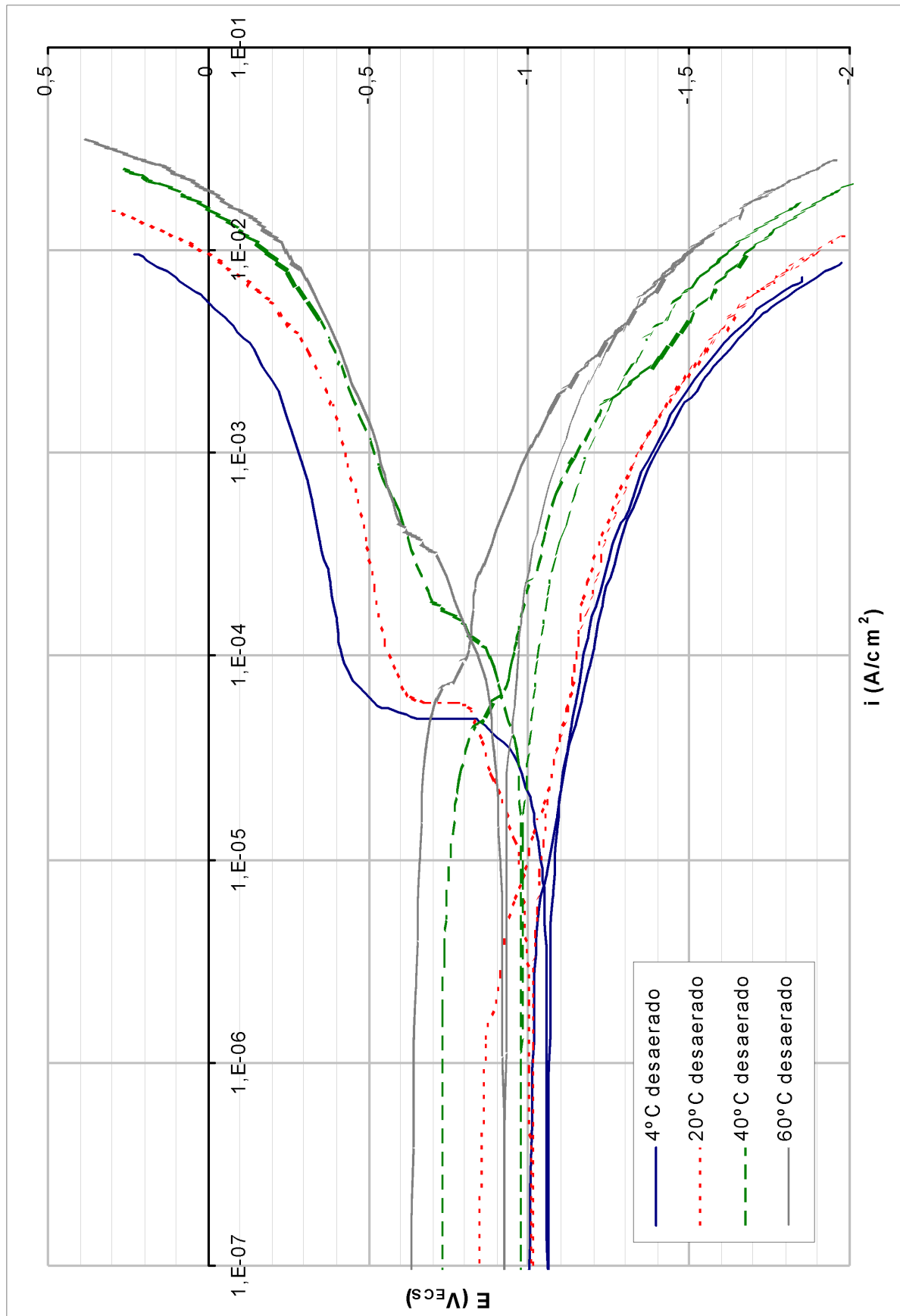


Figura 19: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética desaerada, em diversas temperaturas.

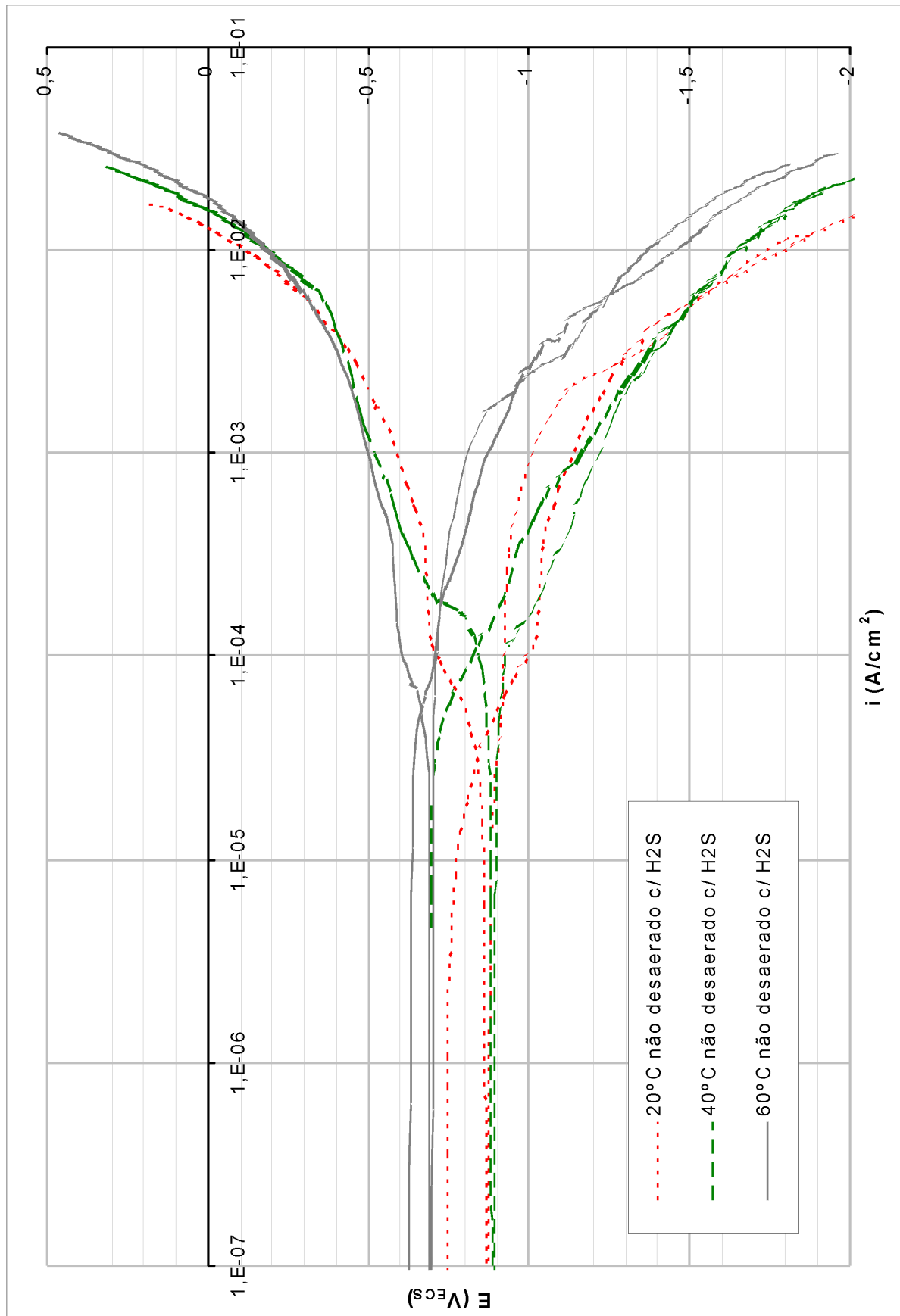


Figura 20: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética não-desaerada e em presença de H₂S, em diversas temperaturas.

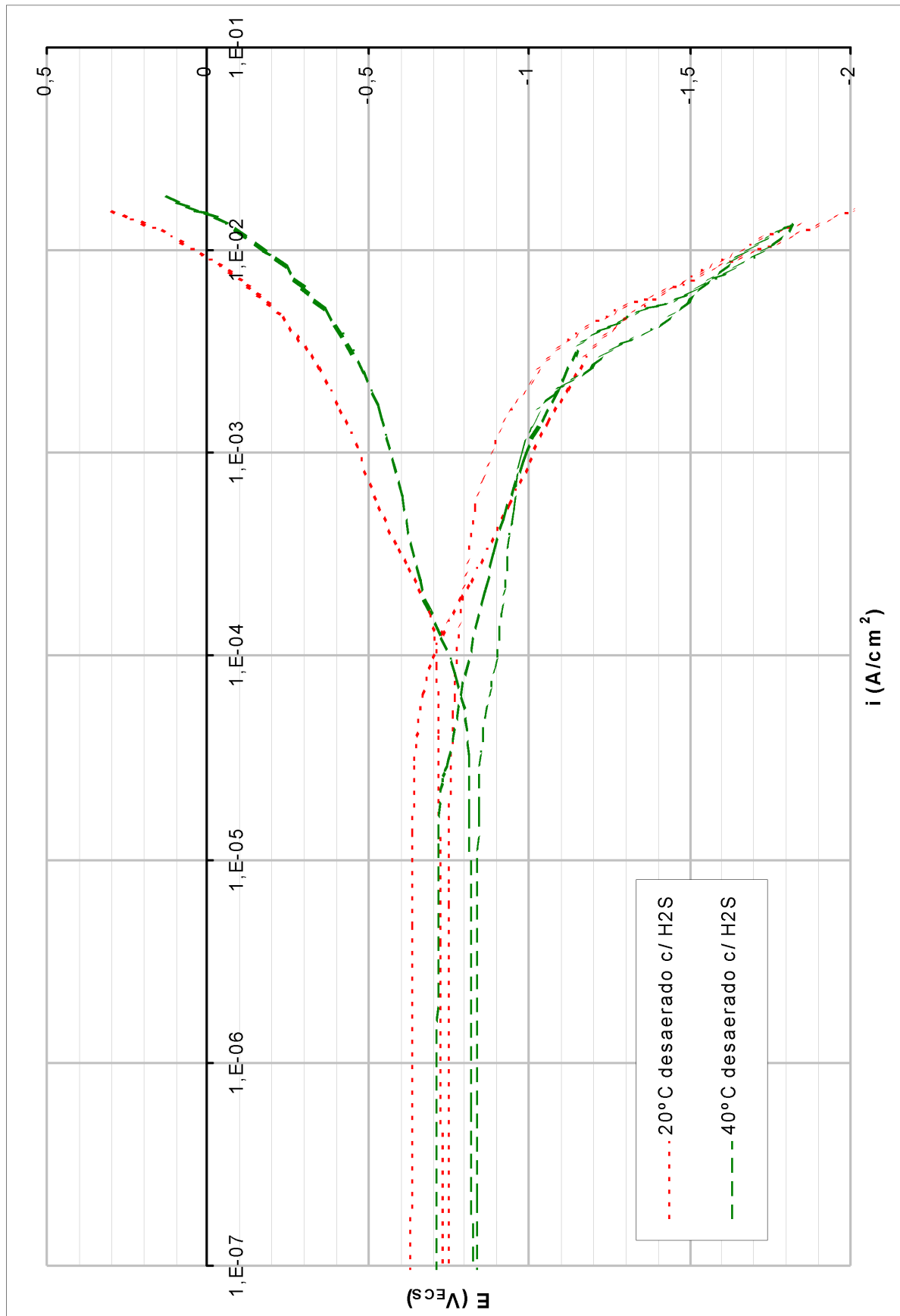


Figura 21: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética desaerada e em presença de H_2S , em diversas temperaturas.

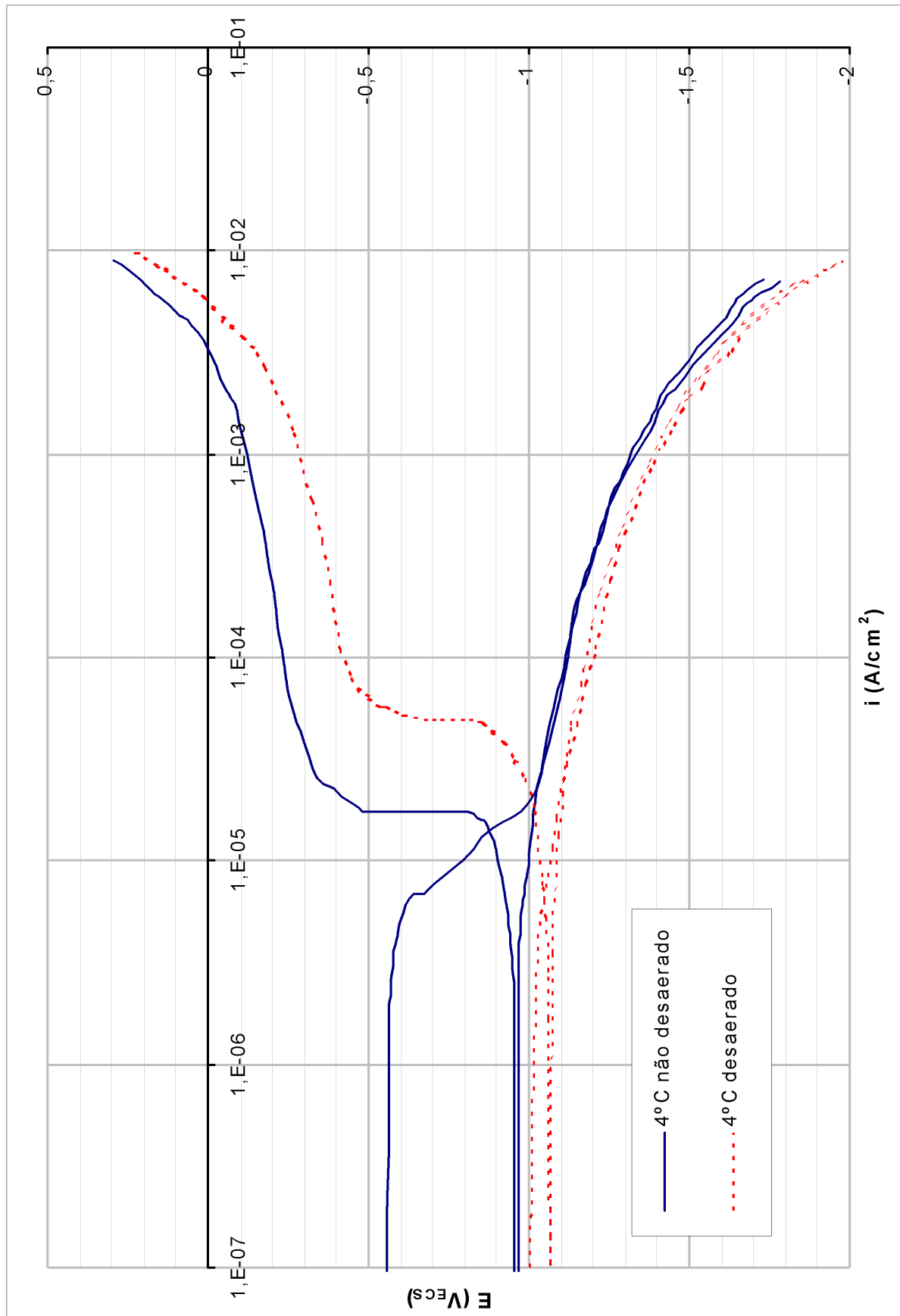


Figura 22: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a 4°C, para diversas condições.

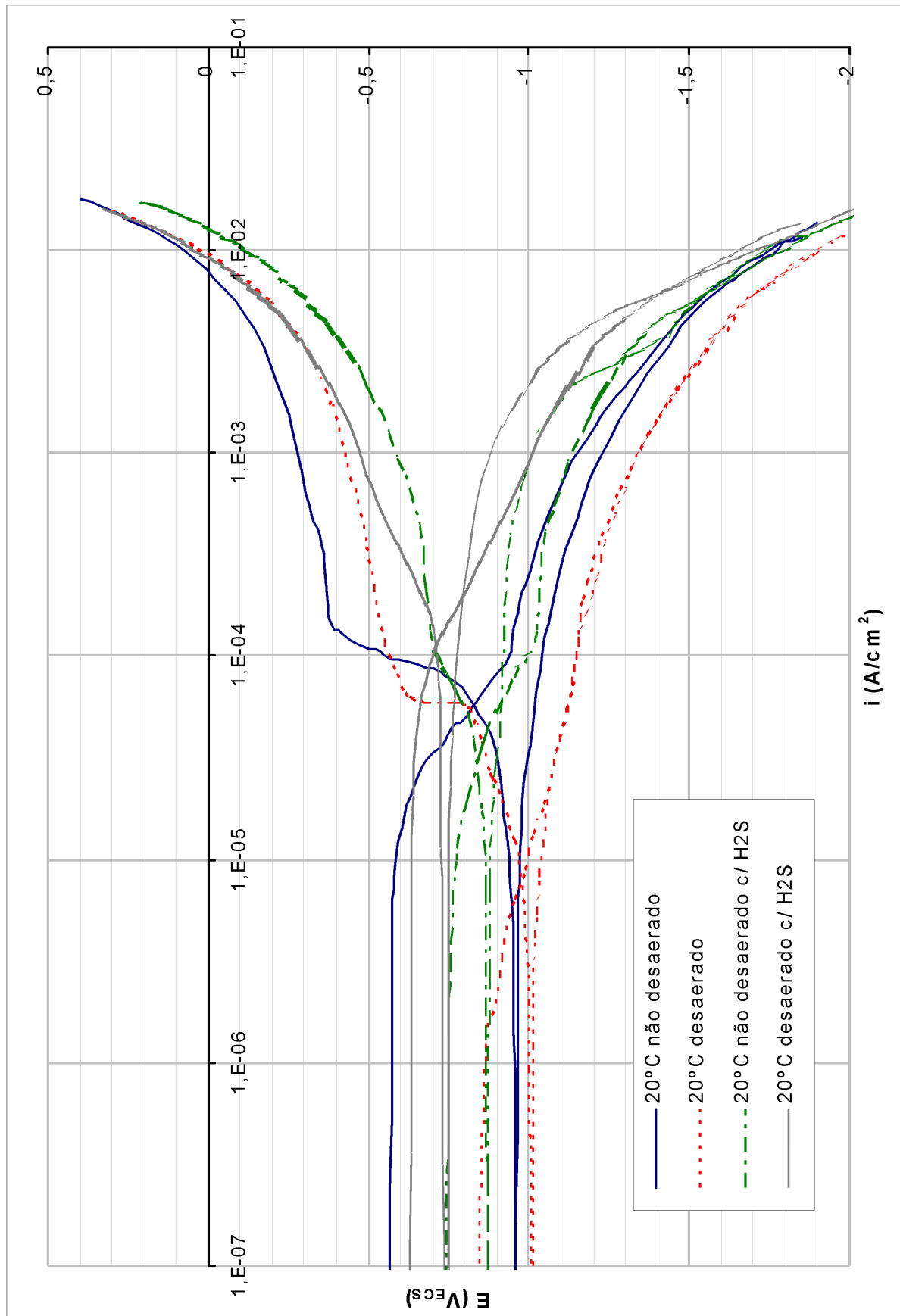


Figura 23: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a 20°C, para diversas condições.

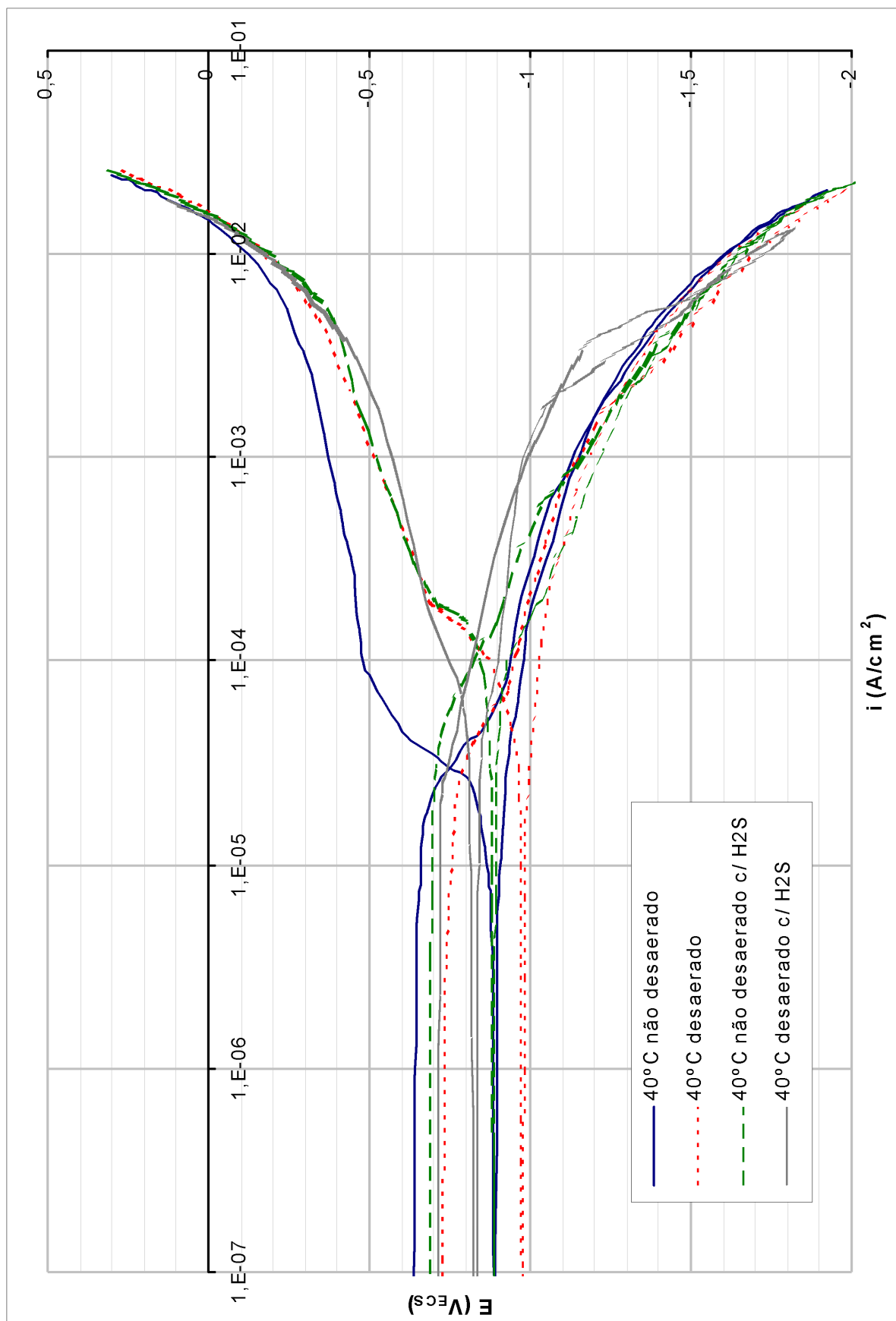


Figura 24: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $40^\circ C$, para diversas condições.

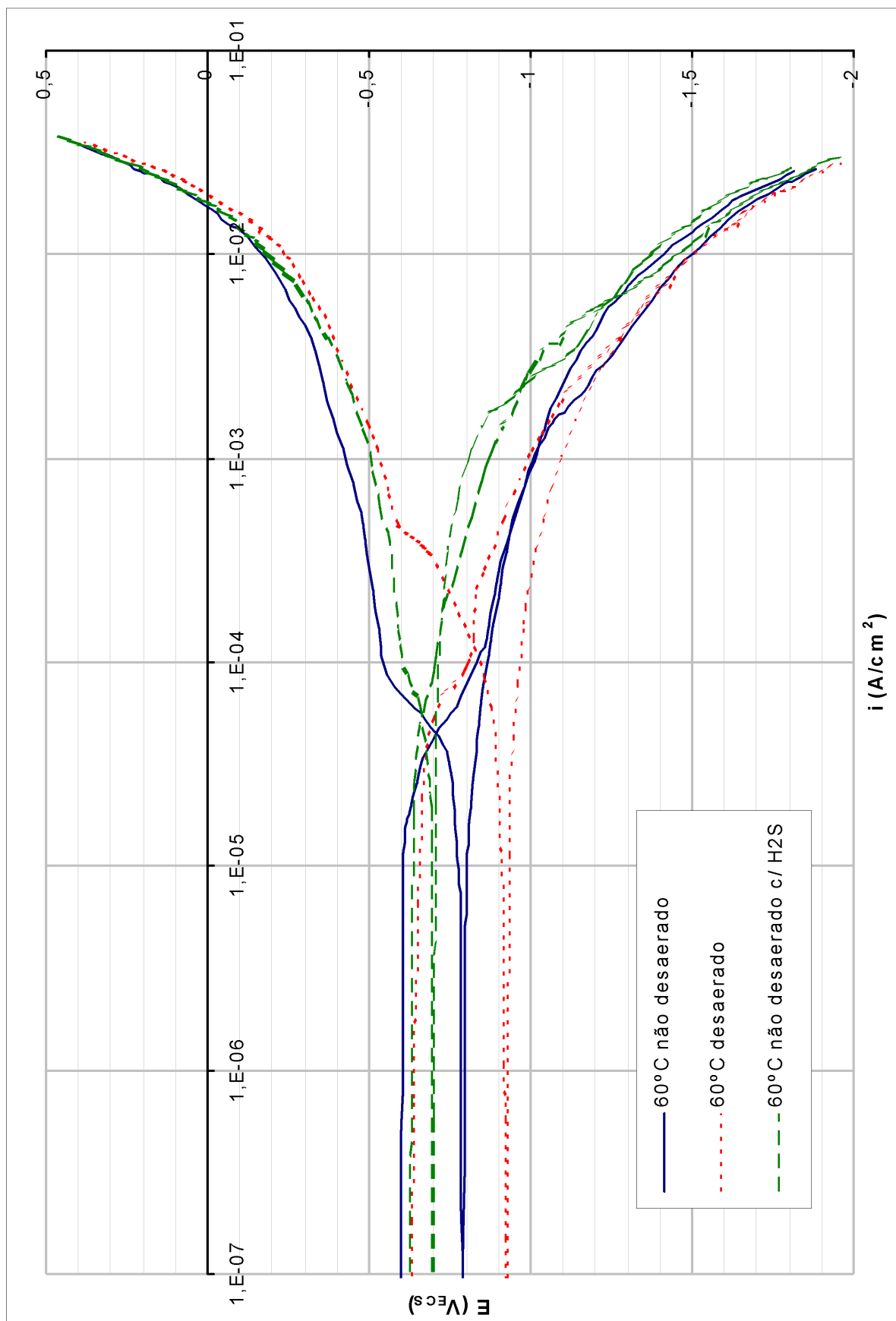


Figura 25: Curvas de polarização potenciostática obtidas para o aço API 5CT P110 em água do mar sintética, realizadas a $60^\circ C$, para diversas condições.

A tabela 5 mostra os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) retirados das curvas de polarização. Como os ensaios foram feitos iniciando do potencial de corrosão até potenciais catódicos e depois voltando até os potenciais anódicos, dois potenciais de corrosão diferentes são obtidos, sendo os dois apresentados na tabela 5, onde o primeiro, do início do ensaio (polarização descendente), indica o comportamento do material com camada de produtos de corrosão na superfície; e o segundo do retorno da polarização vindo de potenciais catódicos (polarização ascendente), indica o comportamento do metal nu.

Tabela 5: Comparação dos valores obtidos de E_{corr} (em mV_{ECS}), na diminuição (descendente) e no aumento (ascendente) de potencial, para todas as situações ensaiadas nos ensaios de polarização potenciostáticos.

Polarização na direção catódica (descendente)				
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Não-desaerado	Desaerado	Não-desaerado c/ H_2S	Desaerado c/ H_2S
4	-559	-996		
20	-570	-833	-741	-626
40	-633	-725	-684	-703
60	-600	-629	-615	
Polarização na direção anódica (ascendente)				
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Não-desaerado	Desaerado	Não-desaerado c/ H_2S	Desaerado c/ H_2S
4	-964	-1063		
20	-959	-1003	-870	-742
40	-889	-973	-886	-831
60	-793	-917	-694	

A tabela 6 apresenta os valores das densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) calculados a partir das curvas de polarização. A obtenção das densidades de corrente de corrosão foi feita graficamente pela interseção das extrapolações das zonas lineares, das curvas anódicas e catódicas, que seguem aproximadamente o comportamento da Lei de Tafel (conforme descrito na seção 3.2.1). Como só existe uma parte anódica para as curvas, só se pôde obter i_{corr} por este método a partir da curva catódica de retorno da polarização (ascendente). Para a curva descendente foi feita uma estimativa da densidade de corrente de corrosão assumindo para esta o valor da densidade de corrente na intersecção da curva anódica com a curva catódica descendente, mas com os ensaios realizados não se pôde comprovar esses valores.

Tabela 6: Comparação dos valores obtidos de i_{corr} (em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$), na diminuição (descendente) e no aumento (ascendente) de potencial, para todas as situações ensaiadas nos ensaios de polarização potencioestáticos.

Polarização na direção catódica (descendente)				
Temperatura (°C)	Não-desaerado	Desaerado	Não-desaerado c/ H ₂ S	Desaerado c/ H ₂ S
4	29	7		
20	54	8	31	111
40	30	64	107	64
60	43	127	53	
Polarização na direção anódica (ascendente)				
Temperatura (°C)	Não-desaerado	Desaerado	Não-desaerado c/ H ₂ S	Desaerado c/ H ₂ S
4	3	4		
20	4	5	8	20
40	5	9	21	53
60	8	14	28	

4.2 – ENSAIOS DE TRAÇÃO DE BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

Todos os ensaios (com exceção dos realizados em óleo mineral) foram realizados pré-carregando o CP no potencial desejado por um tempo de 24 horas na solução de água do mar sintética, antes do início da tração, sendo que nesse tempo também a solução era desarejada com N₂. Nos ensaios ao E_{corr} deu-se um tempo inicial (1 h) para estabilização do potencial sem aplicação externa e após manteve-se o CP nesse potencial com ajuda de potencioestado. Foram feitos, para muitas situações, dois ensaios como forma de verificação da reprodutibilidade do método, sendo escolhida a curva mais representativa. A figura 26 apresenta, como exemplo, duas curvas obtidas em óleo a 60°C, onde foi escolhida a curva 1 como a representativa da condição ensaiada.

As curvas $\sigma \times \varepsilon$ obtidas são apresentadas agrupadas por potencial aplicado e temperatura, comparando com as curvas obtidas em óleo mineral nas temperaturas em questão. Da figura 27 a 33 são apresentados, respectivamente, os gráficos obtidos ao E_{corr}, em potenciais anódicos, a -1000 mV_{ECS}, a -1100 mV_{ECS}, a -1200 mV_{ECS}, a -1500 mV_{ECS} e os obtidos na presença de H₂S. Nas figuras 34 a 36 são mostradas as curvas obtidas a 4°C, 25°C e 60°C.

Nas figuras 37 a 42 é mostrado um resumo das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração em função do potencial e da temperatura. As figuras 37 e 38 mostram o compor-

tamento do alongamento máximo obtido nos ensaios em função do potencial aplicado e da temperatura, respectivamente. Nas figuras 39 e 40 é apresentado o comportamento da tensão máxima novamente em função do potencial aplicado e da temperatura, respectivamente. A redução da área na zona de ruptura (estricção) é apresentada como função do potencial aplicado e da temperatura, respectivamente, nas figuras 41 e 42. Nas figuras onde as propriedades mecânicas estão em função do potencial (figuras 37, 39 e 41) as retas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão obtido para a respectiva temperatura e condição ensaiada, sendo os pontos a esquerda dessas retas obtidos em polarização catódica e os a direita em polarização anódica. Por ser um ensaio atípico, onde a grande perda de seção causada pela dissolução intensa do material reduziu drasticamente a tensão calculada, o ensaio realizado a $-450 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ foi retirado das curvas que apresentam as propriedades mecânicas em função do potencial mas mantido nas em função da temperatura como um ponto.

Das figuras 43 a 49 são mostradas fotografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) dos CPs após a sua ruptura no respectivo ensaio. A figura 43 mostra o aspecto dúctil de CP rompido em óleo em comparação com o aspecto frágil de amostra ensaiada mostrado na figura 44. A fratura de outros dois CPs, ensaiados nas condições onde foi observada queda das propriedades mecânicas, são mostrados nas figuras 45 e 46 (respectivamente, a 60°C , $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e sem H_2S 25°C ; e a $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, 25°C e sem H_2S) onde não é possível visualizar tão claramente o aspecto da fratura, principalmente na segunda figura. A figura 47 apresenta fotografias obtidas em MEV como forma de comparação da estrutura da fratura, sendo as figuras 47a, 47b, 47c e 47d, respectivamente, de CP rompido em óleo, em água do mar sintética e sem H_2S a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ nas mesmas condições e com H_2S ao E_{corr} . Dessas, a figura 47a apresenta um aspecto claramente dúctil, onde é possível ver a formação de *dimples*. Já a 47b não apresenta um aspecto tão claro devido a presença de depósitos na superfície, mas onde é possível ver que o material não rompe de forma intergranular, sugerindo que a ruptura é transgranular quando apresenta um aspecto de fratura frágil (como é o caso do CP da figura 47b). Nas figuras 47c e 47d não é possível distinguir o aspecto da fratura devido ao acúmulo de filme sobre a superfície, sendo que na primeira esse filme deve ser oriundo de depósitos de hidróxidos e na segunda de depósitos de sulfetos. As figuras 48 e 49 mostram fissuras externas a superfície dos CPs rompidos, onde foi escolhida uma mais significativa de cada fotografia e ampliada.

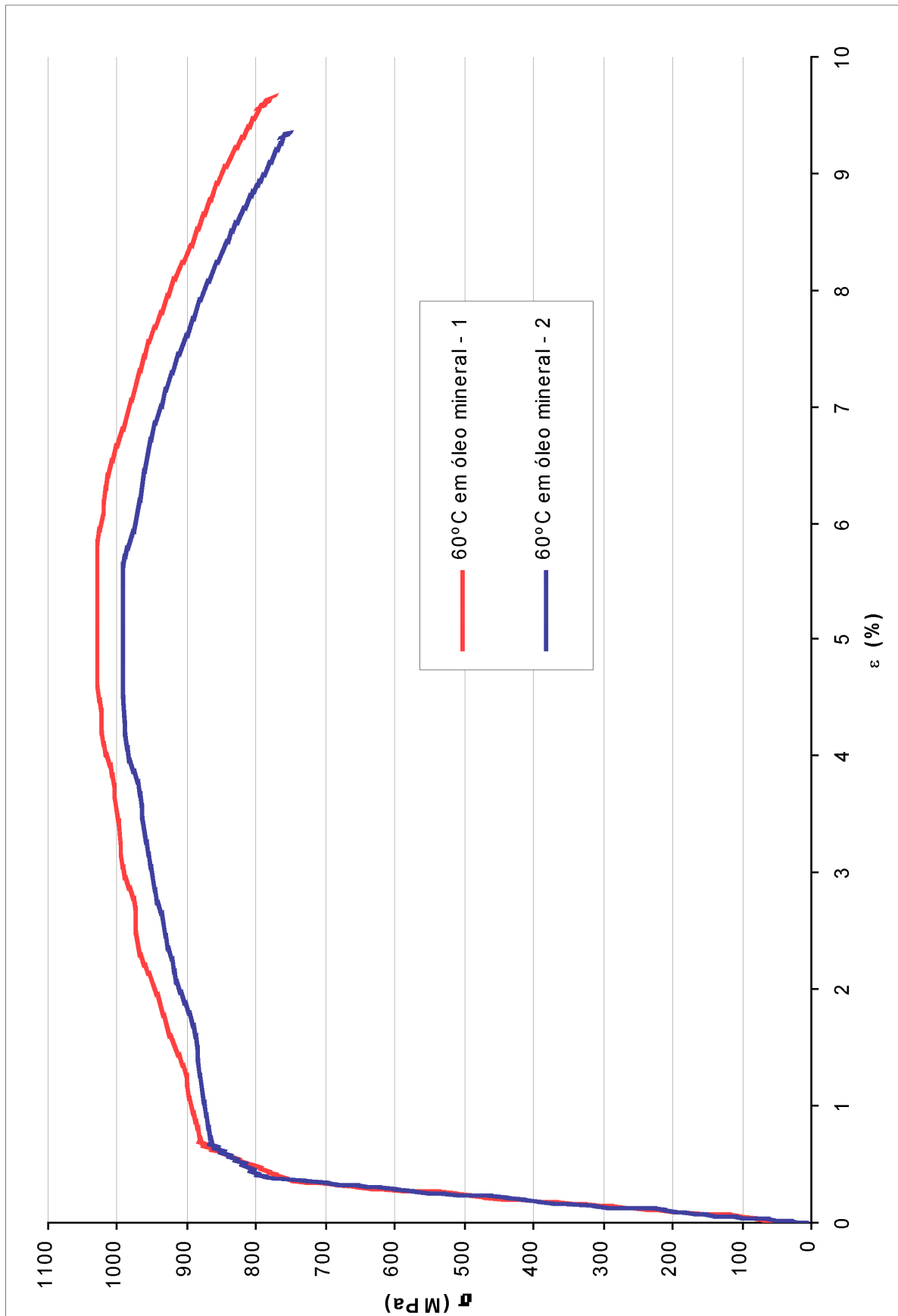


Figura 26: Comparação entre duas curvas obtidas a 60°C em óleo mineral, mostrando a razoável reprodutibilidade do método. A curva 1 foi a escolhida como a mais representativa e usada no restante do trabalho.

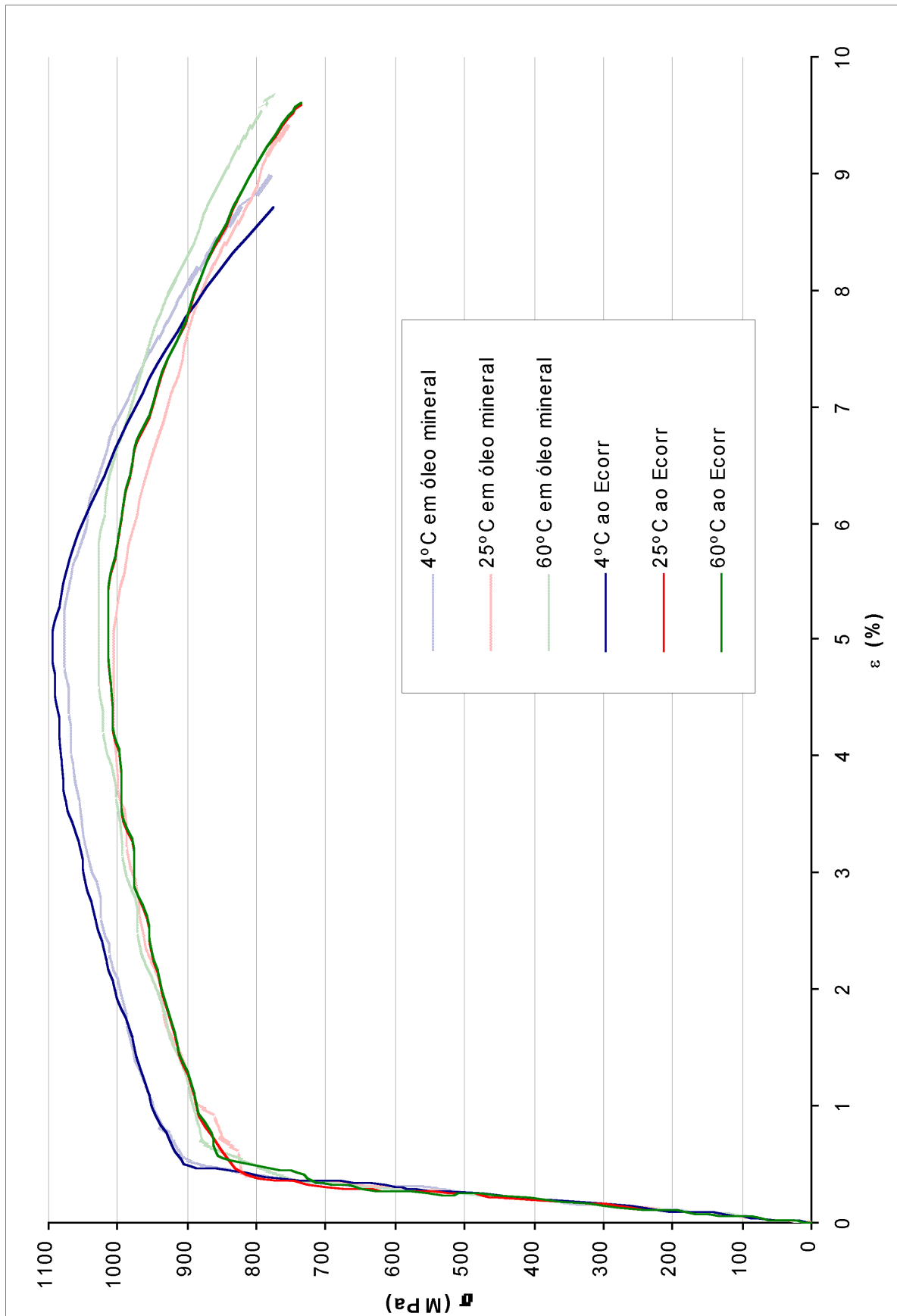


Figura 27: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética ao potencial de corrosão, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

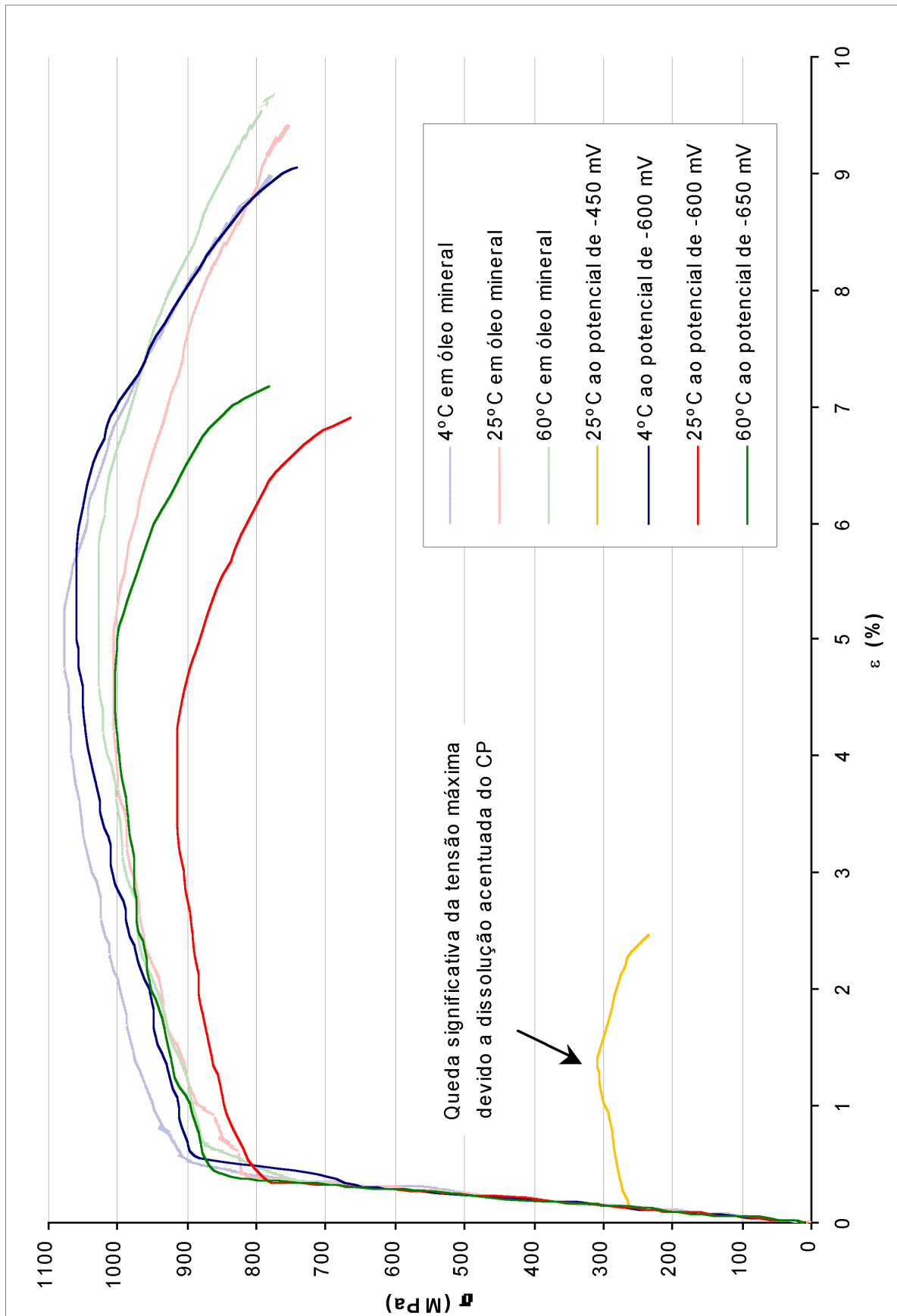


Figura 28: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética em potenciais anódicos, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

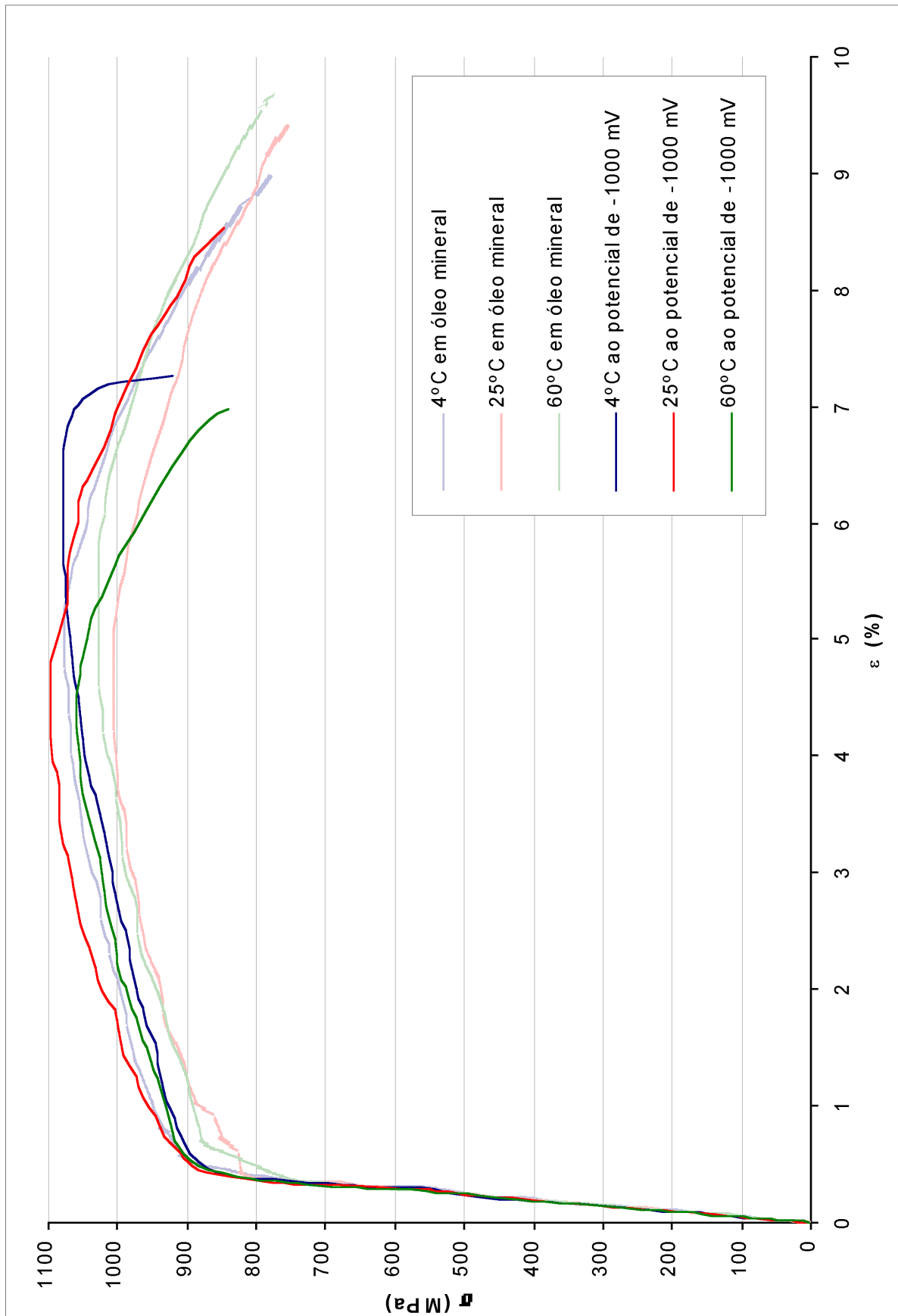


Figura 29: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

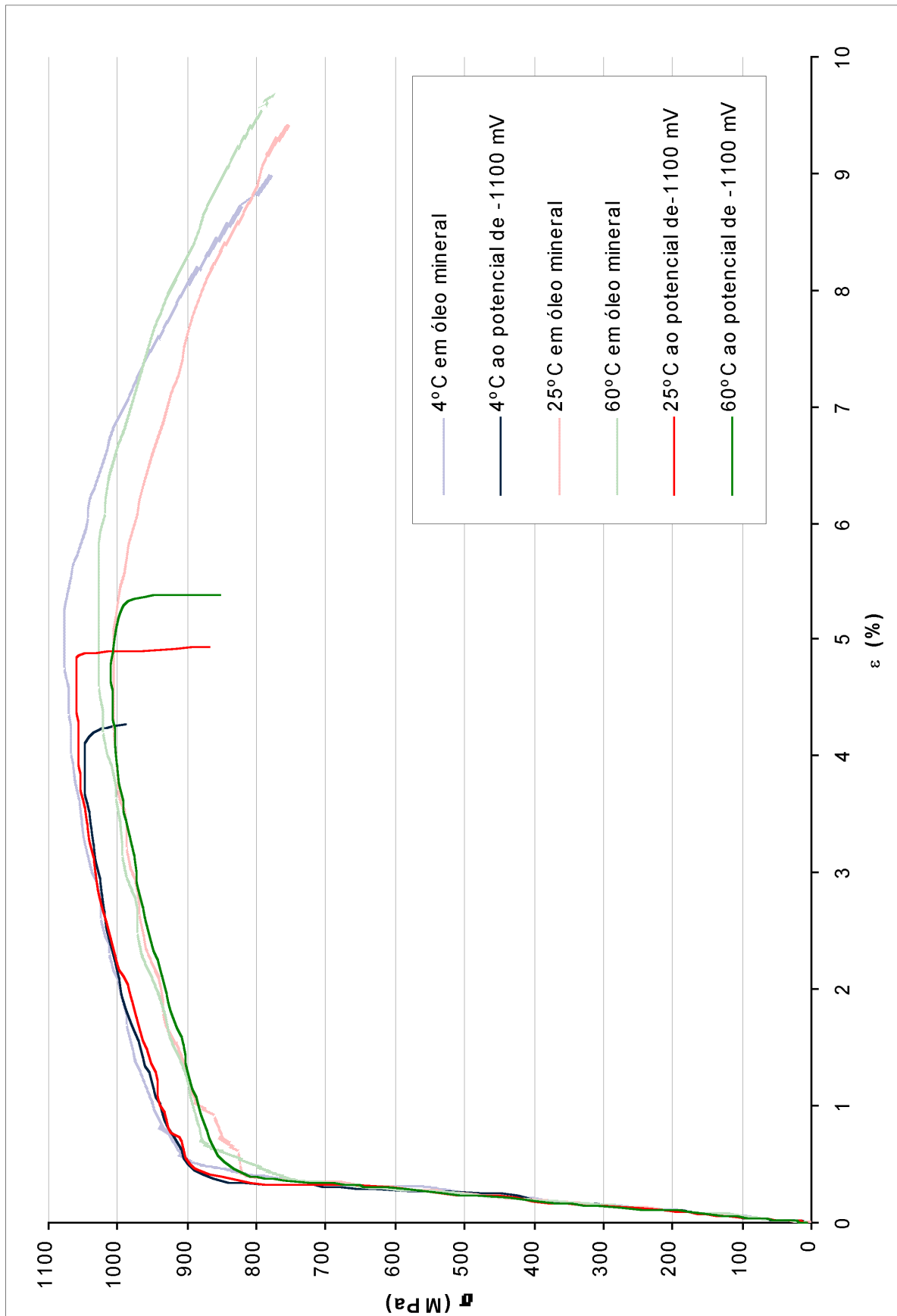


Figura 30: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

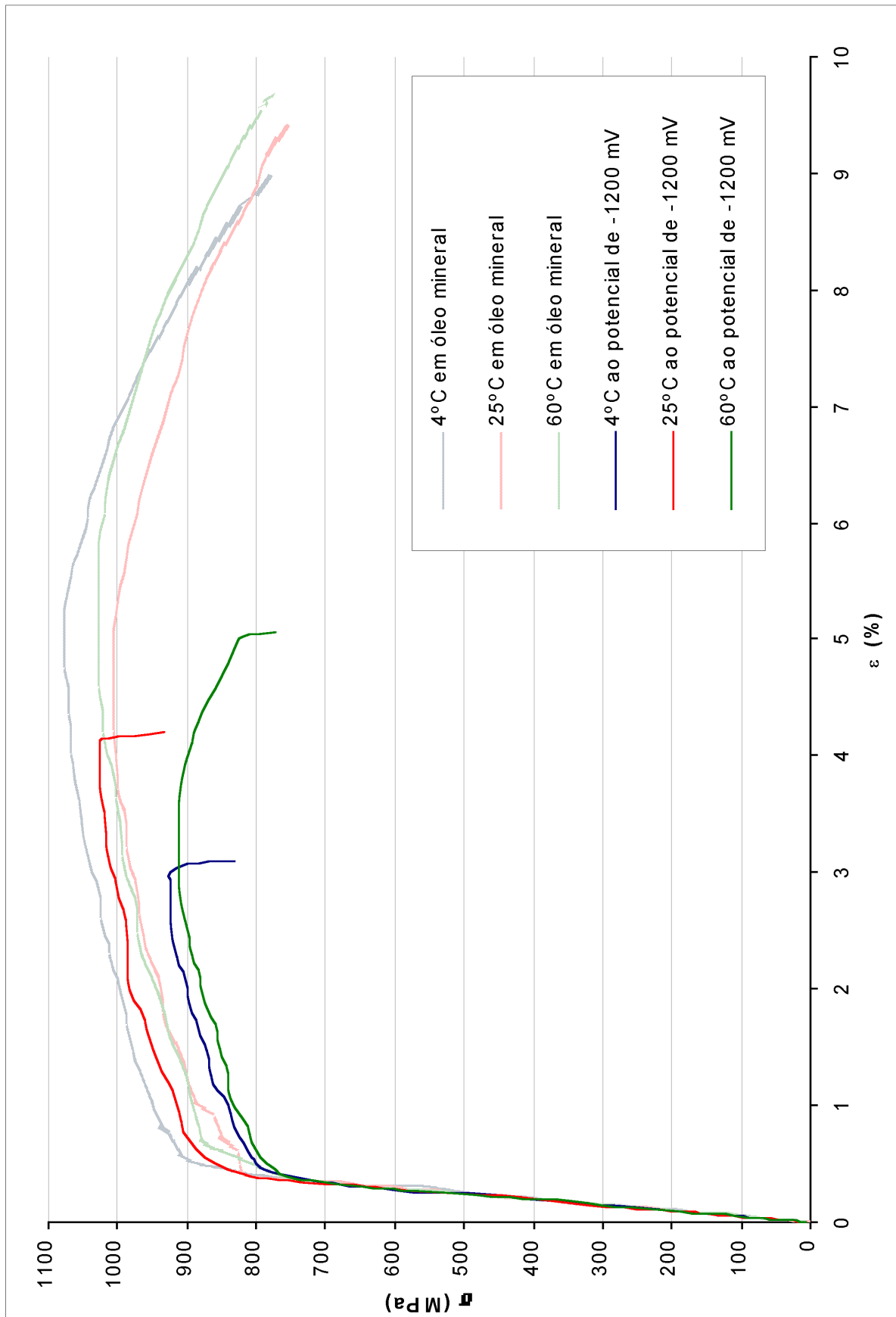


Figura 31: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

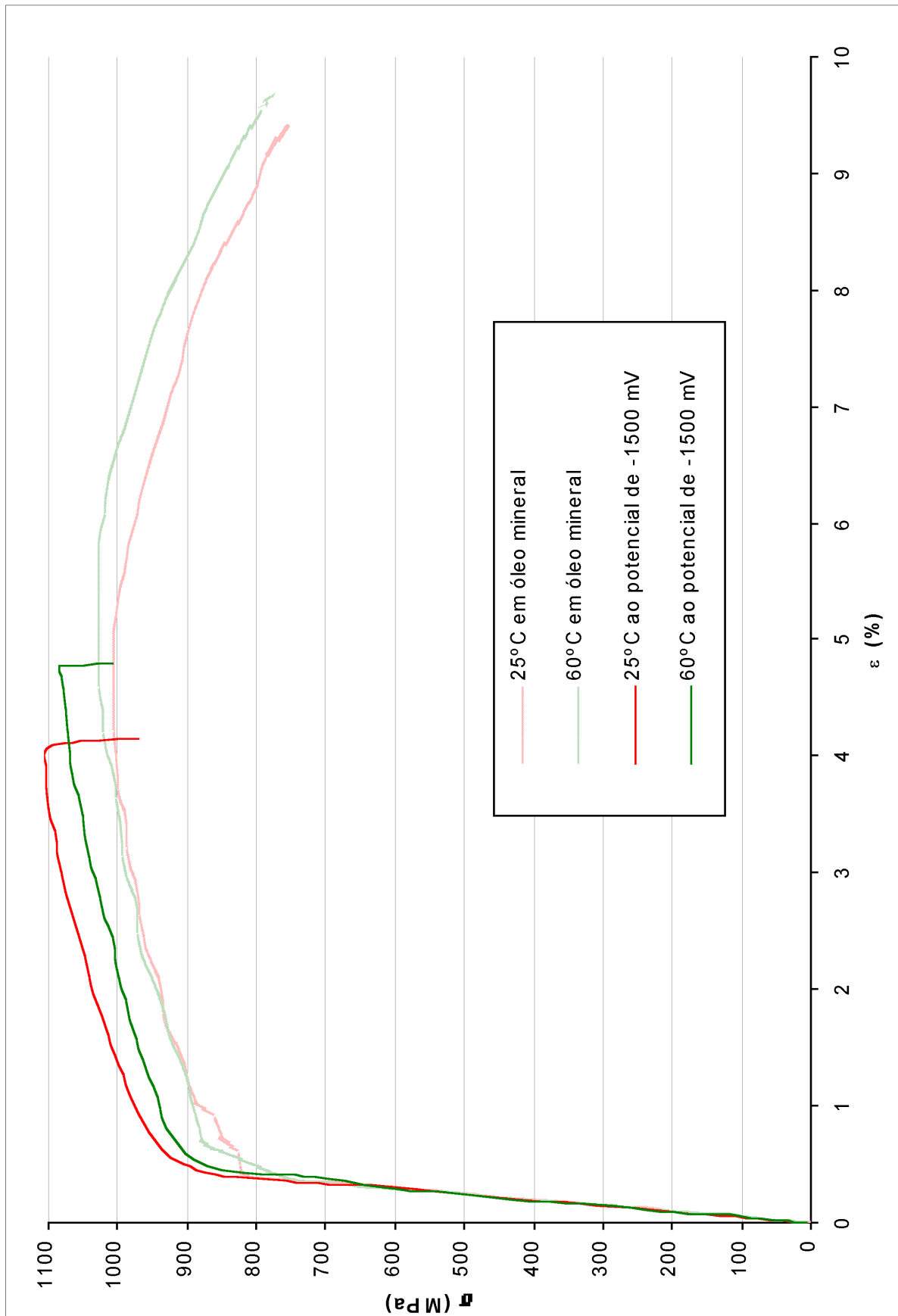


Figura 32: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética a $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

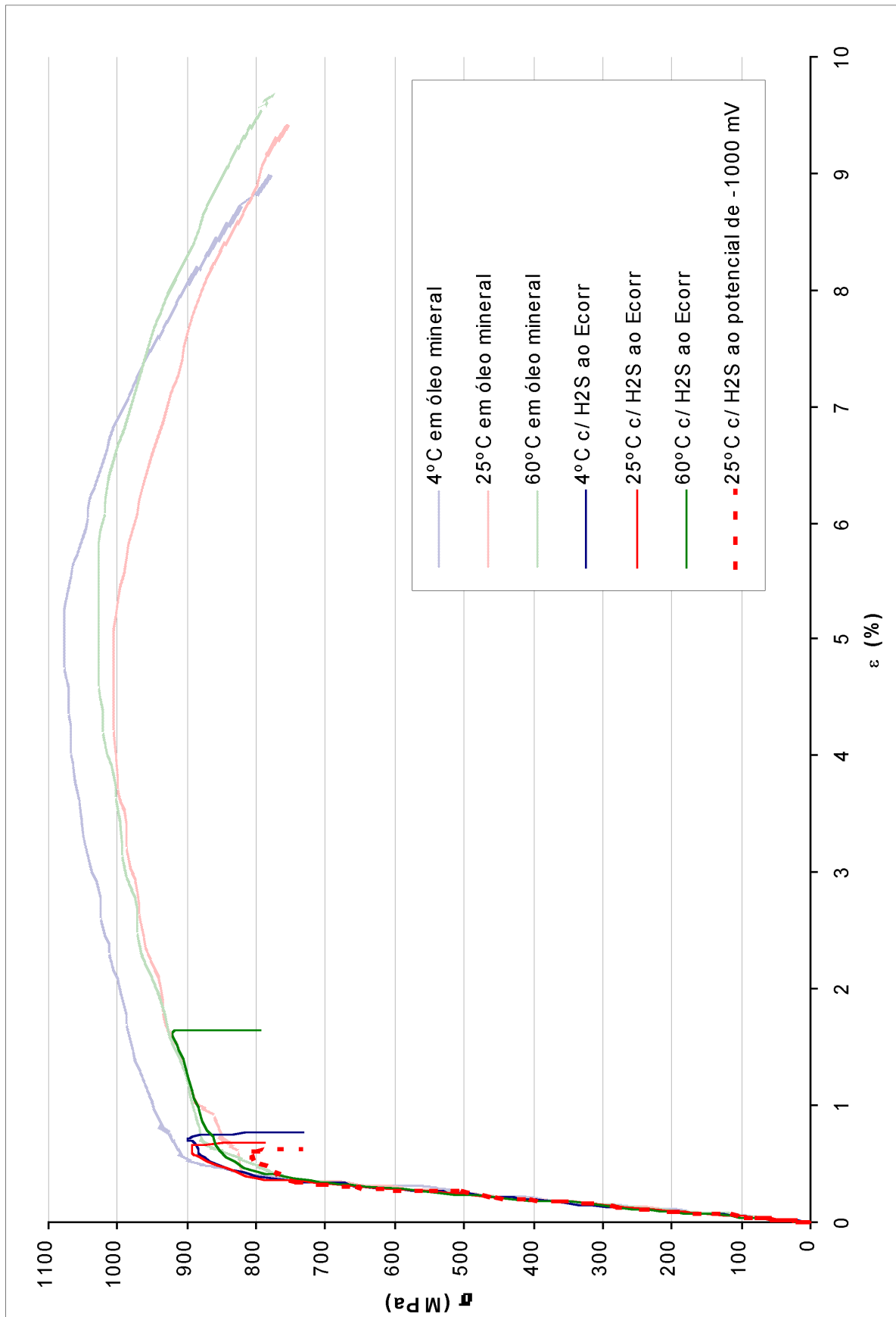


Figura 33: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTD para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética e em presença de H₂S, comparadas com as realizadas como padrão em óleo mineral.

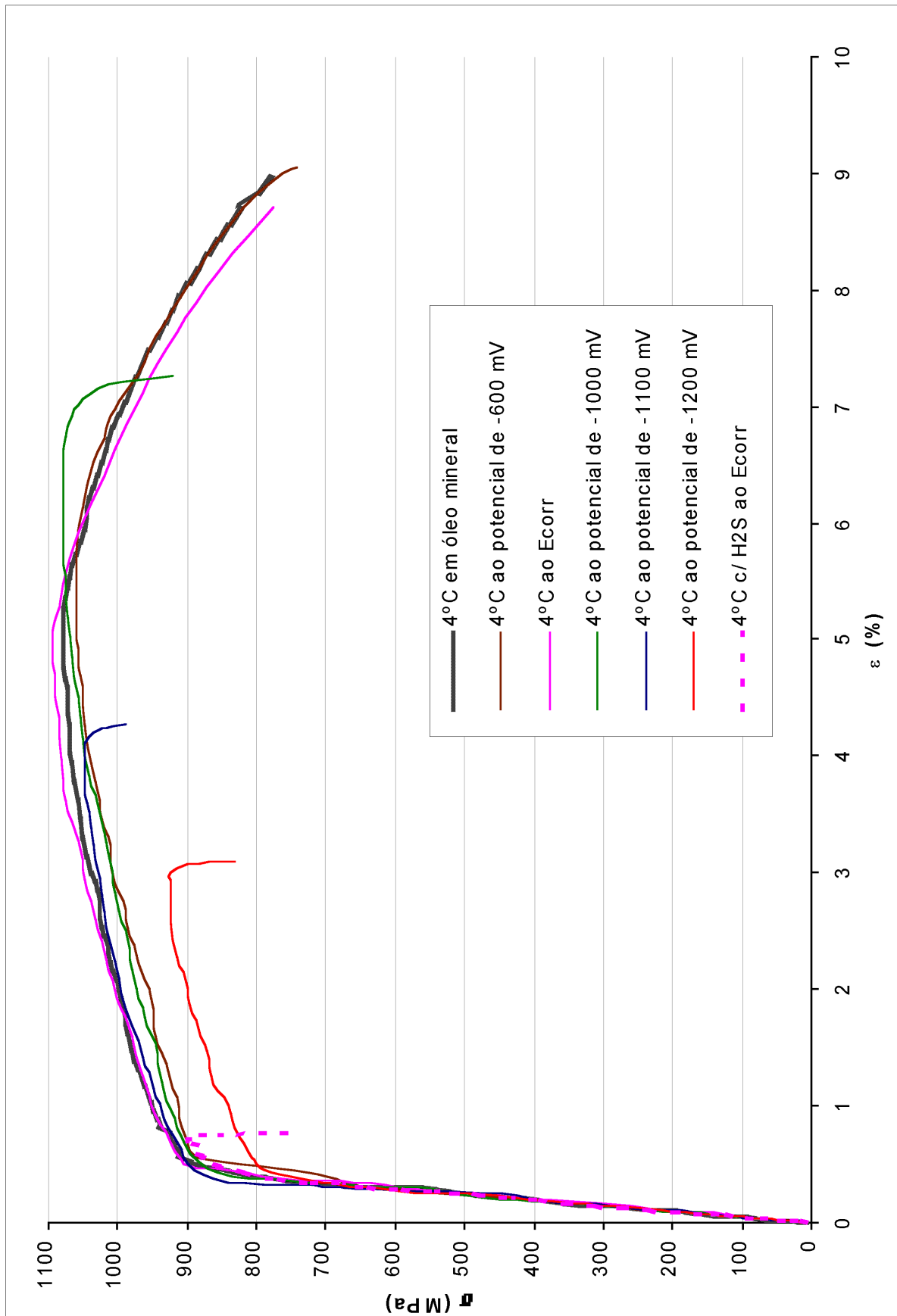


Figura 34: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a 4°C, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral.

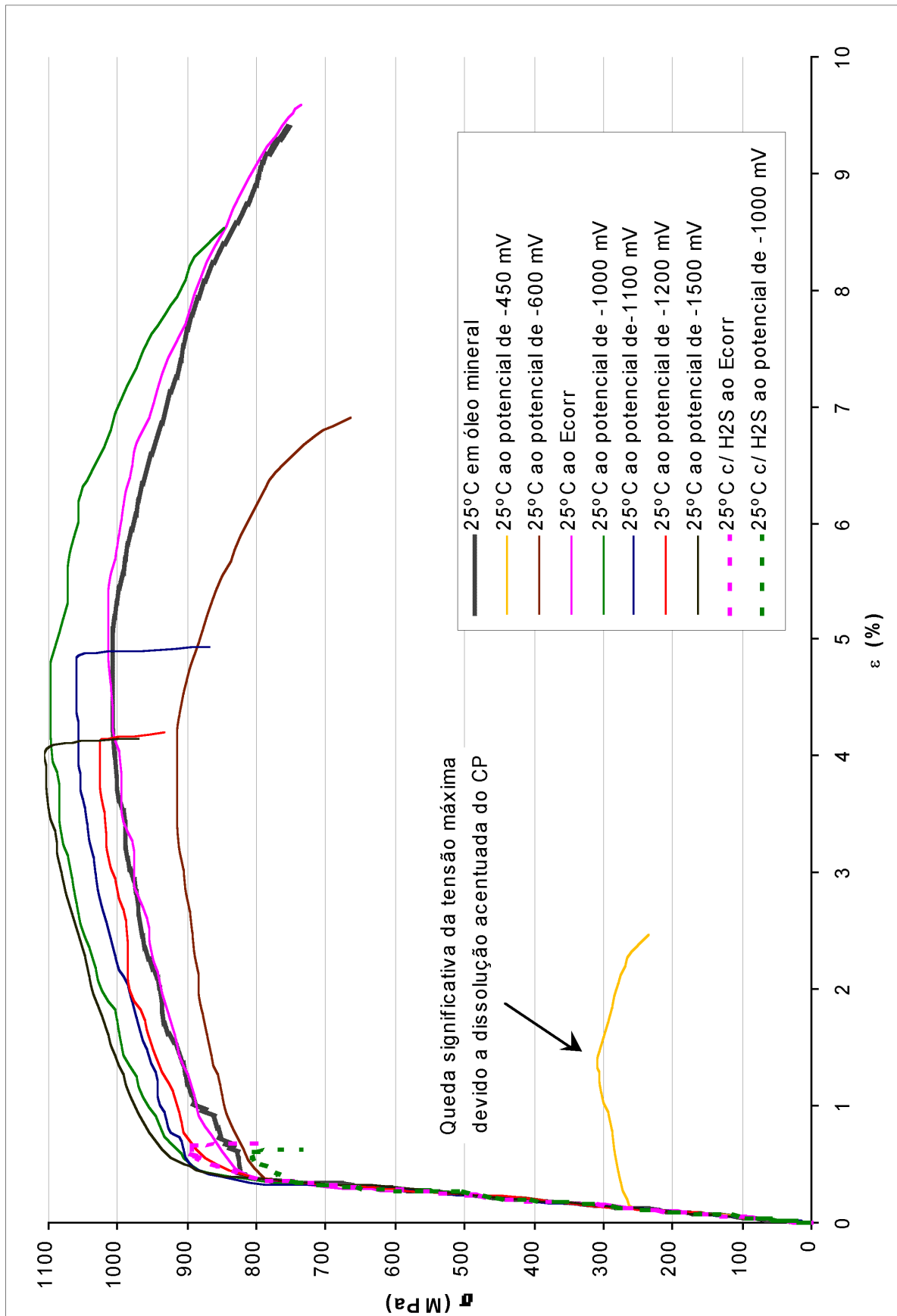


Figura 35: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a 25°C, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral.

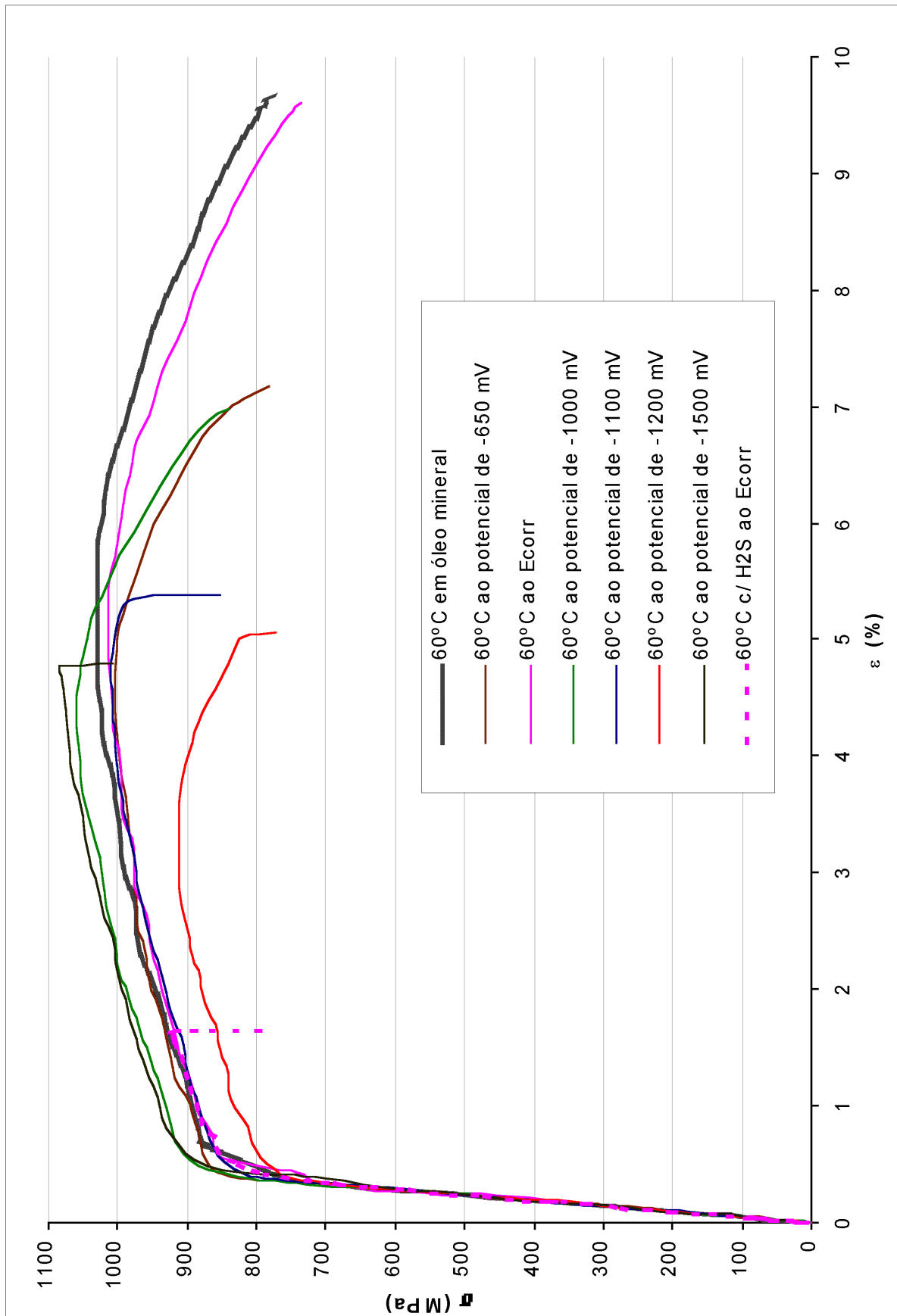


Figura 36: Curvas de tração obtidas em ensaios de BTB para CPs de aço API 5CT P110 em água do mar sintética realizados a 60°C, comparadas com a realizada como padrão em óleo mineral.

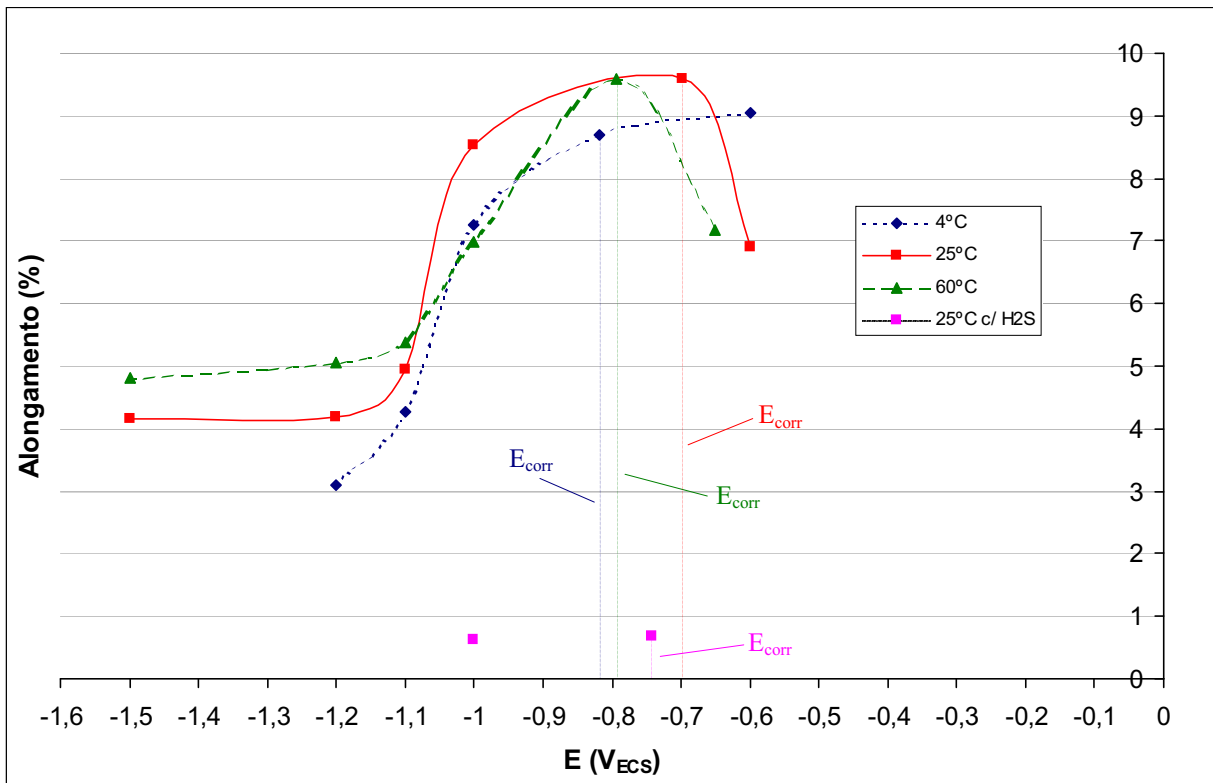


Figura 37: Alongamento máximo do aço API 5CT P110, em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H₂S. As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada.

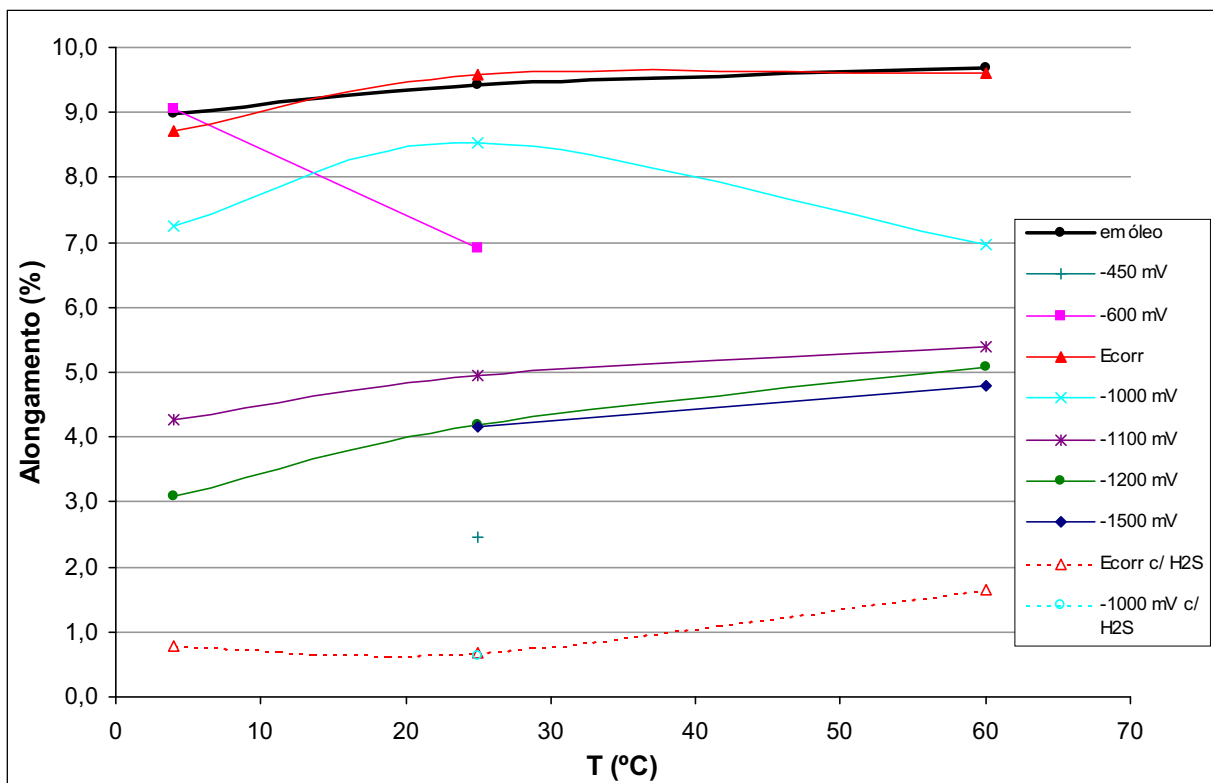


Figura 38: Alongamento máximo do aço API 5CT P110 obtido nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV_{ECS} . Quando não indicado, o ensaio se fez sem H₂S.

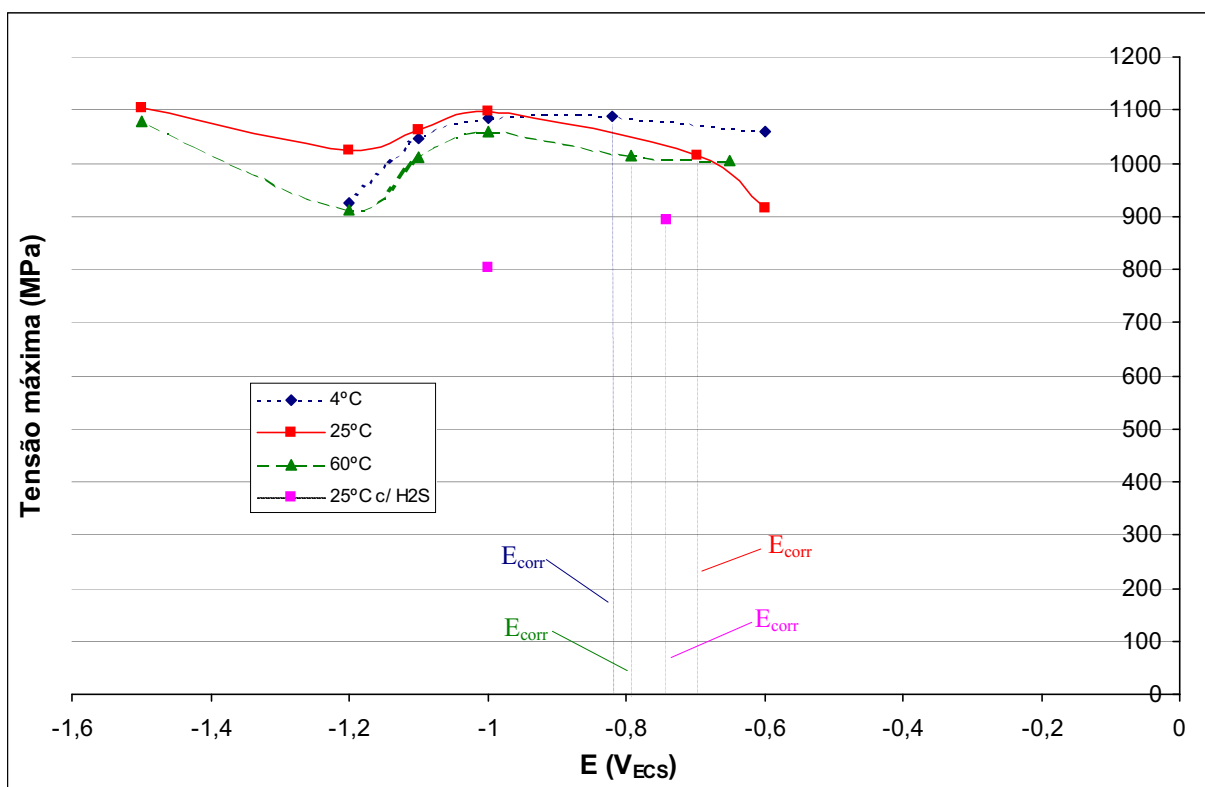


Figura 39: Tensão máxima do aço API 5CT P110, em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H₂S. As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada.

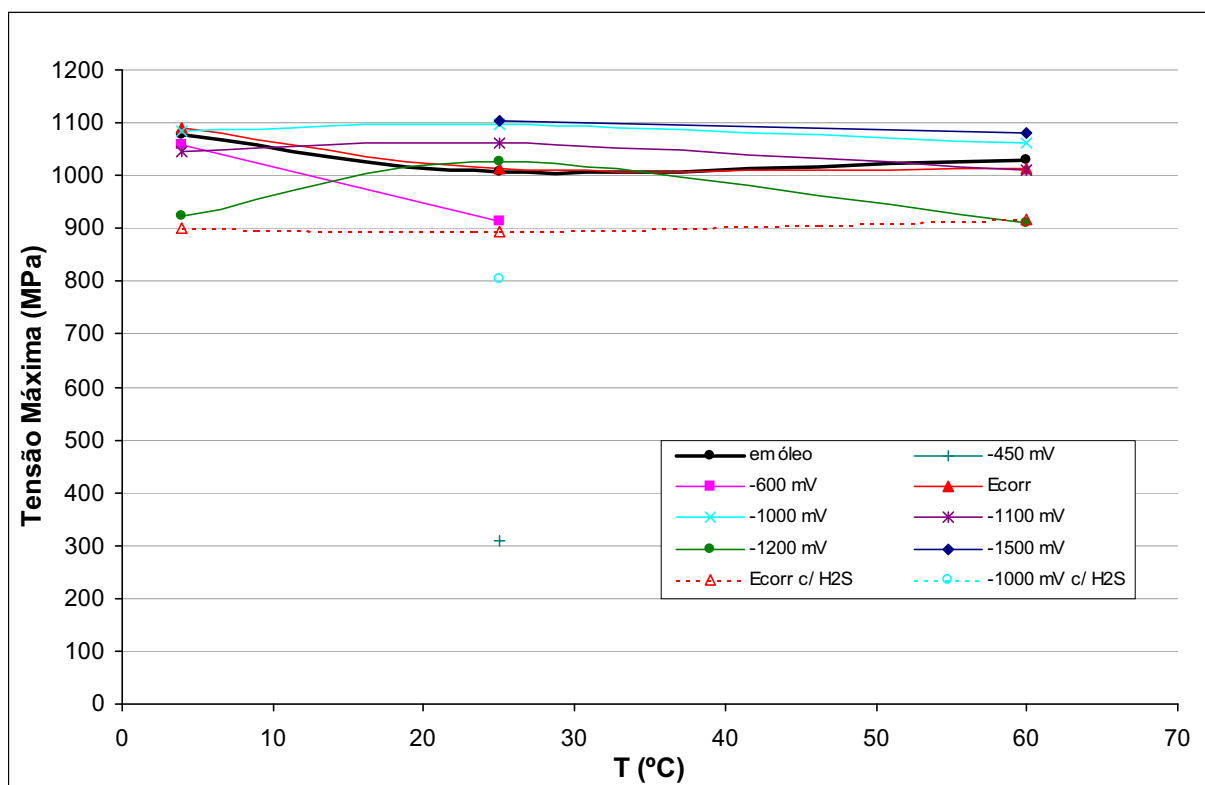


Figura 40: Tensão máxima do aço API 5CT P110 obtidos nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV_{ECS} . Quando não indicado, o ensaio se fez sem H₂S.

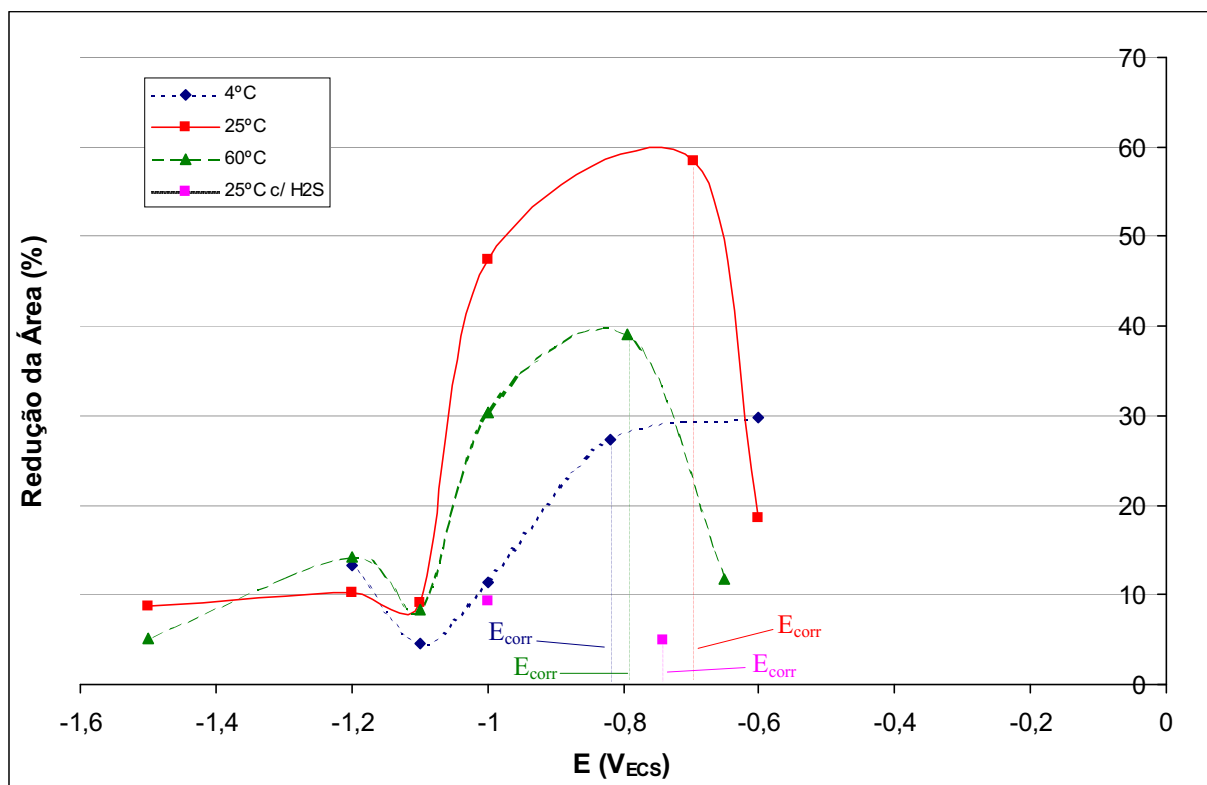


Figura 41: Redução da área do aço API 5CT P110, em função do potencial do CP, para diferentes temperaturas (em °C), em água do mar sintética. Quando não indicado, o ensaio se fez sem H_2S . As linhas tracejadas verticais indicam o potencial de corrosão na respectiva temperatura e condição ensaiada.

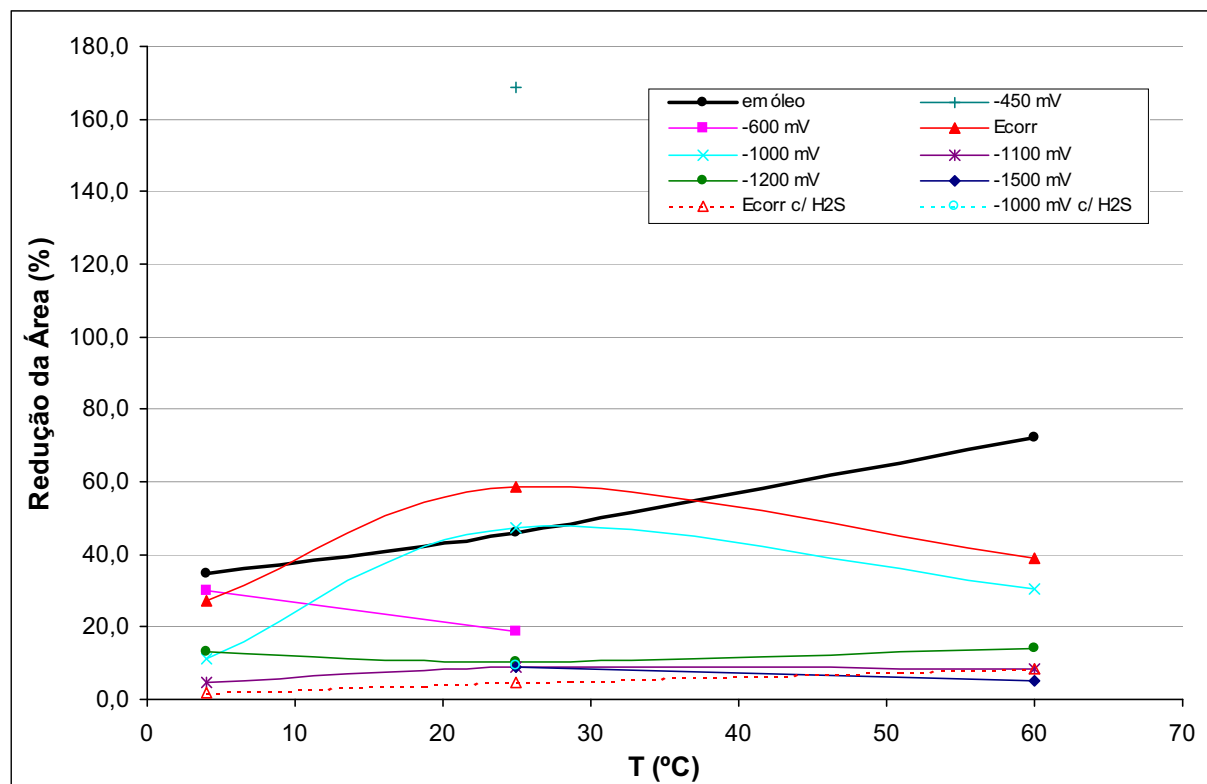


Figura 42: Redução da área do aço API 5CT P110 obtidos nos diferentes ensaios em função da temperatura. Os valores da legenda indicam o potencial aplicado em mV_{ECS} . Quando não indicado, o ensaio se fez sem H_2S .

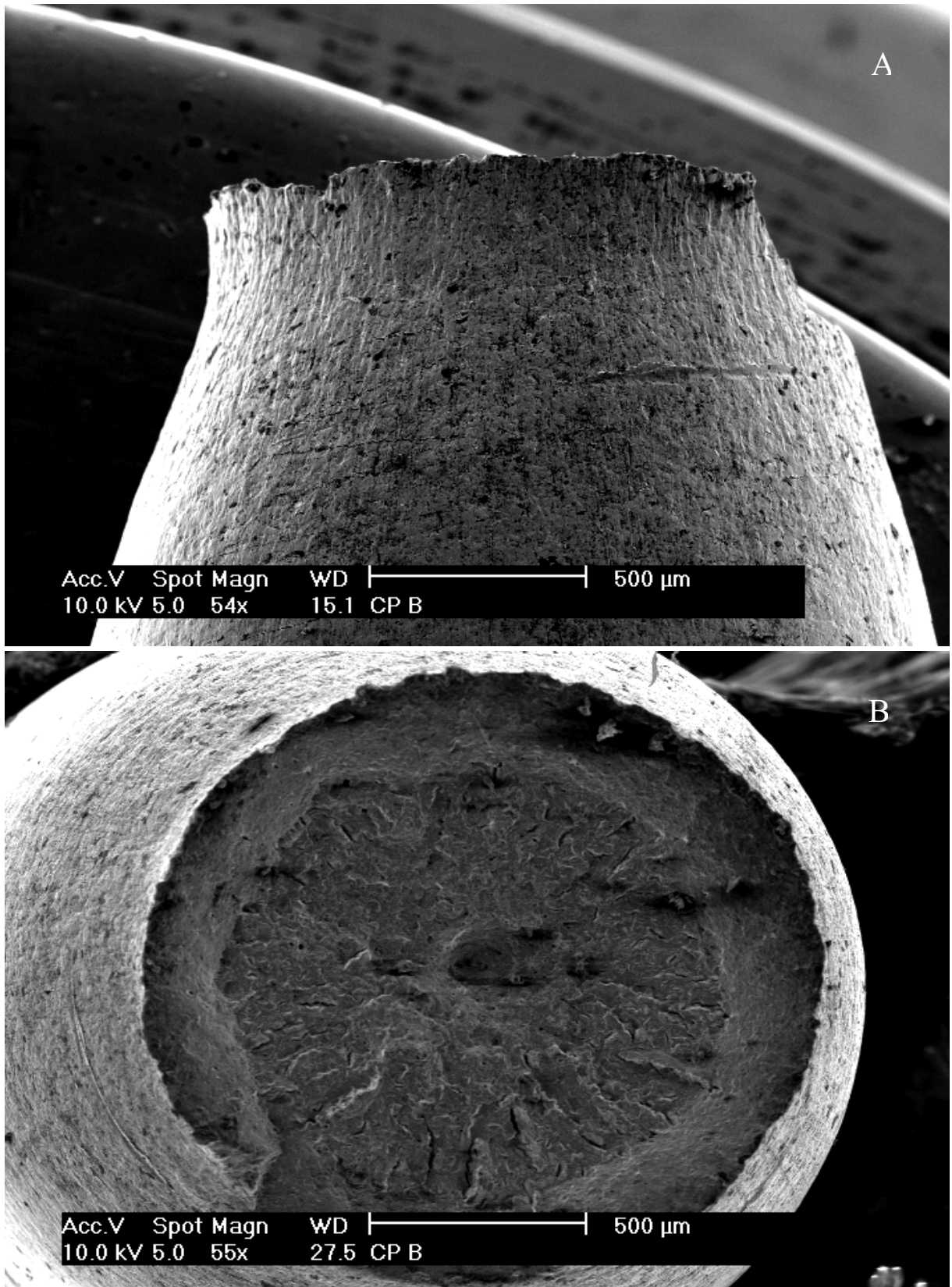


Figura 43: Fotografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando aspecto de fratura dúctil, em CP rompido em ensaio de BTB realizado a 25°C em óleo mineral, onde em A a fratura é vista lateralmente e em B é vista de topo.

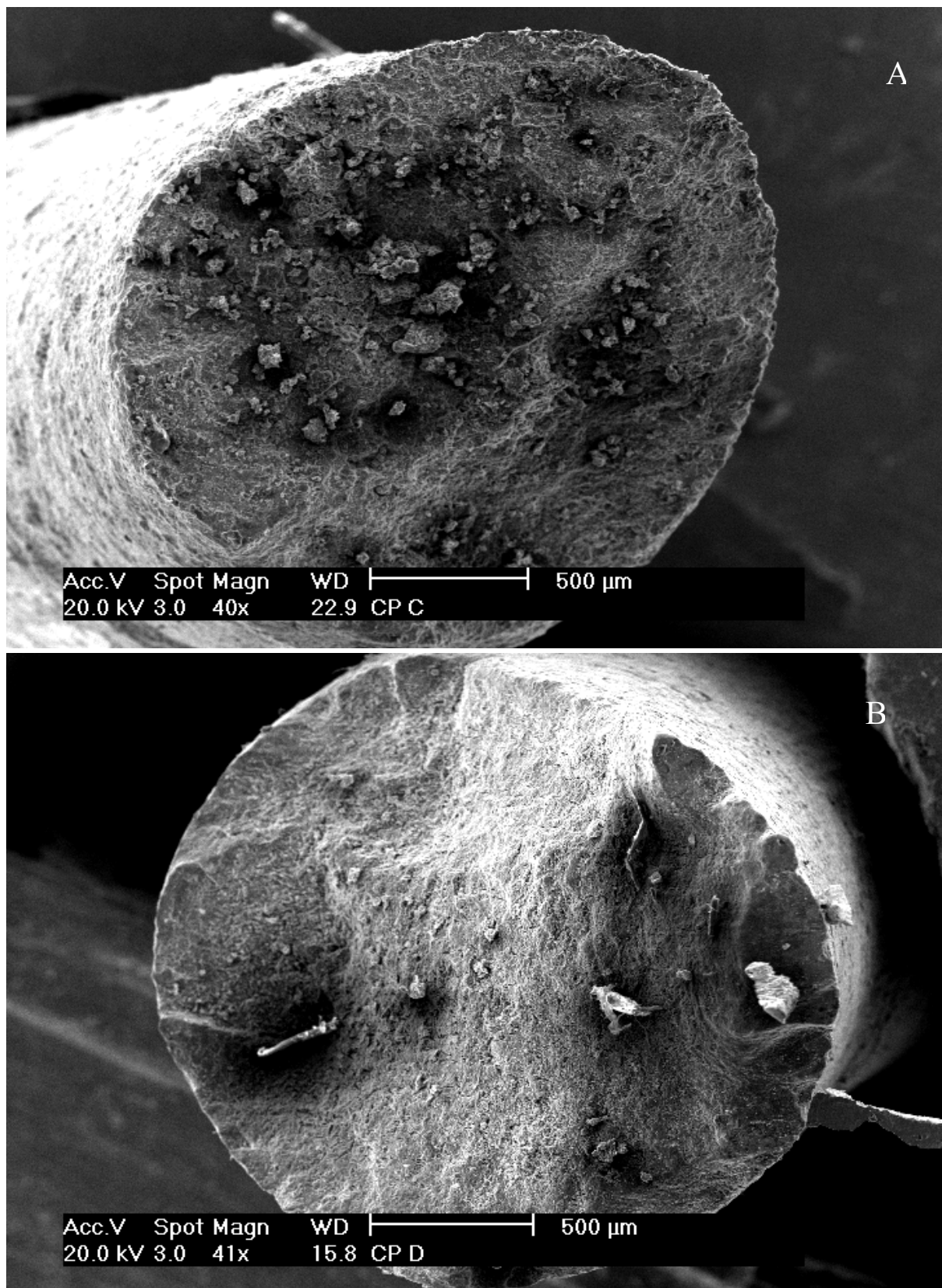


Figura 44: Fotografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando aspecto de fratura frágil, para CPs rompidos a $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (A e B, respectivamente), em ensaios de BTB realizados a 25°C e sem H_2S .

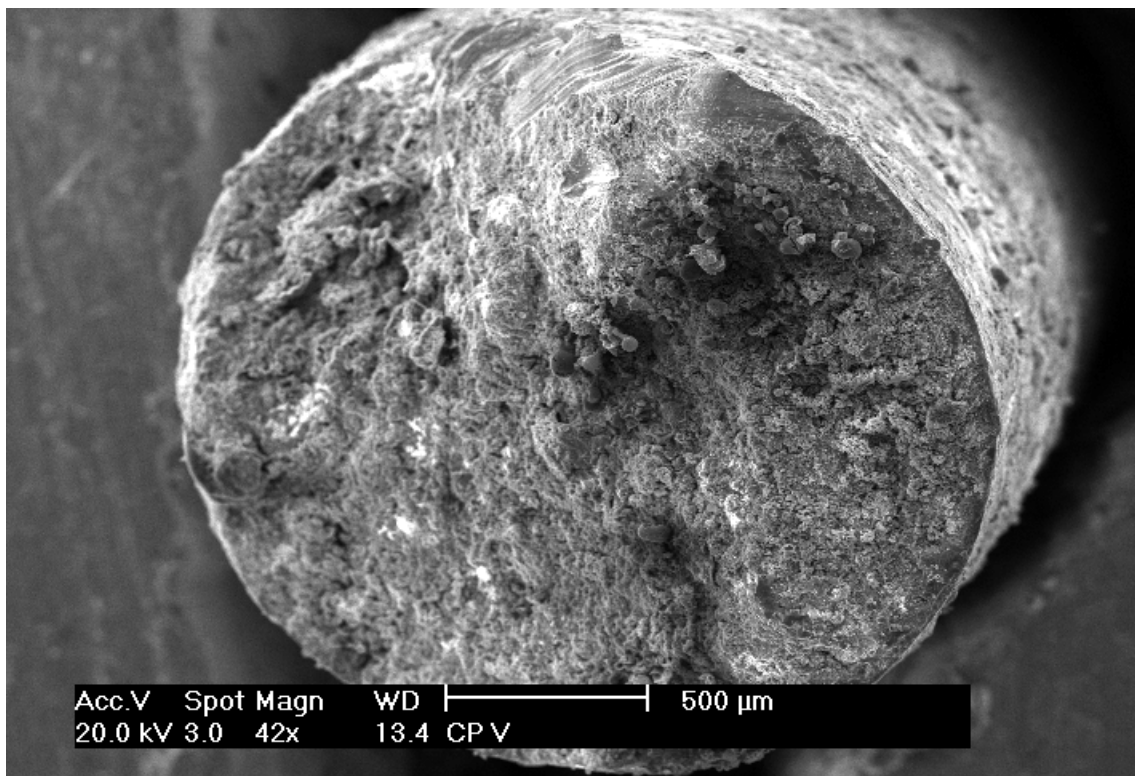


Figura 45: Fotografia obtida em MEV de CP rompido a 60° C, -1100 mV_{ECS} e sem H₂S, mostrando a região de ruptura com aspecto frágil e recoberta com depósitos.

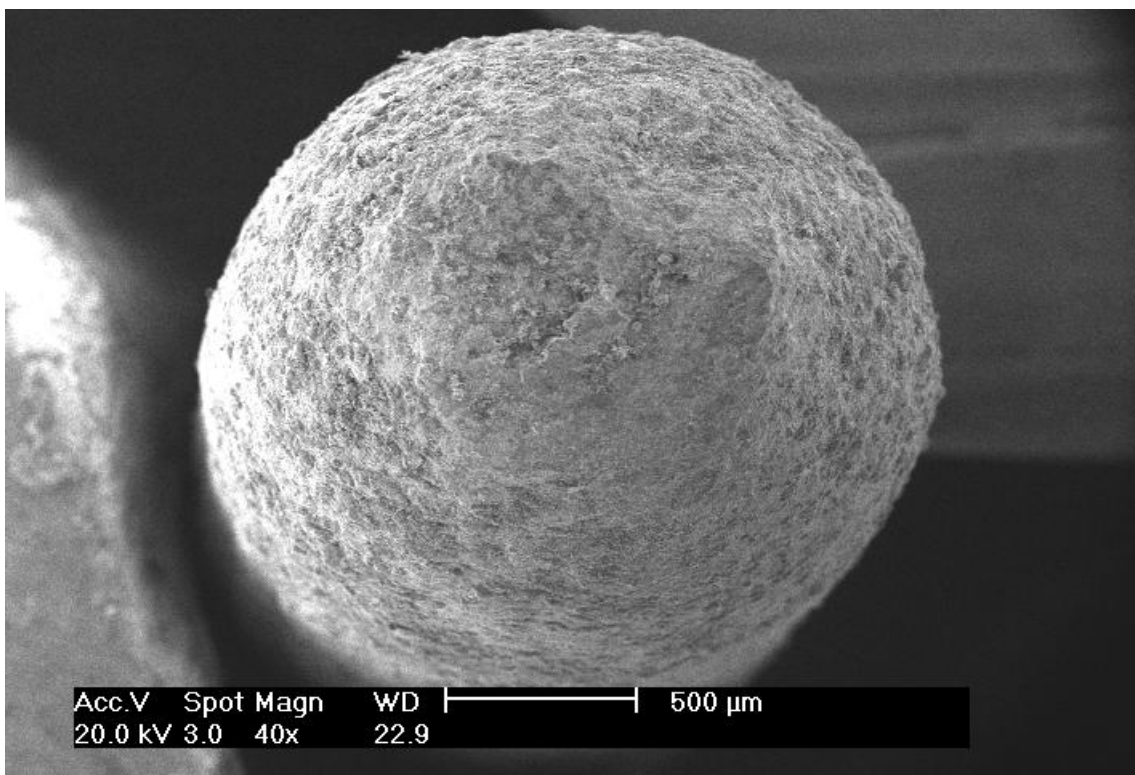


Figura 46: Fotografia obtida em MEV de CP rompido a 25° C, -600 mV_{ECS} e sem H₂S, mostrando a região de ruptura bastante atacada devido ao potencial anódico aplicado.

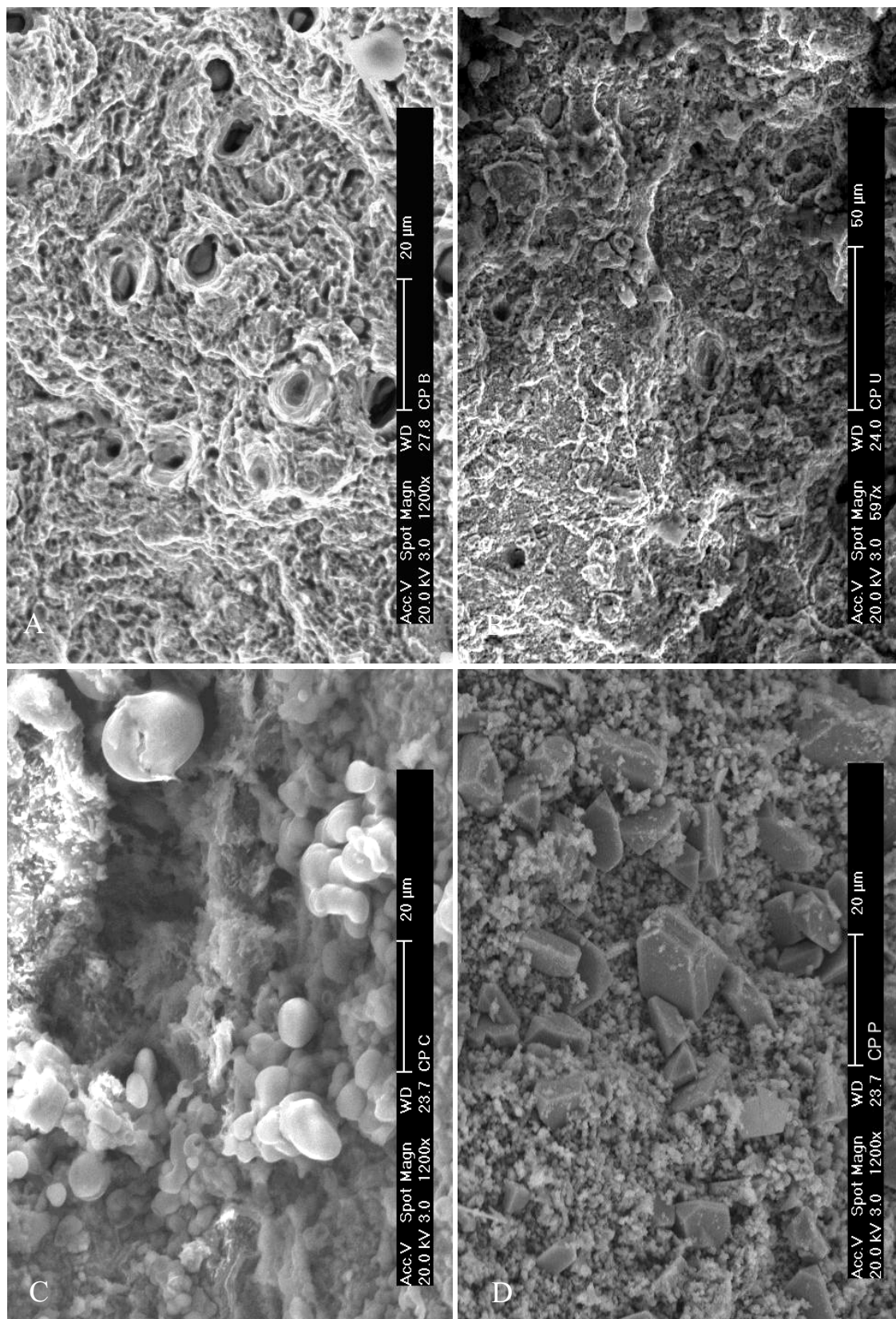


Figura 47: Estrutura na região de ruptura vista em MEV, em 4 condições distintas a 25°C: A em óleo mineral; B, C e D em água do mar sintética, sendo B e C sem H₂S (a -1100 mV_{ECS} e a -1500 mV_{ECS}, respectivamente) e D com H₂S ao E_{corr}. Em A é possível ver coalescência de microcavidades (aspecto dúctil) e em B pode-se ver um aspecto não-intergranular. Em C e D não é possível distinguir o aspecto da fratura devido a presença de filme sobre a superfície.

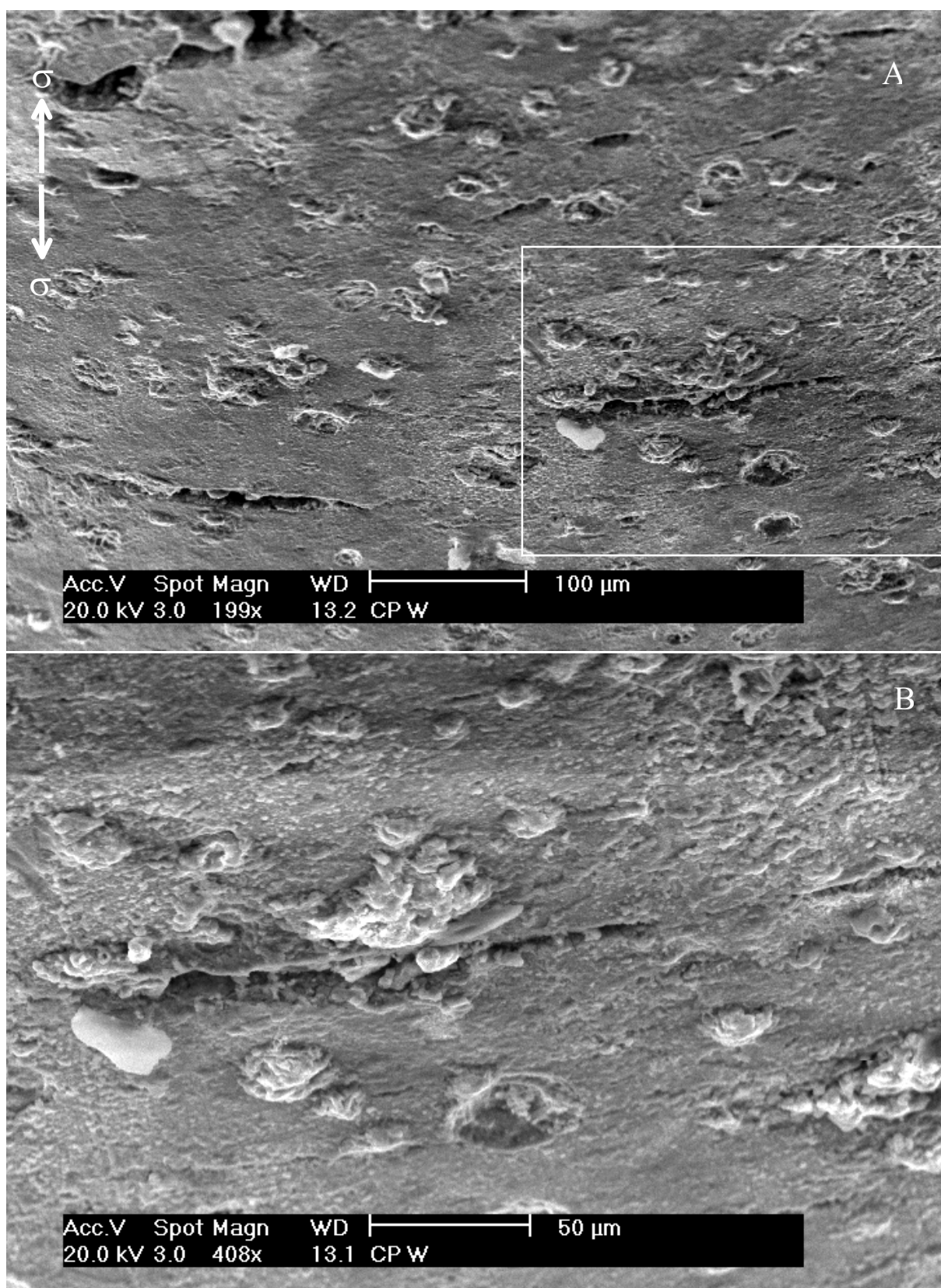


Figura 48: Fotografias, obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando fissuras na superfície de CP ensaiado a 4° C, -1000 mV_{ECS} e sem H₂S. A foto B mostra em detalhe a região marcada em A.

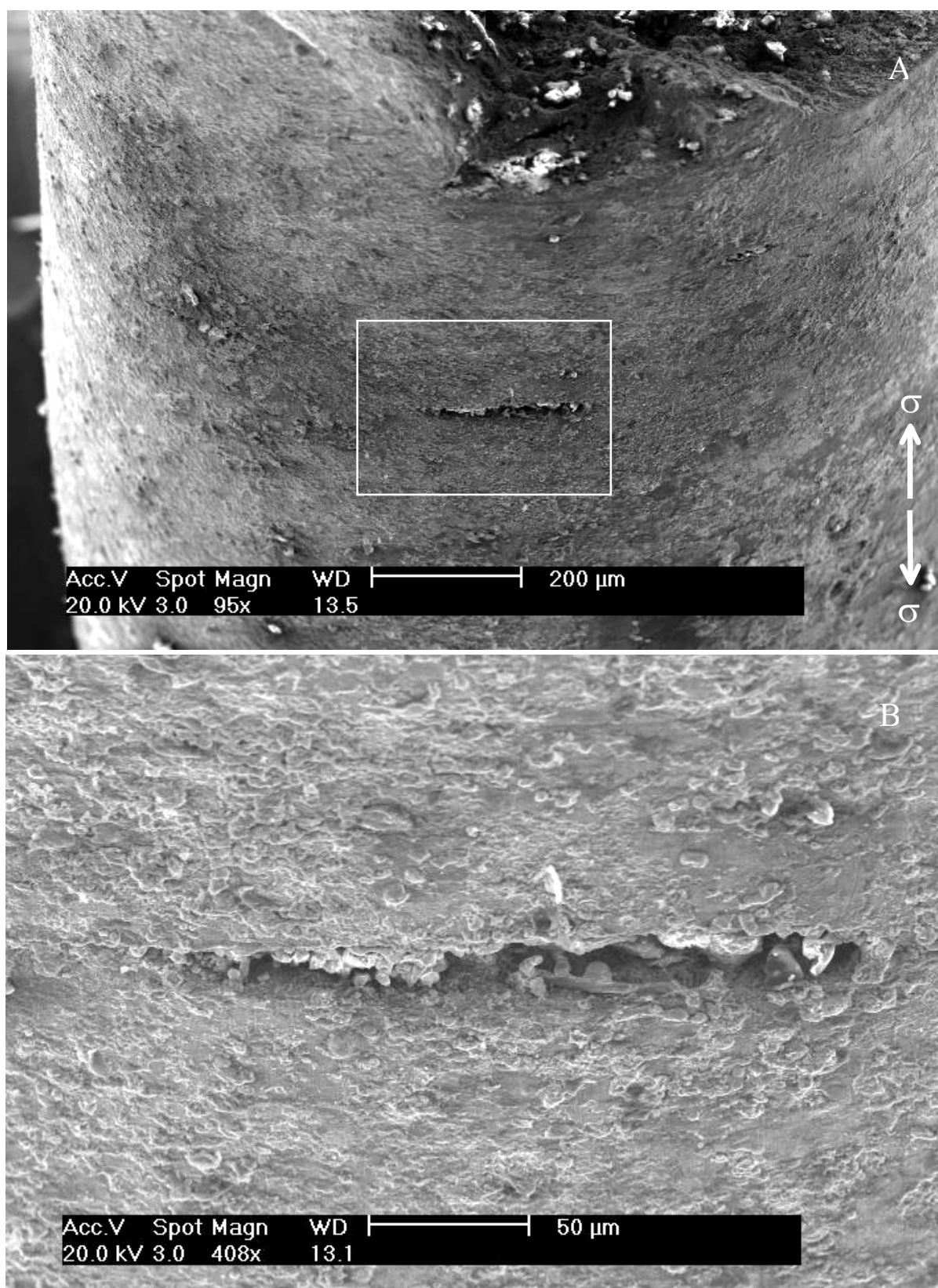


Figura 49: Fotografias, obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrando fissuras na superfície de CP ensaiado a 25° C, -1100 mV_{ECS} e sem H₂S. A foto B mostra em detalhe a região marcada em A.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICOS

A comparação do comportamento eletroquímico do aço nas diferentes temperaturas e condições ensaiadas pode ajudar a compreender os fenômenos de FAM estudadas neste trabalho e, para isso, foram utilizadas as curvas apresentadas na seção 4.1.

Características comuns podem ser observadas nas curvas obtidas nas diferentes condições e temperaturas ensaiadas. Na curva catódica descendente (que parte do potencial de corrosão para potenciais mais catódicos) pode-se identificar o efeito do oxigênio, onde inicialmente o processo é dominado pela redução de O_2 dissolvido, sendo que logo abaixo do potencial de corrosão a corrente tende a uma corrente limite de difusão. Abaixo de certo potencial a reação de redução de H^+ a hidrogênio gás passa a ser a dominante, e um grande aumento das correntes é verificado com o abaixamento do potencial (aumento da polarização catódica), até atingir nova corrente limite.

Já na catódica ascendente (de potenciais catódicos para um novo potencial de corrosão) não se vê a reação de O_2 , porque o mesmo reduzido anteriormente custa a se repor frente a superfície do eletrodo. Também, nas curvas desaeradas, não se deveria ver essa primeira parte sob a influencia do oxigênio, apresentando as partes catódicas ascendentes e descendentes coincidentes (ou praticamente coincidentes, já que a eliminação total do oxigênio do meio é algo difícil de ser realizado pelo método empregado). Nem todas as situações desaeradas ensaiadas apresentaram essas curvas próximas de coincidentes, sendo que com o aumento da temperatura mais significativo foi o efeito do oxigênio nas curvas desaeradas (principalmente quando sem H_2S). O aumento da difusividade do oxigênio com a temperatura poderia causar o aumento da sua oferta na superfície, mesmo com a queda de sua concentração, até mesmo pela produção de oxigênio na superfície do contra-eletrodo na polarização catódica. Além de explicações eletroquímicas para o comportamento apresentado, o desaeramento poderia mesmo ser menos eficiente com o aumento da temperatura, isso se a vedação da célula eletroquímica fosse menor

ente com o aumento da temperatura, isso se a vedação da célula eletroquímica fosse menor como resultado de dilatação térmica.

Nas curvas anódicas uma diferenciação tem que ser feita em relação a presença de H₂S: nas feitas sem a presença de H₂S se vê uma zona de pseudo-passividade seguido de pites, enquanto nas com H₂S o processo de dissolução se mostrou bem mais agressivo.

KINDLEIN Jr. ¹⁴ obteve, para o mesmo aço ensaiado no presente trabalho, em ensaios desaerados com H₂S a temperatura ambiente um E_{corr} e uma i_{corr} , respectivamente, de -735 mV_{ECS} e 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que comparadas com os valores mostrados nas tabelas 5 e 6, a 20°C, mostram uma grande similaridade com os obtidos na polarização ascendente.

Nos resultados do potencial de corrosão, obteve-se uma grande diferença entre os valores obtidos no começo do ensaio (descendente) e os obtidos vindo de potenciais catódicos (ascendente). Os primeiros apresentaram-se sempre maiores que os segundos, já que representam o estado estacionário do metal no meio e no qual o oxigênio está atuando. Nas soluções desaeradas a diferença entre esses potenciais de corrosão deve diminuir, como já discutido anteriormente, em relação as não- desaeradas. Isso realmente foi verificado para a maioria das condições ensaiadas, sendo que menos quanto maior a temperatura, particularmente nos ensaios sem a presença do H₂S.

Com o aumento da temperatura, a tendência é de aumentar as densidades de corrente limite de difusão catódicas (tanto do oxigênio quanto do hidrogênio) e anódicas, como pode ser visto nas figuras 18 a 21. Isso demonstra, como era esperado ⁴, que os processos de difusão são ativados com a temperatura, o que também pode explicar o maior efeito do H₂S e do oxigênio com o aumento da temperatura. Porém, o efeito global disso é complexo porque, ao mesmo tempo em que aumenta a difusividade, a solubilidade dessas substâncias na solução diminui com o aumento da temperatura ⁴.

Além disso, a influência da temperatura torna-se evidente nos resultados da corrente de corrosão, mostrando que quanto maior a temperatura, maior tendeu ser a corrente obtida, e maior a velocidade de dissolução do material, o que era esperado pelo aumento na cinética das reações de corrosão com o aumento da temperatura ⁴. Também, quanto maior a temperatura, maior a tendência de aumento na corrente de corrosão entre as diferentes condições de ensaios (desaerado ou não, com e sem H₂S), sendo maior a influência do H₂S e do oxigênio no processo de corrosão em temperaturas mais altas. Entretanto, esses efeitos da temperatura sobre as densidades de correntes de corrente de corrosão também são influenciadas pela difu-

sividade e solubilidades das espécies envolvidas nas reações catódicas e anódicas, podendo tornarem-se, conforme dito acima, mais complexos.

Nas curvas obtidas nos ensaios sem H_2S , pode ser observado o efeito do oxigênio comparando as curvas obtidas com a solução desaerada e não-des aerada. Nas curvas desaeradas, na mesma temperatura, o potencial de corrosão (particularmente o potencial obtido na parte de curva em que se aumentava o potencial) tendeu a ser menor que nas não-des aeradas. Uma vez que o oxigênio é uma espécie oxidante e participa em uma reação catódica, a queda do potencial na sua ausência seria esperado. Por outro lado, se forem comparadas as correntes de corrosão, estas e todas as correntes da parte anódica da curva em relação a determinado potencial, foram maiores para as curvas desaeradas em relação as não-des aeradas. Explicação para este efeito na parte anódica poderia estar no fato de que, na presença de oxigênio, óxidos podem se formar na superfície do metal, constituindo-se em uma camada que dificulta a dissolução, podendo assim reduzir a sua velocidade de corrosão, sendo maior esse efeito quanto maior foi a concentração de oxigênio dissolvido na solução ⁴.

Com H_2S , resultados semelhantes foram encontrados com relação ao oxigênio na i_{corr} , mas seu efeito foi consideravelmente mais significativo. Nos ensaios com H_2S desaerados, a densidade de corrente é muito superior em relação aos não-des aerados, principalmente em temperaturas mais elevadas, sendo que NEGRON ¹³ obteve, para o mesmo aço API 5CT P110, uma densidade de corrente de corrosão de $140 \mu A/cm^2$ em ensaios a $60^\circ C$ desaerados e sem H_2S . Isso mostra que o oxigênio tem o efeito de reduzir o caráter agressivo do H_2S no processo de dissolução, em parte porque o oxigênio pode oxidar o H_2S a enxofre ou a sulfeto. Mas mesmo assim, em solução não-des aerada o H_2S consegue acentuar bastante a dissolução do material, como se pode ver comparando, nas diversas temperaturas, os valores de i_{corr} para as situações com e sem H_2S .

Também a parte anódica das curvas obtidas com H_2S indica que o material tende a um processo de dissolução intensa sem apresentar passivação, tanto com a solução desaerada quanto com a não-des aerada. Já sem H_2S este processo se mostra bem menos intenso, apresentando uma certa tendência à passivação, que é maior quanto menor for a temperatura. A $4^\circ C$ nessas condições, uma região muito semelhante a uma zona passiva ocorre, com a curva não apresentando aumento de corrente com o aumento de potencial, apesar de as correntes serem altas (entre 10^{-5} e $10^{-4} A/cm^2$) para uma típica região de passividade. Também, nas curvas feitas sem H_2S , desaeradas ou não, com o aumento da temperatura, o potencial de pite tende a diminuir, se aproximando do potencial de corrosão, e a tornar-se menos nítido. Em

todas as temperaturas ensaiadas, o potencial de pite baixou quando comparados os ensaios em solução desaerada sem H₂S com aqueles em solução não-des aerada sem H₂S. Quanto menor a concentração de oxigênio (é difícil de conseguir uma solução totalmente livre de oxigênio) mais difícil fica se formar um filme protetor sobre a superfície do metal e mais facilmente (em potenciais mais baixos) consegue se gerar uma corrosão localizada em forma de pite. Nas curvas feitas com H₂S, parece tratar-se de um processo de dissolução generalizado em toda a curva anódica, uma vez que o aumento de corrente ocorre a partir do E_{corr}.

O uso de soluções desaeradas nos ensaios de tração com e sem H₂S neste trabalho são justificadas pela discussão acima, pois permitem a comparação direta do efeito do H₂S sem a influência do oxigênio, uma vez que este gás, como discutido acima, afeta a agressividade do H₂S. Como simulação das condições encontradas pelo material na prática também é algo bastante razoável, já que a concentração de oxigênio dissolvido no mar cai muito rapidamente com a profundidade ⁴. Assim, já em profundidades pequenas do mar tem-se uma condição muito semelhante às desaeradas ensaiadas em laboratório.

5.2 – ENSAIOS DE TRAÇÃO DE BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

O propósito desse trabalho é comparar as propriedades mecânicas do aço da classe API 5CT P110 em diferentes condições quando em contato com a água do mar. Para tal, os ensaios de tração pelo método da BTB foram feitos variando basicamente três parâmetros, de forma a avaliar o seu efeito: temperatura, potencial aplicado e presença ou não de H₂S. A seguir, serão discutidos separadamente o efeito de cada um desses parâmetros em função dos resultados obtidos. Como forma de avaliação do comportamento do material foram utilizadas basicamente, três propriedades mecânicas do material, sendo as duas primeiras obtidas diretamente das curvas $\sigma \times \epsilon$: o alongamento, a tensão máxima e a redução da área na zona de ruptura (estricção). Além dessas propriedades, fotografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura permitem avaliar o aspecto da fratura e tirar conclusões quanto ao comportamento mecânico do material.

Quanto ao aspecto da fratura, através das fotos do MEV, foi possível diferenciar os ensaios em que houve FAM e aqueles em que não houve. Os ensaios realizados em óleo, como mostrado na figura 43, apresentam um aspecto de fratura dúctil em forma de taça-cone. Já as figuras 44 e 45 mostram um aspecto muito mais frágil com uma redução de área mínima. A comparação entre os aspectos microfractográficos pode ser vista na figura 47. Na

figura 47a é possível ver a formação de *dimples* mostrando que a ruptura do material ocorreu pela coalescência de microcavidades. Já a figura 47b mostra a zona de ruptura de um CP ensaiado em potencial catódico (a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, 25°C e sem H_2S), onde é possível ver, apesar da fotografia não estar muito clara, que a fratura não apresenta um aspecto intergranular, sugerindo que o material rompe transgranularmente mesmo quando o CP rompido apresenta um aspecto de fratura frágil, como neste caso. Em todos os CPs ensaiados em potenciais catódicos, nos quais houve fragilização, foi possível visualizar o mesmo aspecto que sugerisse fratura transgranular para todas as temperaturas utilizadas, com exceção dos ensaios realizados em potenciais muito catódicos (particularmente a $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). Nestes potenciais, o depósito excessivo de hidróxidos sobre a superfície dos CPs (figura 47c) não permitia avaliar qual o mecanismo da fratura por MEV, e se esse pode passar de transgranular para intergranular com a diminuição do potencial. Em nenhum ensaio com H_2S pode-se visualizar o aspecto da fratura (figura 47d), devido à grande quantidade de sulfetos depositados na superfície do CP, da mesma forma que nos potenciais muito catódicos, onde houve a precipitação de hidróxidos. Adicionalmente em nenhum dos ensaios realizados em potenciais anódicos foi possível determinar a morfologia da fratura, devido à grande dissolução de material na zona de ruptura, como mostrado na figura 46.

Inclusões de MnS estão diretamente associadas com os fenômenos de fragilização causados pelo meio, sendo pontos de nucleações de fissuras (conforme discutido na seção 2.3.2), juntamente com a presença de P no material. KINDLEIN Jr. ¹⁴ ensaiando aço API de média e alta resistência em água do mar sintética com H_2S encontrou inclusões de MnS na superfície da fratura, indicando o seu efeito danoso. No presente trabalho isto não pode ser visualizado, mas os teores dos contaminantes encontrados para a amostra de aço ensaiado (tabela 4) recomendam sua diminuição a fim de melhorar o seu comportamento frente a FAM, principalmente o de P que está inclusive maior que o teor permitido pela norma.

Além da análise microscópica, o principal parâmetro utilizado na avaliação do comportamento mecânico do material frente ao meio é o alongamento. Os resultados de alongamento mostrado na figuras 37 e 38, juntamente com as fotografias obtidas em MEV discutidas anteriormente, indicam a grande susceptibilidade que o material tem a fenômenos de FAM, principalmente com H_2S , mas também, dependendo das condições do ensaio, na sua ausência. Em um aço de alta resistência como este isto está dentro do esperado ^{13,14,15}. Em situações da prática semelhantes às ensaiadas onde houve efeito do meio pode representar perigo ao uso do material. Baixar a resistência mecânica do material através de têmpera seguida de revenido

pode ser necessário. Conforme a literatura (ver seção 2.3.2) essa seria a melhor condição para o seu uso, sendo que o aumento da temperatura de revenido tende a diminuir a susceptibilidade do material. Além disso, um melhor controle da microestrutura e diminuição dos contaminantes, conforme discutido acima, pode melhorar o comportamento do aço. O uso da mecânica da fratura poderia quantificar melhor as condições em que o aço poderia ser utilizado em aplicações da prática.

É possível também analisar a susceptibilidade do material a fenômenos fragilizantes pelo comportamento da tensão máxima e da redução da área na zona de ruptura em função dos parâmetros de ensaio. Pelo método usado, esses dois últimos parâmetros são de mais difícil medição e conclusões, sendo que os resultados obtidos para estes parâmetros em função do potencial aplicado nos ensaios de BTB, são mostrados nas figuras 39 e 41, respectivamente.

A redução da área pode ser usada como forma de diferenciar qualitativamente entre os ensaios em que houve fragilização e aqueles em que não houve. Seu caráter é meramente qualitativo por ser um parâmetro de difícil medição, tendo um grande erro associado ao valor medido. Erros de centésimos de milímetro, na medida do diâmetro, já podem gerar diferenças significativas na área obtida, para o tipo de CP *subsize* utilizado, na ordem de 5%. Isso, pelo pequeno diâmetro inicial do CP (2,54 mm) que resulta numa área inicial da seção também pequena (cerca de 6,45 mm²). Mesmo com a utilização de um micrômetro digital de precisão milesimal, não é garantido que a região que está sendo medida seja a de menor diâmetro. Restrições ao uso do parâmetro de redução de área são feitas na literatura ^{21,48}, principalmente pela dificuldade na obtenção de medidas confiáveis da área da seção transversal do CP. O uso de projetor de perfil poderia ser utilizado para diminuir os erros na medida desse tipo de parâmetro. Apesar de tudo isso, é possível fazer uma diferenciação entre os pontos plotados na figura 41: para os valores medidos menores que 20% a fratura obtida foi visualmente frágil enquanto para os valores de redução de área maiores que 20% o aspecto mostrou-se dúctil.

A tensão máxima, também, possui um erro maior na medição do que a medida do alongamento (embora não tão grande como no caso da redução da área, mas significativa) inerente ao próprio sistema de medição e a pequenas imperfeições na usinagem dos CPs. Falhas de usinagem podem gerar pequenos sulcos onde seriam concentradas tensões, além do fato de poderem-se produzir CPs com seções transversais não constantes, o que dificultaria a medição da seção inicial. O processo de lixamento teria por finalidade eliminar tais falhas e homoge-

neizar a superfície da seção útil dos CPs, mas é muito difícil de se conseguir isso perfeitamente, principalmente o segundo tipo de falha.

Uma comparação das curvas da figura 39 indica que a principal diferença entre elas está na curva feita com H₂S e as outras, onde a primeira apresenta uma tensão máxima bem menor que as outras, sendo que para -1000 mV_{ECS} a tensão máxima obtida foi ainda significativamente menor que ao potencial de corrosão. Sem H₂S, uma queda na tensão máxima também é observada, mas não tão acentuada, tanto em potenciais anódicos quanto catódicos, nos ensaios onde é verificada fragilização. Todos esses resultados são esperados pelo encurtamento das curvas $\sigma \times \epsilon$ nos fenômenos de FAM. A exceção disso ocorre nos potenciais muito catódicos (-1500 mV_{ECS}) onde um leve aumento na tensão máxima foi verificado. O hidrogênio inserido no reticulado cristalino gera tensões que poderiam ocasionar um leve encruamento no material, e como o efeito fragilizante não aumenta significativamente nesse potencial em relação ao potencial de -1200 mV_{ECS}, é possível que isso seja a explicação desse aumento da tensão máxima verificado com o abaixamento acentuado do potencial. A literatura^{32,33}, cita isso como possível, conforme discutido anteriormente (seção 2.1). Quando o hidrogênio é inserido no interior da estrutura cristalina do material, pode ser verificado tanto o aumento da sua dureza como, menos freqüentemente, o seu amolecimento, dependendo das condições do ensaio. Por outro lado, devido aos poucos ensaios realizados nesse potencial e aos erros na obtenção dos valores da tensão máxima, já descritos anteriormente, não se pôde comprovar claramente esse aumento da tensão máxima em potenciais muito catódicos e o conseqüente endurecimento do aço pelo hidrogênio.

Além desses parâmetros poder-se-ia, ainda, analisar o limite de escoamento e o tempo até a ruptura, mas esses, em geral, não têm muito interesse prático. O limite de escoamento só deveria variar se o CP romper ainda na zona elástica, e, nesse caso, a análise da tensão máxima já qualifica o ensaio. O tempo de ruptura também não é um bom parâmetro de avaliação, já que o alongamento é proporcional a este descontado dos erros das folgas e da deformação do sistema de tração, já discutidos anteriormente (na seção 3.2.2).

5.2.1 - Efeito da presença de H₂S

Uma comparação entre os ensaios realizados ao potencial de corrosão com e sem H₂S indica uma grande diferença. Todas as condições ensaiadas com H₂S apresentaram-se sempre mais agressivas do que as somente des aeradas, o que era realmente esperado pelo poder dele-

tério que o H₂S tem sobre aços de alta resistência, já bastante estudado na literatura e discutido na revisão bibliográfica (seção 2.3.4). Cabe lembrar que, a temperatura ambiente, o pH da água do mar sintética cai de 8,2 para 5,2 quando adicionado H₂S até a sua concentração de saturação^{13,14}. Mesmo assim, os resultados obtidos sem H₂S foram significativos, pois, mesmo não apresentando fenômenos de fragilização próximos ao potencial de corrosão, conforme os gráficos das figuras 37 e 38, houve uma redução do alongamento quando aplicados potenciais suficientemente catódicos ou anódicos, sendo este efeito também função da temperatura em que o ensaio era realizado.

Sem H₂S e ao potencial de corrosão, como já dito, as curvas $\sigma \times \epsilon$ mostraram-se praticamente coincidentes, com as realizadas em óleo mineral em todas as temperaturas ensaiadas. Também o aspecto das fraturas obtido pelas fotos do MEV demonstram que ao potencial de corrosão nenhum efeito do meio foi encontrado sobre as propriedades mecânicas do material nesta condição. Uma comparação entre as propriedades mecânicas indica a mesma coisa: o alongamento e a tensão máxima são praticamente coincidentes entre as curvas em óleo e as ao potencial de corrosão sem H₂S, mostradas nas figuras 38 e 40, respectivamente. Já a redução da área apresenta alguma diferença que pode ser explicada pelos erros, já discutidos, na sua obtenção. Sendo assim, as curvas obtidas sem H₂S ao potencial de corrosão podem ser usadas como padrão, tanto quanto as obtidas em óleo mineral, em cada temperatura ensaiada.

Por outro lado, nos ensaios com H₂S, ao potencial de corrosão os CPs rompiam logo após a curva ter passado do limite de escoamento, com exceção do ensaio feito a 60°C que rompeu em alongamento maior, apresentando uma zona de deformação plástica muito pequena. KINDLEIN Jr¹⁴ estudou o comportamento mecânico de aços das classes API 5LX X65, API 5CT P110 e API 5CT 95 frente à solução de água do mar sintética à temperatura ambiente. Em todas as condições e em todos os aços, obteve-se uma redução bastante significativa do alongamento máximo, particularmente no aço API 5CT P110, o de mais alta resistência entre os três. As curvas obtidas por ele com H₂S ao potencial de corrosão coincidem bastante com as obtidas no presente trabalho, nas mesmas condições, o que demonstra a boa reproduzibilidade do método.

5.2.2 - Efeito do potencial

Em todas as temperaturas ensaiadas foi possível fragilizar o aço em estudo quando aplicados potenciais suficientemente catódicos. Condições como essa, podem representar as

encontradas, quando aplicada proteção catódica ao aço e, nesses casos, representar perigo à estrutura.

Para a polarização catódica em potenciais a partir de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a fratura mostrou-se mais frágil para todas as temperaturas, apresentando uma redução da área na zona de ruptura significativamente menor, como mostrado nas figuras 41 e 42, onde mecanismos de FAH devem estar atuando. Ao aplicar-se polarização catódica acelera-se a reação de hidrogênio, aumentando a sua oferta e favorecendo os fenômenos de FAH. SCULLY et al ⁴⁰, ensaiando aço de alta resistência (AISI 4340) em água do mar sintética com Na_2S , demonstraram que a susceptibilidade ao hidrogênio foi particularmente observada quando o nível de polarização foi mais eletronegativo que o potencial de corrosão, devido à redução da água, de modo semelhante aos dos resultados apresentados neste trabalho.

A figura 49 mostra fissura externa na superfície do CP em ensaio realizado a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a 25° C e sem H_2S , indício da fragilização do material. Nas outras condições não foi possível visualizar fissuras na superfície externa, entretanto os ensaios em potenciais levemente catódicos foram os que apresentaram a superfície mais limpa. Nos ensaios feitos em potenciais muito catódicos e nos com H_2S , como já comentado anteriormente, a camada de depósitos espessa não permitiu observar a superfície. Nos ensaios em potenciais anódicos a mesma dificuldade também ocorreu, dessa vez pela dissolução intensa na superfície.

A $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, pela redução do alongamento verificada, um início do efeito do hidrogênio parece ocorrer, mas de difícil conclusão. A 4° C , o aspecto frágil da fratura apareceu já neste potencial, que pode ser confirmado também pela menor redução da área apresentada na figura 41, enquanto nas temperaturas maiores as fraturas mostravam-se com aspecto claramente dúctil (e com maior redução da área). Por outro lado, a queda do alongamento não foi tão significativa neste ensaio, numa condição intermediária entre o ensaio realizado ao potencial de corrosão e o a $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Nas outras duas temperaturas ensaiadas, uma queda do alongamento também foi verificada neste potencial, sendo que a 25° C esta foi muito pequena e a 60° C a queda foi a mais acentuada entre as três temperaturas. Analisando os valores da tensão máxima, mostrados na figura 39, para este potencial nota-se um leve aumento desse parâmetro, em todas as temperaturas menos a 4° C , em relação aos ensaios realizados ao potencial de corrosão. Um fator que poderia estar causando estas alterações, nesse potencial, seria um leve encruamento do material proveniente de maior quantidade de hidrogênio no interior do mesmo, conforme já discutido anteriormente. De forma diferente em função da temperatura, mas como no caso anterior, pelos poucos ensaios reali-

zados nesse potencial e aos erros, inerentes à avaliação, dos valores da tensão máxima, não se pôde comprovar esse fenômeno. Um início de FAH deve estar ocorrendo também, principalmente a 4°C, devido ao aspecto frágil da fratura e pela presença de trincas na superfície externa da seção útil do CP, que podem ser vistas na figura 48.

Em presença de H₂S, no único ensaio feito em potencial catódico (a -1000 mV_{ECS} e a 25°C) foi possível fazer uma diferenciação entre os resultados deste com o obtido ao potencial de corrosão. Em potencial catódico houve uma redução ainda maior do alongamento e uma queda acentuada do limite de escoamento e da tensão máxima do material.

Em potenciais anódicos também foi encontrada uma redução do alongamento nos ensaios sem a presença de H₂S. À medida que o potencial torna-se mais anódico, aumenta a dissolução do material na solução, o que estimula dois fenômenos que podem ser responsáveis por esta redução do alongamento obtida experimentalmente: fenômenos de CST por dissolução anódica e redução da seção devido à corrosão do material. Em potenciais muito anódicos, devido à pequena seção inicial do CP e pelos tempos relativamente longos de ensaio, pode ocorrer uma perda significativa de massa pela dissolução do material na solução, o que ocorreu no ensaio realizado a - 450 mV_{ECS} a 25°C. Nesse ensaio, a perda de seção foi muito grande, diferenciando-se inclusive visualmente dos outros ensaios. A 25°C e 60°C, para potenciais não tão anódicos, as fraturas apresentaram uma queda significativa na redução da área (que pode ser vista nas figuras 41 e 42), o que indicaria a ocorrência de FAM. Nestas condições, também as fraturas mostraram-se mais frágeis pelo seu aspecto macroscópico, mas no MEV não pôde-se comprovar isso totalmente uma vez que a grande corrosão na zona de fratura impossibilitou uma melhor análise da fratura. A 4°C, no potencial anódico ensaiado não foi verificado nenhum tipo de redução do alongamento; ao contrário, tal parâmetro chegou a aumentar levemente.

Essa variação do alongamento máximo em função do potencial aplicado, discutido acima e mostrado na figura 37, é muito semelhante à mostrada na figura 1, obtida por PARKINS et al ³⁸. É possível ver na figura 37 uma queda acentuada no alongamento em polarização catódica próximo dos -1000 e -1100 mV_{ECS} para todas as temperaturas, o que indica a ocorrência de fenômenos de FAH a partir desses potenciais, onde as armadilhas estariam atingindo a concentração crítica (C_k). Para potenciais mais catódicos, o alongamento tende a estabilizar, ou apresentar uma queda pouco significativa, o que, de novo, é muito semelhante ao mostrado na figura 1. Isso é uma característica típica de fenômeno de FAH, onde as armadilhas estariam saturando nos potenciais muito catódicos.

O aspecto transgranular da fratura para esse tipo de aço foi obtido em outros trabalhos^{13,14}, porém na presença de H₂S; em diversas circunstâncias, tanto em potenciais catódicos, quanto em anódicos. Não é de estranhar, portanto, CPs ensaiados sem H₂S tivessem aspecto transgranular. Nos potenciais anódicos ensaiados, não se conseguiu uma redução real do alongamento^v tão grande, quanto nos potenciais catódicos, mas ela ocorreu.

Na figura 2, o tipo de curva que mais se assemelha às mostradas na figura 37 sem H₂S é a E. Neste tipo de curva, FAH ocorre em polarização catódica e CST por caminho ativo em polarização anódica, sendo que no caso desse trabalho, sem polarização não houve nenhum efeito fragilizante. Isso leva a crer que os dois processos (FAH e CST por caminho ativo) atuam de forma separada quando sem H₂S.

5.2.3 - Efeito da temperatura

Quanto à temperatura, os resultados das figuras 37 e 38 mostram alguma influência da mesma, mas não tão significativa quanto o potencial, pelo menos nas temperaturas ensaiadas.

Nos ensaios realizados sem H₂S, na temperatura de 4°C o alongamento obtido tendia a ser sempre menor que a 25°C para todas as condições catódicas e ao potencial de corrosão, que, por sua vez, também tendia a ser menor que a 60°C para potenciais menores a partir de -1100 mV_{ECS} (potencial a partir do qual, com o aumento da polarização catódica, o fenômeno de FAH começa a se tornar visível). Generalizando esses resultados, eles indicam que quando a polarização catódica gera efeito fragilizante sobre o material, quanto menor a temperatura, maior é esse efeito fragilizante. Nas condições ensaiadas sem H₂S não foi encontrada uma temperatura de máxima fragilização, na qual tanto o aumento quanto a queda da temperatura diminuiriam o efeito fragilizante, em situações de FAH. Apesar disso, essa temperatura de máxima fragilização poderia existir sendo mais baixa que a temperatura ambiente, precisando ensaiar em um maior número de temperaturas para poder encontrá-la. Conforme o apresentado na seção 2.3.5, a temperatura de máxima susceptibilidade aumentaria com a fugacidade de hidrogênio do meio e com a resistência mecânica do aço⁶⁷. Em ensaios na ausência de uma espécie geradora de hidrogênio como o H₂S seria de se supor que a fugacidade de hidrogênio não fosse alta mesmo em potenciais catódicos, o que explicaria se a temperatura de máxima fragilização fosse baixa.

^v No ensaio - 450 mV_{ECS} e a 25°C, a queda do alongamento tão acentuada não é real. Como o alongamento é calculado, em qualquer momento, em função da seção inicial, a queda do alongamento medido é devida basicamente a redução acentuada da seção pela dissolução de material para solução.

Na ausência de H_2S e em potenciais anódicos não se encontrou nenhuma diminuição de propriedades mecânicas a $4^\circ C$, ao contrário do observado a $25^\circ C$ e a $60^\circ C$, onde esta ocorreu, sendo que, nesta última temperatura, a redução do alongamento foi ainda maior. Como a dissolução anódica aumenta com o aumento da temperatura, o que se comprova nos ensaios de polarização realizados, os fenômenos dependentes da dissolução, como a CST por caminho ativo, devem ser ativados com o aumento da temperatura, sendo que, em temperaturas muito baixas, como a $4^\circ C$, seus efeitos aparentemente não são sentidos.

A aproximação do potencial de pite do potencial de corrosão, com aumento da temperatura, discutidos na seção anterior, está diretamente relacionada com esse aumento da susceptibilidade a CST com o aumento da temperatura, conforme discutido na literatura ⁷⁸. Trabalhos ^{78,79, 80,81} tem indicado o pite como sendo um dos possíveis ativadores dos fenômenos de CST em potenciais anódicos, já que no seu interior ocorria uma acidificação localizada, conduzindo a entrada de hidrogênio independente das condições no seio da solução. Nesse caso os ânions da água do mar, especialmente o cloreto, atuariam gerando a corrosão generalizada e assim facilitando a absorção de hidrogênio, e isso acontece mesmo sem a presença de H_2S ou estando em pHs ácidos, apesar de ser favorecido nesses casos ⁵⁵, o que pode explicar o tipo de comportamento apresentado. O interessante é que para que isso ocorra, o potencial do CP tem que ser, nas condições ensaiadas, maior (mais anódico) do o potencial de pite ⁷⁸, e é isso o que realmente ocorre para os ensaios realizados a $25^\circ C$ e a $60^\circ C$, mas não a $4^\circ C$. As curvas de polarização da figura 19, feitas com a solução desaerada mostram que o potencial de pite seria um pouco maior do que -600 mV_{ECS} a $4^\circ C$, e menor do que esse valor a $25^\circ C$ e a $60^\circ C$, um indício que o processo de formação de pites poderia estar associado com a fragilização do material obtida em potenciais anódicos.

Com H_2S , a temperatura de $60^\circ C$ mostrou-se um pouco menos agressiva que as outras. NEGRON ¹³ ensaiou também o aço API 5CT P110 em água do mar com H_2S a $60^\circ C$ e obteve resultados muito próximos do presente trabalho. Razões que poderiam explicar esse comportamento seriam: a concentração de saturação de H_2S consideravelmente menor a $60^\circ C$ em relação a $25^\circ C$ ¹³ (também refletido no pH que torna-se menos ácido e aumenta de 5,2 a $25^\circ C$ para 6,3 a $60^\circ C$), e pela queda da susceptibilidade do material, conforme discutido na seção 2.3.5, a partir de uma temperatura de máxima fragilização. Esse comportamento é análogo ao obtido nos ensaios sem H_2S , quando em potenciais catódicos o efeito de fenômeno de FAH torna-se evidente, onde na temperatura de $60^\circ C$ também é menos agressiva que a $25^\circ C$. TURNBULL et al ⁶⁴, realizaram ensaios em aço inoxidável AISI 410 em solução de NaCl em

ácido acético (segundo norma NACE TM-01-77) com H_2S , observando uma queda no tempo de ruptura a $80^\circ C$, quando comparado com a $50^\circ C$, mas não observaram a mesma queda em solução de água do mar sintética. Entre as temperaturas de $25^\circ C$ e $4^\circ C$ não foi observado no presente trabalho nenhum efeito significativo da temperatura nos resultados dos ensaios realizados na presença de H_2S .

6. CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados neste trabalho no capítulo 4 e discutidos no capítulo 5, pôde-se obter as seguintes conclusões em função dos dois tipos de ensaios realizados:

1) Ensaios de Polarização Potenciostáticos

- Os ensaios de polarização potenciostáticos demonstraram que o aumento da temperatura tende a aumentar a velocidade de corrosão do aço API 5CT grau P110, refletida na maior densidade de corrente de corrosão. Também a presença de H_2S aumentou essa taxa de corrosão, tanto mais quanto maior a temperatura.
- Na ausência de H_2S as curvas apresentaram uma certa tendência a passividade seguida pelo aparecimento de pites. Essa tendência a passivação aumentou com a diminuição da temperatura e com a presença de O_2 . Com o aumento da temperatura o potencial de pite diminuiu, aproximando-se do potencial de corrosão e tornando-se menos nítido
- Na presença de H_2S , o processo de dissolução mostrou-se bastante generalizado e mais ainda nas curvas feitas em solução desaerada.

2) Ensaios de Tração de Baixa Taxa de Deformação

- O método de Baixa Taxa de Deformação mostrou-se bastante eficiente como forma de avaliar qualitativamente a susceptibilidade do aço estudado a fenômenos de fragilização induzidos pelo meio.
- O aço API 5AX P110 mostrou-se bastante susceptível aos fenômenos de Fratura Assistida pelo Meio quando em presença de água do mar sintética.
- Os parâmetros testados (temperatura, potencial e presença de H_2S) influenciam fortemente o comportamento a fenômenos de Fratura Assistida pelo Meio do aço ensaiado, em água do mar.

- Todas as condições ensaiadas com H₂S mostraram-se, com os ensaios de tração mais agressivas que em sua ausência. Na presença de H₂S, a aplicação de potencial catódico aumentou ainda mais a susceptibilidade do material, pelo menos a 25°C, mostrando-se a pior condição entre todas as ensaiadas. O ensaio realizado a 60°C mostrou-se a condição, com H₂S, menos severa entre as temperaturas ensaiadas.

- O material sofreu também fragilização mesmo sem a presença de H₂S, tanto pela aplicação de potenciais suficientemente catódicos quanto anódicos. Em potenciais catódicos o efeito do hidrogênio absorvido sobre o material tornou-se evidente, enquanto em potenciais anódicos a queda do alongamento verificado se deve provavelmente a processos de CST por dissolução anódica envolvendo pites. O aumento da temperatura, nos ensaios sem H₂S, provocou a queda da susceptibilidade do material à Fratura Assistida pelo Hidrogênio, em potenciais suficientemente catódicos. Neste caso, a temperatura de 4°C (simulando a temperatura do fundo da mar) mostrou-se a mais severa. Não foi verificada uma temperatura de máxima fragilização, mas, devido a pequena quantidade de temperaturas ensaiadas, pode ser que ela se encontre em temperaturas mais baixas que a ambiente. Em potenciais anódicos, o efeito fragilizante se acentuou com o aumento da temperatura, sendo que a 4°C sequer foi verificado a fragilização do material nas condições ensaiadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - TUTTLE, R.N. *Deep drilling – A materials engineering challenge*. **Materials Performance**, vol. 13, n° 2, pp. 42-46, 1974.
- 2 - BIEFER, G.J. *The stepwise cracking of line-pipe steels in sour environments*. **Materials Performance**, pp. 19-34, June 1982.
- 3 - FOURNIER, L.; DELAFOSSE, D.; MAGNIN, T. *Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718*. **Materials Science and Engineering**, vol. A269, pp. 111–119, 1999.
- 4 - SHREIR, L. L. **Corrosion, Volume 1: Metal / Environment Reactions**. 2nd edition. Newnes-Butterworths, 1975.
- 5 - ROY, A.K.; SPRAGGE, M.K.; FLEMING, D.L.; LUM, B.Y. *Cracking of titanium alloys under cathodic applied potential*. **Micron**, vol. 32, pp. 211–218, 2001.
- 6 - HERMS, E.; OLIVE, J.M.; PUIGGALI, M. *Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel*. **Materials Science and Engineering**, vol. A272, pp. 279–283, 1999.
- 7 - CARTER, T.J.; CORNISH, L.A. *Hydrogen in metals*. **Engineering Failure Analysis**, vol. 8, pp. 113-121, 2001.
- 8 - IKEDA, A.; MORITA, Y.; TERASAKI, F.; TAKEYAMA, M. *On the hydrogen induced cracking of line pipe steel under wet hydrogen sulfide environment*. In: Second International Congress of Hydrogen in Metals. 4A₇, pp. 1-8, Paris-France, 1977.
- 9 - CIGADA, A.; PASTORE, T.; PEDFERRI, P.; VICENTINI, B. *The sulfide stress corrosion cracking of high alloy stainless steels for oil and natural gas wells*. **Corrosion Science**, vol. 27, n° 10/11, pp. 1213-1223, 1987.
- 10 - HEADY, R.B. *Evaluation of sulfide corrosion cracking resistance in low alloy steels*. **Corrosion-NACE**, vol. 33, n° 3, pp. 98-107, March 1977.
- 11 - BIEFER, G.J. *Sulfide stress cracking behavior of some “big-inch” line-pipe steels*. **Corrosion-NACE**, vol. 32, n° 9, pp. 378-380, September 1976.
- 12 - DVORACEK, L.M. *Sulfide stress corrosion cracking of steels*. **Corrosion-NACE**, vol. 26, n° 5, pp. 177-188, May 1970.
- 13 - NEGRON, M.L.M. *Influência de diversos parâmetros sobre a fissuração de aços de baixa liga expostos a meios aquosos contendo H₂S*. Porto Alegre, 1993. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) / UFRGS.

- 14 - KINDLEIN Jr, W. *Corrosão-sob-tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços de baixa liga, na presença de H₂S*. Porto Alegre, 1993. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) / UFRGS.
- 15 - WATKINS, M.; BLUEM, M.; GREER, J. *Fractography of sulfide stress cracking*. **Corrosion-NACE**, vol. 32, n° 3, pp. 102-106, March 1976.
- 16 - EDWARDS, J.D.A. *Internal corrosion offshore pipelines H₂S stress corrosion studies on high yield casing steel*. The Foundation of Science and Industrial Research at the Norwegian Institute of Technology, 1982.
- 17 - ASM INTERNATIONAL. *Environmentally induced cracking*. **Metals Handbook / Vol. 13: Corrosion**. pp. 145-190, 9th edition, Ohio, 1985.
- 18 - TAIRA, T.; KOBAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K.; TSUKADA, K. *Resistance of line pipe steels to wet sour gas*. **Corrosion-NACE**, vol. 40, n° 9, pp. 478-486, September 1984.
- 19 - BROWN, A.; JONES, C.L. *Hydrogen induced cracking in pipeline steels*. **Corrosion-NACE**, vol. 40, n° 7, pp. 330-336, July 1984.
- 20 - CHU, W.Y.; YAO, J.; HSIAO, C.M. *Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel under compressive stress*. **Corrosion-NACE**, vol. 40, n° 6, pp. 302-306, June 1984.
- 21 - LYLE Jr, F.F.; NORRIS, E.B. *Evaluation of sulfide SCC resistance of high strength steels by the constant-strain-rate method*. **Corrosion-NACE**, vol. 34, n° 6, pp. 193-198, June 1978.
- 22 - KIMURA, M.; TOTSUKA, N.; KURISU, T.; HANE, T.; NAKAI, Y. *Effect of environmental factors on hydrogen permeation in line pipe steel*. **Corrosion-NACE**, vol. 44, n° 10, pp. 738-744, October 1988.
- 23 - MIRANDA, F.G. *Estudo da corrosão de aços de baixa liga em meios aquosos contendo H₂S*. Rio de Janeiro, 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - COPPE / UFRJ. **In:** KINDLEIN Jr, W. *Corrosão-sob-tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços de baixa liga, na presença de H₂S*. Porto Alegre, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.
- 24 - 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**, vol. 9, pp. 167-184, 2002.
- 25 - McMAHON Jr.; C.J. *Hydrogen-induced intergranular fracture of steels*. **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 68, pp. 773-788, 2001.
- 26 - DELAFOSSE, D.; MAGNIN, T. *Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering system*. **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 68, pp. 693-729, 2001.
- 27 - THOMPSON, A.W. *Hydrogen-assisted fracture at notches*. **Materials Science and Technology**, vol. 1, n° 9, pp. 711-718, 1985. **In:** STROHAECKER, T. Apostila da Mecânica da Fratura. LAMEF / UFRGS, 1994.
- 28 - PRESSOUYRE, G.M. *Trap theory of hydrogen embrittlement: Experimental investigation*. **Hydrogen Effects in Metals**. The Metallurgical Society of AIME, pp. 27-36, 1983.

- 29 - TURNBULL, A.; CARROLL, M.W. *The effect of temperature and H₂S concentration on hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel in acidified NaCl.* **Corrosion Science**, Oxford, 30 (6/7), pp. 667-679, 1990.
- 30 - CIBALA, R; DeMIGLIO, D.S. *Hydrogen in iron and steels: Interactions, traps and crack path.* **Hydrogen Effects in Metals.** The Metallurgical Society of AIME, pp. 113-122, 1983.
- 31 - SCHROEDER, R.M. *Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido.* Porto Alegre, 1999. 146p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) / UFRGS.
- 32 - SHIN, K.S.; PARK, C.G.; MESHII, M. *Effect of strain rate, purity and thermal history on mechanical behavior of cathodically charged iron.* **Hydrogen Effects in Metals.** The Metallurgical Society of AIME, pp. 27-36, 1983.
- 33 - KIMURA, H.; MATSUI, H.; KIMURA, A.; KIMURA, T.; OGURI, K. *Softening and hardening in high purity iron and its alloy charged with hydrogen.* **Hydrogen Effects in Metals.** The Metallurgical Society of AIME, pp. 191-208, 1983.
- 34 - ASM INTERNATIONAL. *Evaluation of stress-corrosion cracking.* **Metals Handbook / Vol. 13: Corrosion.** pp. 245-282, 9th edition, Ohio, 1985.
- 35 - SIERADZKI, K.; NEWMAN, R.C. *Brittle behaviour of ductile metals during stress-corrosion cracking.* **Philosophical Magazine A**, vol. 51, n° 1, pp. 95-132, 1987
- 36 - FLANAGAN, W.F.; BASTIAS, P.; LICHTER, B.D. *A theory of transgranular Stress-corrosion cracking.* **Acta Metallurgical Materials**, vol. 39, n° 4, pp. 695-705, 1991.
- 37 - GALVELE, J.R. *A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility.* **Corrosion Science**, Oxford, 27 (1), pp. 1-33, 1987.
- 38 - PARKINS, R.N.; ELICES, M.; SANCHEZ-GALVEZ, V.; CABALLERO, L. *Environment sensitive cracking of pre-stressing steels.* **Corrosion Science**, Oxford, vol. 22, n° 5, pp. 379-450, 1982.
- 39 - LANCHA, A.M.; ELICES, M.C. *Rev. Iber. Corros. Y Prot.*, vol. XVII, n° 1, pp. 23, 1986. **In:** SCHROEDER, R.M. *Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido.* Porto Alegre, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.
- 40 - SCULLY, J.R.; MORAN, P.J. *Influence of strain on the environmental hydrogen-assisted cracking of a high-strength steel in sodium chloride solution.* **Corrosion-NACE**, vol. 44, n° 3, pp. 176-185, March 1988.
- 41 - TAIRA, T.; TSUKADA, K.; KOBAYASHI, Y.; INAGAKI, H.; WATANABE, T. *Sulfide corrosion cracking of linepipe for sour gas service.* **Corrosion-NACE**, vol. 37, n° 1, pp. 5-15, January 1981.
- 42 - MOORE, E.M.; WARGA, J.J. *Factors influencing the hydrogen cracking sensitivity of pipeline steels.* **Materials Performance**, vol. 15, pp. 17-23, June 1976.
- 43 - NAKAI, Y.; KURAHASHI, H.; EMI, T.; HAIDA, O. *Development of steels resistant to hydrogen induced cracking in wet hydrogen sulfide environment.* **Transactions ISU**, vol. 19, pp. 401-410, 1979.

- 44 - MIRANDA, F.J.F.; RATNAPULI, R.C.; MIYASHITA, T. *Avaliação da susceptibilidade de aços API a trincas induzidas por hidrogênio em meios contendo H₂S e água*. **Metalurgia-ABM**, vol. 40, nº 325, pp. 661-666, Dezembro 1984.
- 45 - KARPENKO, G.V.; VASILENKO, I.I. *Stress corrosion cracking of steels*. Edição A. Aladjem, D. Sc., Trans Tech Publication Switzerland, 1979.
- 46 - BRUEMMER, S.M. *Grain boundary composition effects on environmentally induced cracking of engineering materials*. **Corrosion-NACE**, vol. 44, nº 6, pp. 364-370, June 1988.
- 47 - ASAH, H.; SOGO, Y.; UENO, M; HIGASHIYAMA, H. *Metallurgical factors controlling SSC resistance of high-strength, low alloy steels*. **Corrosion-NACE**, vol. 45, nº 6, pp. 519-527, June 1989.
- 48 - MARGOT-MARETTE, H.; BARDOU, G.; CHARBONIER, J.C. *The application of the slow strain rate test method for the development of linepipe steels resistant to sulphide Stress Cracking*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 27, nº 10/11, pp. 1009-1026, 1987.
- 49 - BRIANT, C.L. *On the role of phosphorus in the caustic stress corrosion cracking of low alloy steels*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 29, nº 1, pp. 53-68, 1989.
- 50 - PADMANABHAN, R.; WOOD, W.E. *Stress corrosion cracking behavior of 300M steel under different heat treated conditions*. **Corrosion-NACE**, vol. 41, nº 12, pp. 688-699, December 1985.
- 51 - TSAY, L.W.; CHEN, Y.C.; CHAN, S.L.I. *Sulfide stress corrosion cracking and fatigue crack growth of welded TMCP API 5L X65 pipe-line steel*. **International Journal of Fatigue**, vol. 23, pp. 103–113, 2001.
- 52 - TOWNSEND, H.E. *Resistance of high strength structural steel to environmental stress corrosion cracking*. *Stress Corrosion Cracking of Metals*, 3E9, 1977.
- 53 - CHOU, S.L.; TSAI, W.T. *Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels*. **Materials Science and Engineering**, vol. A270, pp. 219–224, 1999.
- 54 - YOSHINO, Y. *Low alloy steels in hydrogen sulfide environment*. **Corrosion-NACE**, vol. 38, nº 3, pp. 156 – 167, March 1982.
- 55 - CRAGNOLINO, G.A. *Corrosión de metales / Corrosión bajo tensiones*. Octavo Curso Panamericano de Metalurgia. Programa Multinacional de Metalurgia de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – OEA, Buenos Aires / Argentina, 1972. 58p.
- 56 - CANSEVER, N.; ÇAKIR, A.F.; ÜRGEN, M. *Inhibition of stress corrosion cracking of AISI 293 stainless steel by molybdate ions at elevated temperatures under salt crust*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 41, pp. 1289-1301, 1999.
- 57 - McDONALD, D.D.; EGHAN, A.K.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Stress corrosion cracking of sensitized AISI 304 stainless steel in oxygenated high temperature chloride solutions containing cupric (Cu²⁺) and lead (Pb²⁺) ions*. **Corrosion-NACE**, vol. 41, nº 8, pp. 474-484, August 1985.
- 58 - CONGLETON, J.; YANG, W. *The effect of applied Potential on the stress corrosion cracking of sensitized type 216 stainless steel in high temperature water*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 37, nº 3, pp. 429-444, March 1995.
- 59 - FRITZ, J.D.; GERLOCK, R.J. *Chloride stress corrosion cracking resistance of 6% Mo stainless steel alloy (UNS N08367)*. **Desalination**, vol. 135, pp. 93-97, 2001.

- 60 - ZUCCHI, G.F.; TRABANELLI, G.; DEMERTZIS, G. *The intergranular stress corrosion cracking of a sensitized AISI 304 in NaF and NaCl solutions*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 28, n° 1, pp. 69-86, 1988.
- 61 - GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª edição, LTC Editora, 1996. 345p.
- 62 - PARKINS, R.N.; MARKWORTH, A.J.; HOLBROOK, J.H. *Hydrogen gas evolution from cathodically protected pipeline steel surfaces exposed to chloride-sulfate solutions*. **Corrosion-NACE**, vol. 44, n° 8, pp. 572-580, August 1988.
- 63 - SANTA MARIA, M.S. de; TURNBULL, A. *The effect of H₂S concentration and pH on the cracking resistance of AISI 410 stainless steel in 5% brine*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 29, n° 1, pp. 69-88, 1989.
- 64 - TURNBULL, A.; MAY, A.T. *The effect of temperature and H₂S content on the cracking resistance of a 13% chromium martensitic stainless steel in acidified NaCl*. **Corrosion Science**, Oxford, 30, n° 6/7, pp. 657-665, 1990.
- 65 - MAGDOWSKI, R.M.; SPEIDEL, M.D. *Clean steels for steam turbine rotors – Their stress corrosion cracking resistance*. **Metallurgical Transactions A**, vol. 19A, pp. 1583-1596, 1988.
- 66 - NAKASUGI, H.; MATSUDA, H.; SUGIMURA, S.; TOMOMI, M. *Development of new line-pipe steels for sour-gas service*. Nippon Steels Technical Report, n° 14, pp. 66-78, December 1979.
- 67 - RANSON, C.M.; FICALORA, P.J. *Metallurgical Transactions A*, vol. 1A, pp. 271-278, 1980. **In:** SCHROEDER, R.M. *Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido*. Porto Alegre, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.
- 68 - CONDE, A.; FERNÁNDEZ, B.J.; de DAMBORENEA, J.J. *Characterization of the SCC behavior of 8090 Al-Li alloy by means of the slow-strain-rate technique*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 40, n° 1, pp. 91-102, 1998.
- 69 - BOURSIER, J.M.; DESJARDINS, D.; VAILLANT, F. *The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature primary water*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 37, n° 3, pp. 493-508, March 1995.
- 70 - RONDELLI, G.; VICENTINI, B.; SIVIERI, E. *Stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature caustic solutions*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 39, n° 6, pp. 1037-1049, June 1997.
- 71 - CAKIR, A.; TUNCELL, S.; AYDINC, A. *AE response of 205L SS during SSR test under potentiostatic control*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 41, pp. 1175-1183, 1999.
- 72 - PARKINS, R.N. *Corrosion Processes*. Applied Science Publishers Ltd. 1982. **In:** KINDLEIN Jr, W. *Corrosão-sob-tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços de baixa liga, na presença de H₂S*. Porto Alegre, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.
- 73 - HOEY, G.R.; REVIE, R.W.; RAMSINGH, R.R. *Comparison of the slow strain rate technique and NACE TM 0177 tensile test determining sulfide stress cracking resistance*. **Materials Performance**, pp. 42-45, October 1987.
- 74 - HOAR, T.P.; SCULLY, J.C. *Second International Congress of Metallic Corrosion*. **In:** KINDLEIN Jr, W. *Corrosão-sob-tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços de*

baixa liga, na presença de H₂S. Porto Alegre, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.

- 75 - ACADEMIA NACIONAL DE CIÊNCIAS. *Review of stress corrosion cracking*. Boletim de la Academia Nacional de Ciências, Cordoba, vol. 54, n° 1, pp. 76-96, novembro 1996. **In:** KINDLEIN Jr, W. *Corrosão-sob-tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços de baixa liga, na presença de H₂S*. Porto Alegre, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - PPGEM / UFRGS.
- 76 - ASTM. *Standard specification for substitute ocean water*. **ASTM D1141-90**. pp. 27-28, 1996.
- 77 - CALLISTER Jr., W.D. *Materials science and engineering: An introduction*. John Wiley & Sons Inc., 2nd Edition, 1985. 791p.
- 78 - TSAI, W.T.; CHEN, M.S. *Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution*. **Corrosion Science**, vol. 42, pp. 545-559, 2000.
- 79 - IKEDA, A.; KANEKO, T.; ANDO, Y. *On the evaluation method of sulfide stress cracking susceptibility of carbon and low alloy steels*. **Corrosion Science**, vol. 27 n° 10/11, pp. 1099-1115, 1987.
- 80 - TSAI, W.T; CHOU, S.L. *Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution*. **Corrosion Science**, Oxford, vol. 42, pp. 1741-1762, 2000.
- 81 - WOODTLI, J.; KIESELBACH, R. *Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. **Engineering Failure Analysis**, vol. 7, pp. 427-450, 2000.